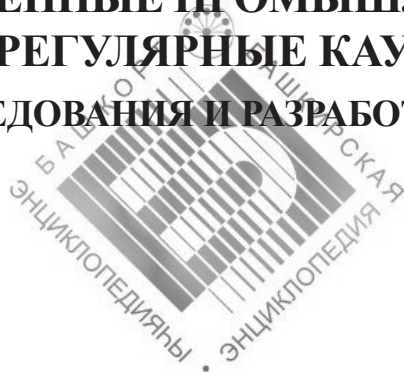


АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В. А. Васильев, И. Ш. Насыров**

**ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ  
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ КАУЧУКИ  
ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ**



Уфа  
  
2018

УДК 54.01  
ББК 24.7  
В19

*Издание осуществлено при содействии  
Фонда поддержки научных исследований АН РБ*

Рецензенты:

*А. С. Дыкман, доктор технических наук, профессор,  
В. П. Захаров, доктор химических наук, профессор*

**Васильев, В. А., Насыров, И. Ш.**

В19 Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки. – Уфа : Башк. энцикл., 2018. – 288 с.

ISBN 978-5-88185-426-3

В монографии систематизированы исследования и разработки в области стереоспецифической полимеризации диеновых углеводородов, выполненные коллективами специалистов института каучука (ВНИИСК – ФГУП «НИИСК») и Стерлитамакского завода СК (ОАО «Синтез-Каучук») с участием авторов и их коллег в период с 60-х годов XX века по настоящее время.

Книга предназначена научным и инженерно-техническим работникам промышленности синтетического каучука и смежных отраслей, научным работникам и специалистам в области высокомолекулярных соединений, преподавателям, аспирантам и студентам химических факультетов вузов.

**УДК 54.01  
ББК 24.7**

ISBN 978-5-88185-426-3

© Васильев В. А., Насыров И. Ш., 2018  
© «Башкирская энциклопедия», 2018

---

---

## ВВЕДЕНИЕ

Создание крупных промышленных производств синтетических каучуков массового применения является одним из ярких достижений отечественной науки и техники советского периода ее истории. И прежде всего это касается полиизопрена – синтетического аналога натурального каучука. В процессе исследований по химии полиизопрена была впервые показана возможность управления стереохимией макромолекул и получены фундаментальные закономерности в области ионно-координационного катализа, обогатившие полимерную науку в целом. Комплекс ценных свойств, присущих стереорегулярному изопреновому каучуку, и отсутствие в СССР каучуконосов определяли в тот период постоянное увеличение его доли в общем объеме производства эластомерных материалов. Удельный объем цис-1,4-полиизопрена достигал в 80-х годах прошлого столетия 40 % от общего количества каучуков, выпускаемых промышленностью.



Коротков А.А. Главный химик по проблеме изопренового каучука в период пуска и освоения первых промышленных производств СКИ-3. Член-корреспондент АН СССР

На протяжении десятилетий наша страна является мировым лидером в производстве изопренового каучука. В советское время исследования в области синтеза изопренового каучука были сосредоточены в институте синтетического каучука – ВНИИСК в Ленинграде, правопреемнике завода «Литер Б», где впервые в мире в 1931 году коллективом исследователей, возглавляемым академиком С.В. Лебедевым, была получена опытная партия натрий-бутадиенового каучука.

В 1964 году на Куйбышевском и Волжском заводах СК были введены в эксплуатацию первые в СССР производства стереорегулярного изопренового каучука с торговой маркой СКИ-3. В качестве катализатора был выбран классический вариант Циглера – продукт взаимодействия тетрахлорида титана и триизобутилалюминия.



Долгоплоск Б.А. Главный химик по проблеме полибутадиена в период пуска и освоения промышленных производств СКД-1. Академик РАН СССР

В 1968 году на Куйбышевском заводе СК было организовано второе производство каучука СКИ-3 на базе дополнительных мощностей мономера. Через два года аналогичные технологии были освоены на Стерлитамакском заводе СК и Нижнекамском нефтехимическом комбинате.

Наиболее быстрыми темпами производство изопренового каучука развивалось до середины 80-х годов прошлого века. Кроме расширения мощностей на действующих заводах в 1979 году были освоены новые мощности: на Ярославском заводе СК – 120 тыс. тонн в год; на производственном объединении «Нижнекамскнефтехим» – 220 тыс. тонн в год. Благодаря созданию промышленной базы и обеспечению мономером выпуск изопренового каучука в 1988 году приблизился к миллиону тонн в год – 987 тыс. тонн.

Отечественным лидером в производстве полиизопрена стало научно-производственное объединение «Нижнекамскнефтехим», поставлявшее потребителям почти половину от общего количества изопренового каучука.

Это предприятие стало также пионером в создании новых марок каучука «СКИ-3А» и «СКИ-3Ш» на базе СКИ-3 с ограниченным содержанием гель-фракции. Такой каучук обеспечивает лучший комплекс свойств шинных резин, в том числе для авиационных шин.

Серьезным достижением явилась также разработка промышленной технологии получения изопренового каучука, модифицированного паранитрозодифениламином, позволившего заменить натуральный каучук в крупногабаритных шинах. Этот каучук с торговой маркой «СКИ-3-01» выпускался на Куйбышевском заводе СК в 80-х годах в объеме до 100 тыс. тонн в год.

Начало нового тысячелетия ознаменовалось освоением на Стерлитамакском ОАО «Синтез-Каучук» процесса получения стереорегулярного изопренового каучука с использованием неодимового катализатора (торговые марки СКИ-5 и СКИ-5ПМ). Сотрудниками ВНИИСК (ФГУП НИИСК) созданы установки «неодимового» полиизопрена на

ряде предприятий КНР. Неодимовые каталитические системы обеспечивают получение полиизопрена, не содержащего олигомеров и гелефракции, с максимальным содержанием цис-1,4-звеньев, лучшими технологическими и эксплуатационными свойствами. Достоинством неодимовых катализаторов является также их меньшая чувствительность к ингибирующему влиянию соединений, сопутствующих изопрену, по сравнению с титановыми каталитическими системами.

Предприятия, производящие изопреновый каучук, в основном, выстояли в нелегкий период реформирования экономики, и отечественный синтетический полиизопрен восстанавливает утраченные позиции и продолжает успешно дополнять натуральный каучук на мировых рынках.

Стереорегулярный бутадиеновый каучук (СБК) по масштабам выработки в СССР уступал полиизопрену (производство СБК – на уровне 250–300 тыс. тонн), что время как в мировом производстве многократно превосходил последний. Такая ситуация обусловлена прежде всего широким использованием за рубежом натурального каучука. Создание производств СБК в промышленно развитых странах стало возможным после разработки катализаторов Циглера, содержащих соединения титана, кобальта или никеля в сочетании с алюминийорганическими соединениями. Заводы стереорегулярного полибутадиена и полиизопрена в СССР создавались одновременно. В основу технологии производства СБК в городах Воронеже и Ефремове (Тульская область) был положен титановый катализатор, необходимым компонентом которого является йод.

Получение цис-1,4-полибутадиена – каучука СКД-1 с катализатором на основе дийоддихлортитана и триизобутилалюминия (ТИБА) – было начато в СССР в декабре 1964 года на «Ефремовском заводе СК» (ЕЗСК) с первоначальной проектной мощностью 60 тыс. тонн в год. В 1968 году было организовано такое же производство СКД-1 на «Воронежском заводе СК» с дальнейшим наращением до 90, 132, 140 тыс. тонн в год. В декабре 1975 года на площадке ЕЗСК дополнительно было создано производство еще 130 тыс. тонн в год цис-полибутадиена.

В тот же период в Европе и США было освоено производство «титанового» СКД в присутствии тройной каталитической системы  $TiCl_4 - J_2 - AlR_3$ . В настоящее время производство «титанового» СКД сохранилось только в России общей мощностью около 160 тыс. тонн

в год. В 2012 году объем выпуска СКД-1 составил 110 тыс. тонн, но с каждым годом его доля в объемах выпуска стереорегулярных бутадиеновых каучуков неуклонно сокращается, так как «титановый» полибутадиен вытесняется «неодимовым».

Во ВНИИСК работы с использованием редкоземельных элементов, к числу которых относится и неодим, проводились с середины 70-х годов XX века. «Неодимовые» полидиены рассматривались как каучуки нового поколения с лучшим комплексом свойств. В середине 80-х был подготовлен проект Приказа по министерству нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР о переводе предприятий, производящих стереорегулярные каучуки, на неодимовый катализатор. К сожалению, последовавшие события в стране отодвинули эти планы. Реализовать крупнотоннажное производство «неодимового» полибутадиена в России оказалось возможным уже после того как этот каучук, выпускаемый концерном «Lanxess», стал активно завоевывать мировые рынки. В настоящее время ПАО «Нижнекамскнефтехим» производит около 200 тысяч тонн такого каучука; процесс создан по технологии, разработанной в научно-исследовательском институте синтетического каучука (ВНИИСК – ФГУП «НИИСК»). Несколько десятков тысяч тонн неодимового полибутадиена производится в Воронеже (ПАО «Воронежсинтезкаучук»), производственные мощности имеются на заводе СК в Ефремове.

Исследования в области стереоспецифической полимеризации диенов в институте каучука в течение нескольких десятилетий осуществлялись под руководством профессора В.А. Кормера.

Авторы монографии не задавались целью создать обзорный материал по выбранной тематике. Такие обзоры существуют и постоянно дополняются [1–6]. В основу научных разделов монографии положены исследования и разработки, выполненные авторами и их коллегами в период с 60-х годов XX века по настоящее время. Эти разработки или успешно реализованы в отечественной промышленности и используются на протяжении десятилетий или подготовлены к промышленной реализации. В силу ряда причин в течение длительного времени результаты исследований были доступны лишь узкому кругу специалистов. В представленной монографии авторы попытались восполнить указанный пробел и дать полезную информацию прежде всего научным и инженерно-техническим ра-

ботникам промышленности синтетического каучука и смежных отраслей.

В 2005–2011 годах были изданы три монографии Ф.Е. Купермана под общим названием «Новые каучуки для шин», которые стали настольными книгами специалистов, работающих в области производства и переработки синтетического каучука [7–9]. В них обозначены приоритетные требования к каучукам в производстве современных шин, их структура, свойства и применение. В основу книг положены результаты многолетних совместных исследований ученых ВНИИСК и НИИ шинной промышленности. В 2014 и 2015 годах ученые Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» обобщили в монографиях работы по бутадиен-нитрильным и бутадиен-стирольным каучукам, обеспечившие создание современных технологий и качество продукции мирового уровня [10, 11]. Технологией получения мономеров и синтетических каучуков посвящена монография В.И. Аксенова, написанная с группой соавторов [12], изданная в 2013 году. Авторы настоящего издания надеются, что оно займет свою достойную нишу в числе трудов, посвященных развитию в России производства каучуков массового применения.

## Литература

1. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова. 2-е изд. – Л.: Химия, 1983. – С.100–180.
2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. – М., 1990. – 211 с.
3. L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht. Neodimium Based Zigler / Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization / Advances in Polymer Science. – Vol. 204. – 2006. – P. 1–154.
4. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). – Ч. I (504 с.) и II (485 с.). – Казань: КГТУ, 2010.
5. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 767 с.
6. Синтетические изопреновые каучуки. Бутадиеновые каучуки. Большой справочник резинщика. Ч. I / под ред. С.В. Резниченко,

Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр „Техинформ” МАИ», 2012. – С. 119–156.

7. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. – М.: НТЦ «НИИШП», 2005. – 329 с.

8. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М.: НТЦ «НИИШП», 2009. – 606 с.

9. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. – М.: НТЦ «НИИШП», 2011. – 367 с.

10. *Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В.* Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж, ВолГТУ, 2014. – 215 с.

11. *Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В.* Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж: ВолГТУ, 2015. – 313 с.

12. *Аксенов В.И., Казаков Ю.М., Шабанова В.П., Каблов В.Ф.* Технология получения мономеров и синтетических каучуков. – Волгоград: ВолГТУ, 2013. – 244 с.



---

---

## ГЛАВА I

# ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИДИЕНОВ В ПРОЦЕССАХ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ



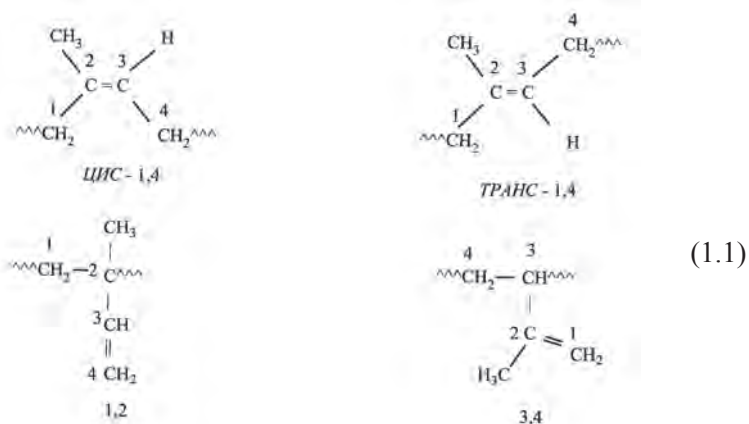
Кормер В.А. Профессор, заслуженный деятель науки и техники,  
заведующий лабораторией стереорегулярных каучуков.  
Директор ВНИИСК 1987–2003 гг.

### **1.1. Структурные разновидности полидиенов. Влияние микроструктуры на свойства каучуков**

Термин «промышленные стереорегулярные полидиены» относится прежде всего к полимерам изопрена и бутадиена, мономерные звенья в которых соединены друг с другом в определенной строго повторяющейся последовательности. Структура повторяющегося звена и характер ее сбоев внутри полимерной молекулы определяют свойства и области применения эластомерных материалов. Структурным разновидностям полидиенов и современным

представлениям о механизме стереорегулирования в процессах полимеризации диеновых углеводородов посвящено содержание данной главы.

В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации изопрена возможно образование четырех типов звеньев (1.1):



Поливариантность направлений вхождения молекулы диолефина в полимерную цепь обуславливает многообразие структур образующихся макромолекул, которые отличаются друг от друга как относительным содержанием звеньев определенного типа, так и характером их расположения в полимерных цепях. В полимерах, состоящих из цис- или транс-1,4-звеньев, возможно присоединение молекул изопрена по принципу «голова к хвосту» (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), «голова к голове» (C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>) или «хвост к хвосту» (C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>); 3,4- или 1,2 – полиизопрены могут иметь изо-, синдио- или атактическое расположение боковых заместителей. В нерегулярно построенных полимерах наблюдается статистическое или блочное соединение звеньев различной структуры. Микроструктура полиизопрена оказывает решающее влияние на его способность к кристаллизации и, как следствие, на физико-механические свойства резин на его основе. Установлено, что даже незначительная доля структурных неоднородностей в каучуке оказывает большое влияние на скорость и степень кристаллизации полимера. Так, полупериод кристаллизации полиизопрена возрастает почти на порядок по мере снижения содержания цис-1,4-звеньев от 98 до 95 %

[1]. Скорость образования кристаллов в полимерах, содержащих 10 % транс-1,4-звеньев, на три порядка меньше величины, характерной для полиизопрена, состоящего исключительно из цис-1,4-звеньев. Аналогичное влияние оказывает химическая сшивка макромолекул [2].

Существенное влияние на способность цис-1,4-полиизопрена к кристаллизации оказывает природа нерегулярных участков в макромолекуле. При условии равного содержания цис-1,4-звеньев, 3,4-звенья оказывают большее влияние на снижение степени кристалличности полимера, чем транс-1,4-звенья. Прочность ненаполненных вулканизатов на основе полиизопренов минимальна при суммарном содержании 1,2- и 3,4-звеньев от 20 до 60 %, что обусловлено прежде всего невозможностью плотной упаковки хаотически построенных макромолекул и кристаллизации их в условиях деформации (рис. 1.1) [3].

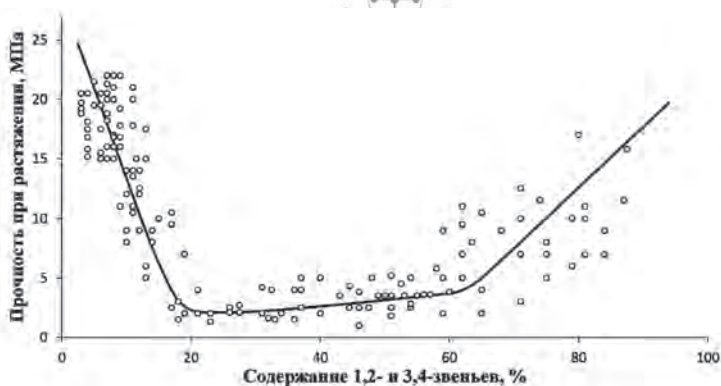


Рис. 1.1. Влияние микроструктуры полиизопрена на прочность ненаполненных резин [3]

В промышленности в настоящее время производятся три типа синтетических цис-1,4-полиизопренов в зависимости от используемых катализаторов: литийалкильных, циглеровских на основе четыреххлористого титана и алюминийалкилов, и неодимовых. Последние являются разновидностью катализаторов Циглера, где в качестве «тяжелого» металла используется элемент из группы лантаноидов. Промышленные полиизопрены различаются по содержанию цис-1,4-звеньев, молекулярным массам и молекулярно-массовому распределению.

Под влиянием литиевых инициаторов образуются полиизопрены, содержащие менее 93 % цис-1,4-звеньев. При полимеризации изопрена с титановыми катализаторами содержание цис-1,4-звеньев в полимерах достигает 98 %. В микроструктуре «литиевых» полиизопренов содержание 3,4-звеньев превышает 6 %, в микроструктуре «титановых» – менее 1 %. «Титановые» полиизопрены отличаются от «литиевых» и по региорегулярности построения полимерных цепей: в «титановых» полиизопренах около 1 % цис-1,4-звеньев присоединены в порядке «голова к голове» и столько же – «хвост к хвосту», в «литиевых» 1–2 % цис-1,4-звеньев присоединены по принципу «голова к голове» и 2 % – «хвост к хвосту». Оба вида синтетических каучуков по однородности микроструктуры уступают натуральному каучуку, макромолекулы которого содержат 100 % цис-1,4-звеньев, присоединенных исключительно по типу «голова к хвосту». Несовершенства в микроструктуре синтетических полиизопренов проявляются прежде всего в меньшей способности их к ориентации и кристаллизации по сравнению с НК, что отражается на их прочностных и динамических характеристиках. Особенно четкие различия между изопреновыми каучуками с различной микроструктурой наблюдаются в прочностных показателях ненаполненных вулканизатов при повышенных температурах [4].

«Литиевый» полиизопрен не кристаллизуется в недеформированном состоянии. Он характеризуется очень малой способностью к кристаллизации и при растяжении; с заметной скоростью кристаллизация происходит лишь при больших относительных удлинениях. Характерной особенностью литийалкильных инициаторов полимеризации диенов является зависимость их стереоселективности от концентрации инициатора и мономера, что связывают с явлениями ассоциации растущих полимерных цепей, сопровождающимися процессами цис-транс изомеризации и изменением электронных характеристик концевых атомов [5,6]. Вместе с тем полимеризация диенов под влиянием литиевых инициаторов в отсутствие агентов переноса полимерных цепей осуществляется по механизму «живущих» цепей, и полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением.

Более высокая регулярность построения макромолекул «титанового» полиизопрена обуславливает способность этого каучука к кристаллизации как в условиях деформации, так и при понижении

температуры. Однако кристалличность его ориентированных вулканизатов несколько меньше, чем вулканизатов НК при любых (одинаковых) деформациях и температурах, а температура плавления ниже ( $-7 \div 2$  °С по сравнению с  $4 \div 11$  °С у НК) [7]. Кристаллическая решетка синтетического полиизопрена является моноклинной и имеет такие же параметры, как и решетка НК.

«Титановый» полиизопрен (каучук СКИ-3), выпускаемый на большинстве предприятий в советское время, содержал заметные количества (10–20 % и более) геля. Исключение составлял каучук производства ПО «Нижнекамскнефтехим» благодаря использованию низкотемпературного катализатора ( $-70$  °С). С повышением содержания гель-фракции в каучуке кристаллизация каучука затрудняется, что естественно сказывается на его прочностных характеристиках.

Другой особенностью катализатора на основе четыреххлористого титана и триизобутилалюминия является его способность синтезировать наряду с полимером олигомерные продукты – циклические и линейные димеры и тримеры изопрена, что приводит к непроизводительным потерям мономера и к ухудшению условий труда в цехах выделения и сушки каучука. Линейные олигомеры, мало отличающиеся по строению от изопрена, могут вступать в реакцию полимеризации с ним, нарушая регулярность построения макромолекул, что также отрицательно сказывается на способности каучука к кристаллизации и его прочностных характеристиках [8–11].

Таким образом, не умаляя значение других факторов и прежде всего наличия в натуральном каучуке компонентов некаучуковой природы [12], следует отметить, что основой повышения качества синтетического полиизопрена до уровня натурального является создание полимерной структуры, максимально приближающейся к структуре НК. Последнее может быть обеспечено разработкой процессов синтеза полиизопрена с использованием высокостереоселективных каталитических систем.

Основываясь на этом постулате, следует особо остановиться на «неодимовых» полидиенах. Катализаторы нового поколения на основе неодима являются частным случаем систем, в которых могут быть использованы соединения редкоземельных металлов (лантаноидов). «Лантаноидные» катализаторы обладают уникальной стерео- и региоселективностью в реакциях полимеризации изопрена.

В их присутствии образуются полиизопрены, содержащие 96–99 % цис-1,4-звеньев, присоединенных исключительно в положение «голова-хвост» [13]. Единственным нарушением микроструктуры являются 3,4-звенья, количество которых определяется природой лантаноида: элементы иттриевой группы («тяжелые» лантаноиды) позволяют синтезировать полимер с минимальным содержанием неоднородностей по типу 3,4 [14]. Такие полимеры по микроструктуре идентичны натуральному каучуку. К достоинствам «неодимовых» полибутадиенов (СКДН, СКД-НД) следует отнести их высокую стереорегулярность: содержание цис-1,4-звеньев на уровне 98 % (по сравнению с 92–93 % в серийном «титановом» каучуке) при минимальном содержании 1,2-звеньев – менее 1 %. По последнему показателю СКДН превосходит и промышленные «никелевые» полибутадиены, выпускаемые за рубежом. Полиизопрены и полибутадиены, синтезируемые под влиянием неодимовых катализаторов, характеризуются исключительной линейностью и отсутствием геля.

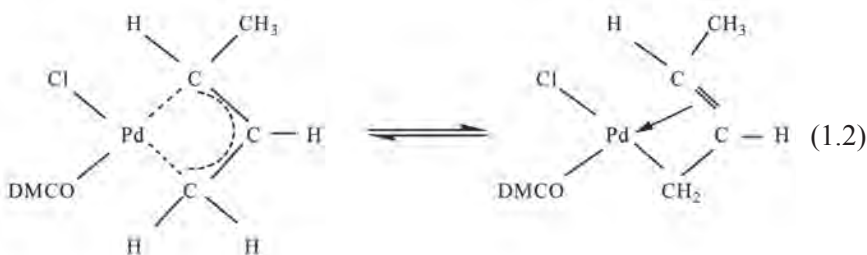
## **1.2. $\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов – катализаторы полимеризации диеновых углеводородов**

Выбор катализаторов для синтеза полиизопренов заданной структуры в течение длительного периода носил чисто эмпирический характер, что было обусловлено, в первую очередь, отсутствием четких сведений о механизме реакций, лежащих в основе стереорегулирования. В настоящее время общепринятыми являются положения о том, что ионно-координационная полимеризация протекает через стадии координации мономера на активном центре и его внедрения по связи переходный металл-углерод.

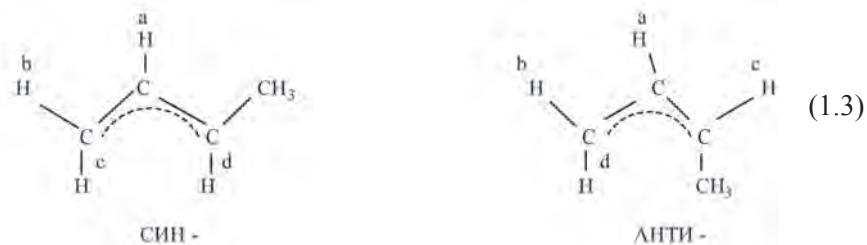
При координации 1,3-диена с атомом переходного металла образуются  $\pi$ -комплексы, в которых углеводород использует для связи свои  $\pi$ -орбитали. Перекрытие заполненных  $\pi$ -орбиталей диолефина и вакантных d-орбиталей металла приводит к образованию донорно-акцепторной  $\sigma$ -связи (мономер выступает в роли донора, а металл – акцептора электронов). При наличии у металла электронов на других d-орбиталях может происходить образование  $\pi$ -связи

за счет их перекрывания с разрыхляющими или анти-связывающими  $\pi^*$  – орбиталями непредельного соединения. При этом образуется донорно-дативная связь, в которой металл выступает уже в роли донора, а мономер – акцептора электронов. Участие связывающих  $\pi$ - и разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей в образовании как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связей с металлом ослабляет двойную связь олефина. Квантово-химические расчеты показали, что координация мономера с металлом может ослаблять также находящуюся в цис-положении связь металл-углерод [15]. Превращения  $\pi$ -комплекса в металлоорганическую связь являются вероятной стадией многих каталитических превращений ненасыщенных соединений. Многократное повторение актов координации и внедрения мономера обеспечивает рост однородной по структуре полимерной цепи в процессе полимеризации [16].

При полимеризации диеновых углеводородов под влиянием катализаторов ионно-координационного типа уже первые акты присоединения диолефина к переходному металлу должны приводить к возникновению  $\sigma$ - или  $\pi$ -аллильных комплексов.  $\sigma$ -Аллильные комплексы способны трансформироваться в термодинамически более выгодные  $\pi$ -аллильные в результате делокализации электронов двойной связи с участием всех трех атомов углерода аллильной группы (1.2) [17].



Поскольку  $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов (1.3) термически достаточно стабильны, ученые различных полимерных школ в течение длительного периода использовали их в качестве моделей активных центров ионно-координационной полимеризации диеновых углеводородов [18, 19–24].

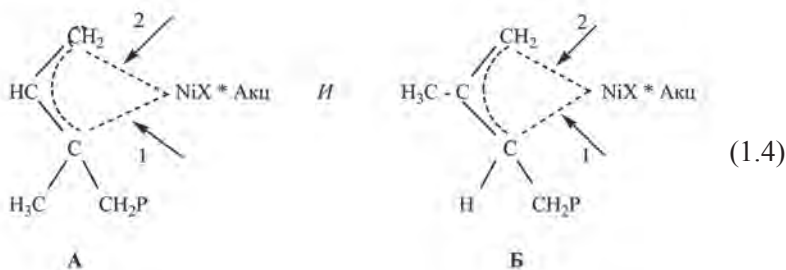


Вместе с тем, системы с участием  $\pi$ -аллильных соединений переходных металлов рассматривались и как перспективные катализаторы стереоспецифической полимеризации бутадиена с получением цис-1,4- или транс-1,4-полибутадиенов [25, 26]. В частности, в связи с гидролитической устойчивостью бис- ( $\pi$ -кротилникельодида) рассматривалась возможность осуществления стереоспецифической полимеризации в водной среде [25].

После открытия каталитической активности  $\pi$ -аллилникельгалогенидов в процессах стереоселективной полимеризации бутадиена [27] исследования превращений диеновых углеводородов под влиянием  $\pi$ -аллильных соединений переходных металлов развивались бурными темпами. Наибольший вклад в развитие этого направления внесли работы советских ученых [24, 28], которые установили каталитическую активность ряда других переходных металлов в реакциях полимеризации бутадиена, обнаружили влияние лигандного окружения на стереонаправленность процессов, взаимное влияние природы мономера на направление присоединения мономерных звеньев при сополимеризации диенов. Ими сформулированы основополагающие представления о факторах стереорегулирования в этих реакциях, таких как характер координации диена, строение концевого полимерного звена, электронная насыщенность металла в  $\pi$ -аллильном активном центре. Во ВНИИСК им. академика С.В. Лебедева выполнен цикл работ по изучению структуры активных центров и процессов стереорегулирования при полимеризации бутадиена под влиянием бис- ( $\pi$ -кротилникельодида) [28] с привлечением методов ЯМР. Приведены экспериментальные доказательства определяющей роли геометрической конфигурации концевого  $\pi$ -аллильного звена растущей полимерной цепи на микроструктуру формирующихся мак-

ромолекул. На основании этих работ и работ ряда зарубежных исследователей сложились представления о  $\pi$ -аллильной природе активных центров ионно-координационной полимеризации диенов [27, 29, 30, 31], которые оказались плодотворными и для литиевых инициаторов [28].

Практически параллельно с работами по полимеризации бутадиена развивались исследования полимеризации изопрена в присутствии  $\pi$ -аллильных комплексов переходных металлов и каталитических систем с их участием. Одна из первых работ [32] была посвящена полимеризации изопрена под влиянием комплексов бис-( $\pi$ -кродилникельхлорида) с электроноакцепторными соединениями (Акц). Там же рассмотрена схема возможных направлений присоединения изопрена к  $\pi$ -аллильному активному центру. Предложенная схема присоединения изопрена к  $\pi$ -аллильному активному центру выглядит следующим образом (1.4):



Активный центр характеризуется структурами А и Б. Внедрение мономера по направлению 1 в центр А приводит к боковым винильным группам полимерной цепи (1,2-звенья). Аналогичный акт по отношению к центру Б – к боковым изопроненильным группам (3,4-звенья). Вхождение мономера по направлению 2 должно приводить соответственно к 4,1- и 1,4-звеньям. Одновременное образование 3,4- и 1,2-звеньев указывает на наличие двух типов активных центров. Однако полное отсутствие 1,2-звеньев не может служить достаточным доказательством в пользу отсутствия комплексов типа А, т. к. не исключена вероятность того, что атака мономера протекает только в направлении 2.

Бис-( $\pi$ -кродилникельхлорид) в сочетании с электроноакцепторными соединениями характеризуется высокой стереоселективностью

при получении цис-1,4-полибутадиена. Предполагается, что высокая каталитическая активность в отношении цис-1,4-структур при полимеризации бутадиена под влиянием продуктов взаимодействия бис-( $\pi$ -кротилникельгалогенидов) и кислот Льюиса обусловлена тем, что реакция компонентов катализатора осуществляется с отщеплением атомов галогена от никеля (1.5):



где L – мономер или растворитель,  
X – галоген.

Высокую активность таких каталитических систем обуславливает координационная ненасыщенность атома никеля. Отсутствие ацидолигандов во внутренней координационной сфере центрального атома может повышать реакционную способность анти-изомеров  $\pi$ -аллильных аддуктов, возникающих после внедрения координированных молекул бутадиена [33].

При полимеризации изопрена в тех же условиях образуется полимер, содержащий смесь цис- и транс-звеньев в сумме 80–90 % и 10–20 % 3,4-звеньев.

$\pi$ -Аллильные комплексы хрома вызывают образование хаотически построенного полиизопрена, содержащего все возможные типы звеньев в сопоставимых количествах [34]. Полимеризация изопрена под влиянием трис- $\pi$ -пентенилтитана также приводит к полимеру смешанной структуры [35].

Вместе с тем детальное изучение закономерностей формирования микроструктуры замещенных диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных катализаторов проведено не было. Для углубленного анализа сложившихся представлений о формировании микроструктуры полидиенов в настоящей главе приведены результаты системного изучения реакций полимеризации изопрена и его гомологов под влиянием  $\pi$ -аллильных катализаторов. С этой целью в работе [36] была изучена полимеризация ряда 2-алкилбутадиенов-1,3 с последовательно возрастающим положительным индуктивным эффектом алкильного заместителя: изопрена (2-метилбутадиена-1,3), 2-этилбутадиена-1,3, 2-изопропилбутадиена-1,3 и 2-третичнобутилбутадиена-1,3. Полимеризация осуществлялась в присутствии гомолигандных  $\pi$ -аллиль-

ных комплексов ряда переходных металлов,  $\pi$ -аллильных комплексов, содержащих ацидолиганды, и в присутствии продуктов взаимодействия  $\pi$ -аллильных комплексов переходных металлов с кислотами Льюиса. В качестве последних выбран ряд хлорсодержащих соединений алюминия с последовательно изменяющимися электроноакцепторными характеристиками (1.6):



где  $R = i-C_4H_9$ .

Гомолигандные  $\pi$ -аллильные комплексы Zr, Cr, Mo, W, Co приводят к образованию полимеров изопрена, заметно отличающихся друг от друга по микроструктуре, но характеризующихся одним общим свойством – значительным, а в ряде случаев и преимущественным содержанием 3,4- и 1,2-звеньев. Бис- ( $\pi$ -аллил)никель не вызывает полимеризации изопрена, остальные изученные соединения малоактивны (табл. 1.1) [37]. В полиизопренах, полученных под влиянием

Таблица 1.1

**Полимеризация изопрена под влиянием гомолигандных  $\pi$ -аллильных комплексов Zr, Cr, Mo, W, Co, Ni**

Катализатор	Время, часы	Конверсия, %	Микроструктура полимеров, содержание звеньев, %			
			1,4	1,4-цис	3,4	1,2
$(C_3H_5)_4Zr$	90	24	60	0	34	6
$(C_3H_5)_3Cr$	16	85	27	0	55	18
$(C_4H_7)_4Mo$	90	7	47	0	37	16
$(C_4H_7)_4W$	110	5	83	0	12	5
$(C_3H_5)_3Co$	16	16	13	0	49	38
$(C_3H_5)_2Ni$	0	–	–	–	–	–

Температура полимеризации 50 °С;  
 растворитель – толуол;  
 концентрация изопрена – 5,0 моль/л;  
 концентрация комплексов –  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  
 $C_4H_7$  – кротил.

Таблица 1.2

**Полимеризация изопрена под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов Zr, Cr, Ni, содержащих ацидолиганды**

Катализатор	Время, часы	Конверсия, %	Микроструктура полимера, содержание звеньев, %			
			1,4	1,4-цис	3,4	1,2
$(C_3H_5)_2ZrCl_2$	40	32	75	0	20	5
$(C_3H_5)_3ZrI$	16	34	77	0	20	3
$(C_3H_5)_2ZrI_2$	16	55	90	0	10	0
$(C_3H_5CrCl_2)_2$	60	50	57	–	26	17
$[(C_3H_5)_2CrI]_2$	60	38	50	–	35	15
$(C_3H_5CrI_2)_2$	60	72	72	0	19	9
$(C_5H_9NiCl)_2$	40	27	90	6	9	1
$(C_5H_9NiI)_2$	16	35	94	4	5	1
$(C_3H_5NiOCOFCF_3)_2$	40	32	88	29	12	0

Условия полимеризации: см. табл. 1.1;

$C_5H_9$  – пентенил (1,3-диметилаллил)

Таблица 1.3

**Полимеризация изопрена под влиянием продуктов взаимодействия  $\pi$ -аллильных комплексов Cr, Mo, Co с кислотами Льюиса**

Каталитическая система	Молярное отношение, Al / M	Микроструктура полимеров, содержание звеньев, %			
		1,4	1,4-цис	3,4	1,2
$(C_3H_5)_3Cr + R_2AlCl$	1	40	–	42	18
$(C_3H_5)_3Cr + RAlCl_2$	1	66	–	29	5
$(C_3H_5)_3Cr + AlCl_3$	10	76	10	21	3
$(C_3H_5)_3Cr + R_2AlCl$	10	73	0	20	2
$(C_4H_7)_4Mo + R_2AlCl$	1	59	–	32	9
$(C_4H_7)_4Mo + RAlCl_2$	1	71	18	24	5
$(C_4H_7)_4Mo + RAlCl_2$	5	80	30	17	3
$(C_3H_5)_3Co + R_2AlCl$	1	31	–	60	9
$(C_3H_5)_3Co + R_2AlCl$	10	53	41	43	4
$(C_3H_5)_3Co + RAlCl_2$	2	42	21	54	4

$M$  – Cr, Mo, Co;  $R = i-C_4H_9$ ;  $C_4H_7$  – кротил.

**Полимеризация изопрена под влиянием продуктов взаимодействия  $\pi$ -аллильных комплексов никеля с кислотами Льюиса**

Каталитическая система	Al / M (мол.)	Микроструктура полимеров, содержание звеньев, %			
		1,4	1,4-цис	3,4	1,2
$(C_4H_7)_2Ni + R_2AlCl$	1	80	5	19	1
$(C_4H_7)_2Ni + RAlCl_2$	1	86	40	14	0
$(C_5H_9NiCl)_2 + R_2AlCl$	2,5	86	10	15	1
$(C_5H_9NiCl)_2 + RAlCl_2$	2,5	89	53	11	0
$(C_5H_9NiCl)_2 + AlCl_3$	2,5	87	65	13	0
$(C_5H_9Ni)_2 + RAlCl_2$	0,5	91	25	9	0
$(C_5H_9Ni)_2 + RAlCl_2$	1	86	66	14	0
$(C_3H_5NiOCOCF_3)_2 + R_2AlCl$	0,5	81	42	19	0
$(C_3H_5NiOCOCF_3)_2 + R_2AlCl$	2,5	86	75	14	0
$Ni(OCOCF_3)_2 + R_2AlCl^*$	10	90	90	10	0

$C_4H_7$  = металл;

$R = i-C_4H_9$ ;

растворитель дихлорбензол.

гомолигандных  $\pi$ -аллильных комплексов, 1,4-звенья находятся исключительно в транс-конфигурации.

Повышение дефицита электронов на переходном металле путем введения ацидолигандов (табл. 1.2) или кислот Льюиса (табл. 1.3, 1.4) вызывает, как правило, увеличение стереоспецифического действия  $\pi$ -аллильных комплексов в направлении 1,4-присоединения изопрена. Доля 1,4-структур в микроструктуре полиизопренов, синтезированных в присутствии  $\pi$ -аллилметаллгалогенидов (Zr, Cr), выше, чем в случае гомолигандных  $\pi$ -аллильных соединений, и она увеличивается при увеличении числа атомов галогена в координационной сфере металла. При полимеризации изопрена под влиянием сочетаний  $\pi$ -аллильных комплексов Cr, Mo и Co с соединениями алюминия доля 1,4-структур в полиизопрене планомерно возрастает с повышением электроноакцепторной способности сокатализаторов в ряду  $R_2AlCl < RAlCl_2 < AlCl_3$  [38] и с увеличением количества этих

соединений в каталитических системах. На стереоспецифическое действие подобных систем оказывает влияние электроноакцепторная способность лиганда в исходном  $\pi$ -аллильном комплексе: в то время как бис- ( $\pi$ -пентенилникельхлорид) в сочетании с  $R_2AlCl$  вызывает образование полиизопренов, состоящих, в основном, из транс-1,4-звеньев, продукты взаимодействия бис- ( $\pi$ -аллилникельтрифторацетата) с  $R_2AlCl$  приводят к полиизопрену с преимущественным цис-строением. Высокий электронный дефицит на никеле в последнем случае, по-видимому, обеспечивается суммарным воздействием электроноакцепторных составляющих каталитической системы.

Таблица 1.5

**Влияние природы мономера на направление реакций полимеризации**

Мономер	Катализатор	Конверсия/время, %/час	Ненаасыщенность, %	Микроструктура полимеров, % звеньев				$\eta$ , дл/г
				1,4	1,4-цис	3,4	1,2	
изопрен	I	62/110	100	91	6	8	1	0,25
2-этилбутадиен-1,3		47/110	95	73	–	22	5	0,20
2-изопропилбутадиен-1,3		20/110	86	69	–	28	3	0,20
2-трет.бутилбутадиен-1,3		0/110						
изопрен	II	63/40	100	93	6	6	1	0,20
2-этилбутадиен-1,3		47/40	97	85	–	14	1	0,20
2-изопропилбутадиен-1,3		29/40	100	76	–	22	2	0,20
2-трет.бутилбутадиен-1,3		0/110						
изопрен	III	100/16	92	86	60	14	0	0,25
2-этилбутадиен-1,3		87/16	89	79	–	21	0	0,25
2-изопропилбутадиен-1,3		65/16	87	67	–	31	2	0,20
2-трет.бутилбутадиен-1,3		0/110						
изопрен	IV	86/16	91	78	–	20	2	0,15
2-этилбутадиен-1,3		81/40	87	54	–	37	9	0,16
2-изопропилбутадиен-1,3		73/40	89	44	–	52	4	0,10

Катализаторы: I –  $(C_4H_7NiCl)_2$ ; II –  $(C_4H_7NiI)_2$  ( $C_4H_7$  – кротил);

III –  $(C_3H_5NiI)_2 + RAlCl_2$  ( $Al/Ni = 1$  (мол.);

IV –  $(C_3H_5)_3Cr + R_2AlCl$  ( $Al/Cr = 10$  (мол.);

температура полимеризации – 50 °C;

растворитель – толуол;

концентрация диенов – 3,5 моль/л;

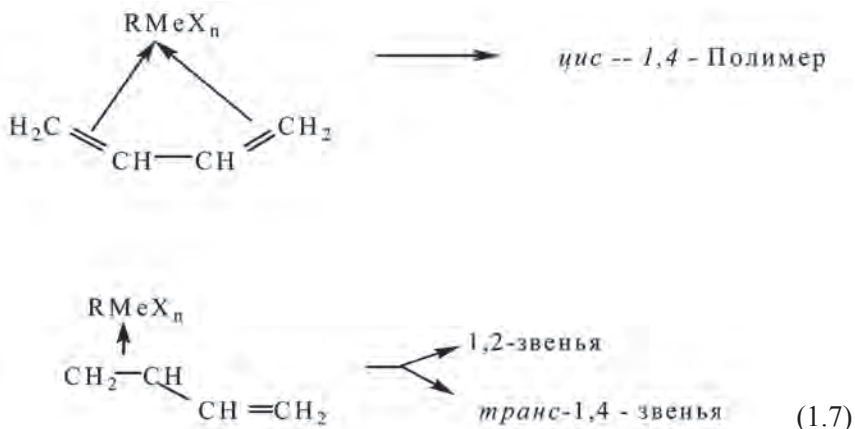
концентрация комплексов – 0,017 моль/л.

Гомологи изопрена с этильным и изопропильным заместителями заметно отличаются по направлению процессов полимеризации, проводимых в присутствии  $\pi$ -аллилникельгалогенидов и продуктов их взаимодействия с кислотами Льюиса. В ряду полидиенов: полиизопрен, поли-2-этилбутадиен, поли-2-изопропилбутадиен – уменьшается содержание 1,4-звеньев за счет увеличения доли 3,4-звеньев. Доля 1,2-звеньев практически не зависит от строения алкильного заместителя в молекуле диолефина. Аналогичные закономерности установлены при полимеризации 2-алкилбутадиенов-1,3 с катализатором  $(C_3H_5)_3Cr + R_2AlCl$  (табл. 1.5).  $\pi$ -Аллилникельгалогениды и системы на их основе не вызывают полимеризации 2-третичнобутилбутадиена-1,3, очевидно, в связи со стерическими затруднениями, обусловленными объемным алкильным заместителем.

### 1.3. $\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов как модели активных центров полимеризации диеновых углеводородов. Современные представления о механизме стереорегулирования в процессах ионно-координационной полимеризации

Для установления механизма ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов в первую очередь следует ответить на вопрос: какими факторами обусловлено формирование тех или иных структур полимерной цепи? К рассмотрению этого вопроса ученые подходят с двух основных позиций. Согласно первой – матричное действие катализаторов проявляется на стадии координации мономера (Матсумото, Фурукава [23]; школа Дж. Натта [26]).

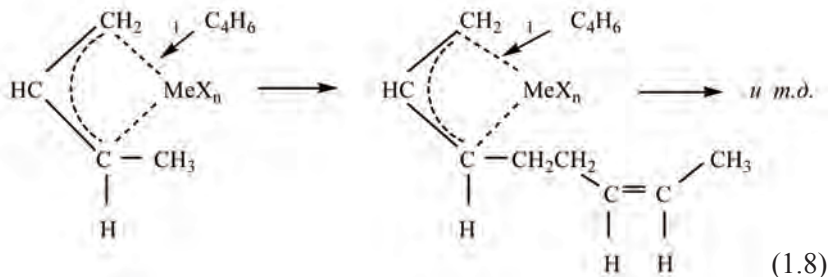
В соответствии с этими представлениями цис-1,4-структуры полимерной цепи могут образовываться только в случае бидентантной координации диолефина на активном центре. Если же 1,3-диен координируется одной двойной связью, то должны образовываться полимеры, содержащие 1,2- (в случае бутадиена) или транс-1,4-звенья (1.7) [42].



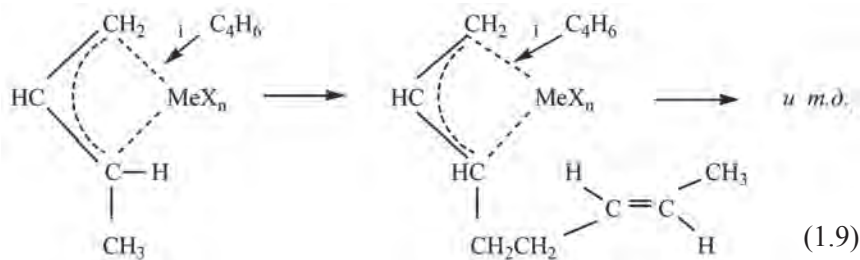
Согласно другой точке зрения стереоселективность действия катализатора определяется структурой растущего концевго звена, закрепленного на активном центре в виде  $\pi$ -аллильного комплекса (русские ученые – школы Б.А. Долгопюска, В.А. Кормера) [40, 41]. Проиллюстрировать эти представления достаточно наглядно можно на примере  $\pi$ -кrotильных комплексов переходных металлов – ближайших гомологов комплексов, содержащих  $\pi$ -аллильные лиганды. Координированная молекула мономера (бутадиена) может присоединиться к  $\pi$ -кrotильному лиганду двумя путями:

1. По связи  $\text{CH}_2-\text{Me}$  (направление 1).

В этом случае все звенья полимерной цепи будут иметь *цис*-1,4- или *транс*-1,4-структуру. Если  $\pi$ -кrotильный лиганд комплекса имеет анти-конфигурацию, то при внедрении мономера со стороны метиленовой группы он будет генерировать *цис*-1,4-звено (1.8):

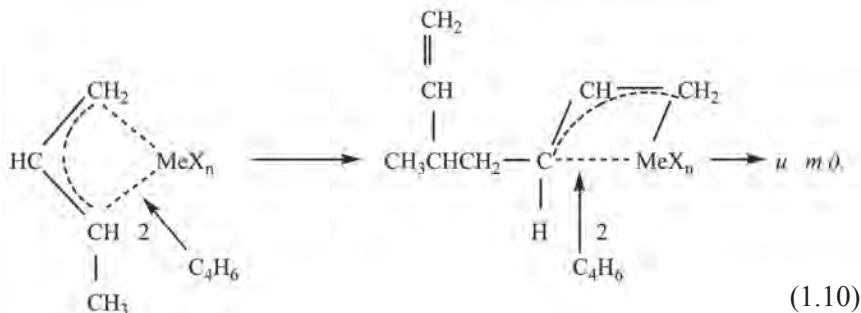


В присутствии же комплекса с син-конфигурацией  $\pi$ -кротильного лиганда будут образовываться макромолекулы, содержащие транс-1,4- звенья (1.9):



## 2. По связи >CH—Me (направление 2).

Вхождение мономера в полимерную цепь осуществляется со стороны заместителя у одного из крайних атомов углерода  $\pi$ -аллильной группы. В этом случае в полимерной цепи возникают 1,2-звенья (1.10):



Серьезным обоснованием реальности этого механизма явились ЯМР-исследования полимеризации бутадиена под влиянием бис- ( $\pi$ -кротилникельйодида) и его дейтерированного аналога [43, 44]. Это соединение вполне устойчиво при комнатной температуре в отсутствие кислорода и является удобным объектом исследования. Во ВНИИСК были впервые получены прямые экспериментальные доказательства  $\pi$ -аллильной природы связи растущей полимерной цепи с переходным металлом. Анализ спектров ЯМР реакционных смесей показал, что реакция является сравнительно медленным процессом,

позволяющим различить дифференцированную картину взаимодействия по отдельным стадиям. Благодаря этому было продемонстрировано, что после каждого акта внедрения молекулы мономера возникает  $\pi$ -аллильная связь концевго звена с атомом никеля.

$\pi$ -Аллильная природа активных центров была установлена также и для аддуктов  $\pi$ -кротилникельгалогенидов с другими сопряженными диенами – изопреном, 2-этил-, 2-изопропил-, 2-трет-бутил-бутадиенами, а также с цис- и транс-пипериленами, 2,3-диметилбутадиеном и 4-метилпентадиеном [45]. Реакции внедрения 2-алкилбутадиенов-1,3 в полимерную цепь представлены изображенными ниже схемами (рис. 1.2).

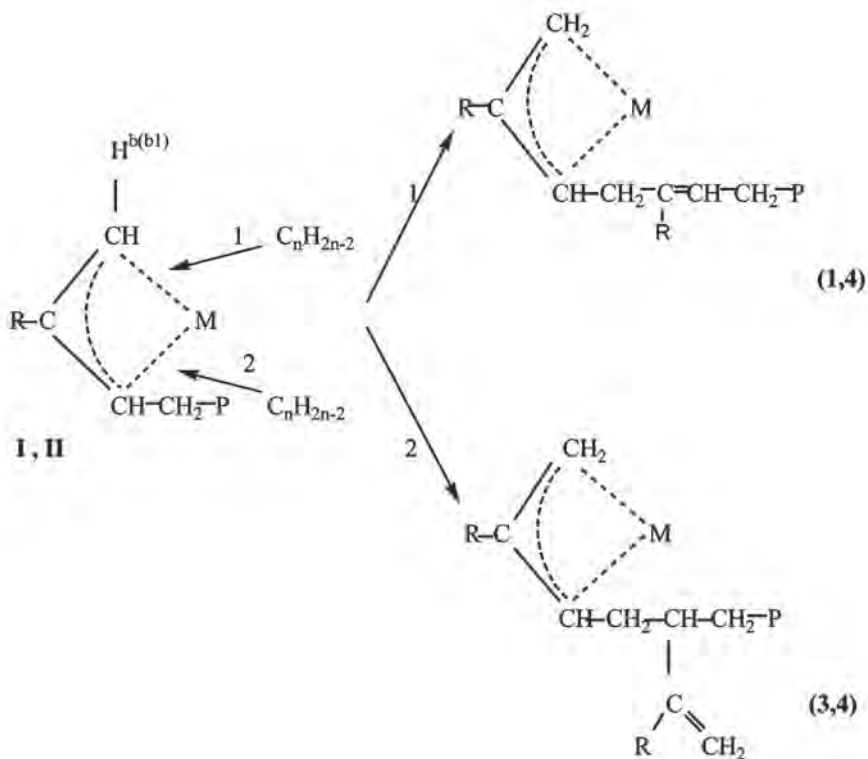


Схема 1

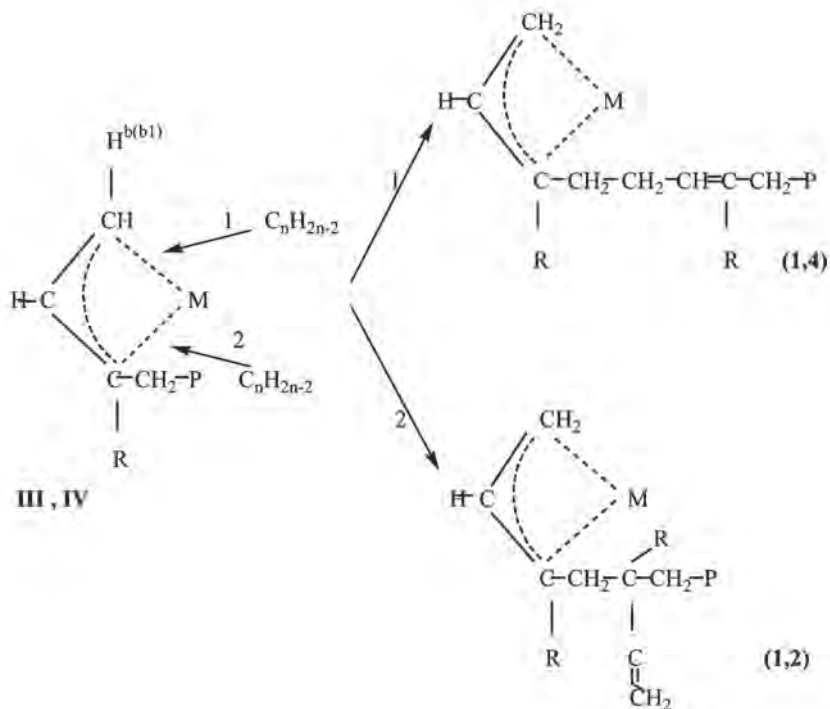


Схема 2

$n = 5 - 8;$

$R = CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7;$

$P$  – полимер;

$M$  – металл.

Рис. 1.2. Реакции внедрения 2-алкилбутадиенов-1,3 в полимерную цепь

В соответствии с представленными схемами высокое относительное содержание 3,4-звеньев по сравнению с долей 1,2-звеньев в полимерах изопрена, 2-этил- и 2-изопропилбутадиена-1,3, полученных под влиянием бис-( $\pi$ -кротилникельдида) (табл. 1.5) объясняется преимущественным образованием комплексов (I, II), с 2,3-дизамещенными  $\pi$ -аллильными лигандами (схема 1) [50].

Анализ полимеризации диенов с позиций  $\pi$ -аллильного механизма позволяет объяснить зависимость относительного содержания

1,4- и 3,4-звеньев от природы алкильного заместителя. Алкильные заместители у центрального углеродного атома  $\pi$ -аллильного лиганда вызывают ослабление связей Ni-CH<sub>2</sub>.

В ряду 2,3-дизамещенных комплексов (I, II), содержащих метильную, этильную, изопропильную и третичнобутильную группы, химические сдвиги протонов H<sup>b</sup> и H<sup>b1</sup> связей Ni-CH<sub>2</sub> в анти- и син-изомерах  $\pi$ -аллильных лигандов, соответственно, смещаются в сторону более слабого поля, что указывает на снижение электронной плотности на метиленовом углероде [46]. В работе [47] методом <sup>13</sup>C ядерного магнитного резонанса было установлено, что металл-углеродные связи в бис- ( $\pi$ -кротилникельиодиде) не эквивалентны. Наиболее прочна связь с никелем метиленового углеродного атома, на котором электронная плотность максимальна. Так как в процессе полимеризации бутадиена внедрение диена происходит практически только по этой связи [48], то кажется весьма вероятным, что акту внедрения предшествует разрыв более лабильной Ni-CH связи. В таком случае алкильные заместители у центрального углеродного атома  $\pi$ -аллильного лиганда, ослабляя связь Ni-CH<sub>2</sub>, способствуют повышению доли реакций, идущих с первоначальным разрывом этой связи, и внедрению диена по направлению 2. При этом полимеры обогащаются 3,4-звеньями в ряду: полиизопрен < поли-2-этилбутадиен < поли-2-изопропилбутадиен.

По результатам ЯМР исследований реакций бис- ( $\pi$ -кротилникельиодида) с изопреном и его аналогами оказалось возможным продемонстрировать то, что образующиеся аддукты во времени претерпевают анти-син-изомеризацию. Высокие скорости этих процессов обуславливают вхождение молекул бутадиена и изопрена в полимерную цепь в положение транс-1,4. Однако образование цис- и транс- структур в макромолекулах полидиенов определяется не только соотношением скоростей полимеризации и изомеризации  $\pi$ -аллильного активного центра [23], но и большей реакционной способностью син-изомеров  $\pi$ -аллильных аддуктов по сравнению с анти-изомерами. Так увеличение массы 2-алкильного заместителя в молекуле диена на одну гомологическую единицу способствует снижению скорости анти-син-изомеризации почти на порядок [24, 49], однако это не проявляется в изменении стереоселективности систем: все полидиены характеризуются преимущественным содержанием транс-1,4-звеньев. Природа алкильного заместителя отражается

лишь на скорости полимеризации, которая снижается в ряду: метил-, этил-, изопропил- до нулевого значения в случае 2-третичнобутилбутадиена. Таким образом, при полимеризации диенов с каталитическими системами  $\pi$ -аллильного типа микроструктура полимеров определяется не (только) характером координации мономера на переходном металле, но и процессами, происходящими в пределах образующихся аддуктов [16].

С учетом того, что под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов всех изученных металлов как гомолигандных, так и содержащих ацидолиганды, формируются транс-1,4-звенья полиизопрена (табл. 1.1, 1,2), можно заключить, что более высокая реакционная способность в реакциях полимеризации изопрена син- $\pi$ -аллильных комплексов по сравнению с анти-изомерами является закономерной для всего изученного ряда d-элементов. Кислоты Льюиса, действуя по тому же принципу, что и ацидолиганды, не могут радикально изменить соотношение реакционных способностей изомерных  $\pi$ -аллильных аддуктов. Трансформацию стереорегулирования  $\pi$ -аллильных систем, по-видимому, следует рассматривать как результат возникновения активных центров иной природы.

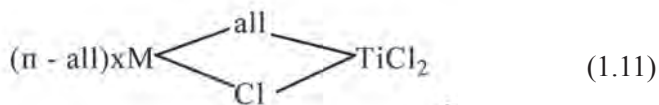
Изложенные выше закономерности полимеризации изопрена свидетельствуют о том, что природа лигандов  $\pi$ -аллильного комплекса и кислоты Льюиса оказывают суммарное влияние на стереоспецифическое действие изучаемых систем. Ранее упоминалось, что бис- ( $\pi$ -кротил)никель и бис- ( $\pi$ -кротил)никельхлорид в сочетании с  $R_2AlCl$  вызывают образование транс-полимеров в то время как продукты взаимодействия бис- ( $\pi$ -аллил)никельтрифторацетата и  $R_2AlCl$  приводят к полиизопрену с преимущественным цис-строением. Высокая эффективность и стереоселективность этих систем в реакциях цис-1,4 присоединения изопрена достигаются при отношении  $R_2AlCl/M \gg 1$ . Эти данные позволяют заключить, что активные центры полимеризации 2-алкилбутадиенов-1,3 в системах  $\pi$ -аллильное соединение – кислота Льюиса представляют собой не изолированные ионы, а лабильные биядерные ассоциаты, находящиеся в равновесии с исходными соединениями. Образование такого рода комплексов более вероятно за счет мостичных ацидолигандов, поскольку именно на них концентрируется избыточный отрицательный заряд. Вместе с тем не исключено и участие углеводородных лигандов в мостичных связях. Таким образом, эти системы можно рассматривать

как разновидность катализаторов Циглера, в которых имеется возможность образования биядерных металл-углеродных связей.

Индивидуальные  $\pi$ -аллильные комплексы, как правило, менее активны в реакциях полимеризации диенов по сравнению с катализаторами Циглера, в которых имеется возможность образования мостичных металл-углеродных  $\sigma$ -аллильных связей. Термодинамическая выгодность  $\pi$ -аллильной структуры по сравнению с  $\sigma$ -аллильной позволяет предполагать, что последняя является более активной (реакционно способной) при взаимодействии с ненасыщенными углеводородами [50]. Квантово-химические расчеты, выполненные для титановых систем [39], показывают на энергетическую предпочтительность реакции роста полимерных цепей по мостичным связям. Несмотря на несомненное участие  $\pi$ -аллильных комплексов в процессах синтеза полидиенов,  $\pi$ -аллильная модель активных центров, по-видимому, является упрощенной и отражает лишь некоторые частные случаи ионно-координационного катализа.

Наглядным примером сосуществования мостичных  $\sigma$ -аллильных и  $\pi$ -аллильных связей – активных центров полимеризации изопрена – являются каталитические системы на основе четыреххлористого титана и  $\pi$ -аллильных комплексов циркония, хрома или никеля [51]. Эти соединения, как и триизобутилалюминий восстанавливают титан до трехвалентного состояния и активны в полимеризации изопрена [50]. Однако стереоспецифическое действие каждой из этих систем различно. Если тетракис- $\pi$ -аллилцирконий вызывает образование полимера, содержащего до 92 % цис-1,4 звеньев, то  $\pi$ -аллильные комплексы хрома и никеля в сочетании с  $\text{TiCl}_4$  (или с  $\beta\text{-TiCl}_3$ ) значительно менее избирательны – 84 % и 62 % цис-1,4 звеньев, соответственно (табл. 1.6).

По аналогии с классическим катализатором Циглера на основе ТИБА – ТХТ логично предположить, что при взаимодействии гомолигандных  $\pi$ -аллильных комплексов с  $\beta\text{-TiCl}_3$  образуются биметаллические соединения, представленные ниже (1.11):



где M – Zr, Cr, Ni.

С использованием тетракис- $\pi$ -аллилциркония, меченого по  $\text{C}^{14}$ , было показано, что образующиеся полимеры содержат радиоактив-

Таблица 1.6

**Полимеризация изопрена под влиянием продуктов взаимодействия  $\pi$ -аллильных комплексов Zr, Cr и Ni с  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>**

$\pi$ -Аллильный комплекс	Выход, %	Ненасыщенность, %	Микроструктура, % звеньев				$\eta^{25}$ , дл/г
			1,4-цис	1,4-транс	3,4	1,2	
(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Zr	32	98	92	0	8	0	2,7
(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cr	45	93	84	9	7	0	1,2
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ni	67	98	62	20	18	0	0,4

Растворитель – толуол;

температура 50 °С;

продолжительность полимеризации 16 часов;

$M/\beta$ -TiCl<sub>3</sub> = 0,5 (моль), (M = Zr, Cr, Ni);

[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] = 1,4;

[Ti] = 0,7·10<sup>2</sup> моль/л.

Таблица 1.7

**Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем, содержащих (C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Zr и хлориды титана**

№ п/п	Хлорид титана	Zr/Ti (моль)	Концентрация Ti, моль/л, ·10 <sup>2</sup>	Концентрация изопрена, моль/л	$M_n \cdot 10^{-3}$	Ауд., имп/мин·г; ·10 <sup>5</sup>	Число меток на полимерную цепь
1	$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	0,2	0,3	1,4	129,5	0,179	1,15
2 <sup>a</sup>	$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	0,2	0,9	1,4	143,0	0,122	1,26
3 <sup>a</sup>	$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	0,2	1,7	2,6	120,0	0,155	1,30
4	TiCl <sub>4</sub>	0,75	0,3	1,0	295,0	0,120	1,19

Растворитель – толуол;

температура полимеризации 50 °С;

молярная активность (C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Zr = 8,0·10<sup>9</sup> (оп. 1,4) и 5,52·10<sup>9</sup> (оп. 2, 3) имп/мин·моль;

$M_n$  – среднечисленная молекулярная масса;

Ауд. – удельная активность полимера;

a – катализатор после отгонки углеводородов.

ные метки, то есть что в состав активных центров входят аллильные фрагменты [51] (табл. 1.7). Активными центрами в представленных ассоциатах могут быть два типа металл-углеродных связей: 1)  $\pi$ -all-M; 2) M—all-Ti.

Снижение стереоселективности рассматриваемых систем в реакциях полимеризации изопрена в ряду: цирконий → хром → никель – коррелирует с увеличением их активности. Поскольку  $\pi$ -аллильные комплексы циркония, хрома и никеля ни сами по себе (табл. 1.1, 1.2), ни в сочетании с кислотами Льюиса ( $R_2AlCl$ ,  $RAICl_2$ ,  $AlCl_3$ ) не вызывают цис-1,4-полимеризации изопрена (табл. 1.3–1.5, 1.8) становится очевидным, что образование цис-1,4-полиизопрена осуществляется на активных центрах с участием  $\beta$ - $TiCl_3$ , а снижение стереоселективности в рассматриваемом ряду вызывают одновременно протекающие реакции полимеризации по  $\pi$ -аллильным связям.

Возможность образования стереорегулярного цис-1,4-полиизопрена на активных центрах комплексов, содержащих  $\pi$ -аллильные связи перечисленных металлов, исключена. Однако в комплексах, представленных выше, возможен обмен лигандами и образование связей титан-углерод в соответствии со схемой (1.12):

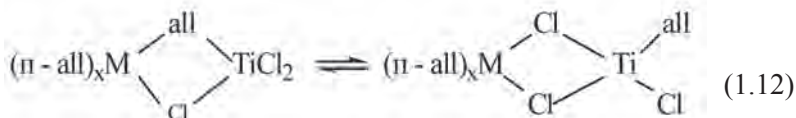


Таблица 1.8

**Полимеризация изопрена под влиянием продуктов взаимодействия  $\pi$ -аллильных комплексов циркония с кислотами Льюиса (толуол, 50 °С)**

Каталитическая система	Al/Zr (моль)	Микроструктура полимера, содержание звеньев, %		
		1,4	3,4	1.2
$(C_3H_5)_4Zr + R_2AlCl^a$	1	57	39	4
$(C_3H_5)_4Zr + RAlCl_2^b$	1	56	39	5
$(C_3H_5)_3ZrCl + R_2AlCl$	1	52	45	3
$(C_3H_5)_3ZrCl + AlCl_3$	1	53	42	5
$(C_3H_5)_2ZrCl_2 + R_2AlCl$	1	73	18	9
$(C_3H_5)_2ZrCl_2 + R_2AlCl$	5	68	29	3

$R = \text{изо-}C_4H_9$ ;

растворимость полимеров 40–50 %;

ненасыщенность 52–62 %.

В связи с этим казалось необходимым оценить вклад алкильных соединений титана в активность и стереоселективность рассматриваемых систем в реакциях полимеризации изопрена. Эти данные представляют особый интерес, поскольку они в равной мере применимы и к промышленному титановому катализатору. В качестве титанорганических моделей были выбраны метильные соединения трех- и четырехвалентного титана, термически более устойчивые по сравнению с другими алкильными (аллильными) аналогами.

Результаты, представленные в табл. 1.9, позволяют заключить, что алкильные соединения титана и продукты их взаимодействия с кислотами Льюиса не вызывают стереоспецифической полимеризации изопрена. Методом исключения приходим к выводу, что металл-углеродные связи с мостичной аллильной группой являются наиболее вероятными центрами роста цепи цис-1,4-полиизопрена

Таблица 1.9

**Активность и стереоспецифичность катализаторов на основе алкильных соединений титана в реакциях полимеризации изопрена**

Титан-органические соединения	Сокаатализатор (А)	А/Тi (моль)	Выход, %	Нена-сыщен-ность, %	Микроструктура полимера, содержание звеньев, %			
					1,4	1,4-цис	3,4	1,2
$(\text{CH}_3)_4\text{Ti a}$	—	—	—	87	66	—	28	6
$(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2^a$	—	—	15	81	93	0	7	0
$(\text{CH}_3)\text{TiCl}_3$	—	—	91	24	71	—	25	4
$(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$	$\text{R}_2\text{AlCl}$	5	15	85	83	0	11	6
$(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$	$\text{AlCl}_3$	5	18	100	86	23	8	4
$(\text{CH}_3)\text{TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$	2	70	30	75	—	19	6
$(\text{CH}_3)\text{TiCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	1	85	28	77	—	19	4
$(\text{CH}_3)\text{TiCl}_2$	—	—	40	25	—	—	—	—

Температура полимеризации 20 °С;

продолжительность полимеризации 60 ч (опыты 1, 2, 4, 5) и 16 ч (опыты 3, 6, 7, 8);

растворитель – толуол;

$[\text{C}_3\text{H}_8] = 5,0$  моль/л;

$[\text{Ti}] = 0,025$  моль/л;

<sup>a</sup> – Температура полимеризации 50 °С; R = изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,

в каталитических системах, состоящих из  $\pi$ -аллильных комплексов Zr, Cr или Ni и  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>.

Влияние природы  $\pi$ -аллильного комплекса на стереоспецифичность биядерных активных центров, продемонстрированное выше, свидетельствует о том, что  $\pi$ -аллильные связи в активном центре сохраняют реакционную способность при полимеризации изопрена, и формирование микроструктуры полиизопрена осуществляется при одновременной полимеризации на активных центрах с различным стереоспецифическим действием. В то же время образующиеся полиизопрены не являются механической смесью стереорегулярного и хаотически построенного полимеров; они представляют собой сополимеры на базе одних и тех же мономерных звеньев с различным расположением их по длине полимерной цепи. Последнее доказано фракционированием полимеров по молекулярным массам: фракции полимеров разных размеров в пределах ошибки определения не отличались по микроструктуре (табл. 1.10).

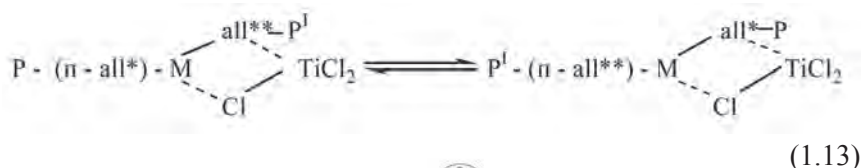
Таблица 1.10

**Микроструктура фракций полиизопрена, полученного под влиянием продуктов взаимодействия гомолигандных  $\pi$ -аллильных комплексов Zr, Cr, Ni с  $\beta$ -трёххлористым титаном (толуол, 50 °С)**

$\pi$ -Аллильный комплекс	Мп • 10 <sup>-3</sup> (а) или $\eta$ , дл/г (б)	Микроструктура фракций, содержание звеньев, %			
		1,4-цис	1,4-транс	3,4	1,2
(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Zr	30 (а)	89	5	6	0
	55,28	93	0	7	0
	71,93	93	0	7	0
	136,7	91	3	6	0
(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cr	1,1 (б)	80	14	6	0
	2,1	71	21	8	0
	2,4	82	11	7	0
	3,2	77	16	7	0
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ni <sup>B</sup>	0,1 (б)	65	18	17	0
	0,4	67	18	15	0
	0,6	63	20	17	0

*C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>* – металл.

Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что микроструктура полиизопрена формируется в результате внедрения в мостичные  $\sigma$ -аллильные (цис-1,4-присоединение) и  $\pi$ -аллильные (хаотическое присоединение) связи одного активного центра. Образование сополимеров возможно при условии многократной обратимой миграции растущего полимерного звена в процессе роста полимерной цепи (1.13):



где  $\pi$ -all –  $\pi$ -аллильный лиганд;

$M$  – Zr, Cr, Ni;

$P, P^I$  – полимер.

Миграция полимерного конца, первоначально связанного с двумя разноименными металлами, к металлу  $\pi$ -аллильного комплекса сопровождается термодинамически выгодным процессом анти-син-изомеризации  $\pi$ -аллильного лиганда и образованием в полимере транс-1,4-звеньев. Дальнейшее внедрение изопрена по  $\pi$ -аллильным связям с цирконием, хромом или никелем приведет к образованию транс-1,4 и 3,4-звеньев.

Последующее развитие исследований механизма полимеризационных процессов подтвердило справедливость изложенных представлений и показало, что эффективные катализаторы цис-1,4 полимеризации изопрена образуются в системах, в которых реально существование биметаллических комплексов с мостичными металлуглеродными связями. На основе биметаллической модели построены пространственные модели активных центров, различающихся стереоспецифичностью действия, а к настоящему времени выделены и охарактеризованы такие комплексы, проявляющие высокую каталитическую активность в реакциях цис-1,4-полимеризации изопрена [52].

В обзоре [53] обобщены последние достижения в вычислительном моделировании полимеризации 1,3-диенов, катализируемой соединениями переходных металлов. Анализируются гомогенные

катализаторы ионно-координационной полимеризации диенов [аллильные  $\pi$ -комплексы никеля (II) и полусэндвичевые структуры на основе комплексов титана (III)]. Анализ результатов DFT-моделирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) модельной системы с использованием базисного набора тройного валентного расщепления подтверждает, что бидентатная координация диена энергетически выгоднее монодентатной и соответствует наиболее устойчивым  $\pi$ -комплексам. Последние представляют собой активные формы катализатора и являются прямыми предшественниками переходных состояний реакций образования связей C–C. Заслуживает также внимания найденное различие в термодинамической стабильности *анти*- и *син*-бутенильных форм активных центров. Внедрение *цис*-бутадиена протекает через квазипланарное четырехчленное переходное состояние, образованное терминальным атомом углерода бутенильной группы, ближайшей к нему кратной связи бутадиена и атомом никеля. В переходном состоянии характер  $\pi$ -координации реагентов существенно не изменяется, что подтверждает предложенный Таубе механизм  $\pi$ -аллильного внедрения для случая ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов, катализируемой аллильными комплексами Ni (II). Реакционная способность  $\pi$ -комплексов бутадиена испытывает значительное влияние характера ориентации бутадиена в координационной сфере Ni. Для монолигандных активных центров термодинамически более стабильная *син*-бутенильная форма одновременно является и более реакционно способной, чем *анти*-форма. Модель Тобиша–Таубе [54–59] подтверждает механизм  $\pi$ -аллильного внедрения *цис*-диена через квазипланарное четырехчленное переходное состояние. Возможно образование двух типов АЦ, различающихся *анти*- и *син*-координацией терминальной бутенильной группы. Их относительная реакционная способность испытывает сильное влияние особенностей лигандного окружения атома Ni в АЦ. Модель подтверждает также механизм *анти*-*син*-изомеризации аллильного фрагмента через переходное  $\sigma$ -аллильное состояние.

Анализ работ, посвященных исследованиям структуры активных центров и механизма *цис*-стереорегулирования при полимеризации диенов на лантаноидных каталитических системах, представлен в обзоре [60]. Как и в более ранних работах центры полимеризации представляются частью определенного ассоциата, основные состав-

ляющие которого: концевое звено, мостичная связь, алюминийорганическая компонента, атом лантаноида и лиганды. На наличие нескольких типов активных центров на поверхности гетерогенных каталитических систем, проявляющих различную стереоспецифичность либо кинетическую активность, указывалось неоднократно [61, 62]. Такой вывод был сделан на основании изучения кинетических закономерностей полимеризации, изменения ММ и ММР, стереорегулярности и композиционной неоднородности получаемых полимеров [63–66].

Добавление электронодонорных соединений (ЭДС) в системы типа  $\text{LnL}_3\text{-AlR}_3\text{-R}_2\text{AlHal}$  приводит к снижению содержания цис-1,4-звеньев и увеличению транс-1,4-звеньев в полимере. Формирование цис-1,4- и транс-1,4-звеньев происходит в соответствии со схемой, изображенной на рис. 1.3. В соответствии с этой схемой снижение

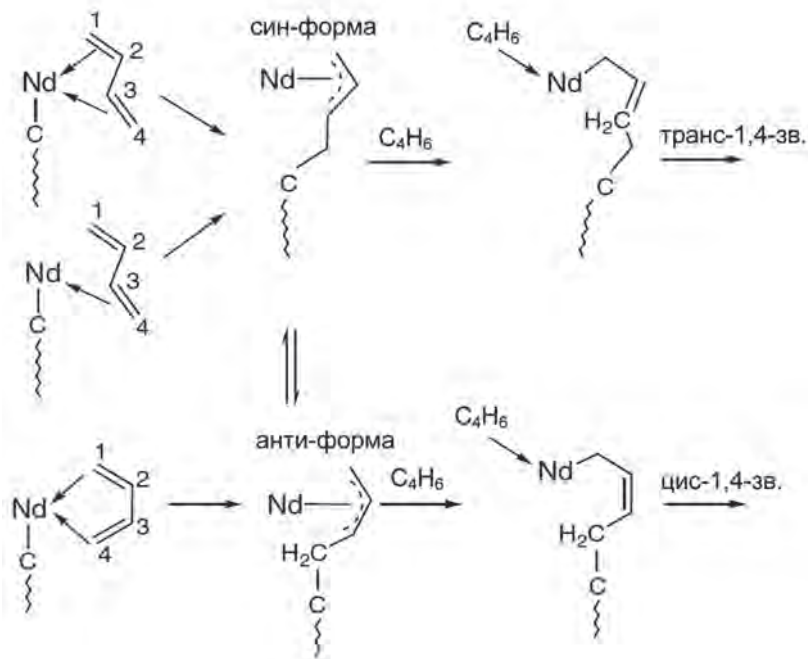


Рис. 1.3. Регулярность полибутадиена в зависимости от координации мономера на металлическом центре

цис-регулярности полимера при введении ЭДС можно объяснить координацией последнего на поверхности активного центра, что, в свою очередь, принуждает вновь поступающую молекулу мономера координироваться только по одной двойной связи и создает условия для формирования транс-1,4-звеньев [77].

Полимеризация диенов на лантаноидных катализаторах, в соответствии с общепринятыми представлениями, происходит следующим образом: растущая цепь связана с редкоземельным металлом связью  $\pi$ -аллильного типа, рост цепи осуществляется путем внедрения молекулы мономера по  $\sigma$ -связи металл-углерод (рис. 1.4). Делокализованное  $\pi$ -аллильное строение концевой звена в случае неодимовых катализаторов зафиксировано спектральными методами в ряде российских [66, 67] и зарубежных исследований [64, 65].

Важнейшим вопросом механизма действия лантаноидных каталитических систем остается вопрос о природе связи, по которой происходит рост полимерной цепи. Как и в случае традиционных катализаторов Циглера-Натта, для лантаноидных систем свойственно наличие мостиковых (хлорных, алкильных или гидридных) связей между атомами металлов [68, 69, 70]. В связи с этим обычно предполагают, что присоединение молекул к растущей полимерной цепи происходит либо по  $\sigma$ -связи металл-углерод (монометаллическая модель центра), либо по мостиковой (биметаллическая модель центра). С последним предположением тесно смыкается вопрос о том, входит ли в состав активного центра алюминийорганическая компонента.

В *цис*-регулирующих системах на основе галогенидов трехвалентных лантаноидов за счет алкилирующего действия  $AlR_3$  можно ожидать образование продуктов типа  $RnLnHal_2$  или  $R_2LnHal$ . Правомерность такого подхода подтверждается тем, что некоторые металлоорганические (или гидридные) соединения типа  $RnLnCl_2$  даже в отсутствие алюминийорганического соединения приводят к образованию *цис*-полидиенов, хотя существенно уступают катализаторам  $LnCl_3 \cdot nL-AlR_3$  по активности [71, 72]. При добавлении к ним небольшого количества  $AlR_3$  ( $Al/Ln = 1-5$  моль/моль) образуются эффективные катализаторы *цис*-полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена [50, 66, 67].

Допущение о вхождении алюминийорганического фрагмента в лантаноидный активный центр сделано на основании данных о зависимости микроструктуры полидиенов и констант сополимеризации

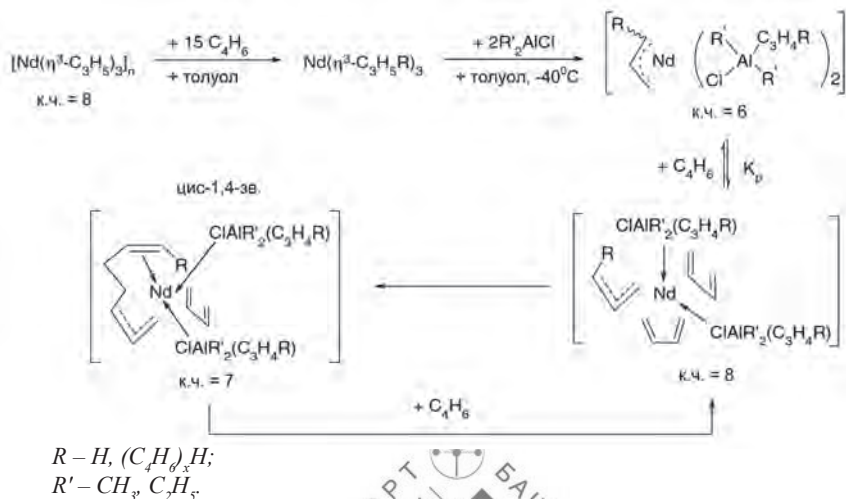
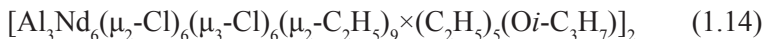


Рис. 1.4. Формирование  $\pi$ -аллильного комплекса неодим/алюминий [70]

от структуры  $AlR_3$  в составе катализаторов. С такими представлениями согласуются и данные об эквимольном соотношении между содержанием лантаноида и алюминия в каталитических осадках [50, 73]. Однако наиболее ценная информация получена при непосредственном изучении активных соединений, образующихся в лантаноидных каталитических системах. Из растворов гомогенных катализаторов  $(CF_3COO)_2LnCl \cdot nC_2H_5OH - Al(C_2H_5)_3$  выделены кристаллические комплексы, которые по своей стереоспецифичности соответствуют исходным системам [69, 70]. Результаты их количественного анализа соответствуют формуле  $(CF_3COO)_2C_2H_5LnClC_2H_5AlC_2H_5H$ . Наиболее активному неодимсодержащему комплексу на основании данных элементного анализа, анализа продуктов гидролиза и данных ИК-спектроскопии приписана мостичная биметаллическая структура. Из гомогенной системы  $(i-C_3H_7O)_3Nd - (C_2H_5)_2AlCl - Al(C_2H_5)_3$  впервые удалось выделить активное соединение в виде монокристаллов [52]. Эти кристаллы по своей активности и стереоспецифичности ничем не отличаются от исходной трехкомпонентной системы. По данным рентгеноструктурного анализа, они состоят из димерных, богатых мостичными связями биметаллических комплексов (1.14) [52].



В представленных в Литературе работах [74–76] проведены квантово-химические исследования электронного и геометрического строения моделей активных центров. Были рассмотрены соединения  $C_4H_7LnCl_2$ ,  $C_4H_7Ln(AlCl_4)_2$ ,  $C_4H_7LnCl_2 \times 3TGF$ ,  $C_4H_7LnCl_2 \times Al(CH_3)_3$  ( $Ln = La - Lu$ ). Найдено, что анти-структуры модельных центров менее выгодны (по величине полной электронной энергии), чем син-структуры. Величина отрицательного заряда на  $C^\alpha(CH_2)$ -атомах центров выше, чем на  $C^\gamma(CH)$  атомах, а  $\sigma$ -структуры центров уступают по величине полной энергии  $\pi$ -структурам. При этом электронная заселенность связи (по которой в основном происходит рост полимерной цепи) весьма слабо зависит от изомерной формы центров. Это позволяет предположить, что по реакционной способности изомерные формы активных центров отличаются незначительно. В ряду лантаноидов электронное строение центров меняется весьма слабо.

Расчеты комплексов  $\pi-C_4H_7LnCl_2 \times Al(CH_3)_3$  с  $C_4H_6$ , проведенные с частичной вариацией строения центров, показали, что для всех лантаноидов энергетически выгодными являются комплексы, включающие цисоидные конформеры диенов [74]. Их преимущество, оцениваемое по разнице между энергиями комплексообразования, перед комплексами с трансоидными конформерами изменяется в ряду лантаноидов от 4 до 7 кДж/моль. Это означает, что энергия комплексообразования для цисоидных конформеров на 19–23 кДж/моль выше, чем для трансоидных.

Возможность протекания реакции внедрения только в комплексе  $\sigma$ -типа (то есть только по  $\sigma$ -связи металл-углерод) является важным моментом и обуславливает необходимость учета кинетически определяемого времени жизни  $\sigma$ -структуры центра, допускающей внедрение мономера, в сравнении с характерным временем протекания элементарного акта реакции внедрения. Найдено, что если концевое звено растущей полимерной цепи стабилизировано в виде  $\pi$ -аллильной структуры (так, что время его нахождения в  $\sigma$ -структуре намного меньше характерного времени протекания элементарного акта реакции внедрения), то только цисоидный конформер молекулы бутадиена-1,3 может «перевести» концевое звено из  $\pi$ - в  $\sigma$ -структуру и затем (удерживая центр в  $\sigma$ -состоянии) внедриться по  $\sigma$ -связи металл-углерод. Этот результат не зависит от геометрического строения центра в целом (октаэдрическое, тетраэдрическое и т. п.) и связан только с наличием стабильного долгоживущего  $\pi$ -аллильного концевого звена.

Предполагается [74], что именно последний фактор обуславливает получение в ряде случаев полидиенов с исключительно высоким содержанием *цис*-звеньев. Другими причинами являются энергетическая предпочтительность цисоидных конформеров при взаимодействии с центром и большая локализация электронной плотности на связи  $C_{\alpha}$ –металл в энергетически выгодных делокализованных  $\pi$ -аллильных структурах центров. На основании полученных данных можно полагать, что *цис*-1,4-стереоспецифичность действия лантаноидных активных центров может быть связана с действием ряда факторов. Более высокая энергия комплексообразования цисоидных конформеров при взаимодействии диенов с активными центрами и стабилизация концевых звеньев в составе центров в  $\pi$ -аллильной структуре (так, что время жизни в  $\sigma$ -состоянии намного меньше времени протекания элементарного акта реакции внедрения) способствуют вступлению в реакцию внедрения преимущественно цисоидных конформеров диенов. Большая локализация электронной плотности на связях  $Ln-C_{\alpha}$  и  $C_2-C_3$  по сравнению со связями  $Ln-C_{\gamma}$  и  $C_1-C_2$  влечет преимущественное образование 1,4-звеньев. Энергетическая предпочтительность  $\sigma$ -структур центров со связью  $Ln-C_{\alpha}$  по сравнению со структурами центров, где реализуется  $\sigma$ -связь  $Ln-C_{\gamma}$  также обуславливает формирование 1,4-звеньев. Возникновение *транс*-1,4-звеньев в *цис*-регулирующих системах возможно за счет реакции анти-син-изомеризаций конечного полимерного звена.

Работы ВНИИСК в области исследований механизма полимеризации диеновых углеводородов и практического применения их результатов проводились в тесном взаимодействии с лабораторией стереорегулярной полимеризации института нефтехимического синтеза (ИНХС) РАН, возглавляемого академиком Б.А. Долгопловым и в последующем – д.х.н. В.А. Яковлевым.

## Литература

1. A. De Chirico, P.C. Lanzani, M. Bruzzone, M. Piro. // Chim. Ind. – 1972. – V. 54 – № 1. – P. 35–39.
2. Andrews E.H., Owen P.I., Singh A. // Rubb.Chem. Techn. 1972. – V. 5. – P. 1303–1314.
3. Коротков А.А., Пиотровский К.Б., Ферингер Д.А. // Докл. АН СССР, 1956. – Т. 110. – № 1. – С. 89–92.

4. Рейх В.Н., Самолетова В.В., Иванова Л.С., Ферингер Д.П., Кормер В.А. // *Каучук и резина*. – 1960. – № 3. – С. 1–5.
5. Erussalimsky G.B., Kormer V.A. – *Europ. Polym. J.* – 1980. – V. 16. – № 6. – P. 463–466.
6. Bywater S., Worsfold D.J., Hollinsworth G. – *Macromolecules*. – 1972. – V. 5. – № 4. – P. 380–393.
7. Scott K.W., Trick G.S., Mayor et al. // *Rubb.Plast.Age*. – 1961. – V. 42. – № 2. – P. 175–179.
8. Дроздов В.А. Исследование образования линейных и циклических димеров изопрена в процессе синтеза каучука СКИ-3: дисс. ... канд. хим. наук. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 131 с.
9. В.А. Дроздов, С.Я. Нильва, В.Э. Гурари и др. // *Журнал прикладной химии*. – 1980. – № 8. – С. 1803–1808.
10. Баркова Т.В., Дроздов В.А., Карпова Л.В. и др. // *Пром. СК*. – 1978. – № 12. – С. 14–16.
11. Бурова Г.В., Гармонов И.В., Дроздов В.А. и др. // *Пром. СК*. – 1979. – С. 9–12.
12. Грегг Е.С., Маккей Дж.Х. // *Каучук и резина*. – 1973. – № 6. – С. 3–13.
13. Кормер В.А., Васильев В.А., Бубнова С.В., Долинская Э.Р. // *Каучук и резина*. – 1986. – № 4. – С. 5–8.
14. Кормер В.А., Курлянд С.К., Ковалев Н.Ф., Твердов А.И. // *Каучук и резина*. – 1987. – № 6. – С. 11–14.
15. Cossee P. *Stereochemistry of Macromolecules*. / Ed. A.D. Katley. N.Y.: Marcel Dekker Inc. – 1967. – P. 145–175.
16. В.А. Кормер, М.И. Лобач. *Синтетический каучук* / под ред. И.В. Гармонова. – Л.: Химия. – 1983. – С. 100–134.
17. Statton G.L., Ramey K.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – № 19. – P. 1327–1333.
18. Kormer V.A., Babitskii B.D., Lobach M.I. // *Adv. Chim. Ser.* – 1969. – V. 91. – P. 306–316.
19. Долгопосок Б.А. // *Журн. ВХО им. Менделеева*. – 1974. – Т. 19. – № 6. – С. 609–628.
20. Лобач М.И., Кормер В.А., Церетели И.Ю. и др. // *ДАН СССР*, 1971. – Т. 196. – № 1. – С. 114–117.
21. Klepikova V.I., Kondratenkov G.P., Kormer V.A., et al. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* – 1973. – V. 11. – № 3. – P. 193–200.
22. Kormer V.A., Lobach M.I. // *Macromolecules*, 1977. – V. 10. – № 3. – P. 572–579.

23. Druz N.I., Zak A.V., Lobach M.I., et. al. // *Europ. Polym. J.* – 1977. – V. 13. – № 11. – P. 875–891. – 1978. – V. 14. – № 1. – P. 21–24.
24. Друзь Н.И. и др. // *ДАН СССР.* – 1979. – Т. 246. – № 6. – С. 1372–1376.
25. Кормер В.А., Лящ Р.С., Бабицкий Б.Д. и др. // *ДАН СССР.* – 1968. – Т. 180. – № 6. – С. 665–667.
26. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. – *J. Polym. Sci. – Part C.* – 1967. – № 16. – P. 2525–2537.
27. Matsumoto T., Furukawa J. // *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* – 1967. – V. 5. – № 10. – P. 935–939 // *J. Macromol. Chem.* – 1972. – V. A6. – № 2. – P. 281–312.
28. Кормер В.А., Лобач М.И. *Синтетический каучук* / под ред. И.В. Гармонова. – Л.: Химия. – 1983. – С.112–113.
29. Kormer V.A., Lobach M.I. // *Macromolecules.* – 1977. – V. 10. – № 3. – P. 572–579.
30. Dawans F., Teyssie Ph. // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* – 1971. – V.10. – № 3. – P. 261–269. Warin R., Julemont M., Teyssie Ph. // *J. Organomet. Chem.* – 1980. – V. 185. – № 3. – P. 413–426.
31. Taube R., Gehrke I.P., Schmidt U. // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* – 1986. – № 3. – P. 389–404.
32. Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. и др. // *Докл. АН СССР.* – 1969. – Т. 187. – № 2. – С. 354–357.
33. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. *Металлоорганический катализ в процессах полимеризации.* – М.: Наука. – 510 с.
34. Шмони́на В.Л., Стефановская Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоп-лоск Б.А. // *Высокомо́л. Соед.* – 1973. – Т. А15. – С. 647–653.
35. Яковлева О.Н., Шараев О.К., Миессеров К.Г. // *ДАН СССР.* – 1974. – Т. 218. – № 3. – С. 593–596.
36. Васильев В.А. *Исследование процессов полимеризации 2-алкилбутадиенов-1,3 под влиянием π-аллильных комплексов переходных металлов и систем на их основе* // дисс. ... канд. хим. наук. – 1974. – Л.: ЛГУ им. А.А. Жданова. – 126 с.
37. Васильев В.А., В.А. Кормер, Н.А. Калиничева // *Высокомолек. соед.* – 1972. – 14 Б. – С. 212. Vasiliev V.A., Kalinicheva N.A., Kormer V.A., Lobach M.I., Klepikova V.I., // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1973. – V. 11. – P. 2489–2495.
38. Starowieyski K., Pasynkiewics S., Boleslawski S. // *J. Organomet. Chem.* – 1967. – V. 10. – № 3. – P. 393–400.
39. Пономарев О.А., Минскер К.С., Пшеничников В.М., Сангалов Ю.А. // *Высокомо́л. соед.* – 1975. – Т. 17А. – № 2. – С. 309–317.

40. Kormer V.A., Babitskii B.D., Lobach M.I. // *Adv. Chem. Ser.* – 1969. – V. 91. – P. 306–316.
41. Долгоплоск Б.А. // *Журн. ВХО им. Менделеева.* – 1974. – Т. 19. – № 6. – С. 609–628.
42. Маркевич И.Н., Тигер А.Е., Тинякова Е.И. и др. // *Высокомол. соед.* – 1969. – Т. Б 11. – № 3. – С. 185–187.
43. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. // *Chim. Ind.* – 1964. – V. 46. – № 4. – P. 428–429/33.
44. Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Ю., Тинякова Е.И., Шараев О.К. – Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов. – М.: Наука. – 1968. – 158 с.
45. Клепикова В.И., Васильев В.А., Кондратенков Г.П., Кормер В.А., Лобач М.И., Кормер В.А. // *ДАН СССР.* – 1973. – Т. 211. – С. 1111.
46. Kormer V.A., Lobach M.I. // *Macromolecules.* – 1977. – V. 10. – № 3. – P. 572–579.
47. Churlayeva L.A., Lobach M.I., Kondratenkov G.P., Kormer V.A. // *J. Organomet. Chem.* – 1972. – V. 39. – P. 23–24.
48. Васильев В.А., Клепикова В.И., Кондратенков Г.П., Лобач М.И., Кормер В.А. // *Докл. АН СССР.* – 1972. – Т. 206. – С. 347.
49. Druz N.I., Klepikova V.I., Lobach M.I., Kormer V.A. // *J. Organomet. Chem.* – 1978. – V. 162. – № 3. – P. 343–345.
50. Васильев В.А. Формирование микроструктуры полиизопрена и создание новых процессов синтеза стереорегулярного изопренового каучука с катализаторами на основе переходных металлов: дисс. ... докт. хим. наук. – Л.: ВНИИСК им. акад. С.В. Лебедева, 1989. – 305 с.
51. Kormer V.A., Vasiliev V.A., Kalinicheva N.A., Belgorodskaya O.I. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1973. – V. 11. – P. 2557–2560.
52. Shan C., Lin Y., Quyang J., Fan Y., Yang G. // *Macromol. Chem.* – 1987. – V. 188. – № 3. – P. 629–635.
53. С.Л. Хурсан, Ю.Б. Монаков // *Вестник Башкирского университета.* 2009. – Т. 14. – № 3(I). – С. 1099–1116.
54. Tobisch S., Bogel H., Taube R. // *Organometallics.* – 1996. – V. 15. – № 16. – P. 3563–3571.
55. Tobisch S., Bogel H., Taube R. // *Organometallics.* – 1998. – V. 17. – № 6. – P. 1177–1196.
56. Tobisch S., Taube R. // *Organometallics.* – 1999. – V. 18. – № 25. – P. 5204–5218.
57. Tobisch S., Taube R. // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7. – № 17. – P. 3681–3695.

58. Tobisch S. // *Acc. Chem. Res.* 2002. – V. 35. – № 2. – P. 96–104.
59. Tobisch S. // *Organometallics.* 2003. – V. 22. – № 13. – P. 2729–2740.
60. Ахметов И.Г. Синтез диеновых каучуков с использованием модифицированных каталитических систем на основе соединений неодима и лития: дисс. докт. ... хим. наук – Казань: ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. – 361 с.
61. Natta G. // *J. Polym. Sci.* – 1959. – № 34. – P. 21.
62. Schmeal, W.R. Polymerization in catalyst particles: Calculation of molecular weight distribution / W.R. Schmeal, J.R. Street // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* – 1972. – № 10. – P. 2173–2187.
63. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов – М.: Наука. – 1990. – 211 с.
64. Jin Y., Zhang X., Pei F., Wu Y. // *Chinese J. Polymer Science.* – 1990. – V. 8. – № 2 – P. 121.
65. Hsieh H., Yeh G. // *Industr. And Engng Chem. Product. And Development.* – 1986. – V. 25. – № 3. – P. 456–463.
66. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // *ДАН СССР* – 1986. – Т. 286. – № 3. – С. 641–643.
67. Авдеева О.Г., Шараев О.К., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // *ВМС.* – 1990. – Т(А) 32. – № 2. – С. 367–373.
68. Throckmorton M.C. // *Kautsch. Gummi Kunstst.* – 1969. – В. 22. – № 6. – S. 293–297.
69. Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J. // *Gaofenzi Tongxun.* – 1984. – № 5. – P. 358.
70. Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J. // *Кехуе Tongbao.* – 1985. – V. 30. – № 8. – P. 1047.
71. Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // *ДАН СССР* – 1985. – Т. 284. – № 1. – С. 140–142.
72. Гольштейн С.Б., Яковлев В.А., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П., Долгоплоск Б.А. // *ДАН СССР* – 1986. – Т. 289. – № 3. – С. 657–660.
73. Шамаева З.Г., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – № 4. – С. 846–850.
74. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М., Савельева И.Г., Козлова О.И., Дувакина Н.В., Жибер Л.Е. // *ДАН СССР* – 1992. – Т. 327. – № 4–6. – С. 524.
75. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б. // *ВМС.* – 1991. – Т(А) 31. – № 11. – С. 803.
76. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Казанцева И.И., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1991. – Т. 27. – № 6. – С. 741–745.
77. Porri L., Gallazzi M.C. // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* – 1983. – V. 4. – P. 485.

---

---

## ГЛАВА II

# ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ В РОССИИ



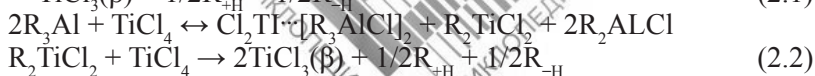
Гармонов И.В. Заведующий технологической лабораторией.  
Директор ВНИИСК 1945–1982 гг.

### **2.1. Развитие промышленного синтеза изопренового каучука с титановым катализатором**

#### *2.1.1. Реакции, лежащие в основе образования катализатора*

Характерной особенностью реакций полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем  $R_3Al + TiCl_4$  (ТХТ) является резкая зависимость скорости процесса от состава катализатора. Максимальный выход полимера наблюдается при строго эквимолекулярном содержании алюминия и титана. Это соотношение оптимально и с точки зрения получения линейного стереорегулярного полимера. При избытке  $TiCl_4$  превалируют процессы катионной полимеризации, приводящие к малорастворимым полимерам, содержащим циклические фрагменты. Катализаторы, полученные при

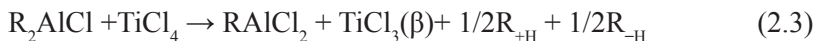
отношения  $Al/Ti > 1$ , приводят к образованию наряду с цис-1,4-полиизопреном олигомерных продуктов – циклических и линейных димеров (тримеров) изопрена [1–4]. Взаимодействие  $R_3Al$  и  $TiCl_4$  при температурах выше  $-40 \div -50$  °C протекает с выделением газообразных продуктов и осадка, содержащего алюминий и титан, хлор и углеводородные группы. С увеличением мольного отношения  $Al/Ti$  в исходной смеси отношение  $Cl/Ti$  в осадке снижается, а  $Al/Ti$  возрастает. Изменения в составе нерастворимой части суспензий сопровождаются снижением валентности титана. Количество выделяющихся газообразных углеводородов прямо пропорционально уменьшению валентности титана, причем каждая освобожденная алкильная группа соответствует понижению валентности титана на единицу. Эти закономерности позволяют считать, что в основе образования катализаторов из ТХТ и алюминийорганических соединений (АОС) лежат процессы алкилирования  $TiCl_4$  и последующего распада алкилтитанхлоридов в соответствии со схемами реакций 2.1 и 2.2:



Скорости алкилирования титана и распада алкилтитанхлоридов, а следовательно и состав продуктов реакции, определяются природой алкильной группы. В процессе синтеза промышленного низкотемпературного катализатора с использованием триизобутилалюминия ( $-70$  °C и ниже) взаимодействие останавливается на стадии алкилирования, так как образующийся изобутилтитантрихлорид стабилен при этой температуре. Вместе с тем все приведенные реакции справедливы и для этого катализатора, поскольку они реализуются в момент смешения катализатора с шихтой. Из начального ряда алкилтитантрихлоридов наиболее термически стабилен метилтитантрихлорид, поскольку он не способен распадаться по приведенной выше схеме.

Существенную роль в формировании катализатора при избытке  $TiCl_4$  играет взаимодействие ТХТ с диизобутилалюминийхлоридом по реакции 2.3, в результате которого полное восстановление титана

может быть достигнуто при отношениях  $R_3Al/TiCl_4$ , гораздо меньших эквимолекулярного:



Образующийся  $RAlCl_2$ , в частности, изобутилалюминийдихлорид, при определенных условиях также может участвовать в реакциях восстановления четыреххлористого титана. Реакционная способность алюминийорганических соединений убывает в ряду  $R_3Al > R_2AlCl > RAlCl_2$ . Основная реакция восстановления ТХТ триизобутилалюминием (ТИБА) протекает практически мгновенно при комнатной температуре, имеет низкую энергию активации (21 кДж/моль) и сопровождается значительным тепловым эффектом – 239 кДж/моль[5].

Соединения двухвалентного титана образуются в катализаторе, как правило, при отношениях  $Al/Ti$ , больших эквимолекулярного, что обусловлено распадом диалкилтитандихлорида, образующегося по реакции 2.2 (реакция 2.4) или протеканием реакции алкилирования  $\beta-TiCl_3$  триалкилалюминием (реакция 2.5).



При проведении реакций ТИБА и ТХТ до полного восстановления титана при отношениях  $Al/Ti \leq 1$  содержание алюминия и хлора в жидкой части образующихся суспензий точно соответствует отношению  $Al/Ti$ , а в области более высоких значений  $Al/Ti$  концентрации  $Al$  и  $Cl$  в растворимых продуктах равны (рис. 2.1). Это означает, что по мере увеличения отношения  $Al/Ti$  доля изобутилалюминийдихлорида снижается за счет диизобутилалюминийхлорида и избирательное взаимодействие одного из двух алюминийорганических соединений с  $TiCl_3$  отсутствует.<sup>1</sup>

Активность катализатора ТИБА + ТХТ (1:1) не зависит от концентрации диизобутилалюминийхлорида. В то же время скорость полимеризации заметно возрастает, если диизобутилалюминийхлорид

<sup>1</sup> Здесь и далее иллюстрационные материалы, не отмеченные ссылкой на первоисточник, заимствованы из диссертационной работы [39], ранее не опубликованной.

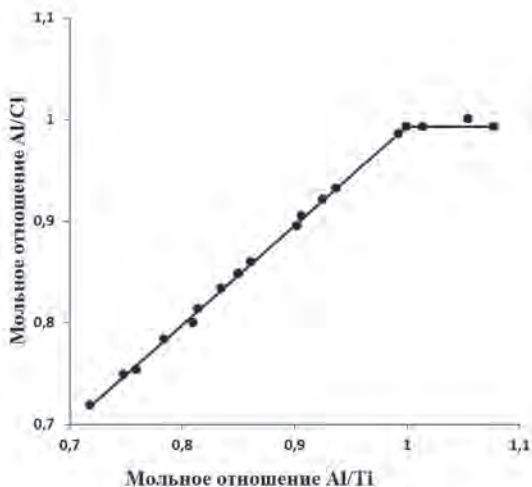


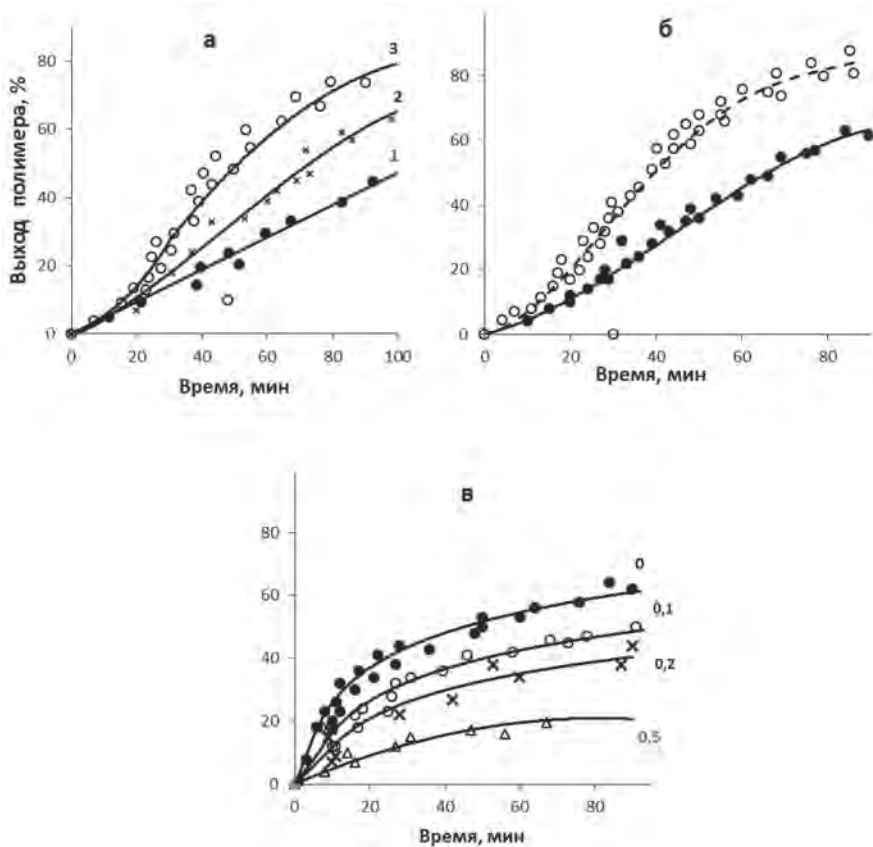
Рис. 2.1. Зависимость мольного отношения Al/Cl в растворимых продуктах реакции от мольного отношения ТИБА/ТХТ

вводить при более низком отношении ТИБА/ТХТ (рис. 2.2 а). Этот эффект, очевидно, вызван образованием дополнительного количества активных центров полимеризации в результате вытеснения изобутилалюминийдихлорида из комплекса с  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> за счет смещения вправо равновесного взаимодействия, представленного ниже (2.6):



Активность катализатора при отношениях Al/Ti < 1 также заметно повышается в результате удаления растворимых продуктов, в состав которых входит изобутилалюминийдихлорид (рис. 2.2 б). Ингибирующее влияние изобутилалюминийдихлорида на полимеризацию изопрена подтверждено прямыми опытами при введении его в каталитическую систему (рис. 2.2 в).

Концентрация диизобутилалюминийхлорида не оказывает влияния на микроструктуру и молекулярную массу полимера. При высокой концентрации изобутилалюминийдихлорида в катализаторе образуются полимеры с пониженной растворимостью.



Примечание:

а – влияние диизобутилалюминийхлорида при мольном отношении ТИБА:ТХТ=0,8 и различном мольном отношении (цифры у кривых)  $R_2AlCl$ :  $R_2AlCl_{исх.}$  ( $R_2AlCl_{исх.}$  – концентрация диизобутилалюминийхлорида в исходном катализаторе);

б – влияние растворимой части катализатора ТИБА+ТХТ при мольном отношении  $Al/Ti = 0.8$  (--- после удаления растворимой части катализатора);

в – влияние изобутилалюминийдихлорида (цифры у кривых – мольное отношение  $RAlCl_2$ :  $TiCl_4$ ).

Рис. 2.2. Кинетика полимеризации изопрена с катализатором ТИБА+ТХТ (20 °С,  $[C_5H_8]=1,5$  моль/л,  $[Ti]=4 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

### **2.1.2. Полиизопрен с улучшенными молекулярными характеристиками**

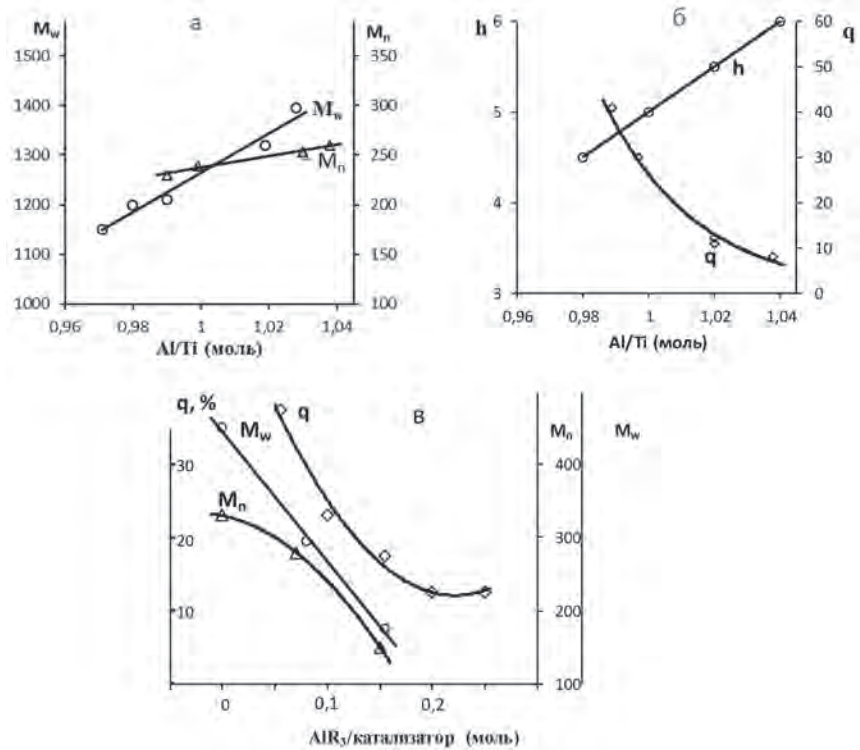
Как упоминалось выше, в промышленном изопреновом каучуке марки СКИ-3 периода его освоения присутствовало до 40 % гель-фракции. Выяснению природы геля было посвящено значительное количество исследований. По мнению Поддубного и Гречановского [6,7] гель-фракция имеет агрегатное строение, то есть состоит из агрегатов молекул, в центре которых находится частица дезактивированного катализатора. В работах других авторов [8, 9] высказано предположение, что нерастворимая фракция образуется в результате ковалентных сшивок между макромолекулами. Этот вопрос дискутировался на протяжении десятилетий, пока не утратил острой актуальности в результате внедрения новых технологических разработок и низкотемпературного катализатора, в том числе ИК-спектроскопическими исследованиями было установлено, что микроструктура геля отличается от микроструктуры золь-фракции [10]. Авторы делают вывод, что при промышленном получении каучука СКИ-3 под влиянием отдельных компонентов циглеровских катализаторов в полимерной цепи происходит цис-транс-изомеризация изопреновых макромолекул, приводящая к снижению растворимости полимера. В работах Б.А. Долгопоска и его коллег было также установлено, что под влиянием катионно-активных компонентов циглеровских катализаторов в полидиенах происходит внутри- и межмолекулярная циклизация, миграция двойных связей [11].

Гель-фракция способствует росту показателей «вязкости по Муни», и «эластическое восстановление» каучука СКИ-3 [9] приводит к нарушению корреляции между пластичностью, вязкостью по Муни и средневязкостной молекулярной массой [12]. Каучуки, содержащие плотный гель, характеризуются худшими технологическими свойствами: для них характерно нестабильное течение на вальцах, повышенная жесткость наполненных техническим углеродом смесей, преждевременная вулканизация, шубление.

Гель-фракция – побочный продукт синтеза полиизопрена с титановыми катализаторами, имеет мало общего с гелем натурального каучука. В последнем, кроме нерастворимой углеводородной части, образующейся за счет взаимодействия полярных групп, значительное количество геля относится к не каучуковой компоненте. Предполагают,

что главную роль в образовании геля играют денатурированные протеины [13].

Содержание гель-фракции в «титановом» полиизопрене снижается по мере увеличения соотношения Al/Ti в катализаторе (рис. 2.3). Одновременно происходит изменение структуры геля (увеличивается индекс набухания геля в гексане), повышаются характеристическая вязкость и средние молекулярные массы ( $M_w$  и  $M_n$ ) полиизопрена.



\*Катализатор – ТИБА – ТХТ (1:1-6);  
 полимеризация изопрена при 20 °С в изопентане;  
 $[C_5H_8] = 1,5$  моль/л;  $[Ti] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
 $M_w, M_n$  – средние молекулярные массы  $\times 10^{-3}$ ;  $q$  – содержание геля, % масс.

Рис. 2.3. Влияние избыточного триизобутилалюминия в катализаторе (а, б) и в шихте (в) на молекулярные характеристики полиизопрена

Снижение доли гель-фракции может быть также достигнуто введением ТИБА непосредственно в раствор изопрена (шихту). Характерно, что в этом случае имеет место эффективный перенос молекулярных цепей.

Таким образом, представленные зависимости демонстрируют возможность управления реакциями гелеобразования в полиизопрене путем изменения состава катализатора в сторону уменьшения доли катионной составляющей – изобутилалюминийдихлорида. Однако полностью исключить образование этого соединения в промышленном катализаторе не представляется возможным, так как взаимодействие ТИБА и ТХТ не является избирательным, наряду с основной реакцией протекает реакция 2.3, а наличие в системе избыточного ТИБА приводит к протеканию реакции 2.5 и образованию повышенного количества олигомеров изопрена и ингибированию процесса полимеризации. Поэтому для ингибирования катионных процессов в промышленном производстве СКИ-3 был использован другой путь – снижение электроотрицательности изобутилалюминийдихлорида комплексованием его с электронодонорными соединениями – основаниями Льюиса.

Таблица 2.1

**Влияние оснований Льюиса на полимеризацию изопрена с катализатором  $TiCl_4 - (i-C_4H_9)_3Al$**

Основание Льюиса (Д)	Д /Al (моль)	Эффективная константа полимеризации $K_{эфф} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	Содержание цис-1,4-звеньев, %	Содержание гель-фракции, %	Индекс набухания геля
–	–	3,2	95	35	28
$(C_2H_5)_2O$	1	–			
$(C_4H_9)_2O$	1	1,5	93	11	25
$(C_6H_5)_2O$	1	5,5	97	15	33
$(C_6H_5)_2C_6H_4O_2$	0,5	4,2	96	25	32
$(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2O_3$	1	4,0	97	27	35
$(C_6H_5)_2S$	1	2,1	91	19	35
$(C_6H_5)_2NH$	0,8	0,5	95	10	60

Температура полимеризации 20 °С;  
растворитель – изопентан.

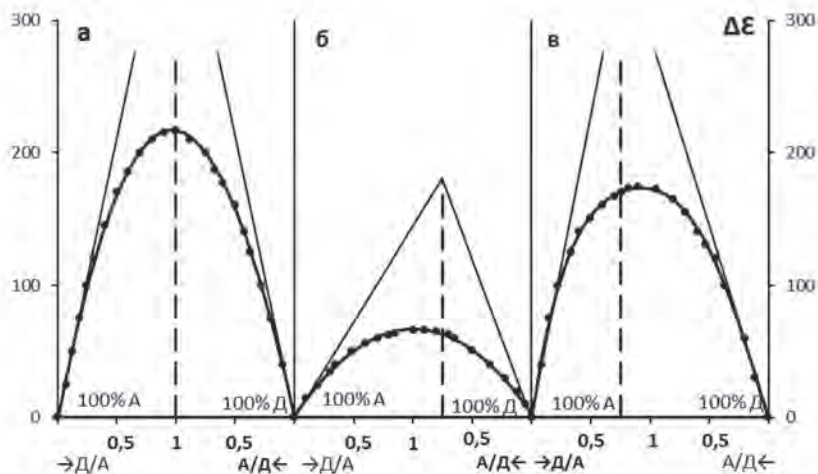
Вместе с тем оказалось, что использование электронодоноров в процессах полимеризации изопрена требует строго дифференцированного подхода. Так, модификация катализатора ТХТ-ТИБА классическими *p*-донорами, в частности, простыми алифатическими эфирами (диэтиловым, дибутиловым), вызывает резкое снижение скорости полимеризации изопрена (вплоть до полного прекращения и уменьшения содержания *цис*-1,4-звеньев). Такое влияние свидетельствует о непосредственном воздействии этих соединений на активные центры полимеризации. Влияние доноров, у которых неподеленная пара электронов гетероатома, обуславливающая его донорные свойства, включена в общую систему сопряжения неоднозначно. В частности, применение ароматических эфиров (дифенилового, *p*-монофеноксидифенилового, *n,n'*-дифеноксидифенилового) способствует не только повышению скорости полимеризации в 1,5–2 раза, но и увеличению содержания *цис*-1,4-звеньев с 95 % до 96–97 % за счет *транс*-1,4-звеньев. Дифенилсульфид и дифениламин подавляют полимеризацию изопрена (табл. 2.1).

Снижение электроотрицательности алюминийалкилов при взаимодействии их с эфирами отмечается в ряде опубликованных работ [14]. Донорно-акценторное взаимодействие дифенилового эфира с триизобутилалюминием, диизобутилалюминийхлоридом и изобутилалюминийдихлоридом подтверждается характером кривых диэлькометрического титрования перечисленных алюминийорганических соединений дифениловым эфиром (рис. 2.4).

Максимальная активация катализатора ТИБА-ТХТ дифениловым эфиром достигается при использовании в его синтезе предварительно полученного эфирата триизобутилалюминия и обусловлена большей избирательностью реакций на стадии синтеза катализатора.

Снижение роли катионных процессов при использовании катализатора, модифицированного дифениловым эфиром, подтверждается результатами исследования молекулярной структуры полиизопрена: в полимере заметно уменьшилось содержание плотного геля и общее содержание гель-фракции.

Изменения в микроструктуре и молекулярной структуре промышленного полиизопрена, обусловленные модификацией катализатора дифениловым эфиром, благотворно отразились на технических характеристиках полиизопрена и резин на его основе. Повысились прочностные показатели, такие как условное напряжение при 300 %



$[(C_6H_5)_2O] = [Al] = 1$  моль/л, температура взаимодействия  $-0^\circ C$ ;

Алюминийорганические соединения:

а – триизобутилалюминий;

б – диизобутилалюминийхлорид;

в – изобутилалюминийхлорид.

Рис. 2.4. Кривые диэлькометрического титрования алюминийорганических соединений дифениловым эфиром (изомольные серии)

удлинении, сопротивление разрыву и раздиру, улучшились динамические свойства резин (М.С. Перфильева). Снижение расхода катализатора в 2–2,5 раза в промышленном производстве полиизопрена обеспечило эквивалентное снижение в каучуке и в целом – снижение зольности каучука (табл. 2.2).

Улучшение качества каучука СКИ-3 в масштабах всей отрасли было настолько заметным, что специалисты проводят водораздел по качеству СКИ-3 до и после использования модифицированной каталитической системы, называя его каучуком первого и второго поколений [15, 34].

Несколько позднее важную лепту в повышение качества каучука внесли и другие усовершенствования в технологии синтеза катализатора, такие как снижение температуры приготовления катализатора до  $-70^\circ C$  (С.А. Будар), одновременный слив компонентов катализатора

и контроль за его приготовлением по диэлектрической проницаемости и по спектрам ЭПР (А.С. Лившицин, А.С. Эстрин, С.А. Будер), использование пиперилена в качестве химического диспергатора (Ю.П. Баженов). Улучшение молекулярной структуры полиизопрена было достигнуто также при использовании катализаторов, содержащих изобутилалюмоксаны и высшие алюминийорганические соединения (В.В. Маркова). Эти соединения более избирательны в реакциях с ГХТ и характеризуются меньшей кислотностью по Льюису по сравнению с ТИБА. Работы в этом направлении проводились во ВНИИСК и были выпущены опытно-промышленные партии каучука на Куйбышевском и Стерлитамакском заводах СК. Однако дальнейшие исследования были прекращены, в связи с тем, что в этот период внимание ученых ВНИИСК привлекли лантаноидные катализаторами, и результаты уже первых исследований были весьма интригующими.

На активность титановых катализаторов и молекулярные характеристики синтезируемых в их присутствии каучуков оказалось возможным воздействовать, влияя на дисперсный состав частиц, активных в полимеризации, путем изменения гидродинамического режима в зоне реакции в турбулентных потоках [14–23]. В суспензии катализатора  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  выделены три фракции, отличающиеся диаметром частиц: I – 0.7–4.5 мкм, II – 0.15–0.68 мкм, III – 0.03–0.13 мкм. Суменьшением размера частиц снижаются как скорость полимеризации изопрена, так и молекулярные массы и ширина молекулярно-массового распределения 1,4-*цис*-полиизопрена. Меньшее число фракций и сужение распределения частиц по размерам внутри одной фракции достигаются использованием модифицирующих добавок (дифенилоксид, пиперилен) и снижением температуры приготовления катализатора. Эти приемы позволяют сформировать одноцентровый катализатор, который приводит к образованию высокомолекулярного полимера с более узким ММР ( $M_w/M_n = 3.0-3.5$ ).

Многokратное гидродинамическое воздействие на суспензию катализатора путем циркуляции ее через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции также приводит к аналогичным эффектам. При этом повышение каталитической активности суспензии при турбулизации потоков на стадии циркуляции пропорционально длительности экспозиции катализатора. Этот прием разработан и успешно внедрен в промышленное производство на ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак).

Таблица 2.2

Показатели качества промышленного каучука СКИ-3, полученного на модифицированном катализаторе (1975 г.)

Наименование показателей (средние данные за год)	Волжский завод СК		Куйбышевский завод СК				Нижнекамский нефтехимический комбинат		Стерлитамакский завод СК			
	1970 г.		1975 г.		1970 г.		1975 г.		1970 г.		1975 г.	
	91	96	91	96	92	95	96	95	92	96	92	96
Содержание цис-1,4 зв., %	31,8	35,5	30,9	34,8	30,5	33,7	28,4	34,4	28,6	28,6	36,2	36,2
при 20 °С	24,6	27,3	22,8	26,5	22,9	26,5	21,5	28,1	23,9	23,9	26,9	26,9
при 100 °С	0,35	0,30	0,44	0,25	0,54	0,31	0,49	0,33	0,52	0,52	0,25	0,25
Содержание зола, % масс.	6,6	3,5	7,7	4,9	8,8	4,2	9,7	5,1	5,7	5,7	2,7	2,7
Содержание Ti, % масс. • 10 <sup>2</sup>	—	28	30	17	38	20	35	25	—	—	24	24
Содержание гель-фракции, %	—	30	22	36	25	33	23	36	—	—	36	36
Индекс набухания геля	Сопротивление разрыву в ненационенных смесях, МПа											
	31,8	35,5	30,9	34,8	30,5	33,7	28,4	34,4	28,6	28,6	36,2	36,2
	24,6	27,3	22,8	26,5	22,9	26,5	21,5	28,1	23,9	23,9	26,9	26,9
	0,35	0,30	0,44	0,25	0,54	0,31	0,49	0,33	0,52	0,52	0,25	0,25
	6,6	3,5	7,7	4,9	8,8	4,2	9,7	5,1	5,7	5,7	2,7	2,7
	—	28	30	17	38	20	35	25	—	—	24	24
	—	30	22	36	25	33	23	36	—	—	36	36

### 2.1.3. Ингибирование реакций олигомеризации изопрена

Характерной чертой катализаторов на основе ТИБА и ТХТ является образование смеси циклических и линейных димеров и тримеров изопрена наряду с высокомолекулярным полимером. Димеры изопрена, образующиеся в процессе производства каучука СКИ-3, практически полностью удаляются на стадии дегазации раствора полимера и концентрируются в кубовом остатке при ректификации возвратного растворителя. Как правило, фракция димеров составляет 30–40 % кубового остатка, остальное – толуол и более тяжелые углеводороды. Ориентировочный состав фракции димеров кубового остатка представлен в табл. 2.3. Тримеры изопрена остаются в каучуке и вносят свой вклад в показатель – потери массы при 105 °С.

Выходы индивидуальных олигомерных углеводородов и их суммарное количество в зависимости от относительного содержания основных компонентов катализатора изменяются экстремальным образом с максимумом при  $Al/Ti = 1,5 \div 1,8$  (моль), то есть в условиях, когда образование высокомолекулярного полиизопрена практически прекращается. Фракция тримеров по массе сопоставима с суммой димеров (рис. 2.5).

Поскольку максимальные выходы полимера и олигомеров изопрена наблюдаются при различном составе катализатора, несомненно, что образование этих продуктов происходит на различных активных центрах. Если полимеризация изопрена протекает на активных центрах, включающих  $\beta-TiCl_3$ , то образованию димеров и тримеров изопрена

Таблица 2.3

#### Ориентировочный состав фракции димеров изопрена в кубовом остатке продуктов ректификации возвратного растворителя

Соединение	$D_1$	$D_2$	$D_{3-4}$	$D_5$	$D_6$	$D_7$
Содержание, % масс.	4–15	33–47	19–28	2–7	5–25	1–2

$D_1$  – 1,4(2,4)-диметил-4-винил-циклогексен-1;

$D_2$  – 2,6-диметилоктатриен-1,3,6;

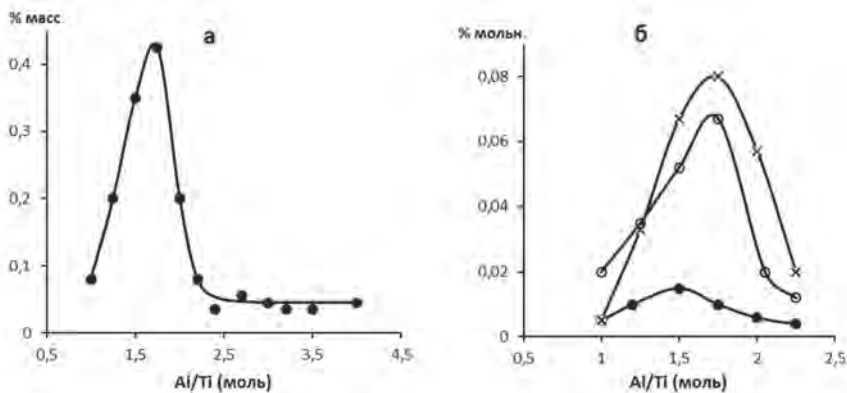
$D_3$  – 2,7-диметилоктатриен-1,3,6;

$D_4$  – 3,6-диметилоктатриен-1,3,6;

$D_5$  – 1(2)-метил-4-изопропенилциклогексен-1;

$D_6$  – *n*-третбутилтолуол;

$D_7$  – 2,7-диметилоктатриен.



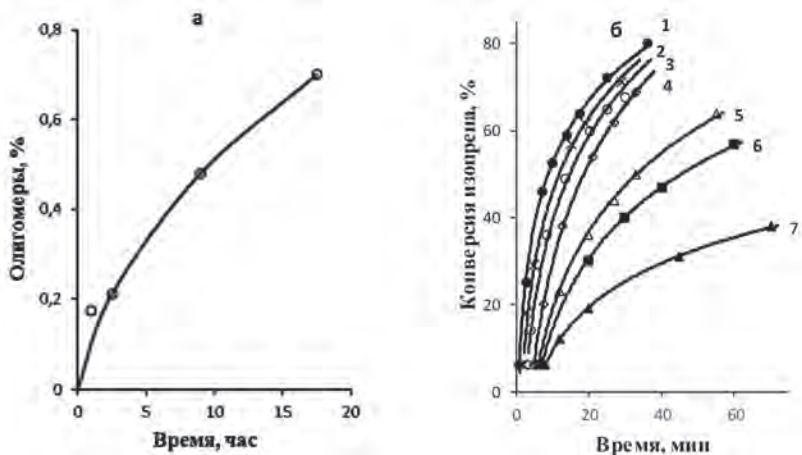
Температура приготовления катализатора –  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 Полимеризация:  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{i-C}_3\text{H}_2] = 1,5\text{ моль/л}$ ,  $[\text{Ti}] = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$ ;  
 а – суммарное количество олигомеров;  
 б – сумма тримеров (2) и содержание линейных димеров:  $D_2$  (1) и  $D_3 + D_4$  (3).

Рис. 2.5. Выход олигомеров изопрена в зависимости от отношения Al/Ti (моль). Катализатор: ТХТ-ТИБА-ДФЭ, ДФЭ/ТИБА = 0,3:1 (моль); ДФЭ – дифениловый эфир

способствует переход титана (III) в более восстановленную форму или алкилирование трихлоридатитана [4].

Полимеризация изопрена в условиях промышленного производства каучука СКИ-3 осуществляется по непрерывной схеме в батарее, состоящей из 2–3 полимеризаторов – последовательно соединенных реакторов емкостью 16–20 м<sup>3</sup>, представляющих собой аппараты, оборудованные двухлопастными спиральными мешалками. Тепловой режим полимеризационной батареи близок к адиабатическому вследствие малоэффективного теплообмена через стенку реактора. Перепад температуры между двумя соседними реакторами составляет, как правило, около 10 °С. Температура реакции оказывает значительно более существенное влияние на скорость образования димеров  $D_2$  и  $D_{3,4}$ , чем на скорость полимеризации изопрена. Рассчитанные из аррениусовских зависимостей энергии активации реакций образования  $D_2$ ,  $D_{3,4}$  и полимера оказались равными 79, 71 и 42 кДж/моль, соответственно [24]. По литературным данным энергия активации реакции полимеризации изопрена в присутствии катализатора ТИБА – ТХТ лежит в пределах 38–59 кДж/моль.

Отмеченная разница в значениях энергии активации реакций полимеризации и олигомеризации изопрена, составляющая 30–40 кДж/моль, объясняет резкий прирост олигомерных углеводородов в последних аппаратах-полимеризаторах, то есть в условиях наиболее высоких температур. В сторону уменьшения селективности полимеризации действует и другой фактор – снижение концентрации изопрена по ходу полимеризации. Активные центры олигомеризации изопрена сохраняются в течение длительного времени, в то время как кинетические зависимости выхода полимера при условии ТИБА: ТХТ > 1 (моль) – описываются кривыми с насыщением при неполной конверсии изопрена. Эти данные свидетельствуют о том, что олигомеры изопрена дезактивируют активные центры полимеризации. Ингибирующее влияние димеров изопрена на процесс полимеризации подтверждается прямыми данными при введении их в полимеризуемую систему (рис. 2.6).



Примечание:

а – Олигомеры-димеры+тримеры;

б – содержание димеров в изопрене, % мас.:

1 – отс.; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,14; 5 – 0,60; 6 – 1,10; 7 – 5,0;

$[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л; катализатор – ТИБА-ТХТ,

а –  $Al/Ti = 1,04$ ;

б –  $Al/Ti = 1,00$ ;

$[Ti] = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Рис. 2.6. Кинетика образования олигомеров (а) и полимеризации изопрена в присутствии фракции димеров (20 °С)

Для радикального изменения селективности реакций в сторону образования полимера необходимо было, основываясь на знании состава катализатора, разработать принципы ингибирования процессов олигомеризации изопрена. Наличие прямой корреляции между выходом олигомеров и содержанием в катализаторе двухвалентного титана свидетельствует о его участии в этих реакциях. Специальными опытами, проведенными на модельных системах, было установлено, что под влиянием  $TiCl_2$  образуются те же димеры изопрена, что и в присутствии катализатора ТИБА – ТХТ (табл. 2.4). Выход олигомерных продуктов увеличивается в 2–3 раза при добавлении к  $TiCl_2$  диизобутилламиниумхлорида, в то время как ТИБА оказывает влияние, в основном, на селективность олигомеризации изопрена. Полученные данные о природе активных центров олигомеризации изопрена определили направление поиска ингибиторов этих реакций среди соединений электроноакцепторного характера, снижающих электронную плотность на титане или переводящих титан в более окисленное состояние. Ингибирующее влияние подобных соединений на реакции олигомеризации изопрена подтвердилось на примере тетрахлорпарабензохинона (хлоранила), который снизил выход димеров в 3 раза (табл. 2.4).

Производные бензохинона являются типичными  $\pi$ -акцепторами электронов. Введение хлоранила (Х.А.) и 2,2,6,6-тетра-третбутилдифенохинона (ДФХ) в катализатор, приготовленный при эквимолекулярном

Таблица 2.4

**Образование димеров изопрена под влиянием  $TiCl_2$   
и систем на его основе**

Сокаатализатор (Д)	Д/ $TiCl_2$ (мол)	Содержание димеров изопрена, % масс.			
		$D_1$	$D_2$	$D_3+D_4$	$\Sigma D$
–	–	0,05	0,41	0,16	0,62
ТИБА	9:1	–	0,93	0,02	0,95
ДИБАХ	1:1	0,49	1,01	–	0,50
ДИБАХ	10:1	0,04	1,24	–	1,28
Хлоранил	0,5:1	–	0,10	0,09	0,19

$[i-C_5H_8] = 2,0$  моль/л;

$i-C_5H_8/Ti = 200$  (моль);

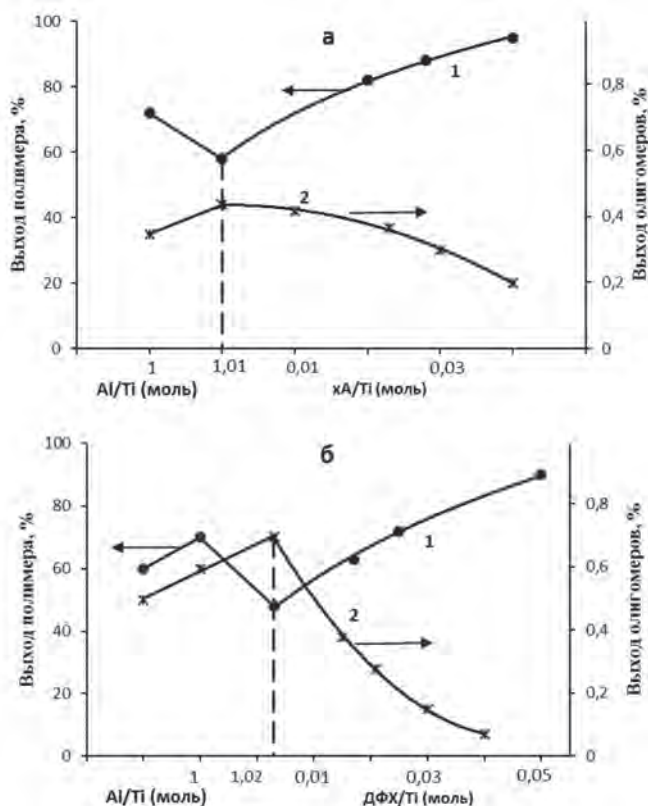
температура полимеризации 20 °С;

продолжительность полимеризации 22 ч;

растворитель – изопентан.

или более высоком отношении ТИБА/ТХТ, из расчета хинон/титан 0,03 (моль), вызывает увеличение скорости полимеризации изопрена и снижение выхода продуктов олигомеризации в несколько раз (рис. 2.7).

Катализатор, модифицированный хлоранилом, позволяет получать полиизопрен, характеризующийся более узким молекулярно-массовым распределением за счет снижения доли низкомолекулярных



*а* – х.а.;

*б* – ДФХ;

температура полимеризации 40° С.

Рис. 2.7. Влияние хинонов на кинетику полимеризации и олигомеризации изопрена

фракций (было показано в процессе промышленных испытаний на Ярославском заводе СК).

Реакции хинонов с соединениями титана не ограничиваются донорно-акцепторным взаимодействием, они приводят к образованию новых валентных связей. Хлоранил избирательно окисляет  $Ti^{2+}$  до  $Ti^{3+}$  как в твердой, так и в жидкой фазах катализатора, а растворимые соединения  $Ti^{3+}$  при этом переходят в твердую фазу без изменения валентности (табл. 2.5).

Возможность ингибирования реакций олигомеризации изопрена и повышения скорости его полимеризации при использовании органических окислителей создает предпосылки получения высокоактивного катализатора при избытке ТИБА, то есть в условиях гарантированного отсутствия в полимеризационной системе катионно-активных инициаторов, вызывающих гелеобразование, в частности, изобутилалюминий дихлорида. Вместе с тем производные хинонов характеризуются высокой реакционной способностью по отношению к алюминиевой компоненте катализатора. Поэтому

Таблица 2.5

**Влияние хлоранила на валентное состояние титана в катализаторе**

Состав катализатора: отношение компонентов (моль)		Содержание титана различной валентности, %								
		$Ti^{2+}$			$Ti^{3+}$			$Ti^{4+}$		
Al/Ti	хинон/ Ti	исх.	ж. ф.	тв. ф.	исх.	ж. ф.	тв. ф.	исх.	ж. ф.	тв. ф.
1,1	–	5,1	–	–	94,9	–	–	отс.	–	–
	0,15	1,1	–	–	98,4	–	–	0,5	–	–
1,5	–	9,3	2,4	7,0	90,7	21,0	70,6	отс.	отс.	отс.
	0,10	–	отс.	3,1	–	11,4	89,5	–	отс.	отс.
2,0	–	11,3	–	–	88,7	–	–	отс.	–	–
	0,40	2,8	–	–	97,2	–	–	отс.	–	–

$[TИБА] = [TХТ] = 0,5$  моль/л;

$[хлоранил] = 0,07$  моль/л;

температура приготовления катализатора  $-20$  °С;

исх. – исходная суспензия катализатора,

ж. ф. – жидкая фаза;

тв. ф. – твёрдая фаза.

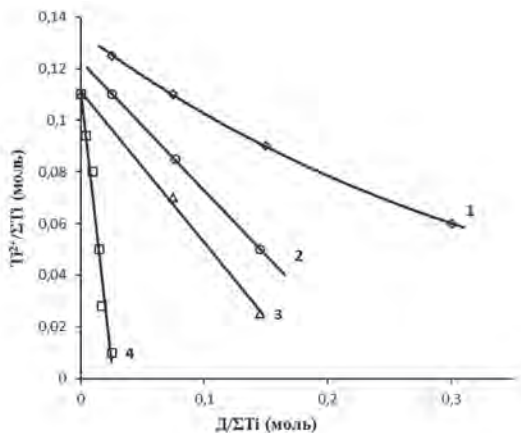


Рис. 2.8. Окисление  $Ti^{2+}$  n-бензохиноном (1), тетраметилбензохиноном (2), тетрахлор-n-бензохиноном (3), дипроксидом (4), ( $-20^{\circ}C$ , 30 мин)

их использование не исключает непредсказуемых побочных реакций и снижает эффективность целевого использования.

Однако положительные результаты исследования стимулировали дальнейший поиск органических окислителей, способных влиять на валентное состояние титана. Очень эффективными для этой цели оказались органические дисульфиды (диизопропилксантогендисульфид – дипроксид, тетраалкилтиурам-дисульфиды) (рис. 2.8). Один г-моль дипроксидов, например, окисляет до 3–5 г-моль двухвалентного титана и он практически нейтрален по отношению к алюминийорганической компоненте катализатора. Путем газохроматографического анализа продуктов ацидолиза смеси дипроксидов (Дп) с ТИБА или ДИБАХ установлено, что дипроксид реагирует количественно при комнатной температуре лишь с одной связью триизобутилалюминия: непрореагировавшими сохраняются две из трех изобутильных групп, связанных с алюминием. При ( $-15^{\circ}$ – $-20^{\circ}$ )  $^{\circ}C$  эта реакция значительно замедляется, а при  $-30^{\circ}C$  взаимодействие прекращается и все связи изобутил-алюминий сохраняются. Диизобутилалюминийхлорид при температуре приготовления катализатора  $-20^{\circ}C$  также не реагирует с дипроксидом (табл. 2.6).

Модификация катализатора этими соединениями позволила осуществить синтез высокоактивного катализатора ТХТ-ТИБА-ДФЭ

при избытке ТИБА и получать в этих условиях полиизопрен, практически не содержащий гель-фракции (табл. 2.7).

Таблица 2.6

**Результаты газохроматографического анализа продуктов ацидолиза смеси дипроксида (Дп) с ТИБА или ДИБАХ**

Состав смеси	Температура, °С	Продолжительность взаимодействия, час	Количество изобутана в продуктах ацидолиза, % от расчетного
ТИБА + Дп		12	66,5
	20	66	65,5
	-15	24	79,8
	-20	2	94,0
	-30	1	100,6
ДИБАХ + Дп	-20	1	99,6

$[ТИБА] = [ДИБАХ] = [Дп] = 0,5 \text{ моль/л};$

$Дп/Al = 1,0 \text{ (моль)}.$

Таблица 2.7

**Влияние состава катализатора на образование продуктов превращения изопрена и молекулярные параметры полиизопрена**

Al/Ti, моль	Дп/Ti, моль•10 <sup>2</sup>	Продолжительность полимеризации, мин	Конверсия изопрена, %	Выход олигомеров, %	Содержание геля, %	$\eta$ , дл/г
1,00	-	10	47	0,29	22,7	-
		20	68	0,47	22,4	-
		40	88	0,57	21,6	-
		60	95	0,61	25,1	2,8
1,05	-	10	43	0,53	4,7	-
		20	59	0,64	8,2	-
		40	66	0,92	7,3	-
		60	72	1,01	5,9	3,1
1.05	0,75	10	71	0,32	3,3	-
		20	90	0,33	2,6	-
		40	95	0,39	2,8	-
		60	98	0,47	4,9	3,3
1,05	1,50	10	88	0,12	2,7	-
		20	94	0,14	5,5	-
		40	98	0,13	5,5	-
		60	99	0,16	5,2	2,9

Изложенные принципы модификации катализатора ТХТ – ТИБА, обеспечивающие подавление олигомеризации изопрена и существенное повышение эффективности полимеризации, были положены в основу создания промышленного процесса, внедренного в 1983–1987 гг. на всех отечественных предприятиях, производящих синтетический полиизопрен.

### *2.1.4. Технология производства изопреновых каучуков*



Еременко Николай Яковлевич – директор Стерлитамакского завода синтетического каучука в период с 1959 по 1980 годы.

Инициатор кардинального расширения производственных мощностей изопренового и бутадиен-(метил)стирольных каучуков

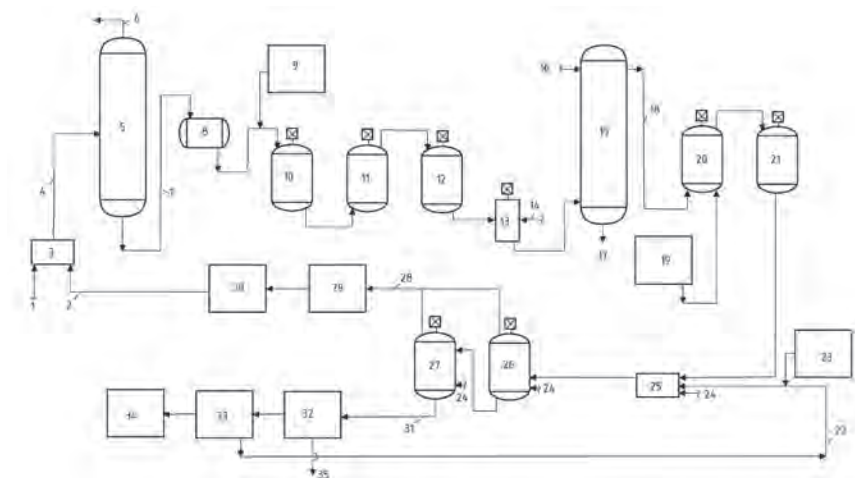
Оформление технологического процесса получения изопреновых каучуков с использованием различных каталитических систем не имеет принципиальных отличий. Оно типично для производства растворных каучуков. Технологическая схема включает следующие основные стадии:

- 1) приготовление катализатора (каталитического комплекса);
- 2) подготовка шихты (раствора изопрена);
- 3) полимеризация изопрена;
- 4) дезактивация катализатора;
- 5) отмывка полимеризата от катализатора;
- 6) стабилизация полимера;
- 7) водная дегазация каучука;

- 8) сушка каучука;
- 9) брикетирование и упаковка каучука;
- 10) очистка возвратного растворителя.

На рис. 2.9 приведена принципиальная технологическая схема процесса получения цис-1,4-полиизопрена с применением титанового и лантаноидного каталитических комплексов.

Стадия приготовления каталитического комплекса является одной из наиболее ответственных стадий производства каучука. Качество приготовленного катализатора определяет скорость процесса по-



Обозначения: 1 – изопрен; 2 – растворитель; 3 – узел приготовления шихты; 4 – шихта; 5 – колонна азеотропной сушки; 6 – азеотропная смесь углеводородов и воды на конденсацию; 7 – осушенная шихта; 8 – емкость для приема шихты; 9 – узел приготовления катализатора; 10–12 – полимеризаторы; 13 – смеситель; 14 – дезактиватор; 15 – отмывная колонна; 16 – вода на отмывку полимеризата; 17 – вода после отмывки на очистку; 18 – отмытый полимеризат; 19 – узел приготовления раствора стабилизатора; 20 – смеситель; 21 – усреднитель полимеризата; 22 – циркуляционная вода; 23 – узел приготовления раствора антиагломерата; 24 – пар; 25 – крошкообразователь; 26–27 – дегазаторы; 28 – пары углеводородов и воды; 29 – узел конденсации паров; 30 – узел очистки и регенерации растворителя; 31 – каучуковая пульпа; 32 – узел отделения воды от крошки каучука; 33 – узел отжима и сушки; 34 – узел брикетирования и упаковки каучука; 35 – избыток циркуляционной воды на очистку.

Рис. 2.9. Принципиальная схема процесса получения полиизопрена

лимеризации и свойства продукта. Титановый катализатор готовится партиями в двух-трех отдельных аппаратах путем непрерывного смешения компонентов комплекса – растворов ТИБА и четыреххлористого титана, и из них попеременно срабатывается в непрерывном процессе полимеризации. Одно из главных требований к катализатору – однородность свойств по партиям и сохранение свойств в ходе срабатывания отдельной партии. Существуют различные способы контроля приготовления катализатора: по составу его твердой или жидкой частей, по электрохимическим или магнитным параметрам. Наиболее надежным способом контроля процесса приготовления катализатора в последние годы стало применение метода ядерного магнитного резонанса для непрерывного контроля процесса приготовления катализатора в потоке. Этот метод контроля обеспечивает получение высокоактивного и однородного по свойствам катализатора с заданным соотношением компонентов.

Гетерогенность титанового катализатора, в случае его приготовления при температурах выше  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , делает необходимым обеспечение его равномерной концентрации с целью исключения агломерации частиц. Непременным условием получения стандартного по свойствам катализатора, обеспечивающего воспроизводимость всего процесса, является поддержание необходимого тепло- и массообмена. В противном случае возможно протекание вторичных реакций, приводящих к образованию алкил-алюминийдихлорида или хлорида титана (II), снижающих активность и стереоспецифичность катализатора и ухудшающих свойства полимера.

В промышленности освоен также способ приготовления лантаноидного каталитического комплекса, в частности, неодимового. Приготовление неодимового катализатора осуществляется периодическим способом путем смешения изопропанольного сольвата хлорида лантаноида и раствора ТИБА при температурах ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Катализатор из аппаратов непрерывно дозируется в процесс полимеризации.

Как и титановый, лантаноидный катализатор является гетерогенным и требует обеспечения равномерности концентрации, исключая агломерацию частиц и осаждение твердой фазы. В обоих процессах положительный эффект дает применение малогабаритного аппарата диффузор-конфузорной конструкции, который также называют трубчатым турбулентным аппаратом (ТТА) [17–20].

Полимеризация изопрена с титановыми и лантаноидными катализаторами проводится в изопентане. Концентрация изопрена в растворителе (шихте) составляет 15–17 % мас. Растворитель находится в рецикле, его после стадии дегазации конденсируют, очищают и возвращают обратно на приготовление шихты. Рецикловый изопентан в технологической документации называется возвратным растворителем. В изопентане вязкость раствора полиизопрена меньше чем в других растворителях, что имеет важное значение для технологического оформления всех стадий производства полиизопрена. От вязкости исходного раствора каучука в большой степени зависит отвод тепла, выделяющегося при полимеризации изопрена, энергия, затрачиваемая на перемешивание и транспортирование раствора полимера, скорость и полнота процессов дезактивации и стабилизации, размеры и форма крошки каучука и производительность процесса дегазации.

Перед полимеризацией шихту освобождают от влаги и дополнительно очищают от микропримесей. Сушку проводят на колоннах азеотропной сушки, нейтрализацию вредных для процесса микропримесей – на твердых сорбентах (оксид алюминия и цеолиты) или введением раствора ТИБА. Перед подачей в процесс шихту охлаждают от 0 до –5 °С. Полимеризацию изопрена проводят непрерывным способом в батарее из 2–4 полимеризаторов в адиабатическом режиме, без специального отвода тепла. По ходу реакции температура в полимеризаторах повышается и достигает 60–65 °С в последнем аппарате; конверсия изопрена в этих условиях достигает 70–85 %. В качестве полимеризаторов используются аппараты с мешалками, снабженными лопастями и скребками, обеспечивающими равномерное перемешивание во всем объеме полимеризатора и непрерывную очистку внутренней поверхности полимеризатора.

Следующая технологическая стадия – дезактивация катализатора – имеет целью обрыв реакции полимеризации и превращение компонентов катализатора в соединения, не вызывающие при дальнейшей обработке полимеризата структурирования или деструкции полимера. Для дезактивации катализатора в течение длительного периода применялся метиловый спирт. В настоящее время функции дезактиваторов исполняют антиоксиданты и вода. Процесс дезактивации осуществляется в интенсивных малообъемных смесителях и аппаратах с двухвальной Z-образной мешалкой.

Удаление разрушенного катализатора осуществляют путем отмывки полимеризата водой в противоточных колоннах, в которых происходит смешение высоковязких растворов полимера с водой и экстракция разрушенного катализатора в воду.

Высокая реакционная способность полиизопрена требует применения эффективных методов его стабилизации от деструкции в дальнейших стадиях технологического процесса производства, при хранении и применении. Эффективными стабилизаторами для каучука СКИ являются соединения аминного и фенольного типов. В настоящее время для этих целей применяются соединения гомологического ряда N-алкил-N'-фенил-*n*-фенилендиамина (антиоксидант С-789, диафен-13, Дусантокс Л, сантофлекс 134). Эти соединения относятся к типу окрашивающих (темнеющих) антиоксидантов. Для получения светлых марок каучука используются неокрашивающие антиоксиданты – 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (агидол-1) или его смесь с трис-(2,4-дитретбутилфенил) фосфитом. Антиоксиданты в полимеризат вводятся в виде растворов в углеводородах.

Выделение полимера из полимеризата проводится методом водной дегазации, которая включает в себя смешение полимеризата с циркуляционной водой и паром, крошкообразование, введение антиагломератора для предотвращения слипания крошки, собственно – отгонку растворителя. Антиагломератор вводят в циркуляционную воду перед смешением с полимеризатом. Дегазацию осуществляют в две или три ступени.

Процесс дегазации осуществляется непрерывно и, как правило, в противотоке дегазирующего агента – острого водяного пара и дегазируемой крошки каучука в виде дисперсии ее в циркуляционной воде. Процесс осуществляют в двух или трех последовательно соединенных аппаратах – дегазаторах. Как правило, используют двухступенчатую дегазацию.

Сушка каучука после дегазации и отделения крошки от воды проводится в сушилках червячной конструкции, состоящей из пары «экспеллер-экспандр».

Экспеллер удаляет основную часть воды, после чего каучук, проходя через червячный пресс экспандера при повышенных давлениях и температурах, высыхает до требуемого уровня значений показателя «летучие вещества при сушке». Время прохождения каучука через зону высоких температур при этом способе сушки минимально. После сушки каучук поступает на брикетизирующие прессы и линию упаковки.

## 2.2. Технологии, используемые в производстве стереорегулярного цис-1,4-полибутадиена

К стереорегулярным полибутадиенам относятся каучуки с содержанием цис-1,4-звеньев  $\geq 90$ –93 %. Основным потребителем стереорегулярных полибутадиенов является шинная промышленность, где они используются для улучшения показателей перерабатываемости резиновых смесей, улучшения износостойкости, усталостной выносливости, озоностойкости и низкотемпературных свойств, как правило, в комбинации с другими каучуками общего назначения [25].

В промышленности для производства полибутадиена с высоким содержанием цис-1,4-звеньев применяют каталитические системы на основе соединений титана, кобальта, никеля и неодима [26–28]. В отличие от изопрена литийорганические инициаторы приводят к полибутадиенам со смешанной микроструктурой.

Полибутадиены, полученные на Nd-, Co- и Ni-катализаторах, незначительно отличаются друг от друга содержанием 1,4-цис-структуры [29]. Более важным является содержание 1,2-винильных звеньев, которое в присутствии Co (1,3–2,5 %) и Ni (1,2–1,7 %) в несколько раз выше, чем при использовании Nd (0,5–0,6 %). Это различие непосредственно ведет к различиям в температуре кристаллизации и температуре стеклования и отражается на эксплуатационных характеристиках полимеров. Стереоспецифичность титановых систем существенно зависит от природы галогена, связанного с атомом титана. В ряду  $TiCl_4 - TiBr_4 - TiI_4$  содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиенах увеличивается с 60 до 90 %. Наличие атомов йода является необходимым условием образования цис-1,4-звеньев. Йодсодержащие титановые катализаторы получают путем взаимодействия алюминийалкилов с тетраидидом титана ( $TiI_4$ ) или со смешанными йодхлоридами титана ( $Ti_2Cl_2I_2$ ,  $TiCl_3I$ ), либо на основе тетрахлорида титана ( $TiCl_4$ ) с добавкой молекулярного йода, йодида алюминия или алкилалюминиййодида.

**Каталитические системы на основе галогенидов титана и триизобутилалюминия** достаточно простые и эффективные. Они обеспечивают высокую скорость полимеризации и количественный выход полибутадиена. Практическое применение катализаторов облегчается тем, что зависимость скорости процесса от мольного

соотношения Al/Ti имеет плато в области значений 4–6. Молекулярная масса образующегося полимера (торговая марка СКД-1) определяется температурой процесса, концентрациями мономера и катализатора и соотношениями его компонентов. Требуемые технологические свойства каучука обеспечиваются условиями получения полимера, которые позволяют варьировать индекс полидисперсности в пределах от 1,5 до 5,0. Важнейшей технологической характеристикой каучуков СКД является вальцуемость – поведение полимера в процессе вальцевания, отрицательными проявлениями которого являются шубление и крошкообразование. Хладотекучесть СКД-1 проявляется при снижении коэффициента полидисперсности. При сопоставлении каучуков СКД-1 с узким и широким ММР обнаруживается «инверсия» текучести при переходе от малых напряжений сдвига (хладотекучесть) к высоким (вальцуемость). Полимеры с широким ММР за счет высокомолекулярных фракций обладают определенной «каркастностью», которая препятствует течению при малых напряжениях сдвига. В то же время присутствующие в них низкомолекулярные фракции являются своеобразным пластификатором, обеспечивающим течение при высоких напряжениях сдвига.

СКД-1 с широким ММР имеет явные преимущества по реологическим характеристикам. Однако чем ниже полидисперсность, тем выше величина среднечисленной молекулярной массы ( $M_n$ ) полимера при одинаковой вязкости по Муни и меньше содержание низкомолекулярных фракций, обуславливающих дефекты вулканизационной сетки и более низкие физико-механические показатели резин (табл. 2.8).

В шинной промышленности рекомендуется использовать полимер с  $M=(3-3,5) \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n=2,5-3,0$  с удовлетворительными технологическими и физико-механическими показателями. Резины, полученные на его основе, характеризуются высокой прочностью при растяжении и эластичностью. По износостойкости и морозостойкости вулканизаты на основе СКД значительно превосходят резины из НК.

Серьезной проблемой в производстве «титанового» полибутадиена является образование, наряду с полимером, циклических и линейных олигомеров – димеров и тримеров бутадиена. Содержание олигомеров в полибутадиене на 1–2 порядка ниже по сравнению с полиизопреном, однако, в экологическом отношении они несравнимо более неприятны и опасны, тем более, что производства СКД

в городах Воронеже и Ефремове находятся практически в черте жилой зоны. На протяжении десятилетий решалась проблема утилизации сопутствующих продуктов, опасных для здоровья населения указанных городов.

«Титановая» каталитическая система в различных вариантах широко применялась в прошлом веке зарубежными фирмами в промышленных условиях в США, Италии, Японии, Китае. В Китае первое производство бутадиенового каучука было организовано по технологии, реализованной в СССР. В настоящее время в Китае и других странах юго-восточной Азии в основном используются никелевые катализаторы и проявляется интерес к неодиму.

Таблица 2.8

**Влияние молекулярно-массового распределения СКД-1 на свойства его вулканизатов [30]**

Показатели	Индекс полидисперсности					
	2,57	3,02	3,57	3,90	4,33	4,76
Вязкость по Муни при 100 °С	42	40	41	40	41	42
Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	2,41	2,41	2,40	2,39	2,38	2,37
Содержание золь-фракции, %	0,94	1,49	1,88	2,39	2,54	3,38
Степень сшивания $\gamma$	9,6	7,3	6,5	5,6	5,4	4,7
Число эффективных узлов сетки $1/\text{Mc} \cdot 10^5$	13,2	11,5	10,8	9,9	9,9	9,4
Вальцуемость, мм	0,2	0,4	0,5	0,8	1,0	1,3
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	8,0	7,9	7,6	7,0	6,8	6,5
Прочность при растяжении, МПа	19,8	19,0	18,2	18,5	17,9	17,4
Относительное удлинение, %	485	535	590	575	575	580
Твердость по ТМ-2	67	65	63	62	60	59
Эластичность по отскоку, %						
	при 20 °С	51	50	48	46	45
при 100 °С	53	52	49	47	48	50
Истираемость (на 40 м пути), мм <sup>3</sup>	7	8	8	10	13	12
Теплообразование по Гудричу, °С	80	81	82	85	87	–

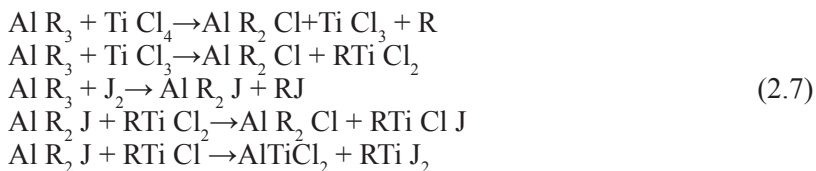
Полибутадиены, синтезированные с использованием йодидов титана, имеют практически линейное строение и содержат 87–93 % цис-1,4-звеньев. На протяжении четырех десятилетий в нашей стране бутадиеновый каучук получали исключительно на титановых катализаторах. «Титановый» полибутадиен (СКД-1) – каучук массового применения в шинной и резинотехнической отраслях промышленности.

### Технология производства каучука СКД-1 [31]

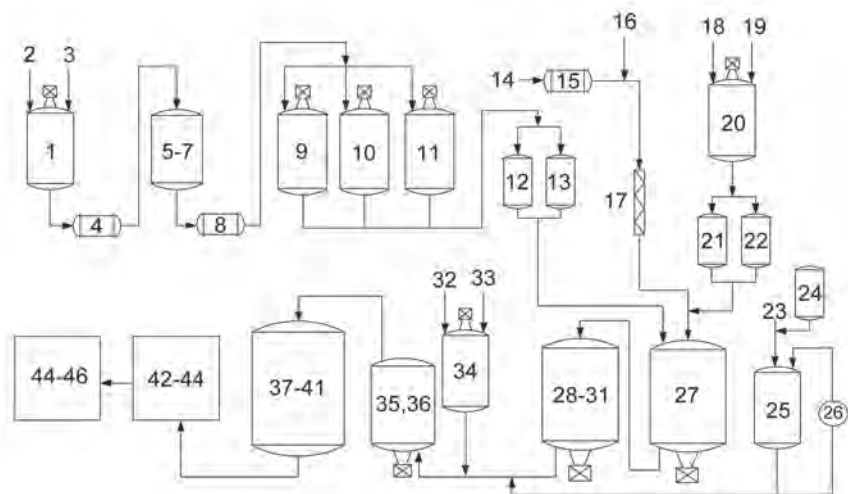
Промышленный процесс производства СКД-1 включает следующие стадии (рис. 2.10):

- 1) очистку и осушку толуола-растворителя;
- 2) подготовку бутадиена;
- 3) приготовление рабочих растворов компонентов каталитического комплекса;
- 4) полимеризацию бутадиена;
- 5) водно-щелочную отмывку полимеризата с целью извлечения йода;
- 6) приготовление растворов антиоксиданта и стабилизацию полимеризата;
- 7) приготовление раствора антиагломератора;
- 8) водную дегазацию полимеризата;
- 9) отжим и сушку каучука на червячных машинах и конвейерных сушилках;
- 10) брикетирование и упаковку товарной продукции.

При использовании элементного йода реакции между компонентами катализатора могут быть представлены следующими схемами (2.7) [32]:



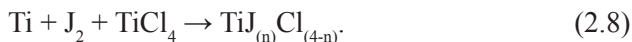
В качестве растворителя используется толуол с небольшими добавками алифатических соединений (циклогексана и нефраса – до 10 % мас.). Полностью заменить толуол на алифатический растворитель оказалось невозможным в связи с резким падением скорости полимеризации, снижением молекулярной массы и содержания цис-1,4-звеньев в полимере.



Обозначения: 1 – аппарат для приготовления толуольного раствора йода; 2 – йод; 3 – линия подачи толуола,  $TiCl_4$ ; 4 – теплообменник для подогрева; 5, 6, 7 – реакторы, заполненные титановой губкой; 8 – теплообменник для охлаждения; 9, 10, 11 – емкости для анализа, хранения и передачи на полимеризацию; 12, 13 – емкости подачи ДДТ на полимеризацию; 14 – линия подачи толуола; 15 – теплообменник для охлаждения; 16 – линия подачи бутадиена; 17 – статический смеситель; 18 – линия подачи толуола; 19 – концентрат ТИБА; 20 – аппарат для приготовления рабочего раствора ТИБА; 21, 22 – емкость для подачи рабочего раствора ТИБА на полимеризацию; 23 – вода; 24 – щелочь; 25 – емкость для дозирования стоппера на полимеризацию; 26 – Рн метр; 27–31 – аппараты полимеризации; 32 – линия подачи антиоксиданта; 33 – линия подачи толуола; 34 – аппарат для приготовления рабочего раствора антиоксиданта; 35, 36 – смесители; 37–41 – усреднители полимеризата; 42–44 – узел водной дегазации; 44–46 – узел отжима, сушки и брикетирования каучука.

Рис. 2.10. Принципиальная технологическая схема производства каучука СКД-1

Катализатор состоит из двух компонентов – дихлордийодтитана (ДДТ) и триизобутилалюминия (ТИБА). Основной компонент каталитической системы – ДДТ – получают путем прямого синтеза четыреххлористого титана, молекулярного йода и титана (в виде «губки») (2.8):



Приготовленные растворы йода и  $TiCl_4$  подогреваются и последовательно проходят через реакторы 5–7, заполненные титановой губкой.

Полученный раствор ДДТ охлаждается в теплообменнике 8 и собирается в аппараты 9–11, где анализируется и передается на полимеризацию в емкости 12 и 13 и откуда раствор ДДТ дозируется в первый по ходу аппарат 27 полимеризационной батареи. Процесс проводят по непрерывной технологии при повышенной температуре и давлении.

Для более полного использования дефицитного йода предусматривается узел его извлечения из сточных вод производства СКД-1 (до 80–90 % его возвращается на синтез ДДТ). Применяемая в настоящее время технология регенерации йода из йодсодержащей воды производства каучука СКД-1 предусматривает последовательные стадии окисления воды, возгонку свободного окисленного йода из воды и дальнейшую переработку свободного йода. В промышленных условиях регенерируется 80–90 % йода.

Растворитель (находящийся в рецикле и частично «прямой» для пополнения системы) после азеотропной осушки, ректификации проходит дополнительную очистку на осушителях (с активной окисью алюминия) с целью достижения значения содержания воды и других кислородсодержащих микропримесей менее 0,0005–0,0008 % мас., захлаживается водой и рассолом (водным раствором хлористого кальция) 15 (до температуры  $-5 \div -15$  °С и менее) и смешивается с бутадиемом из расчета его содержания в пределах 11–13 % мас. Для достижения полимеризационной чистоты бутадием-1,3 также проходит осушку и ректификацию. Полученная шихта дополнительно охлаждается до нужной температуры ( $-20 \div -25$  °С). В качестве хладоагента используется аммиак (или пропан).

Далее шихта последовательно поступает на батарею (4–6 реактора – полимеризатора), при этом общий поток может делиться на две или три непропорциональные части с подачей в 1–3 по ходу реактора. Оптимальные условия процесса: нагрузка по мономеру – 2–4 т/ч, температура – 30–35 °С, мольная дозировка ДДТ – 0,25–0,35 моль/100 кг мономера, мольное соотношение ТИБА/ДДТ – 2,8–3,2 (температурные режимы полимеризации по батарее могут быть различны – в первых двух полимеризаторах не выше 35 °С, в остальных не выше 50 °С).

Температура полимеризации в аппаратах 23–24 также регулируется и путем подачи хладагента в рубашки аппаратов. Начиная с аппарата 29, полимеризация ведется в изотермическом режиме.

Управление процессом полимеризации осуществляется в автоматизированном режиме – АСУТП по математическим моделям, описывающим кинетику (механизм) прямых и побочных реакций. Основными рычагами управления являются мольная дозировка ДДТи ТИБА.

Как уже упоминалось выше в процессе полимеризации, наряду с основной реакцией, протекают побочные, приводящие к образованию олигомеров бутадиена – димеров и тримеров, линейного и циклического строения (до 0,3–0,5 % мас.). При этом димеры практически полностью удаляются из каучука при водной дегазации, с последующим выделением из растворителя на стадии подготовки – ректификации. Тримеры в небольшом количестве остаются в каучуке, а большая часть удаляется при отжиме и сушке и с воздушными выбросами сжигается на печах дожига. Все олигомеры имеют специфический неприятный запах и неблагоприятно воздействуют на здоровье человека.

Реакторы представляют собой стандартные аппараты с объемом 16,6 (20) м<sup>3</sup>, снабженные рубашкой и винтообразными со скребками мешалками (скорость вращения около 100–120 об/мин). Работают в режиме гидравлического заполнения, то есть полимеризат перетекает



Кроль В.А. Профессор, заведующий лабораторией бутадиеновых каучуков (ВНИИСК)

из одного аппарата в другой за счет перепада давления, создаваемого насосами, подающими шихту (компоненты каталитической системы). Полимеризат после батареи эффективно смешивается в роторно-пульсационном аппарате («безобъемном» смесителе), с частично умягченной водой и раствором антиоксиданта из отдельного аппарата. Порядок подачи воды и антиоксиданта в смесителе 35, 36 может меняться. Цель дезактивации катализатора – обрыв реакции полимеризации и превращение компонентов каталитического комплекса в соединения, не вызывающие при дальнейшей обработке раствора структурирования или деструкции полимера. Для приготовления раствора стоппера используется концентрированный раствор щелочи. Приготовление раствора стоппера – разбавленного раствора щелочи – осуществляется непрерывно в потоке. Для этого определенное количество концентрированного раствора щелочи из мерника 24 непрерывно самотеком сливается через регулирующий клапан и капельницу в емкость 25, куда также непрерывно поступает химически загрязненная вода или умягченная вода по линии 23.

Готовый разбавленный раствор щелочи подается в смеситель 35, 36 для разрушения каталитического комплекса. Дозирование щелочи в полимеризат приводит к образованию соединений йода, растворимых в воде. При этом требуется выдерживание рН полимеризата выше 7 единиц с целью предотвращения обратимой реакции окисления йода до свободного состояния и снижения потерь последнего.

Стадии стабилизации, дегазации, выделения и сушки полимера являются общепринятыми для растворной полимеризации диенов.

Модернизация предприятий позволила исключить многие недостатки в производстве СКД-1 и сделать его соответствующим современным требованиям. Однако в связи с тем, что микроструктура полимерной цепи определяется природой переходного металла и для «титанового» полибутадиена содержание цис-1,4-звеньев ограничивается 92–93 %, в перспективе ему трудно выдержать конкуренцию с другими типами стереорегулярных бутадиеновых каучуков, главным образом, с «неодимовым» цис-1,4-полибутадиеном.

**Каталитические системы на основе соединений кобальта и алкилалюминийгалогенидов** позволяют получать полибутадиены, содержащие до 98 % цис-1,4-звеньев. Особенность кобальтовых систем в том, что полимеризация бутадиена протекает с заметной скоростью лишь в присутствии небольших количеств воды или некоторых

других соединений (алюминийхлорида, аллилбромиды и др.). Оптимальная скорость достигается при содержании воды около 20 % (моль) по отношению к диизобутилалюминийхлориду. При этом одновременно с повышением скорости полимеризации увеличивается молекулярная масса полимера и содержание в его микроструктуре цис-1,4-звеньев.

При полимеризации бутадиена на кобальтовых катализаторах количество образующихся полимерных цепей во много раз превосходит количество введенных в систему атомов кобальта, а молекулярная масса полимера мало изменяется с увеличением степени полимеризации. Это свидетельствует о важной роли процессов передачи цепи по ходу процесса. Образующиеся на кобальтовых катализаторах полибутадиены (каучук СКД-2) характеризуются значительной разветвленностью, которая возрастает с увеличением конверсии мономера. ММР «кобальтовых» полибутадиенов является довольно широким. Молекулярную массу и ММР можно регулировать путем введения в реакционную смесь водорода или олефинов. Высокая разветвленность «кобальтового» полибутадиена приводит к повышению вязкости полимеризата, особенно при синтезе каучуков с высокой молекулярной массой.

При полимеризации бутадиена в присутствии кобальтовых катализаторов имеют место вторичные реакции, приводящие к разветвлению макромолекул, протекающие по катионному механизму [33]. Доля этих реакций резко повышается к концу процесса при увеличении концентрации полимера. Разветвленность СКД-2 придает ему некоторую каркасность, что обуславливает низкую хладотекучесть этого полимера.

«Кобальтовый» полибутадиен применяется как каучук общего назначения в шинной и резинотехнической промышленности и в качестве модификатора для повышения ударной прочности полистирола. Производство этого каучука реализовано зарубежными фирмами. Попытка создать промышленное производство СКД-2 на ОАО «Нижекамскнефтехим» не увенчалась успехом. Предпочтение было отдано «неодимовому» полибутадиену.

**Никелевые каталитические системы**, применяемые для получения цис-1,4-полибутадиена (каучук СКД-3), образуются при взаимодействии карбоксилатных солей никеля с триалкилалюминием и эфиром трехфтористого бора. Активность катализатора определяется

прежде всего соотношением его компонентов. Образующийся полибутадиен содержит до 98 % цис-1,4-звеньев и имеет широкое ММР. Никелевый катализатор широко используется в производстве цис-бутадиенового каучука в Китае, Японии, Южной Корее. Выпускаются торговые марки линейного (BR 1208) и разветвленного (BR 1280) полибутадиенов. По имеющейся доступной информации используемая технология позволяет осуществлять процесс полимеризации бутадиена с концентрацией его в растворе до 25 % масс.

Разветвленность, возникающая при полимеризации, является, как правило, следствием взаимодействия растущей полимерной цепи с двойными связями молекул полимера (реакция передачи цепи на полимер). Образующиеся узлы разветвлений могут быть три-, тетраили полифункциональными в зависимости от механизма передачи цепи.

В процессах координационно-ионной полимеризации диеновых мономеров возможна реакция передачи цепи на мономер, в результате которой на конце полимерной цепи возникает сопряженная система двойных связей (2.9) [34]:



Предполагают, что этот механизм является определяющим при полимеризации диенов под влиянием кобальтовых [35] и никелевых [36] каталитических систем. Образующаяся полимерная цепь сохраняет способность к сополимеризации с диеновым мономером, что является одной из основных причин высокой разветвленности СКД, полученных с применением этих систем. Образуются, главным образом, длинноцепочные разветвления, исходящие из трифункциональных узлов [37].

Неодимовые каталитические системы дают возможность получать полимерные структуры с высоким содержанием цис-1,4-звеньев при малом количестве 1,2-винильных звеньев, с регулируемым молекулярно-массовым распределением, имеющие низкую степень разветвления. «Неодимовые» полибутадиены вследствие стерической и молекулярной однородности и линейности имеют лучшие по сравнению с другими полибутадиенами динамические характеристики и не имеют равных по износостойкости в процессе эксплуатации

в протекторных резинах. Они перспективны для синтеза стереорегулярных каучуков нового поколения, используемых в производстве современных высокоскоростных шин с пониженным сопротивлением качению. Последнее условие является злободневным в связи с маркировкой шин, учитывающей их топливную эффективность. Процессам стереоспецифической полимеризации изопрена и бутадиена с использованием неодимовых катализаторов посвящена следующая глава настоящей монографии.

В климатических условиях России проявляются и некоторые нежелательные особенности «неодимовых» полибутадиенов, связанные с их повышенной стереорегулярностью: высокая кристаллизуемость и пониженная морозостойкость. Для достижения требуемого уровня морозостойкости в макромолекулу полибутадиена в процессе полимеризации вводится небольшое количество изопреновых звеньев. При использовании неодимовых катализаторов этот прием технологически очень удобен, поскольку оба мономера обладают практически одинаковой реакционной способностью, а вхождение молекулы изопрена в бутадиеновую цепь не оказывает влияния на структуру предыдущего звена. Поэтому в присутствии неодимового катализатора при любых исходных соотношениях мономеров образуются сополимеры с одинаково высоким содержанием цис-1,4-звеньев, что кардинально отличает неодимовые каталитические системы от катализаторов на основе Co, Ni и Ti [38].

## Литература

1. Баркова Т.В., Дроздов В.А., Карпова Л.В., Ляликова З.И., Чурикова И.А., Андрианова Л.Г. // Пром. СК. – 1978. – № 12. – С. 14–16.
2. Бурова Г.В., Гармонов И.В., Дроздов В.А. и др. // Пром. СК. – 1979. – № 9. – С. 9–12.
3. Дроздов В.А., Нильва С.Я., Гулари В.Э. и др. // Ж.П.Х. – 1980. – № 8. – С. 1803–1808.
4. Дроздов В.А. Исследование образования линейных и циклических димеров изопрена в процессе синтеза каучука СКИ-3: дис. ... канд. хим. наук. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета. – 1981. – 131 с.
5. Маранжева Е.Н., Болковец Б.М., Хренова З.А., Эстрин А.С. // «Промышленность СК». – 1970. – № 2. – С. 4–7.

6. Гречановский В.А., Поддубный И.Я. // ДАН СССР. – 1971. – Т. 197. – № 3. – С. 643–645.
7. Гречановский В.А., Поддубный И.Я. // Высокомоле. соед. – 1974. – т. Б 16. – № 12. – С. 875–878.
8. Gibbs C. P., Norne S., E., Macey I., H., Tucker H. // RubberWorld. – 1961. – V. 144. – № 1. – P. 60–74.
9. Лиакумович А.Г., Смирнов Н.И. // Промышленность СК. – 1969. – № 6. – С. 8–10.
10. Нельсон К.В., Солодовникова Г.С. // Каучук и резина. – 1972. – № 4. – С. 4–6.
11. Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н., Нельсон К.В. // ДАН СССР. – 1958. – Т. 23. – № 4. – С. 685–687.
12. Гречановский В.А., Иванова Л.С., Поддубный И.Я. // Каучук и резина. – 1972. – № 6. – С. 5–7.
13. Грегг Е.С., Макей Дж.Х. // Каучук и резина. – 1973. – № 6. – С. 3–13.
14. Усманов Т.С., Сайтова Ф.Ф., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Петрунина А.В., Монаков Ю.Б. // Russian Polymer News. – 2003. – V. 8. – № 2. – P. 51–53.
15. Усманов Т.С., Сайтова Ф.Ф., Ионова И.А., Гареев А.Р., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Монаков Ю.Б. // Высокомолекулярные соединения. – Сер. Б. – 2004. – Т. 46. – № 1. – С. 110–115.
16. Usmanov T.S., Saitova F.F., Ivanova I.A., Glukhov E.A., Gareev A.R., Bazhenov Yu.P., Nasyrov I.Sh., Monakov Yu.B. // PolymerScience, Ser. B. – 2004. – V. 46. – № 1–2. – P. 1–5.
17. Монаков Ю.Б., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Мингалеев В.З., Захаров В.П., Глухов Е.А. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 1. – С. 133–136.
18. Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Мингалеев В.З., Монаков Ю.Б. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 8. – С. 1434–1450.
19. Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М. // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 25–29.
20. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захарова Е.М. Повышение активности неодимового катализатора для синтеза стереорегулярного полиизопрена. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 6. – С. 965.
21. Захаров В.П., Захарова Е.М., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 624–629.

22. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М. // Химическая физика. – 2015. – Т. 34. – № 3. – С. 69–75.
23. Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Фаизова В.Ю., Захаров В.П., Захарова Е.М. // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 802–807.
24. Маранжева Е.Н., Зак А.В., Эстрин А.С. // «Промышленность СК». – 1969. – № 8. – С. 7–11.
25. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (Информационно-аналитическая база данных). – Ч.1. – Казань: КГТУ. – 2010. – С. 122.
26. Бабицкий Б.Д., Кроль В.А. Синтетический каучук // под ред. И.В. Гармонова. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1983. – Глава 7. – С. 134–152.
27. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М.: НТЦ «НИИШП», 2009. – С. 140.
28. Васильев В.А., Бубнова С.В., Дроздов Б.Т., Цыпкина И.М. Большой справочник резинщика. – Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко и Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Техинформ» МАИ, 2012. – С. 131–156.
29. Kloppenburg H., Lucassen A., Hardy D., Gross T. (Banxess Deutschland GmbH) Int. Rubber Conf. & Exhibition (17–19 ноября, 2010, Мумбай, Индия).
30. Динер Е.З., Кроль В.А., Гречановский В.А. и др. // Каучук и резина. – 1971. – № 5. – С. 4–6.
31. Аксенов В.И., Казаков Ю.М., Шабанова В.П., Каблов В.Ф. Технология получения мономеров и синтетических каучуков. – Волгоград: ВГТУ, 2013. – 244 с.
32. M. Harwot, K. Gehrke, M. Ringel. Plaste und Kautsch., T. 22. – № 33. – 1975. – С. 233.
33. Poddubnyi I.Ja., Grechanovsky V.A., Erenburg E.G. / Makromol. Chem. – 1966. – V. 94. – P. 268–276.
34. Кропачева Е.Н., Долгопосок Б.А., Ермакова И.И., Жучихина И.Г. // Каучук и резина. – 1981. – № 1. – С. 9–13.
35. Тинякова Е.И. и др. // ДАН СССР. – 1963. – Сер. В. – Т. 152. – № 1. – С. 76.
36. Tanaka Y., Sato H., Hatada K. // J. Polymer Sci., Part B. – 1974. – V. 12. – P. 369.
37. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М.: НТЦ «НИИШП», 2009. – С. 272.

## Глава II

---

38. Васильев В.А., Бубнова С.В., Дроздов В.Т., Цыпкина И.М. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко и Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Изд. центр “Техинформ”», 2012. – С. 131–156.

39. Васильев В.А. Формирование микроструктуры полиизопрена и создание новых процессов синтеза стереорегулярного изопренового каучука с катализаторами на основе переходных металлов: дис. ... докт. хим. наук. – Л.: ВНИИСК им. акад. С.В. Лебедева, 1989. – 305 с.



---

---

## ГЛАВА III

### СИНТЕЗ ЦИС-1,4-ПОЛИДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Уникальной особенностью лантаноидных катализаторов является их высокая стереоселективность в отношении цис-1,4-присоединения как изопрена, так и бутадиена, что позволило создать унифицированные каталитические системы для получения регулярно построенных гомополимеров и сополимеров этих диенов различного состава. Наиболее эффективные в реакциях полимеризации диенов каталитические системы на основе неодима используются в настоящее время в крупнотоннажных производствах стереорегулярных каучуков в нашей стране и за рубежом. Не подвергаются сомнению достоинства «неодимовых» каучуков и процессов их производства по сравнению с традиционными:

- «Лантаноидные» полидиены в отличие от «титановых» представляют собой линейные макромолекулы с малым числом разветвлений и отсутствием полимер-катализаторных частиц (гель-фракции). Исключительная линейность полимеров позволяет реализовать лучшие динамические свойства, такие как сопротивление знакопеременному изгибу, сопротивление разрастанию трещин и т. п.

- «Лантаноидные» полидиены не содержат олигомерных углеводородов (димеров, тримеров изопрена или бутадиена), в то время как при использовании титановых катализаторов содержание олигомеров изопрена, например, может достигать 1,5–2,0 %. Отсутствие олигомеров определяет лучшие экологические характеристики новых каучуков и способствует достижению более высоких физико-механических показателей резин на их основе.

- Процессы полимеризации диенов в присутствии лантаноидных катализаторов и процессы выделения каучуков более совершенны по сравнению с традиционными.

- Лантаноидные катализаторы менее чувствительны к микропримесям, содержащимся в мономере и растворителе; требования

к ПДК основных примесей снижаются в 10–100 раз (кроме циклопентадиена).

- Полимеризация изопрена может быть осуществлена в среде амиленов без выделения изопрена из смеси углеводородов С-5.

- Хлориды лантаноидов, используемые в качестве основной компоненты катализаторов, гидролитически устойчивы, в то время как хлориды титана гидролизуются на стадиях дезактивации катализатора и отмывки полимера с образованием кислых продуктов: соляной кислоты и гидрохлоридов углеводородов, вызывая интенсивную коррозию оборудования.

- Неодим и другие лантаноиды в реальных условиях ведут себя как непреходные металлы и остаются трехвалентными, поэтому они инертны с точки зрения окислительной деструкции каучуков. Этим обуславливается значительно более высокая стабильность «лантаноидных» полидиенов по сравнению с «титановыми».

Обзорная информация, касающаяся полимеризации бутадиена и изопрена с использованием каталитических систем, содержащих лантаноиды, представлена в работах [1–5]. К настоящему времени лантаноидные катализаторы позволяют синтезировать все возможные разновидности стереорегулярных диеновых полимеров. Однако для практического использования пригоден весьма ограниченный круг каталитических систем, разработанных еще в период открытия каталитической активности лантаноидов в реакциях полимеризации диенов. В данной главе описаны исследования и разработки в области синтеза цис-1,4-полиизопрена, цис-1,4-полибутадиена и цис-1,4-сополимеров диенов, осуществленные в институте каучука (ФГУП «НИИСК»), реализованные или подготовленные к реализации в отечественной промышленности.

Первые сообщения о полимеризации диенов под влиянием каталитических систем, содержащих лантаноиды, появились в 60–70 годах прошлого века [6]. В 1969 году Трокмортоном было опубликовано сообщение о получении цис-1,4-полибутадиена под влиянием катализаторов на основе октаноата церия [7]. Во ВНИИСК были получены первые опытные образцы «цериевого» полиизопрена и изучены их свойства в 1974 году. Позднее большой объем исследований в этой области был выполнен китайскими и советскими учеными [8–55]. Данные о полимеризации бутадиена и изопрена с лантаноидными катализаторами свидетельствуют о том, что эти

процессы характеризуются во многих случаях общими закономерностями. Так, состав катализатора – лигандное окружение РЗЭ, природа алюминийорганических сокатализаторов – однотипно влияют на его активность. Обнаружена одинаковая зависимость каталитической активности от природы лантаноида, представляющая собой ряд (3.1):



Китайские исследователи связывали влияние природы лантаноида на активность катализатора с валентностью РЗЭ и с различной энергией комплексообразования трехвалентных РЗЭ с диенами. Последняя зависит от количества 4f-электронов, определяющего энергетический уровень орбиталей металла, и изменяется в порядке, обратном ряду активности. Природа лантаноида практически не оказывает влияния на микроструктуру полибутадиенов (табл. 3.1), в то же время микроструктура полиизопренов находится в прямой связи с особенностями электронного строения ионов лантаноидов (табл. 3.2).

Трокмортон [7] впервые дал развернутое описание полимеризации бутадиена с катализаторами, содержащими октаоат церия. Он высказал предположение о  $\pi$ -аллильной природе активных центров лантаноидных катализаторов. Позднее наличие делокализованных  $\pi$ -аллильных связей с металлом было подтверждено методом ИК-спектроскопии в соединениях общей формулы  $\text{Cr}_2\text{LnC}_3\text{H}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) [27–29].

Используемые в промышленном синтезе каталитические системы на основе лантаноидов, которые осуществляют цис-1,4-полимеризацию изопрена (также как и бутадиена) в зависимости от их состава и стереоселективности, можно разделить на две основные группы (табл. 3.1, 3.2):

1 группа. Исходное соединение лантаноида  $\text{Ln}$  представлено его галогенидом или комплексным соединением галогенида общей формулы  $\text{LnHal}_{3-x}\text{L}_x$ , где  $\text{L}$  – электродонорный органический лиганд. В качестве органического лиганда практическое применение нашли спирты.

2 группа. Исходная лантаноидная компонента не содержит галоген и является карбоксилатным (нафтенаты, октаоаты, стеараты),

**Микроструктура полибутадиена, полученного  
с катализатором  $(LnCl_3-C_2H_5OH)-Al(C_2H_5)_3$**

Лантаноид	Содержание звеньев в полибутадиене, %			Лантаноид	Содержание звеньев в полибутадиене, %		
	1,4-цис	1,4-транс	1,2		1,4-цис	1,4-транс	1,2
La	97,2	2,1	0,7	Tb	97,9	1,6	0,5
Ce	97,2	2,1	0,7	Dy	97,5	1,9	0,6
Pr	97,2	2,2	0,6	Ho	96,7	2,8	0,5
Nd	97,3	2,2	0,5	Er	93,0	6,1	0,9
Sm	98,0	1,6	0,4	Tm	90,6	8,7	0,7
Gd	97,3	2,2	0,5	Yb	97,1	2,6	0,3

алкоголятным, хелатным соединением, обладающим достаточной растворимостью в углеводородах. Применяются соли ди (2-этилгексил) фосфорной кислоты, с их использованием реализованы некоторые промышленные производства изопренового каучука в Китае. В состав этих катализаторов входит хлорирующий агент, в качестве которого применяются алкилалюминийхлориды. Каталитические системы этой группы обладают такой же стереоспецифичностью, что и системы на основе галогенидов лантаноидов. В промышленном производстве «неодимового» полибутадиена в России используется соль неодакановой кислоты.

Наиболее эффективными и технологичными при полимеризации изопрена являются катализаторы на основе хлорида неодима. Их отличительная особенность – сочетание высокой полимеризационной активности, стереоспецифичности, простоты получения и возможности синтеза полиизопрена с требуемым уровнем молекулярных параметров. Это позволяет максимально приблизить физико-механические свойства вулканизатов на основе данного каучука к натуральному каучуку. Промышленный процесс получения цис-1,4-полиизопрена под действием катализаторов на основе сольватированного изопропанолом хлорида неодима в нашей стране реализован на ПАО «Синтез-Каучук» в Стерлитамаке.

Природа галогена практически не влияет на микроструктуру полибутадиенов, что отличает «лантаноидные» катализаторы от систем на основе титана, кобальта, никеля [7] (табл. 3.3). Во всех случаях

Таблица 3.2

**Микроструктура полиизопрена, полученного  
на лантаноидсодержащих каталитических системах**

Лантаноид	Содержание звеньев в полиизопрене, %			
	1,4-цис	3,4	1,4-цис	3,4
	$(\text{LnCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \text{Al}(-\text{C}_4\text{H}_9)_3$		Нафтенат $\text{Ln} - \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 - \text{Al}(-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	
La	94,1	5,9	94,2	5,8
Ce	94,8	5,2	93,6	6,7
Pr	94,9	5,1	93,9	6,1
Nd	94,7	5,1	95,0	5,0
Sm	96,7	3,3	94,6	5,4
Gd	96,8	3,2	96,0	4,0
Tb	97,2	2,8	95,2	4,8
Dy	97,2	2,8	95,2	4,8
Ho	97,4	2,6	95,5	4,5
Er	97,4	2,6	94,7	5,3
Tm	97,6	2,4	—	—
Yb	98,0	2,0	—	—

Таблица 3.3

**Влияние природы галогена в катализаторе  
на микроструктуру полибутадиенов**

Галоген \ Переходный металл	Ti	Co	Ni	Ce
	Содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиенах, %			
F	35	93	98	97
Cl	75	98	85	98
Br	87	91	80	98
I	93	50	10	98

транс-1,4-звенья в полимере отсутствуют. Обязательным компонентом в составе катализаторов обеих групп является триалкилалюминий или диалкилалюминийгидрид.

Некоторые металлоорганические производные лантаноидов способны вызывать полимеризацию бутадиена и изопрена с образованием транс-полимеров. Как правило, в состав катализаторов этого

типа входят электронодонорные лиганды [54, 56]. В этом случае повышение полярности среды, например, путем введения тетрагидрофурана способствует образованию 1,2-звеньев полибутадиена. Таким образом, несмотря на некоторые особенности, лантаноидные катализаторы, следуют в своем поведении тем же закономерностям ионно-координационной полимеризации, которые установлены для каталитических систем на основе d-элементов или литийалкилов.

Стереоспецифичность лантаноидных катализаторов может достаточно широко варьироваться в зависимости от лигандного окружения, от структуры ведущего полимеризацию активного соединения. Все известные на сегодня галогенсодержащие лантаноидные каталитические системы обладают высокой цис-регулирующей способностью при полимеризации бутадиена и изопрена. Использование других вариантов Ln – катализаторов приводит к образованию полимеров с очень низким содержанием либо с полным отсутствием 1,4-цис-звеньев. Так, системы на основе алкоголята или карбоксилата неодима в отсутствие хлорсодержащей компоненты являются катализаторами транс-1,4-полимеризации бутадиена [56]. По мнению авторов, в этом случае полимеризацию ведут  $\pi$ -аллильные производные неодима, содержащие алкокси- или карбоксилатные группы. В предыдущих разделах было показано, какие метаморфозы могут происходить с  $\pi$ -аллильным концевым звеном, формирующим микроструктуру цепи полидиена. Таким образом, наличие галогенид-ионов является условием не только эффективности каталитической системы, но и ее цис-избирательности, что, по-видимому, связано со склонностью галогенид-ионов к образованию мостичных связей в биядерных комплексах.

### **3.1. Природа активных центров и элементарные реакции, лежащие в основе образования лантаноидных катализаторов**

Для описания основных реакций, протекающих в процессе синтеза катализатора на основе карбоксилатных соединений лантаноидов и алюминийалкилов, был исследован состав нерастворимых в толуоле продуктов взаимодействия, так как именно они являются

**Активность катализатора и разделённых фаз  
при полимеризации изопрена**

Катализатор $\text{Ce}(\text{RCOO})_3 + (\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl} + (\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (1:2:30 моль)	Выход полимера, %
Исходная суспензия	16,5
Твёрдая фаза катализатора	15,0
Жидкая фаза катализатора	3,3

$[\text{i-C}_5\text{H}_8] = 2,0$  моль/л;

$[\text{i-C}_5\text{H}_8] / [\text{Ce}] = 1600$  (моль);

Температура полимеризации 20 °С;

продолжительность полимеризации 30 мин;

$\text{Ce}(\text{RCOO})_3$  – октаноат церия.

наиболее активной частью каталитической системы в реакциях полимеризации изопрена (табл. 3.4).<sup>1</sup>

Осадок, образующийся в результате реакции карбоксилата церия с диизобутилалюминийхлоридом, содержит наряду с церием значительные количества хлора, а также некоторое количество алюминия. Содержание хлора и церия в нерастворимых продуктах (табл. 3.5) свидетельствует о том, что при взаимодействии происходит обмен карбоксилатных групп соединения лантаноида на галоген-ионы. Степень обмена определяется относительным количеством реагентов: при недостатке галоген-иона образуются хлор-карбоксилаты церия, при избытке – обмен происходит более полно. Данные элементного анализа, свидетельствующие о наличии в твердой фазе катализатора некоторого количества алюминия (0,1–0,6 моль Al / моль Ce), не позволяют отдать однозначное предпочтение конкретным соединениям, присутствующим в осадке.

Более конкретная информация получена на примере реакций октаноата тербия с диизобутилалюминий хлоридом с последующей идентификацией растворимых в гептане соединений методом ИК-спектроскопии. Применение ИК-спектроскопии для изучения данной реакции основано на ее высокой чувствительности к природе металла, связанного с карбоксилатной группой [69, 70]. Анализ полученных

<sup>1</sup> Здесь и далее иллюстративные материалы, не отмеченные ссылкой на первоисточник, заимствованы из диссертационной работы [60], ранее не опубликованной.

**Состав нерастворимых продуктов взаимодействия карбоксилата церия с диизобутилалюминийхлоридом**

Исходное отношение Ce : Al (моль)	Состав нерастворимых продуктов реакции Ce : Cl : Al (моль)
2	1 : 1,65 : 0,10
3	1 : 2,20 : 0,67
5	1 : 2,90 : 0,54

спектров приводит к выводу, что при контакте октаноата тербия с диизобутилалюминий хлоридом происходит миграция карбоксилатных ионов к алюминию (рис. 3.1).

При эквимолекулярных количествах TbOct<sub>3</sub> и ДИБАХ и двойном избытке ДИБАХ имеют место реакции, приводящие к монозамещенному (>Al-Oct – полоса 1615 см<sup>-1</sup>) и тризамещенному карбоксилату алюминия (AlOct<sub>3</sub> – полоса 1580 см<sup>-1</sup>). При отношении Al/Tb=3:1 доминирующим является образование монозамещенного карбоксилата алюминия (полоса 1615 см<sup>-1</sup>).

Для идентификации образующихся растворимых соединений алюминия были использованы ИК-спектры карбоксилатных соединений алюминия, полученных ацидолизом ТИБА октановой кислотой (Ност) (рис. 3.2). Совпадение частот полос поглощения в ИК-спектрах продуктов ацидолиза ТИБА октановой кислотой и растворимых продуктов взаимодействия TbOct<sub>3</sub> с ДИБАХ подтверждает сделанный на основе данных элементного анализа (табл. 3.5) вывод о том, что в результате реакции происходит обмен анионами между тербием и алюминием.

Элементный анализ нерастворимых продуктов катализаторов, полученных на основе карбоксилата или хлорида церия с алюминийалкилами, свидетельствует об их идентичности (табл. 3.6), при этом осадки содержат церий и алюминий, в количествах, близких к эквимолекулярному (до 0,8 моль Al на 1 моль Ce) (табл. 3.7). Алюминий может быть извлечен из осадка промывкой толуолом или диэтиловым эфиром. Последовательная промывка нерастворимых продуктов толуолом вызывает снижение содержания в них алюминия, а обработкой твердого комплекса диэтиловым эфиром удается полностью освободиться от соединений алюминия. Состав отмытого

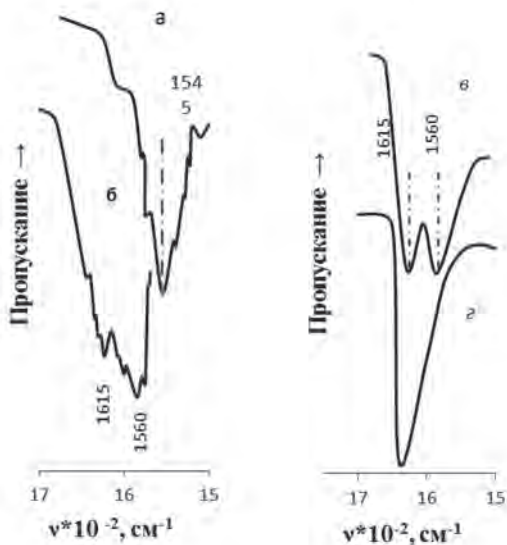


Рис. 3.1. ИК-спектры поглощения GbOst, (а) и растворимых продуктов взаимодействия GbOst, -ДИБАХ при Tb/Al: 1:1 (б); 1:2 (в); 1:3 (г)

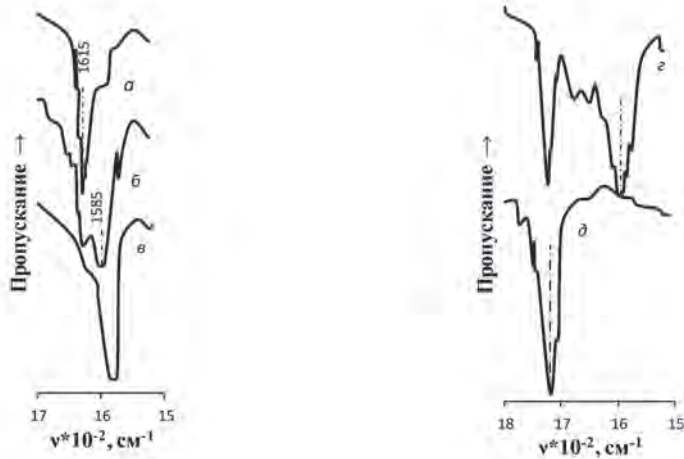


Рис. 3.2. ИК-спектры поглощения Nost (д) и продуктов взаимодействия Nost – ТИБА при ТИБА / Nost: 1:1 (а); 1:2 (б); 1:3 (в); 1:5 (г)

Таблица 3.6

**Состав твердой фазы карбоксилатных и хлоридных катализаторов**

Состав катализатора, (компоненты в мг-экв)	Исходное отношение Ce:Cl:Al (моль)	Состав нерастворимых продуктов						Отношение Ce : Cl : Al (моль)
		Ce		Cl		Al		
		Мг-экв	% от-введенного	Мг-экв	% от-введенного	Мг-экв	% от-введенного	
Сеокта- (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al ноат 4,07      12,33      174,60	1:3:46	3,40	83,5	8,90	72,2	2,85	1,4	1 : 2,62 : 0,83
Се наф- (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al тенат 3,0      9,0      90,00	1:3:33	1,94	64,7	5,80	64,5	1,58	1,7	1 : 2,95 : 0,81
CeCl <sub>3</sub> циклогексанол (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al 7,67      23,00      76,7	1:3:10	7,67	100	21,30	92,6	5,60	7,3	1 : 2,73 : 0,71
CeCl <sub>3</sub> циклогексанол (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al 10,5      31,5      105,0	1:3:10	10,50	100	27,6	87,6	8,00	7,6	1 : 2,53 : 0,76

Таблица 3.7

**Состав нерастворимых продуктов в катализаторе  
CeCl<sub>3</sub>•3RON+10(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al**

№ опыта	Содержание элементов, %					Мольное отношение элементов к Се				Предполагаемый состав твёрдой фазы
	Ce	Al	Cl	C	H	Al	Cl	C <sub>4</sub>	H <sub>9</sub>	
1	54,4	отс.*	32,4	12,5	2,4	0	2,3	0,7	0,7	0,3CeCl <sub>3</sub> + 0,7CeCl <sub>2</sub> (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
2	53,8	отс.**	32,8	12,0	2,1	0	2,4	0,6	0,6	0,4CeCl <sub>3</sub> + 0,6CeCl <sub>2</sub> (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
3	33,2	5,5	23,6	–	–	0,9	2,8	–	–	0,8CeCl <sub>3</sub> + 0,2CeCl <sub>2</sub> (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) • 0,9(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al
4	46,1	1,3	31,9	15,2	2,6	0,1	2,7	1,0	0,8	0,7CeCl <sub>3</sub> + 0,3CeCl <sub>2</sub> (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) • 0,1(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al

По данным эмиссионного анализа содержание алюминия в осадке составляло: \*0,019%, \*\*0,024%;

Продолжительность взаимодействия – 20 ч, температура реакции –20÷22 °С.

Обработка осадка:

Оп. 1,2 – двукратная промывка диэтиловым эфиром;

Оп. 3 – однократная промывка толуолом;

Оп. 4 – пятикратная промывка толуолом.

Таблица 3.8

**Влияние степени отмывки твердой фазы катализатора  $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{ROH} + 10(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  на ее активность в полимеризации изопрена**

Катализатор $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{ROH} + 10(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	Отношение Ce : Cl : Al	Выход полимера, %	
		за 2 ч	за 17 ч
I. Исходная суспензия	–	60,5	100,0
II. Твердая фаза катализатора после однократной промывки толуолом	1 : 2,92 : 0,86	4,8	41,2
III. Твердая фаза катализатора после пятикратной промывки толуолом	1 : 2,73 : 0,15	не полимеризует	
IV. К III добавлен $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ до соотношения Al : Ce = 10 : 1 (моль)	–	55,2	–

Условия полимеризации:

$[\text{C}_5\text{H}_8] = 2$  (моль/л);

$[\text{C}_5\text{H}_8] / [\text{Ce}] = 1600$  моль;

Температура полимеризации 20 °С;

ОН – циклогексанол.

эфиром осадка легко поддается расшифровке. Он состоит из трихлорида церия и изобутилцерийдихлорида, содержание последнего достигает в условиях опытов 20–70 % от исходного хлорида церия. Таким образом, при взаимодействии хлорида церия с триизобутилалюминием происходит частичное алкилирование галогенида лантаноида с отщеплением хлор-ионов.

Твердые продукты, отмыемые толуолом, наряду с указанными соединениями церия содержат триизобутилалюминий: содержание  $\text{C}_4\text{H}_9$ -групп, относящихся к соединению алюминия, и самого алюминия близко к 3:1. Удаление алюминийалкила из состава осадка сопровождается снижением или полной потерей его активности, о чем свидетельствуют данные табл. 3.8. После пятикратной промывки осадка толуолом (опыт 4) он утрачивает активность в полимеризации изопрена, но полностью восстанавливает ее при повторном введении триизобутилалюминия.

Таким образом, сам по себе алкилцерийдихлорид не способен вызывать полимеризацию изопрена в условиях эксперимента. Реакция образования полиизопрена протекает с участием сочетаний  $\text{CeCl}_3 \cdot (\text{iC}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  или  $\text{Ce}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{iC}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ . Однако приведенные данные

**Состав газообразных продуктов реакции аддуктов тербия  
с алюминийалкилами**

Катализатор	R <sub>2</sub> AlCl Tboc <sub>3</sub> (моль)	R <sub>3</sub> Al (R <sub>2</sub> AlH) Tboc <sub>3</sub> (моль)	Количество газов, моль / 1 моль Tb		
			i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub>
Tboc <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl + (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	1	10	0,03	0,03	отс.
	4	10	0,12	0,14	отс.
	7	10	0,09	0,12	отс.
Tboc <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl + (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlH	1	10	0,54	0,38	0,14
	4	10	0,61	0,85	0,07
	7	10	0,64	0,78	0,10
	4	30	0,73	0,37	0,10

\*Условия опытов: см. табл. 18.

не позволяют ответить на вопрос, какое из двух имеющихся в системе хлорсодержащих соединений церия участвует в образовании биметаллических активных центров полимеризации изопрена.

Взаимодействие хлорсодержащих аддуктов РЗЭ (Tb) с триизобутилалюминием (диизобутилалюминийгидридом) сопровождается отщеплением изобутильных групп с образованием изобутана и изобутилена (с ТИБА), плюс водород (с ДИБАГ) (табл. 3.9). Данные, представленные в табл. 3.9, свидетельствуют о том, что взаимодействие аддуктов тербия с алюминийалкилами (ТИБА или ДИБАГ) происходит с переносом алкильных групп на тербий. Образующиеся алкильные соединения тербия неустойчивы и распадаются с отщеплением алкильных (алкенильных) фрагментов, очевидно, с участием атомов водорода, связанного с углеродом в β-положении по отношению к металлу, в соответствии с реакциями, описанными в главе 2, применительно к распаду титанорганических соединений.

Выделение газообразных продуктов реакции продолжается при длительном выдерживании аддуктов тербия с ДИБАГ (табл. 3.10). Распад Tb-органических соединений сопровождается резким снижением каталитической активности систем в процессе хранения. Вве-

**Образование газообразных продуктов в процессе синтеза катализаторов и их активность при полимеризации изопрена**

Состав катализатора	Продолжительность реакции, ч	Количества газообразных продуктов, моль / 1 моль Ti				Выход полиизопрена за 2 ч, %
		iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
без пиперилена	0,5	0,80	0,27	0,06	0,56	30,6
	48	0,90	0,29	0,07	0,64	20,8
	168	0,98	0,29	0,08	0,77	4,6
с пипериленом C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> /Tb = 1:1	0,5	0,32	0,14	0,10	0,24	54,0
	48	0,36	0,14	0,11	0,26	53,6
	168	0,36	0,16	0,17	0,25	52,0

*Продолжительность реакции аддуктов тербия, полученных взаимодействием 1 моль TbOAc<sub>3</sub> и 4 моль (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl с 10 моль (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH;*

*[TbOAc<sub>3</sub>] = 0,07 моль/л;*

*[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl] = [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH] = 1 моль/л;*

*полимеризация: [Tb] = 6·10<sup>-4</sup> моль/л; [iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] = 1,5 моль/л;*

*температура синтеза катализатора и полимеризации: 20±22 °С.*

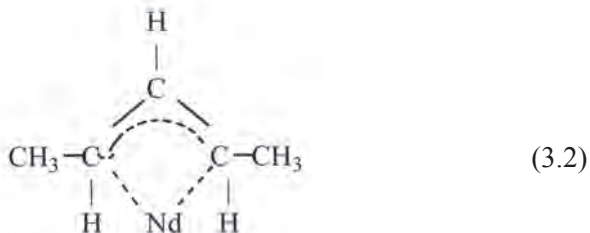
дение пиперилена вызывает уменьшение выделения углеводородов и водорода, особенно заметное в начальный момент реакции и сохраняющееся во всем временном интервале исследования (до 7 суток). Сохранение от распада Tb-C (Tb-H) связей достигается, по-видимому, за счет внедрения пиперилена по этим связям и образования стабильных π-аллильных аддуктов. При этом сохраняется и активность катализаторов при полимеризации изопрена.

Образование аддуктов аллильного типа при взаимодействии соединений тербия с пипериленом было подтверждено следующим экспериментом: твердая фаза катализатора отмывалась толуолом до полного удаления растворимых соединений, обрабатывалась 5–10 % соляной кислотой и продукты гидролиза экстрагировались толуолом. Идентификацию продуктов гидролиза осуществляли хроматографическим методом. В продуктах гидролиза осадка, полученного в присутствии пиперилена, были обнаружены пентен-1 и пентен-2 в суммарном количестве 0,03–0,05 моль на 1 моль тербия, что сопоставимо с долей активных центров в «тербиевом» катализаторе.

**Образование пентенов при гидролизе твердой фазы катализатора на основе октаноата неодима, ДИБАХ и ДИБАГ (1:3:10 моль), сформированного в присутствии изомеров пиперилена**

Изомер пиперилена	Изопрен / Nd (моль)	Содержание пентенов				$\Sigma C_5H_{10}$ моль / 1 моль Nd
		пентен-1		пентен-2		
		%	моль / 1 моль Nd	%	моль / 1 моль Nd	
цис	–	0,008	0,025	0,037	0,150	0,175
цис + транс	–	0,007	0,022	0,028	0,113	0,135
цис + транс	10	0,011	0,034	0,030	0,122	0,156
транс	–	0,004	0,012	0,026	0,105	0,117
-+-	10	0,007	0,022	0,027	0,109	0,131

Для большей надежности аналогичный эксперимент был проведен с использованием катализатора на основе октаноата неодима, который более активен в реакциях полимеризации изопрена и, как следует из последующих данных, характеризуется большей концентрацией активных центров (табл. 3.20). При гидролизе отмытой твердой фазы катализатора на основе октаноата неодима, ДИБАХ и ДИБАГ (1 : 3 : 10 моль), содержащего пиперилен, были обнаружены пентены в количестве 0,12–0,17 моль на 1 моль неодима (табл. 3.11), то есть в количествах, сопоставимых с концентрацией активных центров. Образование пентенов (преимущественно пентена-2) при гидролизе содержащих пиперилен катализаторов свидетельствует о присоединении пентадиена-1,3 (пиперилена) по связи Ln–H, приводящем в основном к термодинамически более выгодным симметричным 1,3-дизамещенным  $\pi$ -аллильным аддуктам (3.2):



Содержание пентенов не уменьшилось после добавления изопрена к катализатору, содержащему пиперилен, и его последующей полимеризации. Таким образом, полимеризация изопрена происходит без разрыва металл-пентенильных связей как симметричных, так и несимметричных  $\pi$ -аллильных аддуктов лантаноидов. Так как добавление изопрена к катализатору не изменяет количества образующихся при гидролизе пентенов, то очевидно, что  $\pi$ -аллильные связи с лантаноидами в процессе полимеризации сохраняются, то есть присоединение изопрена при полимеризации происходит без участия  $\pi$ -аллильных связей, обладающих повышенной стабильностью по сравнению с другими типами металл-углеродных связей.

### **3.2. Гомополимер изопрена**

Изучение микроструктуры «лантаноидных» полиизопренов методами озонлиза и  $^{13}\text{C}$  ЯМР показало, что из трех возможных направлений присоединения цис-1,4-звеньев в макромолекулах полиизопрена реализуется только присоединение «голова–хвост» [57–59]. Об этом свидетельствуют спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР образцов полимеров, в алифатической области которых не наблюдается других сигналов, кроме относящихся к углероду метильной группы при двойной связи в цис-полиизопрене ( $\delta$  23,46 м.д.) и к метиленовым углеродам  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_1$  в случае присоединения звеньев по типу «голова-хвост» ( $\delta$  32,30; 26,49 м.д.) (рис. 3.3).

В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР гидрированных образцов полиизопрена также отсутствуют сигналы, кроме относящихся к триадам 1,4-1,4-1,4 ( $\delta$  37,57; 32,87; 24,56; 19,78 м.д.) (рис. 3.4.).

Отсутствие в полимере структур 1,4-«голова-голова» и 1,4-«хвост-хвост» подтверждается хроматографическим анализом (рис. 3.5).

На хроматограммах продуктов восстановления трифенилфосфинном озонидов полиизопренов, синтезированных под влиянием катализаторов, содержащих различные лантаноиды, не наблюдаются пики от ацетонилацетона и янтарного диальдегида – конечных продуктов озонной деструкции указанных полимерных структур.

Китайские исследователи указали на некоторую тенденцию к уменьшению содержания 3,4-звеньев в полиизопрене по мере роста атомной массы лантаноида [8]. В исследованиях, проведенных

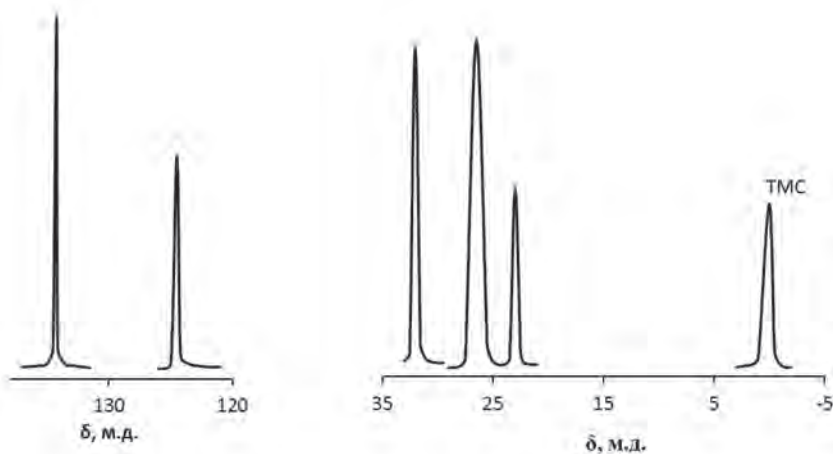


Рис. 3.3. Типичный ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр полиизопрена, полученного в присутствии катализатора, содержащего карбоксилат лантаноида, диизобутилалюминийхлорид и триизобутилалюминий

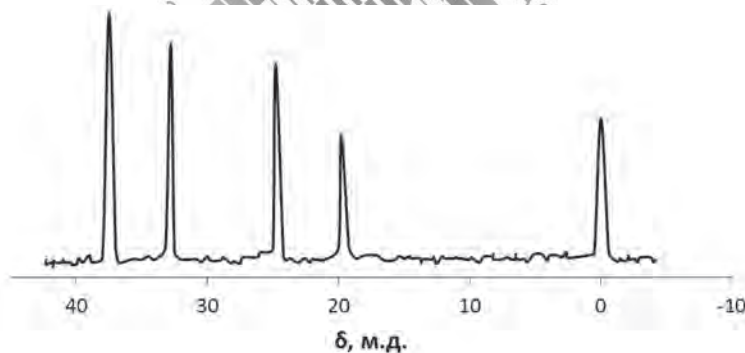
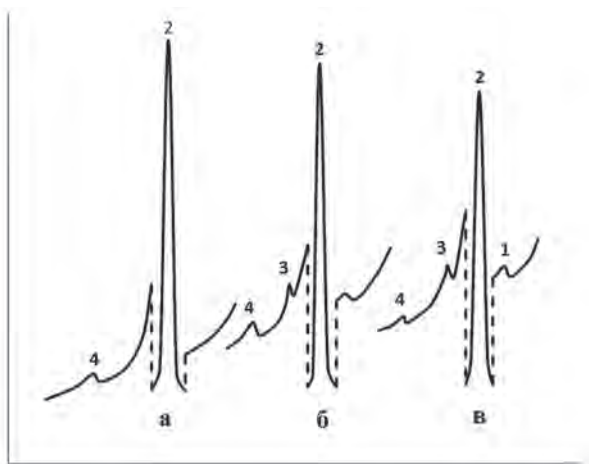


Рис. 3.4. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр гидрированного полиизопрена, синтезированного в присутствии катализатора на основе карбоксилата лантаноида

во ВНИИСК еще в середине 70-х годов прошлого века [61, 62], была показана исключительно высокая стереоселективность систем с участием соединений тербия в реакциях полимеризации изопрена. Катализаторы на основе металлов иттриевой группы, как правило, менее активные в реакциях полимеризации изопрена, характеризу-



Полиизопрены:

а – «лантаноидный» и НК;

б – «литиевый»;

в – «титановый».

Пики:

1 – янтарный диальдегид;

2 – левулиновый альдегид;

3 – ацетонилацетон;

4 – неидентифицированный углеводород

Рис. 3.5. Хроматограммы продуктов восстановления трибутил-фосфином озонидов полиизопренов

ются большей стереоселективностью по сравнению с каталитическими системами, содержащими «легкие» лантаноиды (от лантана до гадолиния) (табл. 3.4).

Возрастание селективности действия катализаторов коррелирует с увеличением числа внутренних связанных  $f$ -электронов в ряду от церия до лутетия, сопровождающимся уменьшением внутренних радиусов элементов, вызванным лантаноидным сжатием. По-видимому, величина ионных радиусов металлов в значительной степени определяет избирательность каталитических систем в реакциях полимеризации изопрена: катализатор на основе иттрия, не являющегося  $f$ -элементом, но по величине радиуса иона  $3+$  приближающегося к «тяжелым» лантаноидам, обладает стереоселективностью действия, сравнимой с проявляемой катализаторами, содержащими «тяжелые» РЗЭ (табл. 3.12).

**Влияние природы лантаноида на активность и стереоселективность действия катализаторов при полимеризации изопрена**

Лантаноид (М)	№ металла в периодической системе	Ионные радиусы $M^{3+}$ , Å	Выход полимера, %		Микроструктура полиизопрена, звенья, %		$\eta^{25}$ толуол, дл/г
			за 0,5 ч	за 14 ч	цис-1,4	3,4	
Y	39	1,06	–	1,5	98,0	2,0	9,2
La	57	1,22	1,1	11,4	96,0	4,0	8,0
Ce	58	1,18	14,7	81,0	96,5	3,5	9,0
Pr	59	1,16	10,0	100,0	97,0	3,0	10,4
Nd	60	1,15	32,4	100,0	97,5	2,5	6,9
Sm	62	1,13	–	1,3	97,5	2,5	5,4
Eu	63	1,13	–	–	–	–	–
Gd	64	1,11	10,0	–	98,0	2,0	–
Tb	65	1,09	3,7	29,4	98,0	2,0	13,5
Dy	66	1,07	–	1,1	98,0	2,0	10,4
Ho	67	1,05	–	1,4	98,0	2,0	19,5
Er	68	1,04	–	Следы	98,0	2,0	9,0
Tm	69	1,04	–	–	–	–	–
Yb	70	1,00	–	–	–	–	–
Lu	71	0,99	–	–	–	–	–

Условия опытов:

Катализатор –  $M(COO)_3$  (1 моль) +  $(iC_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $(iC_4H_9)_3Al$  (30 моль);

Температура полимеризации  $20 \pm 22$  °С;

$(iC_3H_8) / M = 1600$  (моль);

$M(COO)_3$  – октаноат лантаноида.

Различия в стереорегулярности полимеров, полученных под влиянием катализаторов, содержащих индивидуальные РЗЭ, подтверждаются их различной способностью к кристаллизации (табл. 3.13). Значения полупериодов кристаллизации и температур плавления кристаллической фазы полиизопренов, синтезированных в присутствии «тяжелых» лантаноидов, указывают на большую избирательность катализаторов на их основе.

Природа галогена в составе катализаторов также сказывается на их активности и стереоселективности при полимеризации изопрена, йодсодержащие системы характеризуются худшими показателями (табл. 3.14).

Таблица 3.13

## Влияние природы лантаноида в составе катализатора на способность полиизопрена к кристаллизации

Лантаноид	Температура полимеризации, °С	Содержание геля в полимере, %	$\eta$ , 25 °С, толуол, дл/г	Температура плавления кристаллич. фазы (при растяжении 300%), °С	Характеристики способности полиизопренов к кристаллизации		
					Скорость кристаллизации, % / час	полупериод кристаллизации, мин	глубина кристаллизации, %
Ce	20	отс	6,5	-4,2	0,10	1240	1,8
Nd	20-30	отс	7,8	0	0,09	1100	2,1
Nd	-5	отс	7,6	-	0,20	630	2,0
Gd	20	2,0	6,8	+3,7	0,12	650	2,0
Ho	20	-	-	+2,1	0,17	550	2,0
Tb	20	отс	4,6	+3,0	0,15	600	2,0

Катализатор – октаноат лантаноида (1 моль) + диизобутиллаюминийхлорид (2 моль) + диизобутиллаюминийгидрид (10 моль).

Таблица 3.14

## Влияние природы галоидсодержащей компоненты катализатора на его активность и характеристики полимера

№ п/п	Галоидсодержащее соединение	Время полимеризации, час	Выход полимера, %	Микроструктура полиизопрена, звенья, %		$\eta$ , 25 °С, толуол, дл/г
				1,4-цис	3,4	
1	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	17	30	97,0	3,0	9,2
2	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )AlCl <sub>2</sub>	17	28	97,0	3,0	4,6
3	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	1,5	35	97,0	3,0	8,0
4	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlBr	1,5	40	96,5	3,5	6,8
5	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlI	1,5	6	95,0	5,0	9,7
6	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	0,25	48	97,0	3,0	-
7	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	0,25	47	97,0	3,0	-

Условия опытов:

Катализаторы:

1-2 Ce(RCOO)<sub>3</sub> (1 моль) + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al (30 моль) + галоидсодержащее соединение (2 моль); [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>] / [Ce] = 1600 (моль);

3-5 Ce(RCOO)<sub>3</sub> (1 моль) + галоидсодержащее соединение (2 моль) + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al (30 моль); [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>] / [Ce] = 1600 (моль);

6-7 Ce(RCOO)<sub>3</sub> (1 моль) + галоидсодержащее соединение (2 моль) + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH (10 моль) + титерилен (1 моль); [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>] / [Ce] = 5000 (моль);

Температура полимеризации 20±22 °С; Ce(RCOO)<sub>3</sub> – октаноат церия.

**Влияние природы алюминийорганического соединения на активность катализатора и характеристики полимера**

Алюминийорганическая компонента катализатора	Выход полимера, %		Микроструктура полиизопрена, звенья, %		$\eta$ , 25 °С, толуол, дл/г	Содержание геля, %	Индекс набухания геля
	за 1,3 ч	за 24 ч	цис-1,4	3,4			
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	–	2,0	96,0	4,0	–	–	–
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	Следы	49,7	96,0	4,0	6,2	–	–
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	15,5	100	97,0	3,0	10,4	46,0	35
$(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	28,3	100	97,0	3,0	10,7	Отс	–
$(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$	78,0	100	97,0	3,0	3,0	2,0	300

Условия опытов:

Катализатор:  $\text{Ce}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (2 моль) + алюминийорганическое соединение (30 моль)

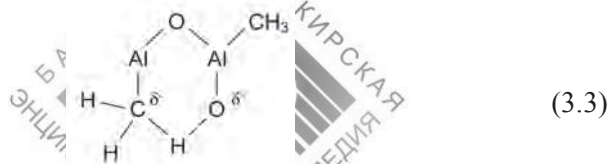
Температура полимеризации 20–22 °С;  $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{Ce}] = 1600$  (моль);  $\text{Ce}(\text{RCOO})_3$  – октаноат церия.

Активность каталитических систем на основе РЗЭ существенным образом зависит также от природы алюминийорганического соединения в катализаторе. Наибольшая эффективность и стереоселективность действия в реакциях цис-1,4-полимеризации изопрена достигается при использовании  $\text{C}_2$ -алкилпроизводных алюминия. Катализаторы, полученные в присутствии триметил- и триэтилалюминия, малоактивны и приводят к полимерам с повышенным содержанием 3,4-звеньев. Максимальные выходы полимеров наблюдаются при использовании диизобутилалюминийгидрида. При этом образуются полиизопрены с меньшей молекулярной массой (табл. 3.15).

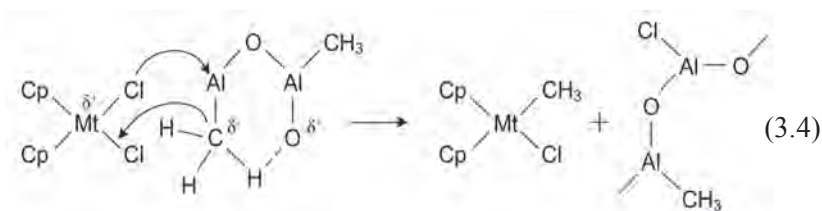
Весьма любопытна роль полиалюмоксанов в активирующем действии на неодимовые каталитические системы. Наибольший интерес вызывают метилалюмоксан (MAO) и его производные. В первую очередь это обусловлено высокой активностью систем в сочетании с MAO при низких концентрациях катализатора. Модификация каталитических систем на основе соединений неодима алкилалюмоксанами приводит к повышению начальной скорости полимеризации диенов, обусловленному изменением доли активных центров относительно введенного неодима и/или эффективной константы роста полимерных цепей. Метилалюмоксан по способности к активации ка-

талитических систем на основе соединений неодима превосходит других представителей гомологического ряда алкилалюмоксанов [63–67]. Эффект активации, по мнению авторов, обусловлен минимальными стерическими затруднениями при диполь-дипольном взаимодействии модификатора с активным центром полимеризации.

В работе, представленной в Литературе [68], на основании теоретических расчетов колебательных спектров различных структурных моделей MAO установлено, что структура MAO, эффективная в катализе полимеризации олефинов и диенов, характеризуется наличием коротких расстояний между несвязанными атомами водорода метильной группы и атомом кислорода соседнего звена. Следствием таких коротких расстояний может быть возникновение внутримолекулярной ассоциации типа водородного связывания, приводящей к появлению избыточного отрицательного заряда на углеродном атоме метильной группы и положительного заряда на атоме кислорода (3.3):



Внутримолекулярная ассоциация в олигомерах MAO должна увеличивать его алкилирующую способность в реакциях алкилирования соединения переходного металла и формирования связи Mt–C, активной в катализе полимеризации (3.4):



Электронодонорные соединения, включающие дифениловый эфир (в виде эфирата ТИБА), эффективные в титановых системах, снижают активность катализатора (табл. 3.16).

Среди лантаноидов «цериевой» группы наиболее эффективны в реакциях полимеризации изопрена соединения церия и неодима.

**Влияние электронодонорных соединений на активность катализаторов, микроструктуру и молекулярную массу полиизопрена**

Катализатор	Донор (Д)	Д/Се (моль)	Продолжительность полимеризации, ч	Выход полимера, %	3,4-звенья, %	$\bar{M}_n$ , дл/г
I	–	–	17	30,0	3,0	9,2
I	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	30	17	7,5	3,0	9,4
II	–	–	72	19,0	4,0	–
II	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	10	24	24,5	4,0	–
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	10	24	11,8	4,0	–
III	–	–	0,25	31,5	3,0	10,2
III	–	–	0,50	55,0	–	–
III	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2	0,25	20,0	3,0	9,4
III	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	0,25	10,5	3,0	–
III	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2	0,5	5,0	3,0	5,7

*Условия полимеризации:*

*Катализаторы:*

*I – Ce(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COO)<sub>3</sub> + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al · Д + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl*

*Ce : Al : Cl = 1 : 30 : 2 (моль)*

*II – Ce(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al · Д + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl*

*Ce : Al : Cl = 1 : 10 : 2 (моль)*

*III – Ce(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COO)<sub>3</sub> + Д + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl + (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>AlH*

*Ce : Al : Cl = 1 : 10 : 2 (моль)*

*Катализатор III приготовлен в присутствии диенового углеводорода*

*Температура полимеризации – 20÷25 °C;*

*[i-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>] / [Ce] = 1600 (моль).*

С учетом дешевизны и доступности оксидов церия в начальный период исследований основное внимание было уделено именно этому элементу. С использованием цериевых систем были установлены многие закономерности полимеризации, разработаны оптимальный состав и условия синтеза катализатора, детально изучены структурные характеристики полимера и физико-механические свойства вулканизатов. Однако цериевые катализаторы обладали рядом существенных недостатков, главные из которых – недостаточная стереоспецифичность и нестабильность свойств полимера при хранении, связанная с его термоокислительной деструкцией вследствие

изменения валентного состояния церия ( $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ ). Были предприняты попытки удаления церия из отечественного сырья, содержащего легкие лантаноиды, в основном неодим и празеодим. Несколько позднее в СССР появилось техническое сырье – оксид дидима, содержащее оба указанных элемента (85 : 15). В настоящее время основной поставщик неодимового сырья – Китай. Россия занимает второе место в мире по запасам редкоземельных элементов, но они находятся в начальной стадии разработки.

Максимальную активность карбоксилатный неодимовый катализатор проявляет при соотношениях  $\text{Cl}/\text{Nd}$ , близких к 3:1 (моль), для церия оптимальным является  $\text{Cl}/\text{Ce} = 2$  (моль). Повышение относительного содержания триалкилалюминия (или диалкилалюминийгидрида) и диалкилалюминийхлорида к лантаноиду приводит к некоторому ухудшению микроструктуры полиизопрена (рис. 3.6).

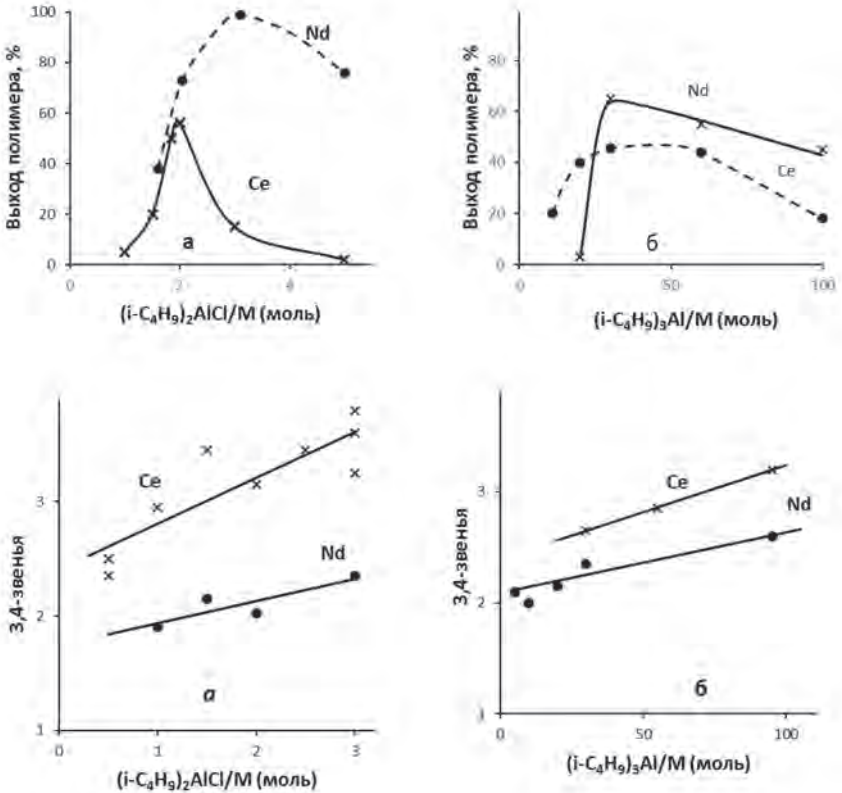
При постоянном отношении галогена к лантаноиду наибольшей активности каталитический комплекс достигает при  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}/\text{M}=30$  моль. В случае использования диизобутилалюминийгидрида вместо триизобутилалюминия оптимальное соотношение снижается до 7–10 моль. Характерно, что катализаторы, содержащие металлы иттриевой подгруппы, наиболее активны при более высоком содержании  $\text{Cl}/\text{Me}$  по сравнению с катализаторами, содержащими лантаноиды цериевой подгруппы. С увеличением порядкового номера элемента в периодической системе область максимальной активности катализаторов сдвигается в сторону увеличения отношения  $\text{Cl}/\text{Ln}$  вплоть до значения  $\text{Cl}/\text{Ln}=5$  (моль) (рис. 3.7).

Температура полимеризации также влияет на относительное содержание 3,4- и цис-1,4-звеньев. Повышение температуры полимеризации от  $-10$  до  $50$  °C приводит к увеличению содержания 3,4-структур на 1,0–1,5 % абс. (рис. 3.8).

Активность катализаторов на основе лантаноидов иттриевой подгруппы в реакциях полимеризации изопрена может быть значительно повышена при использовании в качестве сокатализатора диизобутилалюминийгидрида (вместо ТИБА) (рис. 3.9).

Эффективность «тяжелых» лантаноидов в системах, содержащих ДИБАГ, изменяется в следующей последовательности:  $\text{Gd} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{Y} > \text{Er}$  (табл. 3.17).

Значительное ускорение полимеризации изопрена (в 2–3 раза) достигается введением некоторых диеновых углеводородов в процессе



Катализаторы:

а.  $M(RCOO)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl + (i-C_4H_9)_3Al$   
(1: 1÷5 : 30) моль

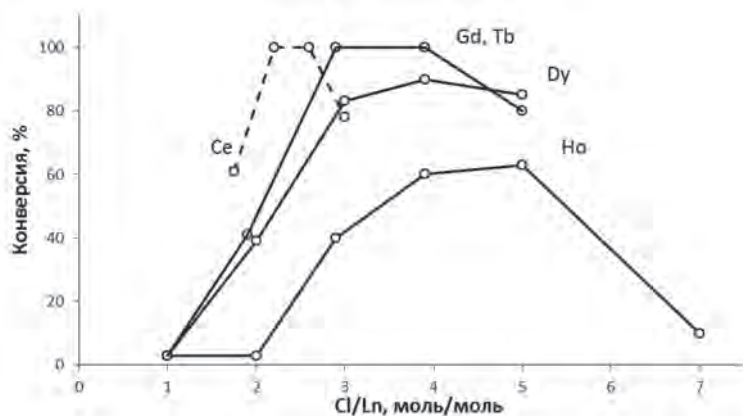
б.  $M(RCOO)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl + (i-C_4H_9)_3Al$   
(1 : 2 : 10÷100) моль

Температура полимеризации 20 °С

$M(RCOO)_3$  – октаноат церия или неодима.

Рис. 3.6. Активность и стереоселективность действия лантаноидных катализаторов в зависимости от отношения исходных компонентов

приготовления катализатора (бутадиена, пиперилена, циклооктадиена-1,5) в количествах, сопоставимых с количеством редкоземельного металла. Наиболее эффективным оказался пиперилен. Микроструктура образующихся полимеров при этом не изменяется (табл. 3.18).



Катализатор:  $LnOCl_3 + AlR_2Cl + AlR_2H$  ( $I:1:7:10$ );

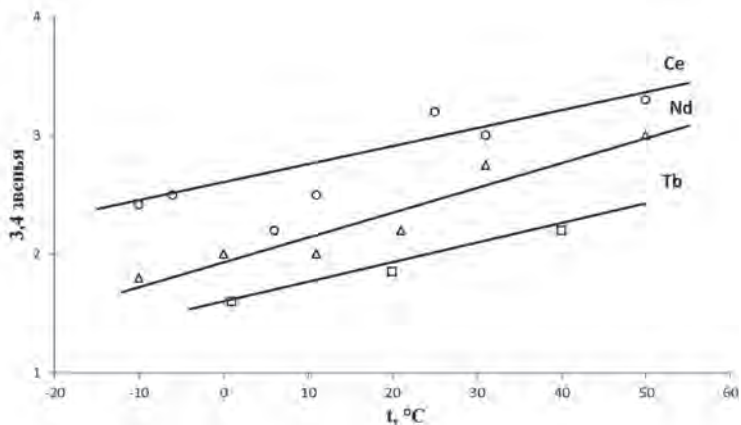
Температура полимеризации  $20-22^\circ C$ ;

Продолжительность – 16 ч;

$i-C_5H_8/Ln = 1000$ ;

$[i-C_5H_8] = 2,0$  моль/л.

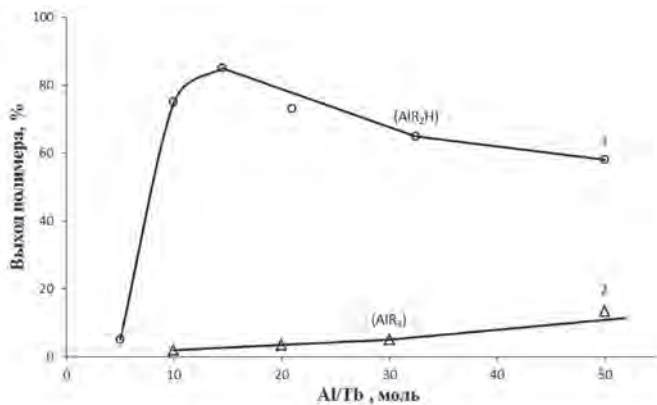
Рис. 3.7. Влияние отношения Cl/Ln на активность катализаторов



Катализатор –  $LnOCl_3 + AlR_2Cl + AlR_2H + D$  ( $1:2:4:10:1$ );

D – титерилен.

Рис. 3.8. Влияние природы РЗЭ и температуры полимеризации на содержание 3,4-звеньев в полиизопренах



Температура полимеризации 22 °С;  
 продолжительность – 4 часа (кривая 1) и 2 часа (кривая 2);  
 $i-C_5H_8/Tb = 1000$  (кривая 1) и  $i-C_5H_8/Tb = 2500$  (кривая 2);  
 $[i-C_5H_8] = 1,5$  моль;  
 Д – пиперилен.

Рис. 3.9. Влияние природы алюминийалкила на активность катализаторов  $TbOAc_3 + AlR_2Cl + AlR_3 (AlR_2H) + Д (1:4 : 5:50 : 1)$

Таблица 3.17

### Активность и стереоселективность катализаторов на основе лантаноидов иттриевой подгруппы

Металл (Ln)	Номер элемента	Выход полимера, %		Содержание звеньев, %		$\eta$ дл/г
		за 1 час	За 20 час	цис-1,4	3,4	
Y	39	1,0	26,5	97,9	2,1	10,0
Gd	64	87,8	100	97,6	2,4	6,0
Tb	65	87,4	100	97,8	2,2	6,1
Dy	66	57,0	94,1	98,0	2,0	9,8
Ho	67	14,4	94,6	98,2	1,8	8,5
Er	68	–	9,3	98,0	2,0	13,5
Tm	69	–	следы	–	–	–
Yb	70	–	–	–	–	–
Lu	71	–	1,9	–	–	–

Условия полимеризации:

Катализатор:  $Ln(RCOO)_3 + (i-C_5H_9)_2AlCl + (i-C_5H_9)_2AlH$  + пиперилен (1:3:5:10)

Температура полимеризации 22–24 °С;  $[i-C_5H_8] / [Ce] = 1600$  (моль);

$RCOO$  – анион октановой кислоты.

**Влияние ненасыщенных углеводородов на активность катализатора и характеристики полимера**

Ненасыщенный углеводород	Выход полимера, %		3,4-звенья, %	$\eta$ , 25 оС, толуол, дл/г	Содержание геля, %	Индекс набухания геля
	30 мин	60 мин				
–	–	25,7	3,0	4,3	–	–
Бутадиен-1,3	–	31,3	3,0	4,8	–	–
Бутадиен-1,3 (Бутадиен / Се = 10 моль)	–	54,4	3,0	7,2	–	–
Изопрен	–	16,0	3,0	8,3	–	–
Пиперилен	31,0	75,0	3,0	5,1	отс	–
Циклооктадиен-1,5	23,5	–	3,0	4,6	2,0	300
Хлоропрен	15,5	–	4,0	3,8	отс	–

Условия полимеризации:

Катализатор:  $Ce(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlH$  (10 моль) + ненасыщенный углеводород (1 моль).

Продолжительность выдерживания с ненасыщенным углеводородом – 30 мин.

Температура полимеризации 22–24 °С:

$[i-C_4H_8] / [Ce] = 1600$  (моль);

$RCOO$  – анион октановой кислоты.

Введением диеновых углеводородов был также устранен существенный недостаток лантаноидных катализаторов в начальной стадии их разработки – нестабильность активности в процессе созревания и хранения. Активность катализатора, содержащего пиперилен, возрастает в процессе хранения в течение 2,5–24 часов и далее остается постоянной (табл. 3.19).

Катализатор, полученный в присутствии пиперилена, сохраняет активность по крайней мере в течение года. Это усовершенствование лантаноидных катализаторов открыло им дорогу для промышленного использования. В качестве активирующей добавки пиперилен применяется в настоящее время не только в производстве «неодимового» полиизопрена (СКИ-5), но и в производстве «неодимового» полибутадиена (СКДН). Наиболее вероятные, по мнению авторов,

## Влияние времени «созревания» катализатора на его активность

Катализатор	Продолжительность «созревания» катализатора, ч	Мольное отношение изопрена к лантановиду	Выход полимера, %	Содержание 3,4-звеньев	$\eta$ , дл/г
1	–	1600	28	3,0	7,7
2	0,5	5000	41	3,0	–
2	2,5	5000	60	–	7,4
2	24	5000	55	3,0	7,4

Условия полимеризации:

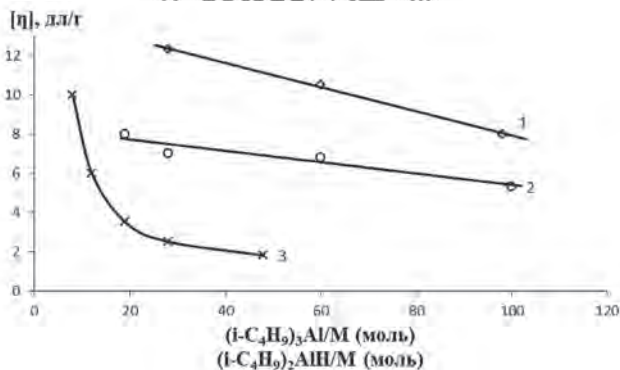
Катализатор

1 –  $Ce(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $(i-C_4H_9)_3Al$  (30 моль);

2 –  $Ce(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $(i-C_4H_9)_3Al$  (30 моль) + пипериден (1 моль);

температура приготовления катализатора и полимеризации 20 °С;  $[i-C_5H_8] = 2$  моль/л;

$Ce(RCOO)_3$  – октаноат церия.



Катализаторы:

1 –  $Ce(RCOO)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl + (i-C_4H_9)_3Al$

2 –  $Nd(RCOO)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl + (i-C_4H_9)_3Al$

3 –  $Ce(RCOO)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl + (i-C_4H_9)_2AlH$   
 $Cl/M = 2$  моль;

$[i-C_5H_8] = 2$  моль/л;

$[i-C_5H_8]/[M] = 1600$  моль;

Температура полимеризации 20–22 °С;

$M(RCOO)_3$  – октаноат церия или неодима.

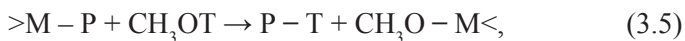
Рис. 3.10. Зависимость характеристической вязкости полиизопренов от содержания алюминийорганического соединения в катализаторе

причины активирующего влияния диенов представлены в последующем изложении материала данного раздела.

Зависимости молекулярной массы «лантаноидного» полиизопрена от условий полимеризации имеют тривиальный характер: она снижается при уменьшении концентрации мономера, увеличении концентрации катализатора и повышении температуры. Полимеры практически не содержат гель-фракции. Решающее влияние на молекулярную массу полимера оказывает алюминийалкильная компонента катализатора, что свидетельствует о наличии эффективных реакций переноса полимерных цепей на триизобутилалюминий (и особенно на диизобутилалюминийгидрид) (рис. 3.10).

### ***3.2.1. Кинетика и механизм полимеризации изопрена под влиянием лантаноидных катализаторов***

Для расчета кинетических констант полимеризации изопрена и интерпретации кинетических зависимостей было определено количество действующих активных центров ( $C_p$ ) в изучаемых реакциях. В случае неодим-содержащих катализаторов с этой целью был использован классический метод, основанный на введении радиоактивных меток в растущую полимерную цепь с помощью радиоактивного ингибитора – метилового спирта, «меченого» тритием по гидроксильному водороду –  $CH_3OT$  [71, 72], или с помощью триизобутилалюминия, содержащего изотоп углерода  $C^{14}$  –  $(i-C^{14}_4H_9)_3Al^1$ . В первом случае радиоактивные метки могут входить в полимер по реакции метанола с металл-полимерными соединениями (3.5):



где  $M - Ln$  или  $Al$ ;

$P$  – полимерная цепь.

При использовании  $(i-C^{14}_4H_9)_3Al$  радиоактивность полимера возникает в результате первичного акта вхождения мономера в полимерную цепь.

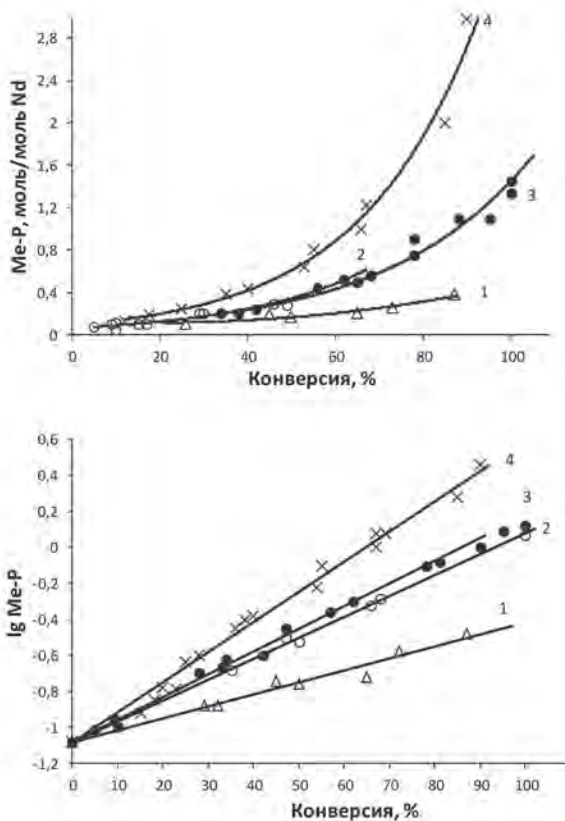
---

<sup>1</sup> Радиохимические измерения проводил д.х.н. Г.М. Хвостик.

Особенностью метода ингибирования является то, что он дает сведения об общем количестве металл-полимерных связей, образовавшихся к моменту обрыва процесса полимеризации и представляющих собой сумму металл-углеродных связей в растущих полимерных цепях и металл-полимерных связей, образовавшихся в результате возможных реакций переноса растущей полимерной цепи на металл – содержащую компоненту катализатора. Предварительно было показано, что изучаемые системы не подвержены воздействию неконтролируемых реакций и являются хорошим объектом исследования [60].

Зависимости, характеризующие изменение количества металл-углеродных связей по ходу полимеризации имеют вид кривых, асимптотически приближающихся к оси ординат. В полулогарифмических координатах эти зависимости прямолинейны, что свидетельствует о первом порядке реакций переноса полимерных цепей на алюминийорганические компоненты катализаторов (рис. 3.11–3.13). Графической экстраполяцией зависимости числа металл-полимерных связей от конверсии изопрена к нулевой конверсии определялось количество металл-углеродных связей, относящихся непосредственно к активным центрам реакции, то есть к действующим активным центрам полимеризации, а по разности между концентрацией металл-полимерных соединений и концентрацией активных центров – количество алюминий-полимерных соединений, образовавшихся в результате реакций переноса.

Доля активных центров в каталитических системах, содержащих диизобутилалюминийгидрид, не зависит от присутствия пиперилена и составляет 7–8 % моль от общего количества неодима (рис. 3.11). Таким образом активирующее влияние пиперилена связано не с увеличением количества активных центров полимеризации ( $C_p$ ), а с увеличением их реакционной способности ( $K_p$ ): константа скорости роста полимерных цепей при формировании катализатора в присутствии пиперилена возрастает с 2,5 до  $32,3 \pm 1,3$  л / моль • сек. (табл. 3.20). Количество металл-полимерных связей является функцией соотношения диизобутилалюминийгидрида к лантановиду в катализаторе, но экстраполяция данных зависимостей к нулевой конверсии дает одинаковые значения числа активных центров (при варьировании соотношения от 10 до 30 моль) (рис. 3.11), что хорошо коррелирует с постоянством скорости полимеризации изопрена в указанных условиях



1- $n = 10$ ;

2- $n = 20$ ;

3- $n = 10$  (катализатор приготовлен в отсутствии пиперилена);

4- $n = 30$ .

\*Условия полимеризации:

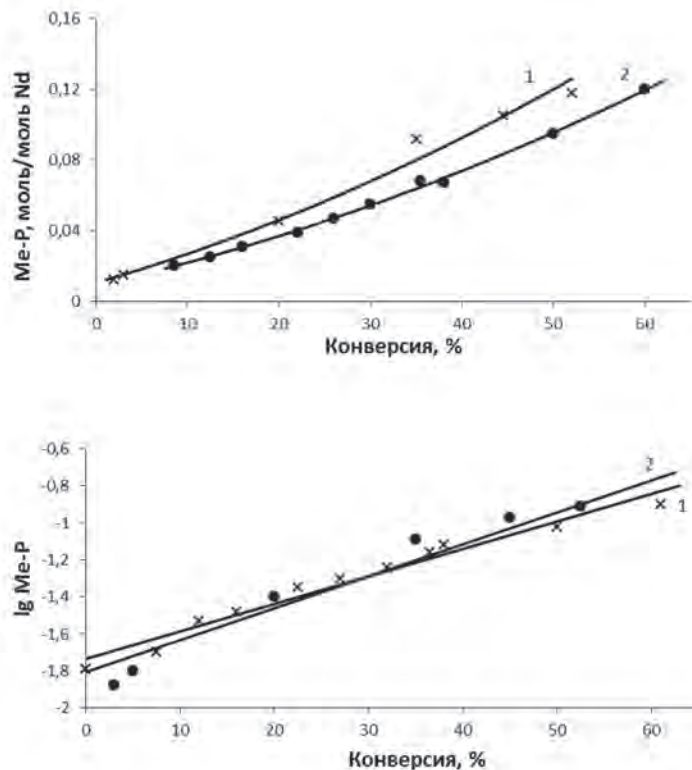
$[i-C_5H_8] = 1,0$  моль/л;

$[i-C_5H_8]/[Nd] = 3200$  (моль);

Температура полимеризации 20 °С;

$Nd(RCOO)_3$  – октаноат или нафтенат неодима.

Рис. 3.11. Изменение числа металл-полимерных связей (Me – P, моль/моль Nd) в полиизопрене в зависимости от конверсии изопрена в присутствии каталитической системы на основе  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2,5 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlH$  ( $n$  моль)



Катализатор:

1 –  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (30 моль);

2 – катализатор приготовлен в присутствии пиперидина (1 моль).

Условия полимеризации:

$[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1,0$  моль/л;

$[i\text{-C}_5\text{H}_8]/[\text{Nd}] = 3200$  (моль).

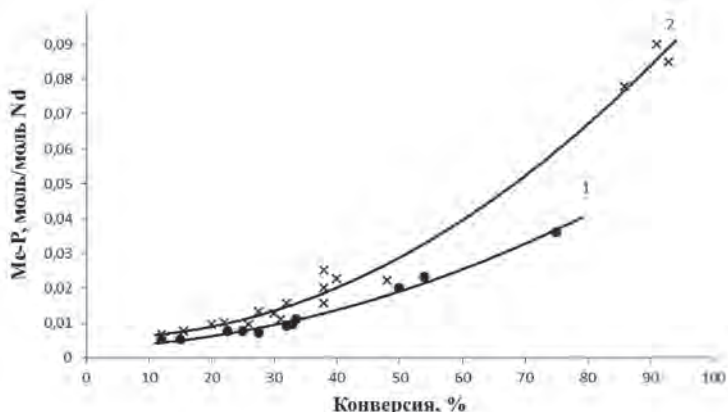
Температура полимеризации 20 °C;

$\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  – октаноат неодима;

$[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1,0$  моль/л;

$[i\text{-C}_5\text{H}_8]/[\text{Nd}] = 3200$  (моль).

Рис. 3.12. Изменение числа металл-полимерных связей (Me-P) в полиизопрене в зависимости от конверсии изопрена в присутствии каталитической системы на основе  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2,0 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (30 моль)



1 —  $n = 15,5$  моль;

2 —  $n = 30,0$  моль;

молярная радиоактивность ( $i\text{-C}_4^{14}\text{H}_9$ )<sub>3</sub>Al —  $1,8 \cdot 10^7$  кюри/моль;

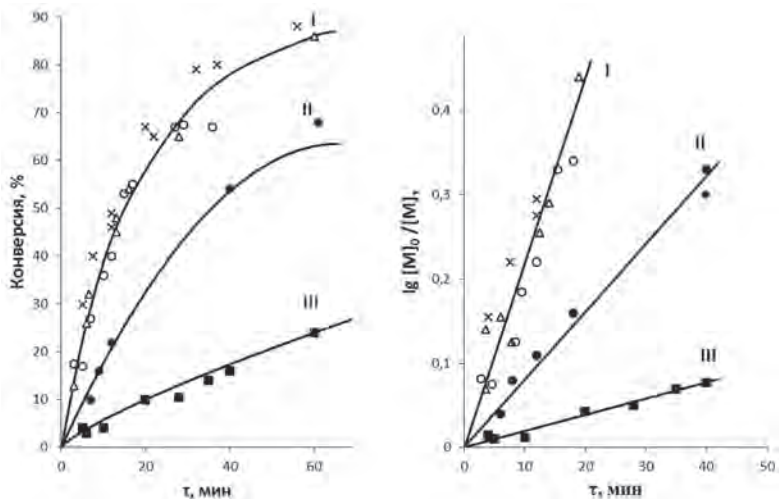
условия полимеризации 20 °С;

$\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  — октаоат неодима.

Рис. 3.13. Изменение числа металл-полимерных связей (Me-P) в полиизопрене в зависимости от конверсии изопрена в присутствии катализатора  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2 моль) +  $(i\text{-C}_4^{14}\text{H}_9)_3\text{Al}$  ( $n$  моль)

(рис. 3.14). При использовании триизобутилалюминия вместо диизобутилалюминийгидрида число активных центров не превышает 2 % моль от общего количества неодима в катализаторе (рис. 3.12), а константа роста реакции полимеризации, рассчитанная из кинетических зависимостей (рис. 3.15), приближается к 10 л / моль • сек. Таким образом, при использовании триизобутилалюминия образуются более эффективные центры роста полимерной цепи. Также как и в случае катализатора, содержащего диизобутилалюминийгидрид, присутствие пиперилена в каталитическом комплексе, содержащем триизобутилалюминий, не приводит к изменению концентрации активных центров полимеризации, но резко сказывается на их реакционной способности: константа скорости роста полимерной цепи увеличивается до  $71 \pm 1,5$  л / моль • сек.

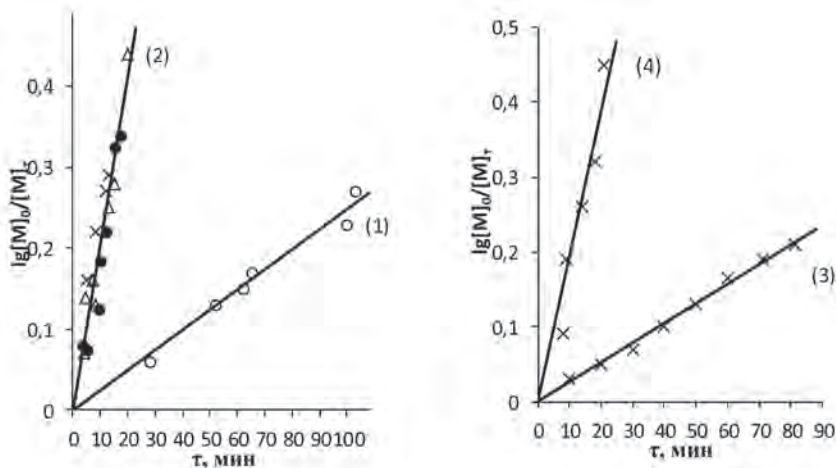
Изменение количества металл-углеродных связей по ходу полимеризации изопрена в присутствии катализаторов на основе неодима



I –  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2,5 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$  (n моль) + нитерлен (1 моль);  
 $\Delta$  – n = 10;  $\circ$  – n = 20;  $\times$  – n = 30;  
 $[i\text{-C}_5\text{H}_8]/[\text{Nd}] = 5000$  моль.  
 II –  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2,5 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$  (10 моль);  
 $[i\text{-C}_5\text{H}_8]/[\text{Nd}] = 1600$  моль.  
 III –  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  (30 моль);  
 $[i\text{-C}_5\text{H}_8]/[\text{Nd}] = 1600$  моль.  
 $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 2,0$  моль/л.  
 $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  – октаоат или нефтенат неодима.

Рис. 3.14. Кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии катализаторов на основе  $\text{Nd}(\text{RCOO})_3$  (1 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (2,5 моль) +  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$  (n моль)

(рис. 3.11–3.13) подтвердило наличие реакций передачи полимерной цепи на алюминийорганическую компоненту катализатора. При этом увеличение соотношения Al / Nd в катализаторе приводит к увеличению относительной доли макромолекул, ограничение роста которых происходит за счет переноса полимерной цепи на алюминийорганическое соединение (рис. 3.16). Характерно, что снижение молекулярной массы полимеров (рис. 3.10) происходит без изменения скорости полимеризации изопрена. Прямолинейные зависимости  $\lg [\text{Al}]_0 / [\text{Al}]_t - t$  (рис. 3.16), где  $[\text{Al}]_0$  – начальная концен-



Катализаторы:

1 –  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2,5 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlH$  (10 моль);

2 –  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2,5 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlH$  (n моль) + пи-перилен (1 моль);

$\Delta$  –  $n = 10$ ;  $\circ$  –  $n = 20$ ;  $\times$  –  $n = 30$ ;

$[C_5H_8]/[Nd] = 3200$  моль;  $[i-C_4H_9] = 1,0$  моль/л;

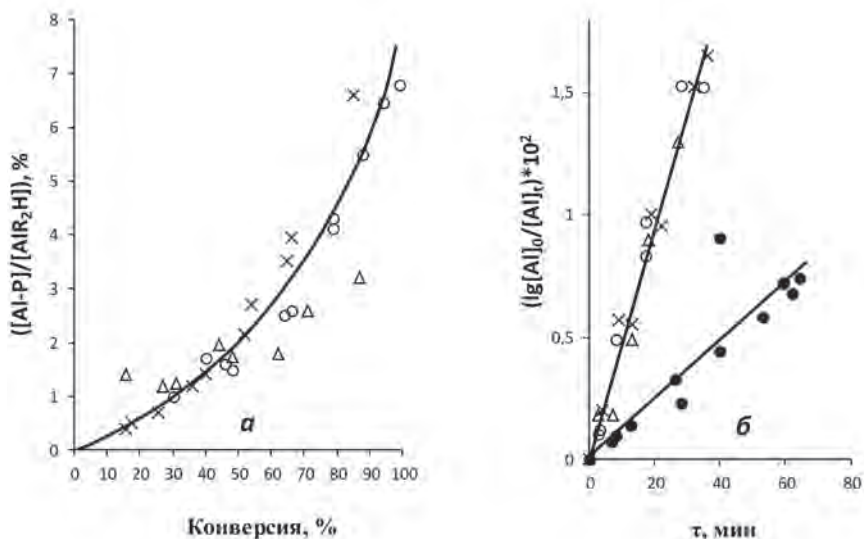
3 –  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $(i-C_4H_9)_3Al$  (30 моль);

4 –  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $(i-C_4H_9)_3Al$  (30 моль) + пи-перилен (1 моль);

$[i-C_5H_8]/[Nd] = 1600$  моль;  $[i-C_4H_9] = 1,0$  моль/л.

Рис. 3.15. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации изопрена в присутствии катализаторов на основе  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2 моль) +  $[(i-C_4H_9)_2AlH$  (n моль) или  $(i-C_4H_9)_3Al$  (30 моль)]

трация ТИБА или ДИБАГ, а  $[Al]_t$  – их концентрация к моменту времени – свидетельствуют о первом порядке реакций образования алюминий-полимерных соединений по триалкилалюминию или диалкилалюминийгидриду (рис. 3.11–3.12). Первый порядок реакции ограничения полимерной цепи по концентрации триизобутилалюминия, практически не ассоциированного в растворе [73], подтверждается данными китайских исследователей [74]. При использовании диизобутилалюминийгидрида, степень ассоциации которого близка к трем [75], следовало бы ожидать снижения порядка реакции передачи



$\Delta - n = 10$ ;

$\circ - n = 20$ ;

$X - n = 30$ ;

$\bullet - n = 10$  катализатор без пиперилена;

$[i-C_3H_8] = 1,0$  моль/л;

$[i-C_3H_8]/[Nd] = 3200$  (моль);

температура полимеризации  $20^\circ C$ .

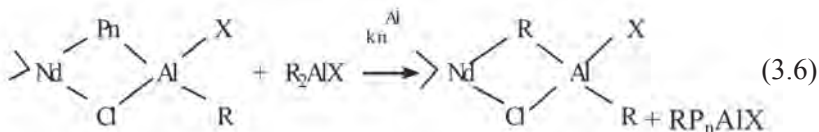
Рис. 3.16. Изменение количества алюминий-полимерных связей с конверсией изопрена в присутствии катализатора  $Nd(RCOO)_3$  (1 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  (2,5 моль) +  $(i-C_4H_9)_2AlH$  (n моль) + пиперилена (1 моль)

полимерной цепи на алюминийорганическую компоненту катализатора. Однако наблюдается также первый порядок, который, по-видимому, обусловлен тем, что диизобутилалюминийгидрид, концентрация которого в реакционной среде невелика, в значительной степени сольватирован молекулами растворителя и мономера и присутствует в растворе в мономерной форме, участвующей в реакциях передачи полимерной цепи.

Нельзя также отрицать вероятности переноса цепи диизобутилалюминийгидридом в ассоциированной форме. В то же время высо-

кая склонность ДИБАГ к ассоциации обуславливает бóльшую долю биядерных активных центров в катализаторах с его участием.

Поскольку доля алюминийполимерных соединений к концу процесса полимеризации не превышает 10 % от общего количества алюминийорганических соединений (рис. 3.16) их повторное взаимодействие с активными центрами можно не учитывать и рассматривать реакции передачи полимерной цепи как необратимые. Сам факт участия реакций переноса растущей полимерной цепи на алюминийорганические соединения в изучаемых системах свидетельствует о лабильности активных центров полимеризации, находящихся во взаимодействии с соединениями алюминия, присутствующими в полимеризационной системе. Механистически эти реакции можно представить следующим образом: молекулы триизобутилалюминия или диизобутилалюминийгидрида конкурируют за место в координационной сфере лантаноида и «выталкивают» алюминийполимерное соединение, занимая его место (3.6):



где R – i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

P<sub>n</sub> – растущая полимерная молекула;

X – R или H.

Скорость образования алюминийполимерных соединений (или переноса полимерной цепи на R<sub>2</sub>AlX) в этом случае определяется следующим выражением (3.7):

$$W_{\text{п}}^{\text{Al}} = k_{\text{п}}^{\text{Al}} \cdot \text{Cp} \cdot [\text{R}_2\text{AlX}], \quad (3.7)$$

где W<sub>п</sub><sup>Al</sup> – скорость переноса полимерной цепи на R<sub>2</sub>AlX;

k<sub>п</sub><sup>Al</sup> – константа переноса на алюминийорганические соединения;

Cp – концентрация активных центров полимеризации.

Обозначив k<sub>п</sub><sup>Al</sup>·Cp через k', получаем (3.8):

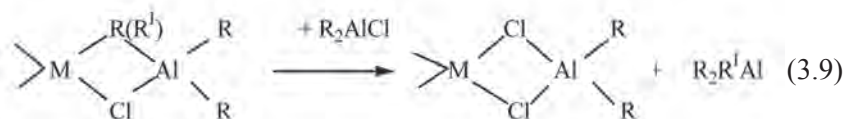
$$d[\text{R}_2\text{AlX}] / dt = k' \cdot [\text{R}_2\text{AlX}] \quad \text{или} \quad \ln[\text{R}_2\text{AlX}]_0 / [\text{R}_2\text{AlX}]_t = k' \cdot t \quad (3.8)$$

Константы  $k'$  были найдены из наклона прямых зависимостей, изображенных на рис. 3.16. В случае использования ДИБАГ  $k_n^{Al} = k' / C_p$  в 2–3 раза выше по сравнению с ТИБА, а отношение констант  $k_n^{Al} / k_p$  отличается соответственно в 5–10 раз. Константы переноса полимерной цепи на алюминийорганические соединения, определенные двумя независимыми методами, имеют близкие числовые значения (табл. 3.20).

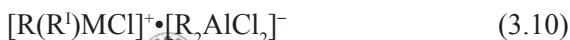
При сравнении констант переноса полимерной цепи на мономер и соединения алюминия с учетом их концентраций очевидно следующее: перенос полимерной цепи на диизобутилалюминийгидрид преобладает над другими видами переноса или обрыва. В то же время как в системах, содержащих триизобутилалюминий, ввиду его меньшей активности в реакциях переноса, возрастает влияние других агентов ограничения материальной цепи. Использование для полимеризации изопрена каталитического комплекса, приготовленного в присутствии пиперилена, приводит к одновременному увеличению скорости роста полимерной цепи и скорости переноса на алюминийорганическую компоненту катализатора (табл. 3.20), что также свидетельствует о его влиянии на ход полимеризации в течение всего процесса.

Таким образом, результаты исследования катализаторов на основе лантаноидов цериевой подгруппы (церий, неодим) и кинетических закономерностей полимеризации изопрена под влиянием этих систем дают вполне однозначное толкование механизма изученных полимеризационных процессов: роль алюминийорганической компоненты заключается не только в алкилировании соединений редкоземельных металлов, но и в образовании электронодефицитных биядерных металл-углеродных связей, оптимальных для последующей реакции внедрения. Активным центром полимеризации является биметаллический комплекс  $MR'Cl_2 \cdot AlR_2R'$  (где  $M$  – лантаноид,  $R = i-C_4H_9$ ,  $R' = H$  или  $i-C_4H_9$ ). Присоединение первой молекулы изопрена (реакция иницирования) и последующее удлинение полимерной цепи осуществляется путем внедрения мономера по связи лантаноид – мостичный углерод (водород). В пользу такой точки зрения свидетельствует тот факт, что сам по себе лантаноидалкилдихлорид не инициирует реакцию полимеризации изопрена. Кроме того, добавление диалкилалюминийгалогенида к катализатору в количестве, превышающем необходимое для полного замещения карбоксилатных групп в соединении лантаноида, приводит к резкому снижению активности катализатора

(рис. 3.6 а и 3.7). Падение активности очевидно связано с тем, что диалкилалюминийхлорид, обладающий большей по сравнению с триалкилалюминием акцепторной и, следовательно, комплексообразующей способностью [76], вытесняя его, образует неактивные комплексы с участием мостичных галогенов (3.9, 3.10):



или с переносом аниона:



Влияние природы алюминийорганического соединения на активность катализатора (различие в значениях  $K_p$ ) свидетельствует о сохранении на протяжении всего процесса полимеризации различия в строении каталитического комплекса в зависимости от участия триизобутилалюминия или диизобутилалюминийгидрида в его формировании. Изобутильная группа, являясь более нуклеофильной, чем водородный радикал, усиливает дестабилизацию связи  $\text{M}-\text{R}$ , по которой внедряется молекула мономера и этим способствует увеличению реакционной способности центра роста полимерной цепи (табл. 3.20).

Резкое возрастание активности катализатора (за счет увеличения  $K_p$ ) в присутствии пиперилена также свидетельствует о том, что эффект воздействия этого диена на активные центры роста полимерной цепи сохраняется на протяжении всего процесса полимеризации. Если предположить, что введение пиперилена в катализатор приводит к возникновению комплексов  $\pi$ -аллильного типа (3.11):

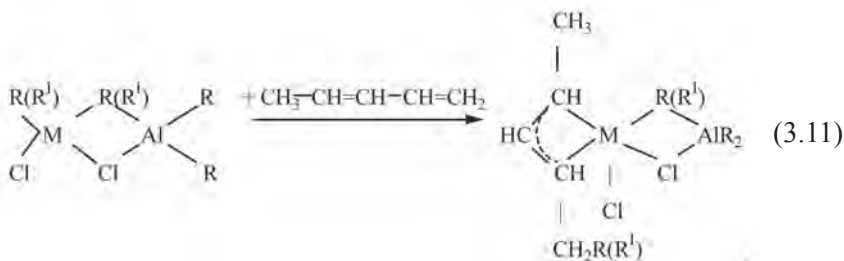


Таблица 3.20

## Кинетические константы реакции полимеризации изопрена

Катализатор	$[C_p] / [Me] \cdot 10^2$ , моль	Кр. л/мол·сек	$K_n^M / K_p^A$	$K_n^A / K_p^A$	$K_p^A / K_p^B$
$NdA_3 + 2(iC_4H_9)_2AlCl + 30(iC_4H_9)_3Al$ - + - x	$1,8 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,3$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
$NdA_3 + 2(iC_4H_9)_2AlCl + 10(iC_4H_9)_2AlH$ - + - x	$1,8 \pm 0,2$	$71,0 \pm 1,3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	—	$4,5 \cdot 10^{-3}$
$TbA_3 + (iC_4H_9)_2AlCl + 10(iC_4H_9)_2AlH$ - + - x	$1,8 \pm 0,2$	$2,5$	—	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
$TbA_3 + (iC_4H_9)_2AlCl + 10(iC_4H_9)_2AlH$ - + - x	$1,8 \pm 0,2$	$32,3 \pm 1,3$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
$TbA_3 + (iC_4H_9)_2AlCl + 10(iC_4H_9)_2AlH$ - + - x	$1,8 \pm 0,2$	$12,9 \pm 2,3$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	—

$Me = Nd, Tb$ . x Катализатор приготовлен в присутствии терефена.  
 $k_n^A$  и  $K_n^M$  – константы переноса на алюминийорганические соединения и мономер.  
 а) константы рассчитаны из зависимости Майо – Дьюиса;  $\Delta / P_n = f \sum W_n / W_p$ ;  
 б) константы рассчитаны из данных радиометрических измерений.

то пиперилен, выступающий в роли донора электронов, понижает положительный заряд редкоземельного металла, что приводит к повышению ковалентности связи лантаноид-углерод и соответственно к увеличению ее реакционной способности. При этом количество активных центров полимеризации остается неизменным.

Образование  $\pi$ -аллильного комплекса пиперилена с лантаноидом в центре роста, приводящее к определенному сближению строения активных центров, образованных с триизобутилалюминием и диизобутилалюминийгидридом, выравнивает их реакционные способности. Так, если константы скорости роста в случае катализаторов с  $(i-C_4H_9)_3Al$  и  $(i-C_4H_9)_2AlH$  различаются  $\sim$  в 4 раза, то значения констант скоростей роста для таких катализаторов с пипериленом различаются не более чем в 2 раза (табл. 3.20). Однако полного выравнивания активности каталитических систем не происходит.

### ***3.2.2. Современные научно-практические направления в синтезе стереорегулярного изопренового каучука с лантаноидными катализаторами***



Коллектив лаборатории стереорегулярной полимеризации ФГУП «НИИСК»

1 ряд: Васильев В.А., Гольцова Г.Г., Венцеславская К.К., Дроздов Б.Т.

2 ряд: Новикова Е.С., Левковская Е.И., Бубнова С.В., Пассова С.С.,

Сендерская Е.Е., Бодрова В.С. (фото 2014 г.)



Коллектив лаборатории стереорегулярной полимеризации  
ПАО «Синтез-Каучук» (слева направо)

1 ряд: Фаизова В.Ю., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Гарипова З.Г.  
2 ряд: Пылаева Н.Н., Чернова В.В., Илющенко Т.Б., Ханнанова Е.А., Валишина Д.А.

### 3.2.2.1. Катализаторы на основе хлорида неодима

Каталитические системы, сформированные из двух компонентов – хлорида неодима и триизобутилалюминия – малоактивны в полимеризации диенов [6]. Существенное повышение активности катализаторов достигается в присутствии электронодонорных соединений [8]. Электронодонорный лиганд увеличивает степень ковалентности связи лантаноид – галоген и, благодаря этому, способствует алкилированию галогенида лантаноида алюминийорганическим соединением с образованием активных в полимеризации связей лантаноид – углерод.

На Стерлитамакском ПАО «Синтез-Каучук» осуществлена промышленная реализация способа получения «лантаноидного» полиизопрена с торговой маркой СКИ-5. В качестве катализатора используется изопропанольный сольват хлорида неодима в сочетании с триизобутилалюминием и пипериленом [77]. В связи с тем, что промышленный катализатор является гетерогенным, стадия формирования изопропанольного сольвата хлорида неодима во

многом ответственна за активность конечного продукта в процессе полимеризации. По результатам совместных исследований НИИСК и Стерлитамакского завода СК отработана технология синтеза и выделения сольватов хлорида неодима (СХН) или дидима (СХД), заключающаяся в реакции оксидов лантаноидов с хлористым водородом в среде спирта с последующей отгонкой избытка спирта.

Задача упрощается в тех случаях, когда в качестве исходного сырья используется технический шестиводный хлорид лантаноида. Выделение конечного продукта осуществляется отгонкой избыточного спирта в роторно-пленочном испарителе в присутствии жидкого парафина [78–80].

В техническом сольвате хлорида неодима в качестве лиганда может присутствовать вода, что не отражается на процессе полимеризации и качестве полимера. В последние годы разработан альтернативный промышленный вариант синтеза СХН с использованием безводного хлорида неодима.

В работах, представленных в Литературе [81–89], предложено интенсифицировать образование СХН путем гидродинамического воздействия на реакционную смесь и диспергирования частиц  $\text{NdCl}_3$  за счет циркуляции реакционной смеси через турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Комплексообразование  $\text{NdCl}_3$  с изопропиловым спиртом (ИПС) за 8 часов синтеза в обычных условиях приводит к получению сольвата, имеющего состав  $\text{NdCl}_3 \cdot 1.65$  ИПС, с диаметром частиц в интервале 0,05–0,16 мкм. Полимеризация изопрена на катализаторе, сформированном на базе этого сольвата, протекает с участием двух типов центров роста (тип А/– $\ln M = 12,8$ ; тип В/– $\ln M = 14,2$ ) при начальной скорости  $W_0 = 0.017$  моль/(л×мин). При однократном гидродинамическом воздействии на реакционную смесь образуется комплекс  $\text{NdCl}_3 \cdot 2.5$  ИПС (диаметр частиц 0,05–0,075 мкм), обеспечивающий формирование более активного [ $W_0 = 0.037$  моль/(л×мин)], одноцентрового [тип С –  $\ln M = 13,4$ ] катализатора. Такое воздействие реализовано в промышленных условиях на Стерлитамакском ПАО «Синтез-Каучук» с положительным результатом, обеспечившим высокую активность промышленного катализатора [90].

Широкие испытания каучука СКИ-5 в шинной и резинотехнической промышленности показали его существенные преимущества по сравнению с «титановым» полиизопреном – каучуком СКИ-3 [91]:

– способность к более высокому наполнению теуглеродом и снижение энергозатрат при изготовлении резиновых смесей,

- возможность использования каучука с повышенной молекулярной массой при сохранении хороших технологических свойств резиновых смесей,
- пониженная деструкция каучука при обработке на вальцах и в резиносмесителях,
- лучшие технологические свойства резиновых смесей при шприцевании массивных заготовок,
- лучшая адгезия к металлическому и текстильному кордам, лучшая связь между слоями каркаса шин,
- более высокая динамическая выносливость между элементами шинных резин при испытании на многократный сдвиг.

Высокая стерео- и региорегулярность РЗЭ-полимеров обуславливает их повышенную склонность к кристаллизации. По скорости кристаллизации редкоземельный полиизопрен приближается к натуральному каучуку, в то время как НК и СКИ-3 (промышленный «титановый» полиизопрен) резко различаются по кинетическим и термодинамическим параметрам кристаллизации. Сопоставление НК и синтетических полиизопренов по деформационно-прочностным свойствам стандартных ненаполненных резин показывает, что при близких пласто-эластических характеристиках исходных резиновых

Таблица 3.21

**Сравнительные свойства натурального и синтетических полиизопренов**

Характеристика полимера		НК	СКИ-3	СКИ-5
Содержание дис-1,4-звеньев		100	97	98
Параметры кристаллизации	Полупериод кристаллизации, мин	250	900–1100	500–600
	t плавления, °С	8–12	-1 ÷ -4	4–6
Характеристика наполненных вулканизатов	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13–14	9	10
	Условная прочность при растяжении, МПа	30–32	28	29–31
	Эластичность по отскоку, %	40	46	49
	Соппротивление раздиру, кН/м	130–140	90	100–120
Свойства шинных резин	Выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	800–850	600–700	800–900

Таблица 3.22

**Свойства типовых обкладочных резин  
на основе РЭ-полиизопрена, СКИ-3 и НК**

Показатель	НК	СКИ-3	СКИ-5
Свойства смесей			
Вязкость по Муни (Б-100-1-4)	61	67	60
Пластичность по Карреру	0,44	0,47	0,46
Эластическое восстановление, мм	0,61	0,60	0,59
Свойства вулканизатов			
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	12-13	8-9	11-12
Условная прочность при растяжении, МПа при 23 °С	30	30	32
при 100 °С	20	20	23
Относительное удлинение при разрыве, %	550-580	630-650	550-600
Сопrotивление раздиру, кН/м при 23 °С	120-125	85-95	110-115
при 100 °С	55-60	45-50	50-55
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	52	48	52
при 100 °С	68	60	68
Сопrotивление деформации ЗПИ (30 %)			
Время до разрушения, мин	120	240	200
Температура в зоне разрушения, °С	125	110	100
Сопrotивление разрастанию трещин, тыс. циклов	90	150	150

смесей напряжение при удлинении 300 % и сопротивление раздиру у вулканизатов СКИ-5 выше, чем у аналогичных вулканизатов на основе СКИ-3. Кроме того, вулканизаты СКИ-5 превосходят серийные вулканизаты по усталостной выносливости при знакопеременном изгибе и многократном растяжении. По этим показателям вулканизаты НК и СКИ-5 близки (табл. 3.21, 3.22).

Пласто-эластические свойства СКИ-3 определяются в основном составом входящего в каучук микрогеля (долей его «тяжелой» фракции), тогда как влияние на ММР золь-фракции не обнаруживается. Для СКИ-5 характерна связь пластичности с молекулярной массой образцов, поскольку этот каучук не содержит гель-фракций. При близких к СКИ-3 показателях пластичности СКИ-5 характеризуется

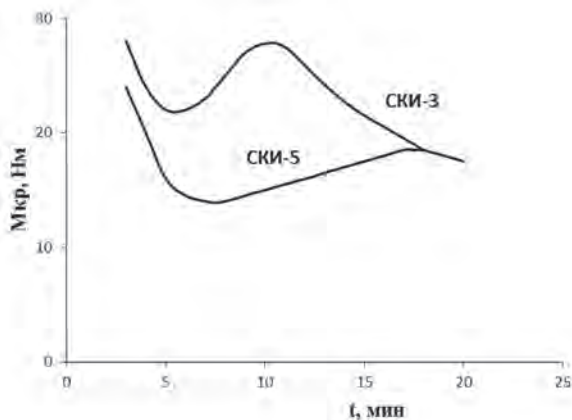


Рис. 3.17. Зависимость крутящего момента  $M_{кр}$  от продолжительности смешения каучуков с техническим углеродом при  $130^{\circ}\text{C}$  и частоте вращения 60 об/мин

более высокой средней молекулярной массой и вязкостью по Муни, меньшей деструктируемостью при механической обработке [90–91].

С увеличением доли пластической деформации обычно улучшаются технологические свойства каучука. Как показали результаты испытаний смесей каучука с техническим углеродом на пластографе Брабендера, крутящий момент, характеризующий нагрузку при смешении, существенно ниже в случае СКИ-5 по сравнению с СКИ-3 той же группы пластичности [92]. Наблюдаемая разница обусловлена различием энергетических затрат на механодеструкцию линейных макромолекул и частиц микрогеля при смешении (рис. 3.17).

Таким образом, каучук марки СКИ-5 характеризуется иной по сравнению с СКИ-3 молекулярной структурой: он является безгелевым и обладает подвижным ММР. Отсутствие микрогеля, способного резко изменять свойства каучука, обуславливает стабильность качества, а также лучшую текучесть, как самого каучука, так и наполненных смесей на его основе.

Благодаря особенностям вязко-эластических свойств «редкоземельный» полиизопрен лучше перерабатывается. Подобно пластикату НК он может перерабатываться на валковом оборудовании, поскольку не обнаруживает склонности к перепластификации [90, 91].

Санитарно-токсикологические показатели позволяют использовать редкоземельный полиизопрен с неокрашивающим антиоксидантом СКИ-5ПМ для изготовления изделий «пищевого» и медицинского назначения, в производстве товаров массового спроса и детских игрушек. По сравнению с СКИ-3 в нем содержится меньше некаучуковых компонентов, прежде всего летучих веществ и металлов. Высокмолекулярный редкоземельный полиизопрен может также служить полноценной заменой НК в клеях, обеспечивая их высокие конфекционные и прочностные свойства.

Каучуки СКИ-5 и СКИ-5ПМ обладают высокой термо- и термомеханической стабильностью, что связано с устойчивостью валентного состояния лантаноидов, входящих в состав катализаторов для синтеза «редкоземельных» полимеров [90–91].

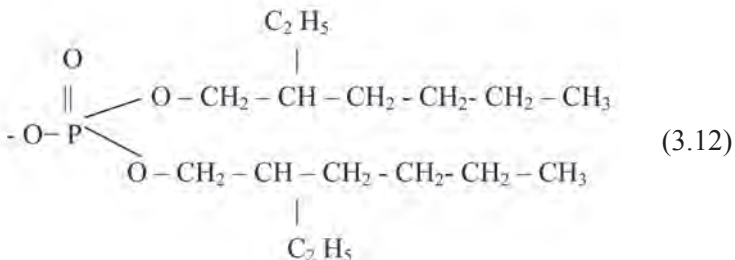
В 2010–2015 гг. по лицензии ФГУП «НИИСК» на одном из предприятий концерна «Petrochina» в г. Душанци (КНР) освоено производство цис-изопренового каучука с катализатором на основе изопропанольного сольвата хлорида неодима в сочетании с триизобутилалюминием и пипериленом.

### *3.2.2.2. Катализаторы на основе 2-алкилфосфатов неодима*

Катализаторы полимеризации изопрена на основе 2-алкилфосфатов неодима (ЭГФН) известны уже несколько десятилетий. Работы в этом направлении были начаты во ВНИИСК в 70-х годах XX века [93]. Это казалось вполне перспективным, поскольку алкилфосфорная кислота (ЭГФК) является доступным в промышленных масштабах соединением, широко используемым в технологиях разделения редкоземельного сырья. Соли РЗЭ и ЭГФК использовались в тот период в твердом виде, так как их растворы в углеводородах представляют собой высоковязкие трудно дозируемые жидкости. Новый этап исследований полимеризации диенов с использованием 2-алкилфосфатов РЗЭ начался после разработки простых, легко реализуемых способов их получения в виде подвижных углеводородных растворов.

Разработанный во ФГУП «НИИСК» одностадийный метод получения 2-этилгексилфосфатов РЗЭ заключается в прямом взаимодействии в углеводородном растворителе оксида РЗЭ с 2-этилгексилфосфорной кислотой в присутствии катализатора и соединения,

обеспечивающего снижение динамической вязкости раствора [94, 95]. В качестве таких соединений весьма эффективны многоатомные спирты. Продукт синтеза представляет собой углеводородный раствор соли неодима общей формулы  $NdA_3$ , где А – анион, изображенный ниже (3.12):



Кроме неодимовой компоненты в состав катализатора входят триизобутилалюминий, хлорсодержащее алюминийорганическое соединение и диеновый углеводород. Вместо ТИБА в составе катализатора могут быть использованы ДИБАГ или тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО). Катализатор проявляет максимальную активность при меньшем содержании ТИБА в своем составе по сравнению с хлоридным аналогом. В оптимальном варианте катализатор является полностью гомогенным [96].

Кинетические параметры процесса полимеризации и концентрацию активных центров рассчитывали с помощью кинетического метода. Поскольку доля изопрена, участвующая в иницировании роста цепи и возможном переносе на мономер, ничтожно мала по сравнению с количеством изопрена, входящим в саму полимерную цепь, то начальная скорость полимеризации ( $V_p$ ) определяется следующим выражением (3.13):

$$V_p = -\frac{dC_M}{dt} = k_p C_a^n C_M^m, \quad (3.13)$$

где  $k_p$  – константа скорости полимеризации;  
 $C_a$  – концентрация активных центров катализатора, моль/л;  
 $n$  – порядок реакции по катализатору;

$C_M$  – концентрация мономера, моль/л;  
 $m$  – порядок реакции по мономеру.

Порядки реакции по катализатору и мономеру рассчитывали по величине тангенса угла наклона прямолинейных зависимостей скоростей полимеризации от концентраций катализатора или мономера в логарифмических координатах.

Для расчета концентрации активных центров ( $n$ ) определяли количество полимерных цепей, образующихся по ходу полимеризации (моль/моль неодима) по формуле (3.14):

$$N = \frac{C_M \cdot y \cdot 68}{C_K \cdot M_n \cdot 100}, \quad (3.14)$$

где  $C_M$  – концентрация мономера, моль/л;  
 $y$  – конверсия мономера, %;  
68 – молекулярная масса изопрена, г/моль;  
 $C_K$  – концентрация неодима, моль/л;  
 $M_n$  – среднечисленная молекулярная масса.

Из графической зависимости величины числа полимерных молекул  $N$  от конверсии мономера путем экстраполяции ее к нулевой конверсии изопрена определяли концентрацию активных центров ( $n$ ) как концентрацию полимерных цепей при отсутствии реакций переноса.

Скорости полимеризации изопрена, а также доли активных центров в катализаторах, содержащих ТИБА или ТИБАО, имеют близкие значения (табл. 3.23). Скорость полимеризации изопрена в случае использования ДИБАГ в составе катализатора почти в 5 раз ниже, чем при использовании катализаторов с ТИБА или ТИБАО, при этом число активных центров в 1,5 раза выше. Природа АОС оказывает существенное влияние на уровень молекулярных масс полимера. При использовании катализатора, в состав которого входит ДИБАГ, образуются низкомолекулярные полимеры с широким молекулярно-массовым распределением. Замена ТИБА в составе катализатора на ТИБАО приводит к увеличению молекулярных масс полимера. Микроструктура синтезируемых полимеров при этом изменяется в пределах погрешности<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Здесь и далее иллюстрационные материалы, не отмеченные ссылкой на первоисточник, заимствованы из диссертационной работы [107].

**Влияние природы АОС в каталитическом комплексе  
1NdA<sub>3</sub>+20 пиперилен+бАОС+2,7 ДИБАХ на кинетику полимеризации,  
молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру  
полиизопрена**

АОС	Мольное отношение АОС/Nd (b)	Конверсия изопрена, %	Скорость пол-ции, $V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	Число активных центров, па, %	Молекулярно-массовые характеристики полиизопрена			Содержание 3,4-звеньев, %
					$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	
ТИБА	9	89,6	17,0	11,0	358	1250	3,4	3,0
ТИБАО	12	81,2	23,0	12,5	430	1434	3,3	3,1
ДИБАГ	9	60,3	4,2	18,0	87	851	9,8	2,6

*Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л;  
 $[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 продолжительность полимеризации ( $\tau$ ) – 30 мин;  
 $T_{пол} = 50$  °С;  
 растворитель – нефрас.*

Присутствие хлорирующего агента в составе катализатора является обязательным условием синтеза *цис*-1,4-полиизопрена [97]. При полном отсутствии хлорсодержащего компонента активность катализатора на основе ЭГФН в полимеризации очень низка – за 4 суток при мольном соотношении изопрен/неодим=1000 превращается в полимер лишь 10 % изопрена. Образовавшийся полимер имеет низкую молекулярную массу, широкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n=27$ ) и содержит по данным <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии 84,8 % *цис*-1,4-звеньев, 10,3 % *транс*-звеньев и 4,9 % 3,4-структур.

На рис. 3.18 представлена зависимость конверсии изопрена от мольного соотношения хлорсодержащего соединения (ДИБАХ) к неодиму. Независимо от очередности подачи ДИБАХ в синтезе катализатора оптимальное мольное соотношение Cl/Nd остается равным 2,7.

Каталитическая система проявляет максимальную активность, если в процессе ее синтеза хлорсодержащее соединение подается в последнюю очередь (вариант ТИБА+ДИБАХ) (рис. 3.19). В этих условиях образуется гомогенный катализатор. При подаче ДИБАХ перед ТИБА (вариант ДИБАХ+ТИБА) формируется гетерогенный катализатор, при этом скорость полимеризации ( $V_p$ ) и число актив-



Рис. 3.18. Влияние мольного соотношения ДИБАХ/Nd (с) в каталитическом комплексе  $\text{NdA}_3 + 20\text{пп} + 9\text{ТИБА} + \text{с ДИБАХ}$  на конверсию изопрена. Условия полимеризации: здесь и далее см. табл. 3.23.

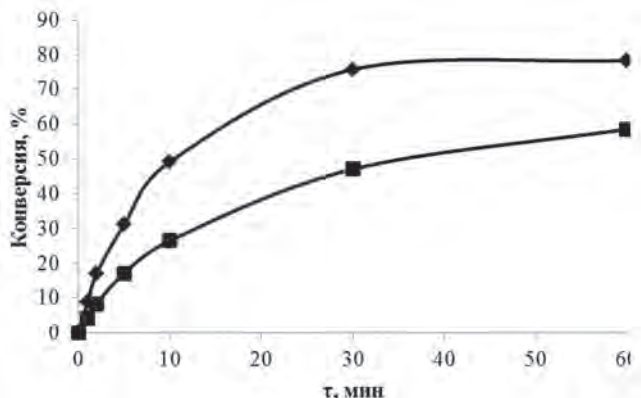


Рис. 3.19. Кинетические кривые полимеризации изопрена в зависимости от очередности подачи ТИБА и ДИБАХ в процессе приготовления катализатора  $1\text{NdA}_3 + 20\text{пп} + 9\text{ТИБА} + 2,7\text{ДИБАХ}$

ных центров ( $n_a$ ) заметно снижаются (табл. 3.24). Порядок подачи хлорирующего соединения не оказывает существенного влияния на уровень молекулярных масс полиизопрена, его полидисперсность и микроструктуру.

В качестве хлорирующих агентов кроме диизобутилалюминий-хлорида (ДИБАХ) с равным успехом могут быть использованы другие

**Влияние очередности подачи ДИБАХ в процессе синтеза катализатора  $1\text{NdA}_3+20\text{пп}+9\text{ТИБА}+2,7\text{ДИБАХ}$  на кинетические параметры полимеризации, молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полиизопрена**

Исследуемые показатели	Очередность подачи хлорирующего агента	
	ТИБА+ДИБАХ	ДИБАХ+ТИБА
$V_p$ , моль/л·мин	13	6,3
$n_p$ , %	12,6	8,5
$M_w \cdot 10^{-3}$	1447	1240
$M_w/M_n$	3,8	4,0
Содержание 3,4-звеньев, %	3,1	2,8

Условия полимеризации:

$[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л;

$[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$\tau = 60$  мин;

$T_{пол} = 50^\circ\text{C}$ ;

растворитель – нефрас.

хлорсодержащие соединения алюминия, такие как этилалюминий-сесквихлорид (ЭАСХ) или растворимый в толуоле комплекс хлорида алюминия с дифенилоксидом ( $\text{AlCl}_3 \times 2\text{ДФО}$ ). Во всех случаях образуются гомогенные катализаторы, проявляющие высокую активность в полимеризации изопрена (рис. 3.20, табл. 3.25).

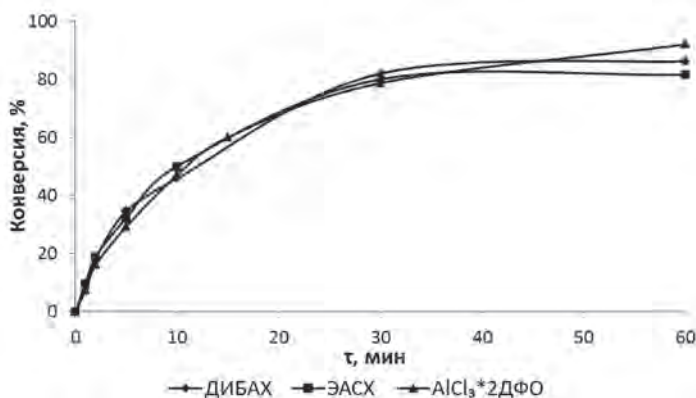


Рис. 3.20. Кинетика полимеризации изопрена в зависимости от природы хлорирующего агента в составе катализатора  $1\text{NdA}_3+20\text{пп}+9\text{ТИБА}+2,7\text{Cl}$

Таблица 3.25

**Влияние природы хлорирующего соединения в составе катализатора  $1\text{NdA}_3+20\text{пп}+9\text{ТИБА}+2,7\text{Сl}$  на кинетические параметры процесса полимеризации**

Кинетические параметры	Хлорирующий агент			
	ДИБАХ	ЭАСХ	$\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{ДФО}$	$\text{CCl}_4$
Конверсия изопрена, %	82,2	80,0	78,7	9,6
$V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	14	14	12	–
$\eta_{sp}$ , %	19	19	12	–

Условия полимеризации: см. таблицу 3.23.

Таблица 3.26

**Влияние природы хлорирующего соединения в составе катализатора  $1\text{NdA}_3+20\text{пп}+9\text{ТИБА}+2,7\text{Сl}$  на молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полиизопрена**

Хлорирующий агент	Конверсия, %	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание 3,4-звеньев, %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	
ДИБАХ	79,8	439	1373	3,1	2,7
ЭАСХ	80,0	415	1169	2,8	2,7
$\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{ДФО}$	78,7	371	1335	3,6	3,3

Условия полимеризации: см. таблицу 3.23.

Синтезируемые полимеры характеризуются близкими величинами молекулярных масс и содержания 3,4-звеньев (табл. 3.26).

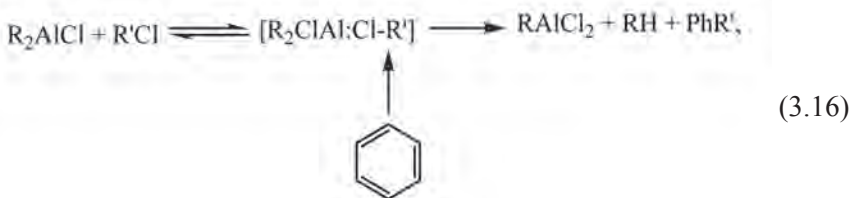
В качестве хлорирующего агента привлекает внимание четыреххлористый углерод, поскольку  $\text{CCl}_4$  является самым концентрированным и самым дешевым среди органических соединений источником хлора. Однако, как оказалось, изучаемая каталитическая система, содержащая  $\text{CCl}_4$ , малоактивна в полимеризации изопрена (табл. 3.25).

В работах, представленных в Литературе [98, 99], было показано, что в присутствии  $\text{CCl}_4$  и ароматических углеводородов ТИБА практически количественно превращается в ДИБАХ. Другими продуктами взаимодействия являются различные углеводороды, не влияющие на ход полимеризации. Реакция протекает через промежуточное образование дихлоркарбена [100] и суммарно может быть представлена схемой (3.15):



где  $R = i-C_4H_9$ .

ДИБАХ вступает в дальнейшее взаимодействие с изобутилхлоридом по реакции (3.16) [101–103]:



где  $R, R'$  – алкилы;

$Ph$  – фенил

В присутствии избытка ТИБА протекает реакция диспропорционирования алюминийорганических соединений с образованием ДИБАХ (3.17):



В итоге ТИБА практически количественно превращается в ДИБАХ при мольном соотношении  $CCl_4 / \text{ТИБА} = 1:4$ . Об этом свидетельствует тождественность ИК-спектров в области  $500\text{--}250\text{ см}^{-1}$  ( $345\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $Al-Cl$ ) продукта реакции и эталонного ДИБАХ (рис. 3.21).

ДИБАХ, предварительно синтезированный из  $CCl_4$  [104–106], проявляет высокую активность в составе катализатора, равную активности эталонного ДИБАХ. Близкую активность проявляет и катализатор, содержащий механическую смесь ТИБА и  $CCl_4$  в оптимальных количествах (рис. 3.22).

Предистория синтеза ДИБАХ не оказывает влияния на микроструктуру и уровень значений молекулярных масс и полидисперсность образующихся полимеров (табл. 3.27).

Использование четыреххлористого углерода в качестве хлорирующего агента позволяет упростить технологию синтеза каталитической системы на основе 2-этилгексилфосфата неодима.

Варьирование концентрации мономера в растворе является одним из рычагов регулирования молекулярных масс синтезируемого

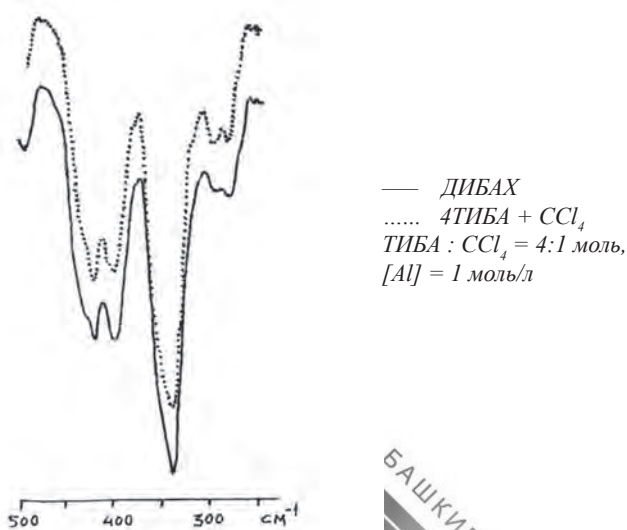


Рис. 3.21. ИК-спектр продукта взаимодействия  $CCl_4$  и ТИБА в толуоле в сравнении с эталонным образцом ДИБАХ

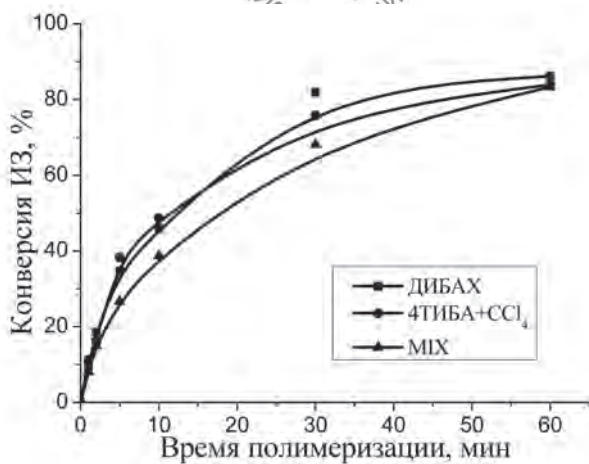


Рис. 3.22. Влияние способа приготовления ДИБАХ на активность катализаторов

Таблица 3.27

**Влияние способа приготовления ДИБАХ на молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полиизопрена**

Хлорирующий агент	Конверсия изопрена за 60 мин, %	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание 3,4-звеньев, %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	
ДИБАХ	86,2	430	1412	3,3	2,5
4ТИБА+CCl <sub>4</sub>	83,9	400	1422	3,6	2,3
МІХ	83,3	397	1465	3,7	2,0

Таблица 3.28

**Сравнительные характеристики катализаторов на основе бис- (2-этилгексил)фосфата неодима (NdA<sub>3</sub>) и спиртового сольвата хлорида неодима (NdCl<sub>3</sub>·iPrOH)**

Катализатор	T <sub>полим</sub> , °C	[i-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ], моль/л	Конверсия изопрена, %	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание 3,4-звеньев, %
				$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	
NdA <sub>3</sub> +20пп+9ТИБА+2,7ДИБАХ	25	1,0	93,3	585	1786	3,1	1,9
		2,0	92,4	654	1984	3,0	2,6
	50	1,0	95,5	388	1211	3,1	3,2
		2,0	89,9	413	1310	3,2	2,9
NdCl <sub>3</sub> ·iPrOH+2пп+15ТИБА	25	1,0	94,15	418	1483	3,6	2,1
		2,0	93,86	477	1620	3,4	2,0
	50	1,0	95,8	335	1263	3,8	3,0
		2,0	89,6	400	1420	3,6	2,5

*Условия полимеризации:*

$[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$\tau = 60$  мин;

*растворитель – нефрас.*

полиизопрена: с увеличением концентрации мономера в растворе молекулярные массы «фосфатных» полиизопренов возрастают, а ширина молекулярно-массового распределения остается неизменной. Эти же закономерности просматриваются и для полимеров, получаемых с помощью катализатора на основе спиртового сольвата хлорида неодима (табл. 3.28).

**Кинетические параметры полимеризации изопрена в зависимости от природы диена в составе катализатора**

Диен в катализаторе	Скорость полимеризации, $V_p$ , моль/л·мин	Доля активных центров, па, %
пиперилен	0,1	20–22
бутадиен	0,050	12–13
изопрен	0,045	8–10

В табл. 3.28 приведены данные, характеризующие активность алкилфосфатного катализатора при полимеризации изопрена в сравнении с каталитической системой на основе сольвата хлорида неодима, и структуру полимеров, полученных в их присутствии.

«Фосфатный» полиизопрен имеет более высокие молекулярные массы, чем «хлоридный». Очевидно, это связано с меньшим содержанием ТИБА, который является переносчиком полимерных цепей. Сравнимые полиизопрены не отличаются по микроструктуре. Содержание 3,4-звеньев увеличивается с ростом температуры, но не превышает 3,2 % при 50 °С.

Таким образом, система на основе *бис*-(2-этилгексил)фосфата неодима является эффективным катализатором полимеризации изопрена и позволяет получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и с содержанием *цис*-1,4-звеньев не менее 97 %.

В табл. 3.29 приведены некоторые кинетические параметры реакции полимеризации изопрена с «фосфатными» катализаторами, содержащими различные диены при прочих равных концентрациях других компонентов. В составе катализатора на основе ЭГФН выбраны наиболее распространенные диеновые углеводороды: бутадиен, пиперилен и изопрен, хорошо зарекомендовавшие себя в составе хлоридных катализаторов.

Так как с технологической точки зрения гомогенный катализатор является более предпочтительным, то для его приготовления были выбраны мольные соотношения диен/неодим от 20 до 50. При меньшем содержании диенов существует риск получения гетерогенного катализатора. При большем содержании диена выигрыша в активности не наблюдается. Катализатор в этих условиях имеет густую консистенцию в результате полимеризации диена, свободного

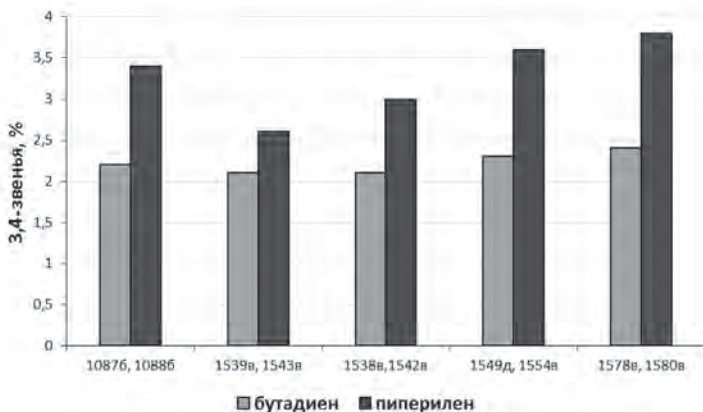


Рис. 3.23. Влияние диена в «фосфатном» катализаторе на уровень его стереоспецифичности (по оси абсцисс проставлены номера опытов)

Таблица 3.30

**Молекулярно-массовые характеристики и микроструктура полиизопрена в зависимости от природы диена в составе катализатора  $1\text{NdA}_3+20\text{диен}+9\text{ТИБА}+2,7\text{ДИБАХ}$  (статистический набор данных)**

Диен	Конверсия изопрена, %	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание 3,4-звеньев, %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	
Без диена	19,9	1710	356	4,8	2,2
Пиперилен	79,1	1186 *	338	3,5	3,0
Бутадиен	59,3	1003	311	3,2	2,7
Изопрен	28,6	1068	284	3,8	2,5

от участия в формировании активных центров, особенно это касается систем, содержащих бутадиен.

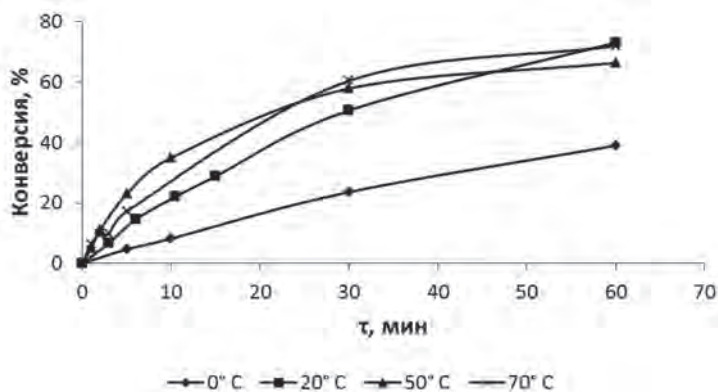
Скорости полимеризации изопрена с катализаторами, содержащими бутадиен или изопрен, близки (табл. 3.29). Более высокая скорость полимеризации изопрена в присутствии катализатора, приготовленного в присутствии пиперилена, обусловлена образованием большего числа активных центров: 20–22 % от введенного в систему неодима. В то же время при сравнении стереоселективности катализаторов с различными диенами прослеживается устойчивая тенденция в пользу бутадиена (рис. 3.23, табл. 3.30) и изопрена, при этом

природа диена не отражается на молекулярно-массовых характеристиках полимера (табл. 3.30).

Некоторые кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима представляют особый интерес в связи с их нетривиальностью.

Полимеризация изопрена с каталитической системой на основе ЭГФН протекает без индукционного периода, что свидетельствует о высокой скорости процесса формирования действующих активных центров (реакции иницирования), (рис. 3.24), а число активных центров в интервале температур 0–70 °С остается неизменным (табл. 3.31).

Зависимости скорости полимеризации от температуры в координатах уравнения Аррениуса в интервале температур от 0 °С до 70 °С представляют собой прямые линии (рис. 3.25). Кажущиеся энергии активации  $E_a$ , рассчитанные из наклона прямой, приведенные в табл. 3.32, практически не отличаются от значения  $E_a$ , установленного для аналогичных реакций с применением катализатора на основе спиртового сольвата хлорида неодима ( $20 \pm 2$  кДж/моль).



Условия полимеризации:

$[i-C_3H_6] = 1$  моль/л;

$[Nd] = 1,33 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

растворитель – нефрас;

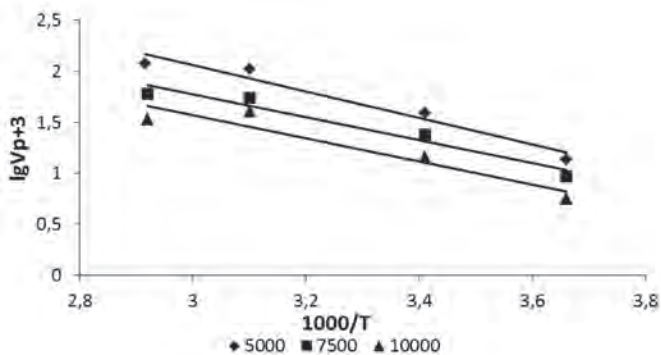
состав катализатора:  $NdA_3 + 20np + 9ТИБА + 2,7ДИБАХ$ .

Рис. 3.24. Кинетика полимеризации изопрена в зависимости от температуры полимеризации

**Кинетические параметры полимеризации изопрена в зависимости от температуры полимеризации**

$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	Скорость полимеризации, $V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	Число активных центров, па, %
0	0,9	10
20	2,4	8
50	5,5	11
70	6,5	9

Условия полимеризации: см. рис. 3.24.



Условия полимеризации:

$[i-C_5H_8] = 1,0$  моль/л;

$[Nd] = (2,00; 1,33; 1,00) \cdot 10^{-4}$  моль/л;

растворитель – нефрас;

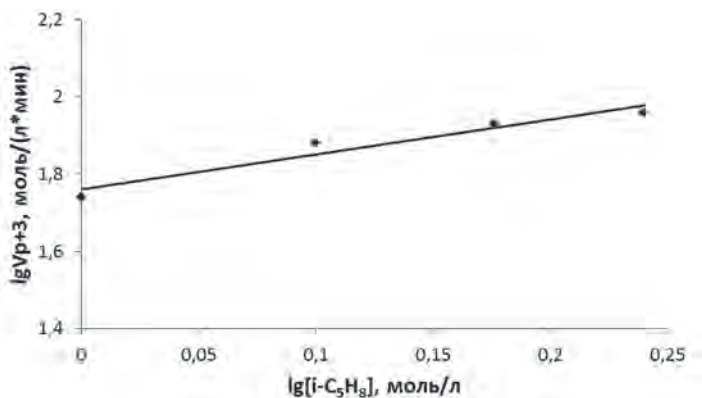
состав катализатора:  $NdA_3 + 20nn + 9ТИБА + 2,7ДИБАХ$ .

Рис. 3.25. Зависимости Арениуса для полимеризации изопрена при различном мольном соотношении  $[i-C_5H_8]/[Nd]$

**Кажущаяся энергия активации в зависимости от мольного соотношения  $[i-C_5H_8]/[Nd]$**

$[i-C_5H_8]/[Nd]$ , моль	Кажущаяся энергия активации, $E_a$ , кДж/моль
5000	24,6
7500	21,0
10000	21,5

Условия полимеризации: см. рис. 3.24.



Условия полимеризации:

$[i-C_5H_8] = 1,0; 1,25; 1,50; 1,75$  моль/л;

$[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$T_{пол} = 50$  °С;

растворитель – нефрас;

состав катализатора:  $NdA_3 + 20nn + 9TIBA + 2,7DIBA$ .

Рис. 3.26. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена от концентрации мономера

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации мономера определен порядок реакции по мономеру (рис. 3.26), который оказался равным единице, как и для катализатора на основе хлорида неодима.

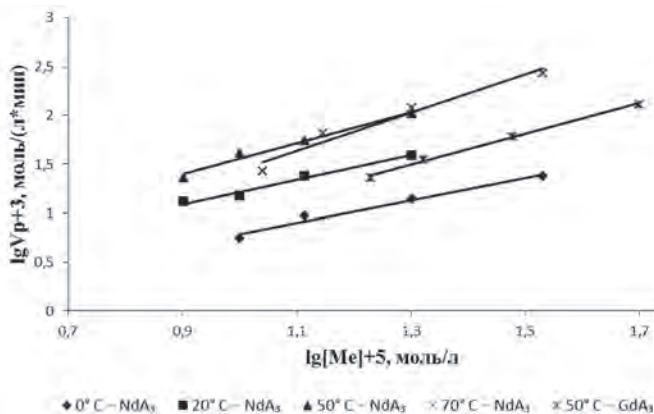
Скорость полимеризации изопрена на хлоридном редкоземельном катализаторе пропорциональна также концентрации катализатора в первой степени. Поэтому выражение концентрационной зависимости скорости полимеризации имеет простой вид, из которого легко рассчитать параметры полимеризации, включая Кр. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора, содержащего ЭГФН, сложнее и определяется температурой процесса (рис. 3.27, табл. 3.33).

Дробный порядок реакции по катализатору обусловлен применением именно ЭГФН в его составе. Такой вывод подтверждается данными, относящимися к кинетике полимеризации изопрена с катализатором на основе аналогичной соли гадолия ( $GdA_3$ ) при 50 °С

**Зависимость порядка реакции по катализатору от температуры полимеризации**

$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	0	20	50	70
Порядок реакции по катализатору – n	1,1	1,3	1,5	2,0

Условия полимеризации:  
 $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1$  моль/л;  
 растворитель – нефрас.



Условия полимеризации:  
 растворитель – нефрас;  
 $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1,0$  моль/л;  
 $[\text{NdA}_3] = [\text{GdA}_3] = 1,5 \times 10^{-4}$  моль/л;  
 катализатор:  $\text{MeA}_3 + 20\text{pp} + 9\text{ТИБА} + 2,7\text{ДИБАХ}$ ;  
 $[\text{Me}]$  – концентрация редкоземельного элемента в реакционной среде.

Рис. 3.27. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена от концентрации катализатора

(рис. 3.27): порядки реакций по катализатору ( $n=1,5$ ) в обоих случаях совпадают. Характерно, что порядок реакции по катализатору непрерывно увеличивается с повышением температуры. Очевидно, что причины установленных закономерностей следует искать в различиях в структуре активных центров полимеризации при разных температурах.

*Бис-* (2-этилгексил)фосфорная кислота, используемая для синтеза неодимовой соли (ЭГФН), в углеводородных растворах существует

в виде димера. ЭГФН также характеризуется ассоциированными мостичными структурами, которые образованы с участием донора электронов – кислорода кислотных остатков [108]. Поэтому в зависимости от температурных условий активные центры полимеризации представляют собой набор мономерных, димерных и, возможно, более крупных ассоциатов соединений неодима с алюминийорганическими соединениями. Если рассмотреть только неодимовую часть активного центра после алкилирования и хлорирования  $NdA_3$  производными алюминия и упростить ее до двух видов комплексов неодима: мономерного и димерного, например, как это изображено на рис. 3.28, можно представить, что эти структуры сосуществуют в равновесном состоянии, определяемом температурой процесса. При 0 °С равновесие целиком сдвинуто в сторону димера, в этом случае скорость роста полимерной цепи ( $V_p$ ) пропорциональна концентрации катализатора в соответствии с уравнением (3.18):

$$V_p = -\frac{dC_M}{dt} \equiv k_p C_a(\text{димер}) C_M, \quad (3.18)$$

где  $C_a$  (димер) – концентрация димерных комплексов неодима

Напротив, если допустить, что при 70 °С соединение неодима существует в основном в мономерной форме и при этом димер значительно более активен по сравнению с мономером, то уравнение скорости полимеризации осложняется равновесным состоянием мономерной и димерной форм «фосфата» неодима (3.19):

$$C_a(\text{димер}) = K_{\text{равн}} [Nd][Nd] = K_{\text{равн}} [Nd]^2 \quad (3.19)$$

где  $K_{\text{равн}}$  – константа равновесного состояния мономер – димер

Уравнение скорости полимеризации в этом случае приобретает следующий вид (3.20):

$$V_p = -\frac{dC_M}{dt} \equiv k_p C_a(\text{димер}) C_M \equiv k_p K_{\text{равн}} [Nd]^2 \quad (3.20)$$

соответствующий второму порядку по концентрации катализатора.

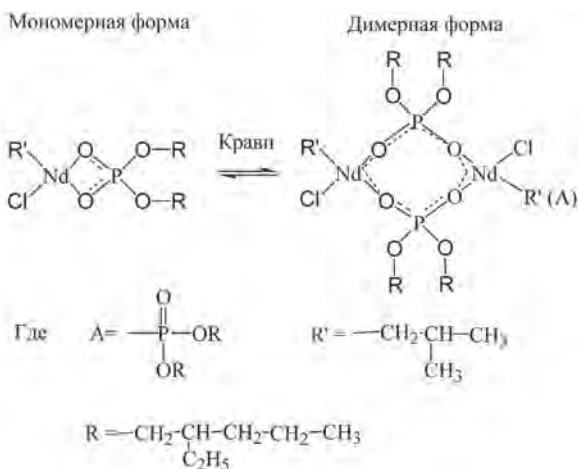


Рис. 3.28. Гипотетическая структура «неодимовой» части активного центра катализатора

В температурном интервале между 0 °С и 70 °С наблюдаются промежуточные состояния, определяющие дробные порядки по катализатору в уравнении скорости полимеризации. Во всех случаях на кинетические зависимости накладывается участие в реакциях полимеризации мономерных форм активных центров.

Таким образом, кинетическое уравнение реакции полимеризации, в присутствии алкилфосфатной каталитической системы, можно представить в следующем виде (3.21):

$$V_p = k_p C_M C_a^n, \quad (3.21)$$

где  $n=1 \div 2$  в зависимости от температуры полимеризации.

Активности хлоридных и алкилфосфатных каталитических систем близки, хотя в массиве экспериментальных данных последние несколько уступают хлоридным. В промышленном производстве изопренового каучука в Китае используются оба типа каталитических систем.

Физико-механические свойства ненаполненных вулканизатов полиизопренов, полученных в присутствии алкилфосфатного (СКИ-НД) и хлоридного (СКИ-5 ПМ) катализаторов, идентичны и практически не отличаются от прочностных характеристик титанового (СКИ-3С) или неодимового полиизопрена китайского производства (табл. 3.34).

Все лабораторные образцы с вязкостью по Муни от 70 до 90 ед. не содержат гель-фракции и имеют микроструктуру, сходную с промышленным СКИ-5ПМ.

Лабораторные образцы полиизопрена характеризуются более высокими показателями пластичности и несколько меньшими значениями эластического восстановления по сравнению с промышленным каучуком СКИ-5, во всем диапазоне значений вязкости по Муни [114]. Резиновые смеси, приготовленные по рецепту BISO 2303 на основе СКИ-5ПМ и полиизопрена, полученного с использованием фосфатного катализатора, содержат одинаковое количество углерод-каучукового геля. Однако в последнем случае гель характеризуется несколько более высоким индексом набухания. Перечисленные характеристики в совокупности позволяют прогнозировать лучшую перерабатываемость «фосфатного» полиизопрена: улучшение вальцевости,

Таблица 3.34

**Структура полиизопренов, их молекулярные характеристики и деформационно-прочностные характеристики ненаполненных вулканизатов**

Показатели	СКИ-НД	СКИ-5 ПМ	СКИ-3С	Nd-IR (Китай)
3,4-звенья, %	2,8	2,7	0,7	2,7
$[\eta]$ , дл/г	4,64	4,58	3,98	4,72
$M_w \cdot 10^{-3}$	1007	1124	1185	1170
$M_n \cdot 10^{-3}$	248	307	227	300
$M_z \cdot 10^{-3}$	3000	2800	3100	2950
$K = M_w / M_n$	4,1	3,7	5,2	3,9
Содержание гель-фракции, %	отс	отс	19	отс
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	61,5	61,5		62,9
Ненаполненные вулканизаты (135 °С) ГОСТ 14925-79				
Время вулканизации, мин	20÷30	20÷30	20÷30	20÷30
Усл. прочность при растяжении, МПа, 23 °С	31,8÷32,2	31,2÷29,9	31,6÷30,3	29,8÷30,9
Усл. прочность при растяжении, МПа, 100 °С	25,9	24,0	25,5	24,3

шприцуемости, меньшую усадку, улучшение диспергируемости технического углерода и т. п.

Данные, представленные в табл. 3.35, свидетельствуют также о том, что наполненные резиновые смеси, приготовленные по рецепту

Таблица 3.35

**Сравнительные характеристики лабораторных образцов полиизопрена и полиизопрена марки СКИ-5ПМ**

Показатели	№ лабораторного образца				СКИ-5ПМ
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	
	NdA <sub>3</sub> +20пп+9ТИБА+2,7ДИБАХ				
Выход полимера, %	93,0	94,0	95,4	95,0	–
Содержание гель-фракции, %	отсут.	отсут.	отсут.	отсут.	отсут.
$M_w \cdot 10^{-3}$	1346	1160	1135	1129	1300
$M_n \cdot 10^{-3}$	380	363	338	319	348
$M_w/M_n$	3,5	3,2	3,4	3,5	3,7
Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев, %	97,4	97,4	97,7	97,1	97,6
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С)	92,3	82,6	80,6	71,3	78,8
Пластичность по Кареру	0,32	0,36	0,36	0,40	0,28
Эластическое восстановление, мм	1,29	1,06	1,09	0,83	1,48
Свойства резиновых смесей (рецепт BISO 2303)					
Содержание углерод-каучуково-го геля, %	37,15	38,41	37,56	36,53	37,08
Индекс набухания	13,04	14,27	13,48	13,12	11,77
Вулканизационные характеристики резиновых смесей (реометр MDR-2000)					
$T_{s1}$ , мин	2,23	2,28	2,82	2,32	2,85
$T_{50}$ , мин	4,08	4,14	4,59	4,26	4,41
$T_{90}$ , мин	6,69	6,86	7,44	6,88	8,17
$M_L$ , дН·м	1,23	1,37	1,40	1,27	1,15
$M_H$ , дН·м	14,00	13,77	13,42	14,18	12,50
$\Delta M = M_H - M_L$ , дН·м	12,77	12,4	12,02	12,91	11,35

Вулканизация при  $T=160$  °С;

$T_{s1}$  – время до начала вулканизации, мин;

$T_{50}$  – время для достижения 50 % вулканизации, мин;

$T_{90}$  – время для достижения 90 % вулканизации, мин;

$M_H$  и  $M_L$  – максимальный и минимальный крутящие моменты, дН·м;

$\Delta M$  – разность максимального и минимального крутящих моментов, дН·м;

Для СКИ-5ПМ взяты средние значения характеристик для 3 серийных образцов.

БISO 2303, вулканизуются быстрее и характеризуются более высоким значением крутящего момента  $M_H$  и величины  $\Delta M$  по сравнению со смесями на основе СКИ-5ПМ. Последнее утверждение подкрепляется более высокими прочностными характеристиками исследуемого каучука, приведенными в табл. 3.36, и высоким сопротивлением раздиру.

В соответствии с контрактом ФГУП «НИИСК» и китайской компании «Panjan Heuyun» китайской стороне передана информация, необходимая для проектирования и осуществления производства с использованием представленного в настоящей главе «фосфатного» катализатора. Очевидно, что после проверки процесса в лабораторных условиях «LiaoningHeuyun» исследовательский институт синтетического каучука» (Panjan, Liaoning) опубликовал статью «Синтез

Таблица 3.36

**Прочностные характеристики наполненных вулканизатов СКИ НД в сравнении с промышленным образцом СКИ-5ПМ (рецепт БISO 2303)**

Показатели	№ лабораторного образца				СКИ-5ПМ
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	
Условное напряжение при растяжении 300 %, МПа	11,8	11,9	12,0	11,3	10,13
Условная прочность при разрыве, МПа	26,4	27,9	28,1	27,5	26,4
Относительное удлинение при разрыве, %	510	510	520	520	520
Остаточное удлинение после разрыва, %	24	22	24	28	26
Твёрдость по Шору	59	57	57	58	56
Эластичность по отскоку, %	43	48	47	43	44
	23°С	51	55	55	53
100°С					
Сопротивление раздиру, кН·м	112	85	77	116	76

*Примечание:*

*для СКИ-5ПМ взяты средние значения характеристик 3-х промышленных образцов;*

*время вулканизации 30 мин;*

*нумерация образцов представлена в табл. 3.35.*

полиизопренового каучука с высоким содержанием цис-1,4-звеньев с использованием каталитической системы, содержащей жидкий органический фосфат неодима» [109], в которой представлены результаты, дублирующие те, что опубликованы сотрудниками ФГУП «НИИСК» в российских журналах.

### *3.2.2.3. Полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем, содержащих гадолиний*

Полиизопрен, синтезируемый под влиянием неодимовых катализаторов, максимально приближается к натуральному каучуку по содержанию цис-1,4-звеньев. В то же время он содержит изопропенильные (3,4) звенья в количестве 2–3 %, тогда как в титановом полиизопрене содержание 3,4-звеньев не превышает 1 %, несмотря на присутствие неоднородностей иного типа, значительно снижающих содержание в полимере целевых структур. Для того, чтобы реализовать высокие эксплуатационные свойства стереорегулярных полидиенов, к ним предъявляются следующие требования: полимеры должны иметь максимально высокое содержание цис-1,4-звеньев, высокую линейность цепей, а также отсутствие боковых групп и разветвлений, мешающих плотной упаковке макромолекул. Известно, например, что боковые винильные звенья в полибутадиене, даже в незначительных количествах (до 2 %), резко ухудшают износостойкость резин (сопротивление разрастанию трещин уменьшается в 2 раза, сопротивление истиранию и озонному старению – на 40 %) [110].

Еще в ранних работах ВНИИСК было установлено, что полиизопрен, полученный в присутствии лантаноидов иттриевой группы (так называемые «тяжелые» лантаноиды), который содержит не более 1,0–1,5 % изопропенильных звеньев, по параметрам кристаллизации максимально приближается к натуральному каучуку (табл. 3.13), а по деформационно-прочностным и динамическим характеристикам превосходит неодимовый полиизопрен (табл. 3.37).

Работы по практическому использованию «тяжелых» лантаноидов на ранней стадии исследований не развивались из-за казавшейся экзотичности сырья и по экономическим соображениям. В настоящее время высокие цены на неодим стимулируют поиск и разработку

**Технические свойства типовых обкладочных резин на основе синтетических полиизопренов и натурального каучука [60]**

Показатели \ Каучуки	СКИ-3	СКИ-5	«Тяжелые» РЗЭ	НК
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	8–9	9–10	11–12	12–13
Условная прочность при растяжении, МПа				
при 23 °С	30	30	32	30
при 100 °С	20	20	23	20
Сопrotивление раздиру, кН/м				
при 23 °С	85–95	90–95	110–115	120–125
при 100 °С	45–50	50–55	50–55	55–60
Сопrotивление деформации знакопеременного изгиба (30 %):				
время до разрушения, мин	240	240	200	120
температура в зоне разрушения, °С	110	110	100	125

новых каталитических систем на базе лантаноидов для производства промышленных стереорегулярных каучуков, позволяющих получать каучук, равноценный неодимовому полиизопрену или превосходящий последний по техническим характеристикам. Наиболее привлекательны с рассмотренных позиций (низкие затраты на реализацию процесса – высокое качество каучука) гадолиний, самарий, иттрий. К сожалению, на базе двух последних металлов не получены высокоактивные катализаторы для полимеризации диеновых углеводородов (табл. 3.12). Среди перечисленных лантаноидов в качестве потенциального конкурента неодиму выгодно выделяется гадолиний, так как обладает более высокой активностью в реакциях полимеризации диенов по сравнению с другими элементами иттриевой подгруппы. Этот элемент расположен в периодической системе на границе раздела «легких» и «тяжелых» лантаноидов. Каталитические системы на его основе обеспечивают получение полиизопренов с более высоким содержанием *цис-1,4*-звеньев по сравнению с промышленными каучуками (табл. 3.38).

Промышленному использованию гадолиния может способствовать его существенная относительная дешевизна по сравнению с неодимом (табл. 3.39).

Таблица 3.38

**Микроструктура «титанового» и «лантаноидных»  
цис-1,4-полиизопренов**

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Цериевая подгруппа «лёгкие» лантаноиды							Иттриевая подгруппа «тяжёлые» лантаноиды							

Показатели	Полиизопрены		
	Титановый	Неодимовый	Гадолиниевый
Содержание цис-1,4-звеньев «голова-хвост», %	95,0	97,0	98,5
Содержание транс-1,4-звеньев	1,0	отс	отс
Содержание 3,4-звеньев, %	1,0	3,0	1,5
Содержание 1,4-звеньев, «голова-голова» и «хвост-хвост», %	3,0	отс	отс

Таблица 3.39

**Цены на оксиды РЗЭ на 9 ноября 2015 года  
на рынке Китая (FOB) [111]**

РЗЭ	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Цена, USD/кг	11,9	41,0

В предыдущем разделе было показано, что полиизопрен, получаемый с гомогенным катализатором на основе 2-этилгексилфосфата неодима, характеризуется достаточно узким молекулярно-массовым распределением (коэффициент полидисперсности равен 3,5), а содержание 3,4-звеньев в микроструктуре каучука находится на уровне 3 % (табл. 3.23, 3.24). Катализатор аналогичного состава на основе 2-этилгексилфосфата гадолиния позволяет получать полимер с содержанием 3,4-звеньев в два раза ниже по сравнению с неодимовым аналогом. Однако гадолиниевый катализатор уступает неодимовому по активности: в одинаковых условиях для получения полимера в сопоставимых количествах гадолиниевого катализатора требуется в 2 раза больше по сравнению с неодимовым. Кроме того, полиизопрен, полученный с катализатором на основе 2-этилгексилфосфата гадолиния, характеризуется более широким молекулярно-

**Микроструктура и молекулярные характеристики  
полиизопрена, образующегося в присутствии гомогенных  
катализаторов на основе Nd и Gd<sup>(\*)</sup>**

Мольное соотношение АОС/РЗЭ	Конверсия изопрена, % / время полимеризации, мин	Содержание 3,4-звеньев, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
<i>Гомогенный катализатор</i>				
$NdA_3 + Al(i-C_4H_9)_3 + AlCl(i-C_4H_9)_2$				
9	80,0/30'	2,8	252	3,3
$GdA_3 + Al(i-C_4H_9)_3 + AlCl(i-C_4H_9)_2$				
10	59,7/60'	1,5	265	5,5
20	64,1/30'	1,6	163	5,6
30	61,0/30'	1,5	125	7,0
$GdA_3 + AlH(i-C_4H_9)_2 + AlCl(i-C_4H_9)_2$				
5	72,8/60'	1,5	202	5,1
10	52,7/60'	1,6	50,7	8,5
15	63,7/30'	1,7	35,0	11,4
20	84,3/60'	1,6	30,0	19,5
$GdHD + Al(i-C_4H_9)_3 + AlCl(i-C_4H_9)_2$				
30	41,0/60'	1,4	270	6,6

*АОС – алюминийорганическое соединение;  
[C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]/[Nd]=10000 (моль);  
M<sub>n</sub> – среднечисленная молекулярная масса;  
[C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]/[Gd]=5000 (моль);  
M<sub>w</sub> – среднemasсовая молекулярная масса;  
А – анион 2-этилгексилфосфорной кислоты;  
HD – анион неодакановой кислоты.*

массовым распределением по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии аналогичных Nd-содержащих катализаторов. Гомогенный катализатор на основе неодаканоата гадолиния также характеризуется более высоким уровнем стереоселективности по сравнению с неодимовым – содержание 3,4-звеньев в полимере не превышает 1,3–1,4 %. Вместе с тем, по активности он уступает другим вышеописанным каталитическим системам (табл. 3.40) [112].

(\*) Здесь и далее иллюстрационные материалы, не отмеченные ссылкой на первоисточник, заимствованы из диссертационной работы [114].

**Микроструктура и молекулярные характеристики полиизопрена,  
образующегося в присутствии гетерогенного катализатора  
на основе Nd и Gd**

Мольное соотношение АОС/РЗЭ	Конверсия изопрена, % / время полимеризации, мин	Содержание 3,4-звеньев, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
<i>Гетерогенный катализатор</i>				
$NdCl_3 \cdot i\text{-PrOH} - Al(iC_4H_9)_3$				
15	80,0/30'	2,8	371	4,0
$GdCl_3 \cdot i\text{-PrOH} - Al(iC_4H_9)_3$				
15	70,0/30'	1,4	387	4,2

$[C_5H_8]/[PЗЭ]=10000$  (моль).

В табл. 3.41 представлены данные о конверсии, микроструктуре и молекулярных характеристиках полиизопрена, синтезированного с использованием гетерогенного катализатора на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния и его аналога – промышленной неодимовой каталитической системы, используемой в производстве каучука СКИ-5.

Очевидно, что под влиянием катализаторов на основе хлоридов Nd и Gd образуются полиизопрены с равноценными молекулярными характеристиками. Гетерогенный катализатор на основе хлорида гадолиния близок к катализатору, содержащему сольват хлорида неодима и по активности, но в то же время характеризуется более высокой стереоселективностью, присущей всем изученным «гадолиниевым» катализаторам.

На рис. 3.29 представлены кинетические кривые полимеризации изопрена в зависимости от концентрации ТИБА в составе катализатора в интервале мольных соотношений ТИБА/Gd=10–30.

В указанном диапазоне соотношений начальные скорости полимеризации изопрена характеризуются близкими значениями (табл. 3.42). Однако при соотношении ТИБА/Gd=10 концентрация активных центров минимальна (5,0 %) и, очевидно, в связи с этим процесс образования полиизопрена замедляется по ходу полимеризации. Системы с мольными соотношениями ТИБА/Gd=15-30 обладают одинаковой активностью на протяжении всего процесса полимеризации, конверсия мономера за один час приближается к теоретически возможной.

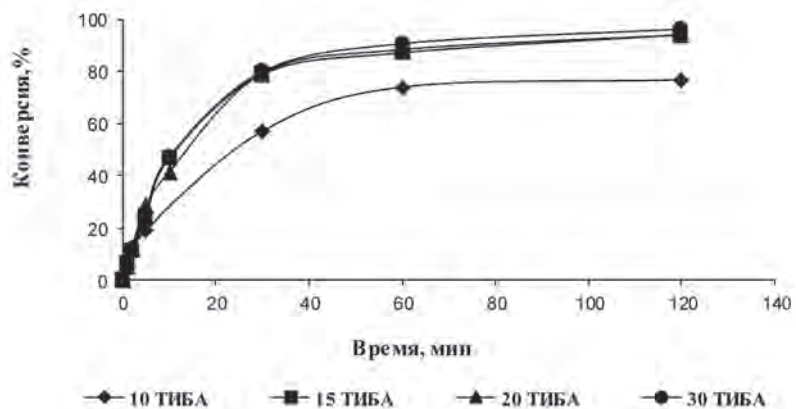


Рис. 3.29. Конверсионные зависимости при различном составе катализатора на основе сольвата хлорида гадолиния: ТИБА/Gd=10–30 (моль)

Таблица 3.42

**Влияние состава катализатора на кинетические параметры полимеризации и микроструктуру полиизопрена**

ТИБА/Gd (моль)	Скорость полимеризации $V_p$ , моль/л·мин	Константа скорости полимеризации $K_p$ , л/моль·мин	Доля активных центров Са, %	Содержание 3,4-звеньев, %
10	$4,5 \cdot 10^{-2}$	3000	5,0	1,3
15	$7,0 \cdot 10^{-2}$	2700	8,5	1,4
20	$7,1 \cdot 10^{-2}$	2800	8,6	1,4
30	$7,1 \cdot 10^{-2}$	2800	8,6	1,4

В этих условиях доля активных центров возрастает до 8,6 % от общего количества неодима и не зависит от относительного содержания ТИБА (\*\*). Микроструктура полиизопрена также остается неизменной.

По-видимому, для изученных систем справедливы традиционные представления об активном центре как о лабильном биметаллическом

(\*\*) Принципы кинетических измерений и расчетов представлены в предыдущем разделе.

комплексе, находящемся в равновесии с исходными компонентами катализатора. Учитывая большую координационную сферу гадолиния, можно рассматривать триалкилалюминий как один из лигандов в активном центре.

В табл. 3.43 приведены сравнительные характеристики полиизопрена, полученного с использованием катализатора на основе сольвата хлорида гадолиния, и промышленного СКИ-5ПМ, полученного с неодимовым катализатором [113].

Для СКИ-5ПМ взяты средние значения характеристик для 3 серийных опытов. Все опытные образцы изопренового каучука, полученные с гадолиниевым катализатором, в диапазоне вязкости по Муни от 60 до 90 ед. характеризуются полным отсутствием гель-фракции, содержание цис-1,4-звеньев составляет 98,7–99,1 %.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, на базе каучуков Gd-ПИ и СКИ-5ПМ, полученные на безроторном реометре MDR2000, свидетельствуют о близости показателей, представленных в табл. 3.44.

По результатам физико-механических испытаний следует отметить более высокие значения прочностных характеристик вулканиза-

Таблица 3.43

### Сравнительные характеристики образцов полиизопрена СКИ-5ПМ и СКИ-Gd

№ образца Показатели	Образец № 1 Gd	Образец № 2 Gd	Образец № 3 Gd	Образец № 4 Gd	Образец № 5 Gd	СКИ- 5ПМ Nd
Содержание цис-1,4-звеньев, %	98,7	98,7	98,7	99,1	98,9	97,3
$M_w \cdot 10^{-3}$	1246	1560	1255	1286	1485	1123
$M_w/M_n$	4,5	5,0	3,8	3,8	3,8	3,9
Содержание гель-фракции, %	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Вязкость по Муни МБ(1-4)100 °С	60,9	72,8	74,1	85,2	90,0	78,0
Пластичность	0,36	0,33	0,34	0,20	0,17	0,31
Эластическое восстановление, мм	1,40	1,49	1,67	2,45	2,39	1,59
Содержание золы, %	0,32	0,32	0,23	0,27	0,27	0,38
Потеря массы, %	0,45	0,45	0,35	0,50	0,53	0,35

**Вулканизационные характеристики резиновых смесей  
(рецепт Б ISO 2303)**

Показатели \ № образца	Образец № 1 Gd	Образец № 2 Gd	Образец № 3 Gd	Образец № 4 Gd	Образец № 5 Gd	СКИ-5ПМ Nd
$T_{s1}$ , мин	2,90	2,94	2,90	2,77	2,57	2,81
$T_{50}$ , мин	4,55	4,58	4,58	4,25	4,12	4,72
$T_{90}$ , мин	7,21	7,20	7,23	6,73	6,68	7,88
$M_L$ , дН·м	0,97	0,99	0,97	1,30	1,38	0,93
$M_H$ , дН·м	13,25	13,19	13,29	13,81	13,17	11,62
$\Delta M = M_H - M_L$ , дН·м	12,28	12,20	12,32	12,51	11,79	10,69

тов опытных полимеров, также преимущества Gd-полимеров по результатам динамических испытаний (табл. 3.45).

Динамические показатели каучуков, полученных на основе гадолиниевого катализатора, превосходят показатели промышленного образца СКИ-5ПМ с близкими значениями вязкости по Муни: показатель сопротивления многократному растяжению для промышленного образца СКИ-5ПМ с вязкостью по Муни 78,8 составляет 81000 циклов, для гадолиниевого образца с близким значением вязкости по Муни этот показатель равен 94000 циклов. Для образцов полиизопрена, полученных на основе сольвата хлорида гадолиния с вязкостью по Муни 85 и 90 ед., сопротивление многократному растяжению превышает 100000 циклов. По показателю «Сопротивление раздиру» резины на основе вулканизатов «гадолиниевого» полиизопрена превосходят вулканизаты на основе СКИ-5ПМ. В связи с тем, что молекулярные характеристики «гадолиниевого» и «неодимового» полиизопрена близки, очевидно, что указанные преимущества «гадолиниевого» полиизопрена являются следствием прежде всего более совершенной микроструктуры полимера.

Более высокая регулярность построения макромолекул «гадолиниевого» полиизопрена обуславливает большую склонность этого каучука к ориентационной кристаллизации по сравнению с «неодимовым».

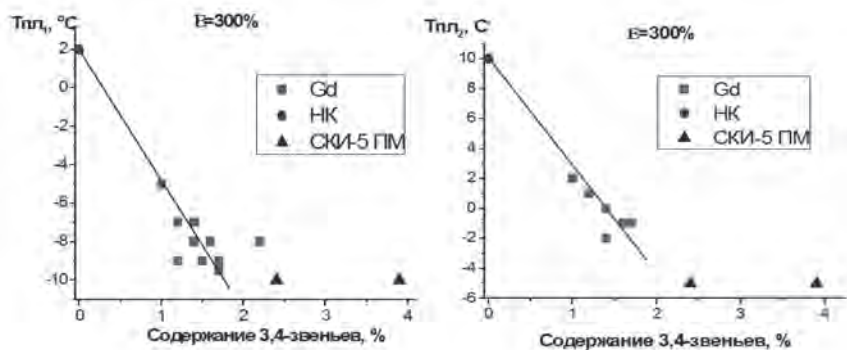
**Прочностные характеристики наполненных вулканизатов  
«гадолиниевого» полиизопрена в сравнении с промышленным  
образцом СКИ-5ПМ**

№ образца	Образец № 1 Gd	Образец № 2 Gd	Образец № 3 Gd	Образец № 4 Gd	Образец № 5 Gd	СКИ-5ПМ Nd
Показатели						
Условное напряжение при растяжении 300 %, МПа	10,5	11,3	10,6	12,4	19,5	9,7
Условное напряжение при разрыве, МПа	26,5	25,8	25,6	27,6	29,5	24,7
Относительное удлинение при разрыве, %	520	510	510	500	500	530
Остаточное удлинение после разрыва, %	23	23	20	18	18	21
Твердость по Шору	57	57	57	57	55	56
Эластичность по отскоку, %						
23 °С	43	44	43	42	42	40
100 °С	55	55	56	53	52	52
Сопротивление раздиру, кН·м	92	86	82	86	89	74
Сопротивление многократному растяжению, $\alpha=70\%$ , тыс. циклов	–	94,2	93,8	104,6	100,8	80,8

На рис. 3.30 и 3.31 представлены зависимости температуры плавления ориентированной кристаллической фазы полимеров от содержания 3,4-звеньев.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что уменьшение содержания 3,4-звеньев в пределах 1–3 % сопровождается существенным усилением способности полимеров к кристаллизации в условиях деформации, что и находит отражение в технических характеристиках изучаемых изопреновых каучуков (табл. 24).

В 2017–18 гг. на Стерлитамакском ОАО «Синтез-Каучук» проведены промышленные испытания гадолиниевого катализатора в производстве изопренового каучука, полностью подтвердившие результаты лабораторных исследований.



$T_{m1}$  – температура плавления кристаллов со сложными цепями (КСЦ);  
 $T_{m2}$  – температура плавления кристаллов с развернутыми цепями (КРЦ)  
 каучуков, растянутых при температуре  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  на 300 %.

Рис. 3.30, 3.31. Зависимость  $T_{m1}$  и  $T_{m2}$  полиизопренов от содержания 3,4-звеньев

Известно, что различия в микроструктуре полидиенов отражаются также на температуре стеклования ( $T_g$ ) каучуков, определяющей их морозостойкие свойства [115]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была определена  $T_g$  «гадолиниевого», «титанового» и «неодимового» каучуков. Результаты приведены в табл. 3.46, из данных которой следует, что различие в содержании 3,4-звеньев в исследуемом промежутке значений «гадолиниевого», «титанового» полиизопренов и СКИ-5 практически не сказывается на величинах  $T_g$ . Очевидно, диапазон различия содержания 3,4-звеньев для исследуемых образцов полиизопренов не столь существенен, чтобы оказать влияние на температурный интервал работоспособности полимеров.

К наиболее важным факторам, влияющим на кинетику полимеризации, относится температура процесса. Увеличение температуры в интервале от  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к росту начальной скорости полимеризации более чем в 2 раза (табл. 3.47). При этом наблюдается как рост доли активных центров (Са) от 5 % до 8,5 % от общего содержания Gd, так и увеличение константы скорости полимеризации (Кр), то есть повышение реакционности активных центров.

Таблица 3.46

**Температуры стеклования «гадолиниевого», «титанового»  
полиизопренов и промышленного СКИ-5ПМ**

Показатели	№ образца СКИ-Gd			СКИ-3	СКИ-5ПМ
	№ 1	№ 3	№ 4		
Содержание 3,4-звеньев, %	1,3	1,3	0,9	0,5	2,7
Tg, °C	-63	-64	-64	-64	-63

Таблица 3.47

**Кинетические параметры полимеризации изопрена с гадолиниевым катализатором**

Температура полимеризации, °C	Wp моль/л*мин	Kp л/моль*мин	Ca, %
0	2,6*10 <sup>4</sup>	1700	5,0
23	4,6*10 <sup>4</sup>	2200	6,9
50	5,6*10 <sup>4</sup>	2300	8,0
70	6,2*10 <sup>4</sup>	2500	8,5

Уровень молекулярных масс несколько снижается при повышении температуры полимеризации, а изменение величины коэффициента полидисперсности имеет тенденцию к увеличению. При 0 °C образуется полиизопрен наиболее однородный по микроструктуре: содержание 3,4-звеньев составляет 0,6 %, при увеличении температуры полимеризации до 70 °C содержание 3,4-звеньев в полимерах достигает 2,0 % (табл. 3.48).

На рис. 3.32 представлен график зависимости конверсии мономера от времени полимеризации при температурах от 0 °C до 70 °C.

Полиизопрен с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (не менее 98,5 %) и молекулярной массой  $M_n=(300-400)\cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n=3,5-4,5$ , соответствующий по пласто-эластическим свойствам (вязкость по Муни, пластичность, эластическое восстановление) промышленному товарному изопреновому каучуку может быть получен с катализатором на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния при следующих условиях процесса: T полимеризации=50 °C, C<sub>m</sub>=1,5 моль/л, C<sub>Gd</sub>=2·10<sup>-4</sup>, мольное соотношение компонентов каталитической

**Микроструктура и молекулярные характеристики полиизопрена  
в зависимости от температуры полимеризации**

Температура полимеризации, °С	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Микроструктура, % звеньев	
			Цис-1,4	3,4-
0	490	3,8	99,4	0,6
23	332	4,0	99,2	0,8
50	328	4,2	98,4	1,6
70	253	4,5	98,0	2,0

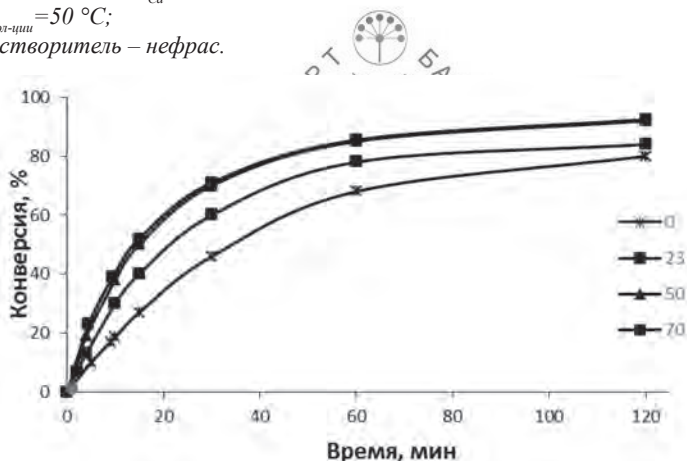
Условия полимеризации:

$GdCl_3 \cdot i\text{-PrOH} + \text{ниперилен} + \text{ТИБА}$ ;

$C_m = 1,5$  моль/л;  $C_{cd} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$T_{\text{пол-ции}} = 50$  °С;

растворитель – нефрас.



Условия опытов: см. табл. 3.48.

Рис. 3.32. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при различных температурах

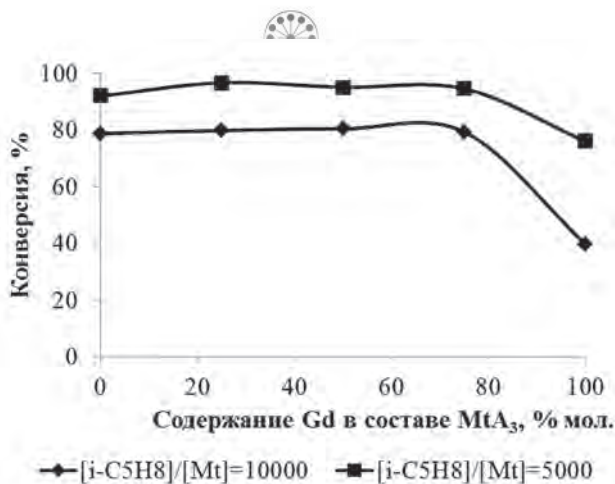
системы –  $Gd/ТИБА=1/15$ , соответствующих условиям производства промышленных каучуков СКИ-3 и СКИ-5.

Выше было отмечено, что каталитическая система на основе бис-(2-этилгексил)фосфата гадолиния (ЭГФГ) значительно уступает по своей активности неодимовому катализатору аналогичного состава (ЭГФН) и приводит к полиизопрену с более широким ММР

(табл. 40). Однако полимеры, полученные в присутствии катализаторов, содержащих ЭГФГ, характеризуются высокой *цис*-стереорегулярностью и содержат практически в два раза меньше 3,4-звеньев, чем полимеры, полученные с неодимовыми катализаторами.

В то же время катализаторы, содержащие смесь «фосфатных» солей гадолиния и неодима, проявляют активность, равную активности неодимового катализатора при содержании неодима в смешанной соли 25 % (моль) и сохраняют ее на этом уровне во всем диапазоне более высоких соотношений Nd/Gd (рис. 3.33).

Полиизопрены, синтезируемые с использованием катализаторов на основе смесей РЗЭ, по молекулярным характеристикам близки к неодимовому полиизопрену (табл. 3.49). По мере увеличения



Катализатор:  $MtA_3 + 20np + 15ТИБА + 2,7ДИБАХ$ ,  
где  $Mt = Nd + Gd$ ,

$A$  – анион 2-этилгексилфосфорной кислоты.

Условия полимеризации:

$[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л;

$[Mt] = 1,5 \times 10^{-4}$  моль/л;

$\tau = 30$  мин;

$T_{пол} = 50$  °C;

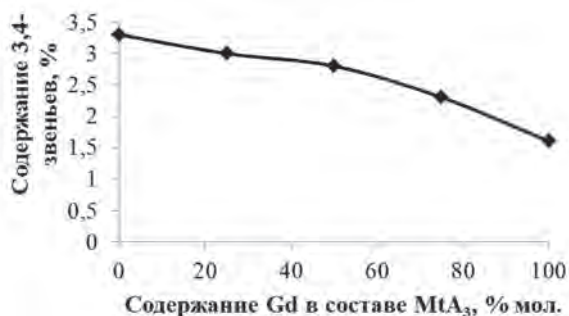
растворитель – нефрас.

Рис. 3.33. Зависимость конверсии изопрена от содержания Gd в составе смешанной соли  $MtA_3$

**Молекулярно-массовые характеристики и микроструктура  
полиизопрена в зависимости от состава смесей РЗЭ**

Показатели	Содержание Gd в $MtA_3$ , % мол.				
	100	75	50	25	0
Конверсия изопрена, %	38,8	79,3	80,4	79,8	78,7
Содержание 3,4-звеньев, %	1,6	2,3	2,8	3,0	3,3
$M_w \times 10^{-3}$	1433	1320	1424	1276	1178
$M_w/M_n$	4,1	3,6	3,5	3,3	3,3

Условия полимеризации: см. рис. 3.33.



Условия полимеризации: см. рис. 3.33.

Рис. 3.34. Зависимость содержания 3,4-звеньев от Gd/Nd в  $MtA_3$  в составе катализаторов  $MtA_3+20pp+15ТИБА+2,7ДИБАХ$

содержания гадолиния в составе катализатора содержание 3,4-звеньев в полиизопрене уменьшается по закону аддитивности (рис. 3.34).

Таким образом, катализаторы, содержащие смеси бис(2-этилгексил) фосфатов неодима и гадолиния, по активности сопоставимы с катализатором на основе бис-(2-этилгексил) фосфата неодима. Полимеры, синтезируемые с применением смесевых катализаторов с преимущественным содержанием гадолиния по молекулярно-массовым характеристикам приближаются к «неодимовому» полиизопрену, а по микроструктуре – к «гадолиниевому». Отклонение активности катализаторов от аддитивной зависимости при использовании

смесей РЗЭ различного состава очевидно связано с димерным строением алкилфосфатных солей и наличием разноименных металлов в составе активного центра.

### 3.3. Гомополимер бутадиена

#### 3.3.1. Основные характеристики промышленных «неодимовых» полибутадиенов

Хронология разработки и создания промышленных процессов производства стереорегулярных изопренового и бутадиенового каучуков тесно связана, а сами каучуки в изделиях массового применения, в шинах прежде всего, дополняют друг друга.

«Неодимовый» цис-1,4-полибутадиен характеризуется высоким содержанием цис-1,4-звеньев (96–98 %) и высокой линейностью полимерных цепей, что обеспечивает ему отличные физико-механические показатели, а также улучшенные, важные для производителей шин характеристики по сравнению с другими типами цис-полибутадиенов. К таким характеристикам относятся прежде всего: перерабатываемость на вальцах; когезионная прочность и клейкость сырых смесей; эластичность, износостойкость и сопротивление раздиру вулканизатов; теплообразование в вулканизатах, как при переменной нагрузке, так и при переменной деформации; усталостная выносливость; сопротивление разрастанию трещин и порезов (проспекты «Байер» и «Эникем Эластомери») [115–117].

За рубежом производство неодимового полибутадиена существует более 30 лет. Концерн «Lanxess» выпускает различные марки этого каучука, включая маслонаполненный, под торговыми названиями «Буна СВ»; «PolimeriEuropa» – под торговой маркой «Европрен Неодис». Традиционно неодимовые каучуки характеризовались сравнительно широким ММР (табл. 3.50, 3.51). В настоящее время разработаны эффективные способы управления молекулярной структурой полимеров. Производятся каучуки с привычной и повышенной вязкостью по Муни, а также маслонаполненные с 37,5 м.ч. ароматического масла на 100 м.ч. полимера. Для совмещения с техуглеродом требуется большее время по сравнению с титановым каучуком.

Таблица 3.50

**Характеристика неодимового полибутадиена концерна «Lanxess» [117]**

Показатели	Марки каучука Буна СВ				
	22	23	24	29	11
Содержание звеньев, % 1,4-цис 1,2	96–98 < 1	96–98 < 1	96–98 < 1	96–98 < 1	91–93 3–4
Молекулярно-массовые характеристики					
M <sub>w</sub> , тыс.	530	515	665	–	510
M <sub>n</sub> , тыс.	205	150	120	–	120
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	2,6	3,4	5,5	–	4,2
Разветвленность: доля длинноцепочечных ответвлений, %	5	5	3	–	10
Вязкость по Муни МБ (1+4), 100 °С	58–68	45–56	39–49	32–42	44–50
Хладотекучесть при 50 °С, мг/мин	12	20	8	–	4
Температура стеклования, °С	–109	–109	–109	–	–105
Температура плавления, °С	–7	–7	–7	–	–23
Температура максимальной скорости кристаллизации, °С	–67	–67	–67	–	–51
Физико-механические показатели стандартных вулканизатов (кольца) в рецепте ИСО 2476. Вулканизация 30 мин при 150 °С					
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	7,7–10,7	7,5–10,5	7,5–10,5	–	–
Прочность при растяжении, МПа, не менее	14,0	14,0	12,0	–	–
Относительное удлинение, %	350	350	350	–	–

В связи с высокой однородностью микроструктуры «неодимовые» полибутадиены отличаются очень плохой морозостойкостью вследствие кристаллизации при низкой температуре, что создает проблемы применения их в зимних условиях в России, в том числе, может привести к необходимости корректировки рецептуры резин. Для уменьшения кристаллизруемости «неодимовых» каучуков (СКД-НД), также, как и других высокостереорегулярных бутадиеновых каучуков, может быть использовано их совмещение

**Характеристика неодимового полибутадиена концерна  
«Polimeri Europa» [117]<sup>а)</sup>**

Показатели	Марка каучука Неопис BR			Эуропрен- цис <sup>б)</sup>
	40	60	OE	
Содержание звеньев, %				
1,4-цис	97,5	97,5	97,5	92,7
1,4-транс	1,7	1,7	1,7	3,3
1,2	0,8	0,8	0,8	4,0
Молекулярно-массовые характеристики				
M <sub>w</sub> , тыс.	444	513	513	283
M <sub>n</sub> , тыс.	133	141	141	135
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	3,3	3,6	3,6	2,1
Показатель разветвленности, g'	0,99	0,99	0,99	0,90
Вязкость по Муни МБ (1+4), 100 °С	38–48	60–66	32	40–50
Физико-механические показатели стандартных вулканизатов в рецепте ИСО 2476. Вулканизация 35 мин при 145 °С				
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	9,3–10,8	–	–	9,6
Прочность при растяжении, МПа, не менее	16,0– 20,8	–	–	14,2
Относительное удлинение, %	440–490	–	–	–
Соппротивление раздиру, кН/м	46	–	–	37,5
Эластичность по отскоку, %	60	–	–	58
Истираемость, мм	25	–	–	32

*Примечание:*

<sup>а)</sup> типичные значения;

<sup>б)</sup> каучук на титановом катализаторе.

с нефтяными маслами и с некристаллизующимися каучуками с близким уровнем свойств [120].

Большинство характеристик – физико-химические, термодинамические и другие – каучука СКД-НД аналогичны СКД-1.

В то же время, всесторонние испытания промышленных партий каучука СКД-НД (СКД-6,7, СКД-Н), проведенные Российскими шинными предприятиями, подтвердили преимущества «неодимового» цис-1,4-полибутадиена (табл. 3.53) как в рецептуре ГОСТ, так и ИСО.

Таблица 3.52

**Свойства резиновой смеси для боковины грузовых шин**

Наименование показателей	СКД серийный	СКД «неодимовый»
Свойства невулканизованных смесей		
Вязкость по Муни	63	63
Пластичность	0,40	0,39
Эластическое восстановление, мм	0,83	1,08
Сопrotивление подвулканизации при 125 °С	T5=39	T5=38
Когезионная прочность, МПа	1,6	1,8
Свойства вулканизатов при 143 °С		
Условное напряжение при 300 % удл. МПа	5,5	6,6
Условная прочность при растяжении, МПа	16,0	16,5
Относительное удлинение, %	630	620
Сопrotивление раздиру, кН/м	72	78
Твёрдость по Шору – при н.у./100 °С	54/52	56/52
Эластичность по отскоку – при н.у./100 °С, %	44/52	46/53
Динамическая выносливость при многократном растяжении на 200 %, тыс. циклов	35,5	41,0
Теплообразование по Гудричу, °С	119	114
Сопrotивление разрастанию трещин до 12 мм, тыс. циклов	363	440
Гистерезисные потери при кручении, 30 °С, К/Е	0,38	0,35

Таблица 3.53

**Сравнительная оценка свойств стандартных резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКД-НД с СКД-1**

Показатели	Рецепт по ГОСТ 14924-75		Рецепт по ИСО 2476	
	СКД-НД	СКД-1	СКД-НД	СКД-1
Вязкость по Муни МБ (1+4), 100 °С	92,3	91,8	70	68
Пластичность	0,33	0,23	0,39	0,25
Эластическое восстановление, мм	1,45	1,95	1,10	1,80
Вальцуемость в мм критического зазора вальцев по свинцу	0,51	0,51	0,51	0,50

### Глава III

Окончание табл. 3.53

Обобщенный показатель технологичности	6	11	6	11
Усадка, %	30,8	22,1	23,1	21,2
Клейкость по «Тель-Так», кгс/см <sup>2</sup>	1,78	1,58	1,72	1,54
Липкость, кгс/см <sup>2</sup>	1,04	0,88	0,98	0,88
Реометрические характеристики: 160 °С, 30'				
$M_L, Н \cdot м$	12,54	12,44	10,12	11,98
$M_H, Н \cdot м$	42,23	40,79	38,11	38,25
$t_s, мин$	4,10	3,30	5,00	4,20
$t_{90}, мин$	10,00	8,68	10,79	9,25
$R_v (мин)^{-1}$	16,95	18,59	17,45	19,79
Подвулканизация при 140 °С				
$t_{5}, мин$	11,13	10,22	12,9	10,8
$t_{35}, мин$	14,50	12,57	14,7	12,6
$\Delta t, мин$	3,37	2,35	1,8	1,8
Когезионная прочность, кгс:				
Максимальная прочность	1,9	1,7	1,5	1,3
Модуль при 100 % удлинении	1,8	1,6	1,5	1,3
Модуль при 300 % удлинении	1,7	–	1,4	–
Прочность при разрыве	1,5	1,3	1,0	1,3
Удлинение, %	2040	286	554	135
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	143° 30' 8,2	143° 30' 7,3	145° 35' 11,0	145° 35' 9,8
Условная прочность при растяжении, МПа	23,8	21,0	18,1	15,6
Относительное удлинение при разрыве, %	600	580	430	390
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	10	8	6	7
Эластичность по отскоку, %	56	51	56	51
Твердость по Шору, ед.	63	62	61	66
Температурный предел хрупкости, °С	–65 не разр.	–65 не разр.	–65 не разр.	–65 не разр.
Коэффициент морозостойкости при:				
–45 °С	0,09	0,77	0,02	0,86
–55 °С	0,04	0,65	0,00	0,75

### **3.3.2. Оптимизация условий приготовления катализатора. Синтез полибутадиена с узким молекулярно-массовым распределением**

Современные катализаторы на основе неодима, используемые в производстве полибутадиена, представляют собой многокомпонентные системы, стабильность свойств которых зависит от точности соблюдения соотношений компонентов, порядка их подачи и условий взаимодействия. Каталитические системы, реализованные на отечественных предприятиях, состоят из ДИБАГ, неоеканоата неодима  $\text{Nd}(\text{HD})_3$ , ТИБА, ДИБАХ или ЭАСХ. Приготовление катализатора осуществляется в присутствии диенового углеводорода. Технологии синтеза полибутадиена находятся в постоянном развитии, поэтому в технологии приготовления катализаторов также возможны варианты. Например, вместо неоеканоата неодима в составе катализатора может быть использован 2-этилгексилфосфат неодима  $[(\text{RO})_2\text{P}]_3\text{Nd}$ , а из алюминийорганических соединений может использоваться только ДИБАГ [121]. Однако, в целом, основные перечисленные компоненты являются необходимыми для производства каучука.

Одной из наиболее важных стадий формирования катализатора является реакция ДИБАГ с неоеканоатом неодима. На рис. 3.35 представлена зависимость активности катализатора от температуры взаимодействия ДИБАГ и  $\text{NdHD}$  (продолжительность взаимодействия 1 час). В интервале температур от  $(-65)^\circ\text{C}$  до  $18\div 20^\circ\text{C}$  выходы полимера не меняются, а при повышении температуры до  $40^\circ\text{C}$  – происходит резкое снижение скорости полимеризации.

Весьма существенным является влияние продолжительности взаимодействия ДИБАГ и  $\text{NdHD}$  при различных температурах на качество катализатора. При  $0^\circ\text{C}$  в пределах наблюдаемого промежутка времени (360 мин) катализатор сохраняет максимальную активность. При температуре  $18^\circ\text{C}$  отмечается тенденция к снижению активности каталитической системы после 3-часового контакта компонентов, а при  $40^\circ\text{C}$  падение активности происходит практически с первых минут взаимодействия (рис. 3.36).

Таким образом, существенная зависимость качества катализатора от условий формирования наблюдается уже на первой стадии его синтеза.

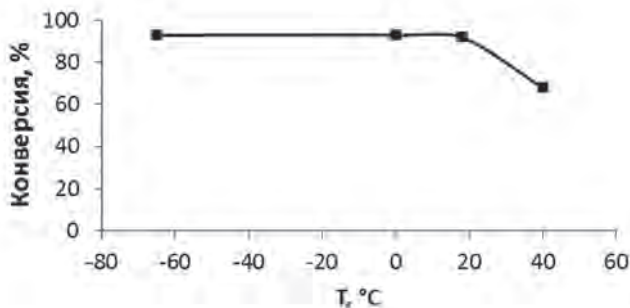


Рис. 3.35. Влияние температуры взаимодействия ( $T$ , °C) ДИБАГ и NdND на активность катализатора

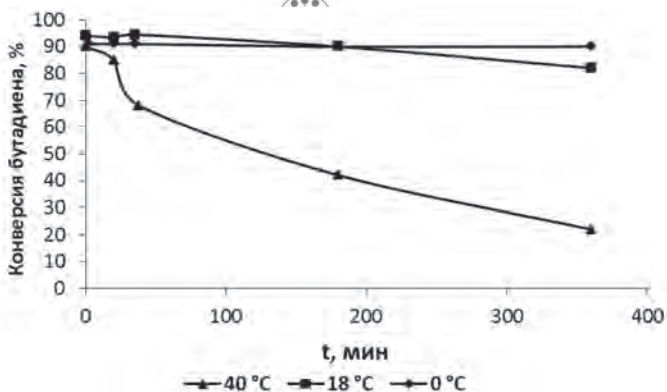


Рис. 3.36. Влияние продолжительности взаимодействия ( $t$ ) ДИБАГ с NdND при различных температурах на активность катализатора

Предпочтительным оказалось проведение предварительного взаимодействия соединения Nd с ТИБА с последующим добавлением остальных компонентов [122]. Продукт взаимодействия ТИБА с неodeканоатом Nd при 18–20 °C в течение длительного периода времени обеспечивает возможность получения активного катализатора, а полимеры, синтезированные с использованием для приготовления катализатора такой смеси с разным сроком ее выдерживания, не меняют своих свойств (табл. 3.31: оп. 2–9). В этом случае высокий уровень активности катализатора достигается при пониженном содержании алюминийорганических соединений (АОС – ТИБА или

ДИБАГ) в катализаторе [на 20 % моль]. Предпочтительным является также снижение дозировки ДИБАГ в рецепте катализатора: в этих условиях фракционный состав полибутадиена близок к составу полимера, полученного в контрольных опытах, тогда как уменьшение общего количества АОС за счет ТИБА приводит к росту содержания низкомолекулярной фракции в образующемся полимере.

Напротив, уменьшение общего количества АОС при равном мольном содержании ТИБА и ДИБАГ в каталитической системе приводит к увеличению молекулярных масс. При фиксированном количестве ТИБА в смеси с соединением Nd решающее влияние на молекулярную массу полибутадиена оказывает количество ДИБАГ. Уровень молекулярных масс особенно заметно повышается при уменьшении отношения ДИБАГ/Nd до 3–5:1 (моль).

Синтез катализатора упрощается, если подавать остальные компоненты (ДИБАГ и ЭАСХ) в виде заранее приготовленной смеси (табл. 3.53: оп. 5,7). Его активность и другие характеристики аналогичны катализатору, полученному при последовательной подаче компонентов. Полимеры характеризуются 100 % растворимостью в толуоле, не содержат гель-фракции. Показатель разветвленности ( $g$ ) – соотношение экспериментальных характеристических вязкостей и вязкостей, рассчитанных из данных гель-проникающей хроматографии (с учетом предположения о линейности полимеров) – близок к значению 1,0 и косвенно подтверждает то, что степень разветвленности полибутадиенов не претерпевает существенных изменений. Значения показателей «хладотекучесть» и «кинематическая вязкость» полимеров, синтезированных с предлагаемым катализатором, сохраняются на уровне величин, полученных с использованием промышленной каталитической системы (табл. 3.54).

Стабильность свойств катализатора для производства неодиомового полибутадиена в значительной степени зависит от условий его формирования. Рекомендуется следующий способ его приготовления: предварительное проведение реакции карбоксилата неодима с ТИБА с последующим добавлением остальных компонентов. Продукт взаимодействия карбоксилата неодима с ТИБА стабилен в течение длительного времени, поэтому чувствительность процесса к условиям синтеза катализатора снижается и улучшается воспроизводимость свойств образующихся полибутадиенов. Высокая активность катализатора в выбранных оптимальных

**Влияние способа приготовления катализатора на его активность  
и свойства полибутадиена**

Катализатор (№ опыта)	Выход поли- мера за 0,5 ч, %	$\frac{[\eta]_{\text{экс}}}{[\eta]}$ расч.	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	К	Микроструктура полимера (ИКС), звенья, %		
							цис- 1,4	транс- 1,4	1,2-
9ДИБАГ+NdНД+ 9ТИБА+ЭАСХ (1)	82	2,6/2,7	380	132	2700	2,9	96,7	2,9	0,4
(9ТИБА+NdНД) <sub>24ч</sub> + 9ДИБАГ+ЭАСХ (2)	82	–	239	80	3000	3,0	–	–	–
(7ТИБА+NdНД) <sub>24ч</sub> + 9ДИБАГ+ЭАСХ (3)	87,5	–	322	107	2400	3	–	–	–
(7ТИБА+NdНД) <sub>136ч</sub> + 9ДИБАГ+ЭАСХ (4)	83	–	345	100	3000	3,1	–	–	–
(9ТИБА+NdНД) <sub>24ч</sub> + 7ДИБАГ+ЭАСХ (5)	86	3,0/3,0	360	128	2600	2,8	97,0	2,8	0,2
(9ТИБА+NdНД) <sub>24час</sub> + за 1 час до полимериза- ции 7ДИБАГ+ЭАСХ (6)	72	2,3/2,5	296	110	2800	2,7	96,1	3,6	0,3
(9ТИБА+NdНД) <sub>24ч</sub> + (7ДИБАГ+ЭАСХ) (7)	91	–	380	134	2600	2,8	97,1	2,6	0,3
(9ТИБА+NdНД) <sub>24час</sub> + за 1 час до полимериза- ции (7ДИБАГ+ЭАСХ) (8)	79	–	505	126	4000	4	96,7	2,9	0,4
(7ТИБА+NdНД) <sub>24час</sub> + 7ДИБАГ+ЭАСХ (9)	82	–	490	142	3500	3,4	98,2	1,5	0,3
(7ТИБА+NdНД) <sub>24час</sub> + за 1 час до по- лимеризации 7ДИБАГ+ЭАСХ (10)	80	2,6/2,8	332	124	2450	2,7	97,5	2,2	0,3
(10ТИБА+NdНД) <sub>6час</sub> + 5ДИБАГ+ЭАСХ (11)	89	3,2/3,6	460	161	2900	2,8	–	–	–
(10ТИБА+NdНД) <sub>6час</sub> + 3ДИБАГ+ЭАСХ (12)	83	5,0/5,4	760	265	3400	2,9	97,6	1,6	0,5
оп.12+3ДИБАГ в рас- твор мономера (13)	84,5	–	383	150	1950	2,6	–	–	–
оп.12+5ДИБАГ в рас- твор мономера (14)	85,7	2,6/2,6	293	128	1600	2,3	–	–	–

Таблица 3.55

**Технологические характеристики полибутадиена в зависимости от условий приготовления катализатора**

№ опыта	Катализатор	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Хладотекучесть, мм/ч
1	9ДИБАГ+NdHD+9ТИБА+Cl	284	24
5	9ТИБА+NdHD +7ДИБАГ+Cl	253	24

Таблица 3.56

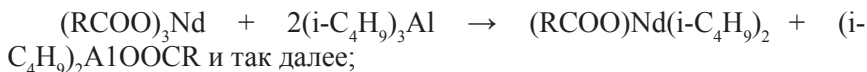
**Влияние хлорирующей компоненты в катализаторе на его активность и характеристики полимера**

Хлорирующая компонента катализатора (Cl/Nd)	Выход полимера за 30 мин, %	Микроструктура полимера, содержание звеньев, %			Молекулярные характеристики полиизопрена			
		1,4-цис	1,4-транс	1,2	Mw *10 <sup>-3</sup>	Mn *10 <sup>-3</sup>	Mz *10 <sup>-3</sup>	K
ЭАСХ (2,0)	92,0	97,8	2,0	0,2	425	120	1800	3,5
ЭАСХ (1,5)	80,4	95,5	4,2	0,3	323	153	1000	2,1
ЭАСХ (2,0)	93,7	97,0	2,7	0,3	392	117	1900	3,3
ЭАСХ (1,6)	90,2	96,5	3,2	0,3	292	133	1250	2,2
ЭАСХ (1,5)	84,0	95,0	4,8	0,2	286	136	1000	2,1
ДИБАХ (2,0)	92,0	96,2	3,6	0,3	340	103	1450	3,3
ДИБАХ (1,5)	75	95,7	4,1	0,2	240	124	1100	2,0

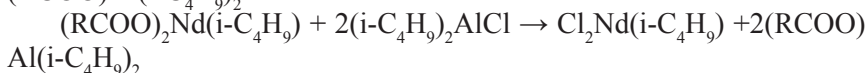
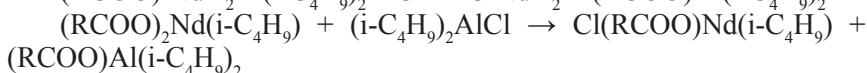
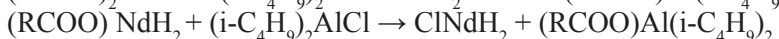
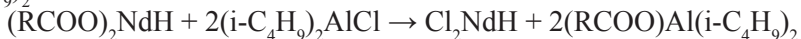
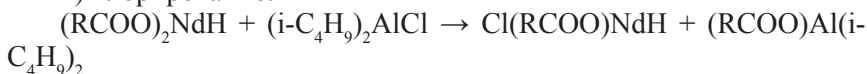
условиях достигается при меньшем расходе алюминийорганических составляющих, что представляет существенный практический интерес (табл. 3.55, 3.56).

В качестве меры гистерезисных потерь, характеризующих нецелое расходование приложенной к шине энергии, достаточно часто используют тангенс угла механических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) – величину, представляющую собой соотношение пластической и эластической составляющей комплексного динамического модуля. В условиях работы шины гистерезисные потери определяются перемещением (скольжением, перегруппировкой) сегментов цепей относительно поверхности частиц наполнителя (техуглерода) и относительно друг друга под действием многократных деформаций, а также разрушением и рекомбинацией углерод-углеродных связей между частицами наполнителя. Гистерезисные потери резин как и другие механические





2) хлорирование:



3) образование активного центра:



Спектр реакций может быть еще расширен, поскольку в продуктах взаимодействия компонентов катализатора присутствует спирт –  $\text{C}_{10}$ , свидетельствующий о неконтролируемых превращениях, происходящих с неодаканоатным анионом.

### 3.3.3. «Модификация» неодимового полибутадиена, влияние на структурные и реологические характеристики полимера

Уменьшение полидисперсности макромолекул при снижении мольного отношения Cl:Nd в катализаторе происходит за счет исключения доли высокомолекулярных фракций полимера (табл. 3.56), что приводит к снижению показателя «вязкость по Муни». Эти изменения сопровождаются также тенденцией к снижению скорости полимеризации. Снижение активности катализатора не является критическим и может быть легко компенсировано технологическими

приемами. Наблюдаемая тенденция к снижению содержания цис-1,4-звеньев при постоянном содержании 1,2-звеньев не должна заметно отражаться на способности каучука к кристаллизации. Значительно большей технологической проблемой является изменение молекулярного состава полибутадиена, в частности, исчезновение высокомолекулярной фракции полимера, исполняющей функцию каркаса полимерной матрицы, поскольку это влечет за собой увеличение хладотекучести и затрудняет выделение каучука на заводском оборудовании, его транспортировку и хранение. Эта проблема может быть решена контролируемым разветвлением («модификацией») линейного полимера после завершения процесса полимеризации.

Описана «постполимеризационная» модификация неодимового полибутадиена низкомолекулярными малеинизированными полибутадиенами – продуктами присоединения малеинового ангидрида к низкомолекулярному полибутадиену – товарному продукту с торговыми марками Ricon 130 MA [123]. Реакция протекает, по-видимому, за счет взаимодействия карбонильных групп модификатора с «живыми» («псевдоживыми») макромолекулами неодимового полибутадиена по неодим-полимерным связям. К такому же типу модификаторов относятся сополимеры малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефинов [124, 125], которые были получены радикальной сополимеризацией малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефинов  $C_{10}$ – $C_{16}$ . Введение модификаторов приводит к снижению хладотекучести полимера, обусловленному увеличением значений средних молекулярных масс полимера и образованием разветвленных функционализированных макромолекул. Очевидно, что процесс осложняется сопутствующими реакциями малеинизированных углеводородов с алюминийорганическими компонентами катализатора. Этого не наблюдается при модификации неодимового полибутадиена соединениями, генерирующими свободные радикалы [126–128].

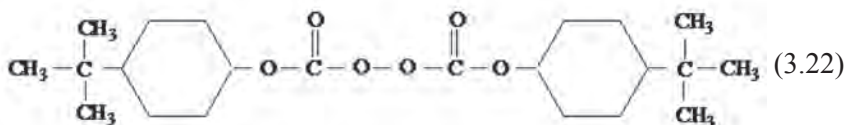
Взаимодействие свободных радикалов с эластомером ведет к образованию стабильных углерод-углеродных поперечных химических связей между молекулярными цепями (структурирование или разветвление) и, в конечном итоге, – к снижению хладотекучести полибутадиена. Реакции осуществляются под строгим контролем, так как могут сопровождаться весьма нежелательными последствиями: появлением гель-фракции или сшитого полимера, деструкцией макромолекул, или искажением структуры полимерной матрицы.

Однако у *цис*-бутадиенового каучука вероятность нежелательных реакций ниже, чем у других эластомеров (*цис*-полиизопрена, НК). Это объясняется высокой активностью аллильного полимерного радикала в цепи полибутадиена и его легким присоединением к двойной связи соседней молекулы [129].

### 3.3.3.1. «Модификация» «неодимового» полибутадиена ди(третбутил-циклогексил) пероксидикарбонатом

Реакции полимера с пероксидами при повышенной температуре являются классическими. Начальной стадией процесса является распад пероксида на свободные радикалы в результате термической диссоциации. Термическое разложение пероксида может быть инициировано металлорганическими соединениями, присутствующими в каталитической системе [130]. Развитие цепного процесса зависит от химического строения пероксида, его концентрации. Пероксиды с первичными углеродными атомами у пероксидной группировки имеют низкую температуру разложения и короткий период полураспада. Соединения, у которых кислородные группы связаны с вторичными атомами углерода, разлагаются при более высокой температуре. Пероксиды, содержащие сложные органические радикалы, могут претерпевать ступенчатый распад. В качестве источника радикалов выбран ди(третбутил-циклогексил) пероксидикарбонат – коммерческий продукт, широко используемый в химической практике [131].

Это соединение выпускается фирмой «AkzoNobel» под торговой маркой «Percadox 16S» (3.22).



Соединение стабильно при температуре  $\leq 20$  °С в течение длительного времени, а выше 40 °С начинается его медленный распад. Продукты разложения малотоксичны. Пероксид представляет собой белый растворимый в алифатических углеводородах порошок,

использование которого особенно уместно, когда требуется получить неокрашенный конечный продукт.

В табл. 3.57 приводятся микроструктура и молекулярные характеристики полибутадиенов до и после «модификации». Близкие значения расчетных и экспериментальных величин характеристической вязкости свидетельствуют о высокой линейности как исходных, так и «модифицированных» полимеров. Эффективность модификации оценивали по изменению хладотекучести полимера: в результате модификации хладотекучесть полибутадиена резко снижается.

В результате модификации наблюдается небольшой прирост молекулярных масс полимеров при одновременном сохранении величины коэффициента полидисперсности. Характеристические вязкости полимеров, экспериментальные и рассчитанные для линейных полимерных цепей имеют близкие значения, что подтверждает высокую степень линейности полибутадиена после модификации, хотя сами значения величин характеристических вязкостей при этом несколько увеличиваются.

Рис. 3.37 и 3.38 иллюстрируют этот эффект в указанном выше диапазоне дозировок пероксида.

Таблица 3.57

**Характеристика «неодимового» полибутадиена до и после «модификации» пероксидом**

Показатели	Пероксид, % масс. на полимер							
	–	0,002	–	0,005	–	0,01	–	0,06
Содержание цис-1,4-звеньев, %	95,0	95,0	95,3	95,0	96,5	96,5	95,7	95,4
$\eta$ , дл/г; эксп./расч.	2,7/2,7	2,8/2,9	3,0/3,3	3,0/3,6	–	3,0/3,2	2,6/2/7	2,9/2,9
$M_w \cdot 10^{-3}$	295	326	385	441	355	372	296	326
$M_n \cdot 10^{-3}$	146	152	164	177	155	163	143	151
$M_z \cdot 10^{-3}$	907	1040	1230	1630	–	1265	870	885
K	2,0	2,15	2,4	2,5	2,3	2,3	2,1	2,15
$\geq 10^6$ , %	4	5	7	9	6	6	4	5
$\leq 10^5$ , %	18	16	14	12	16	14	21	19
$\leq 3 \cdot 10^4$ , %	0,7	0,9	0,9	0,5	1,0	0,7	0,6	0,5

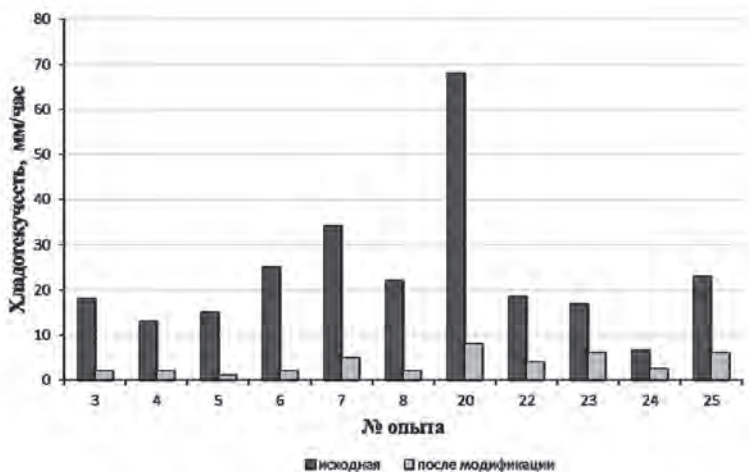


Рис. 3.37. Хладотекучесть полибутадиена до и после модификации пероксидом

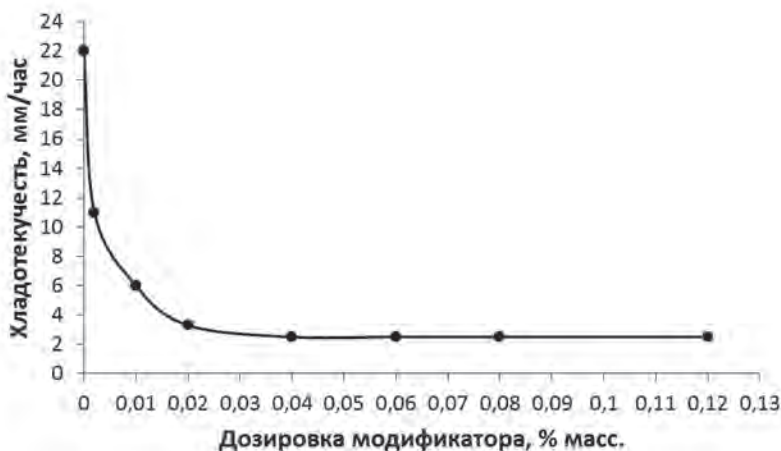


Рис. 3.38. Влияние дозировки пероксида на хладотекучесть полибутадиена

Данные, приведенные на рис. 3.39 и 3.40, указывают на то, что в результате модификации наблюдается рост кинематической вязкости растворов при увеличении дозировки модификатора до 0,02 % мас.; при более высоких концентрациях модификатора кинематическая вязкость практически не изменяется.

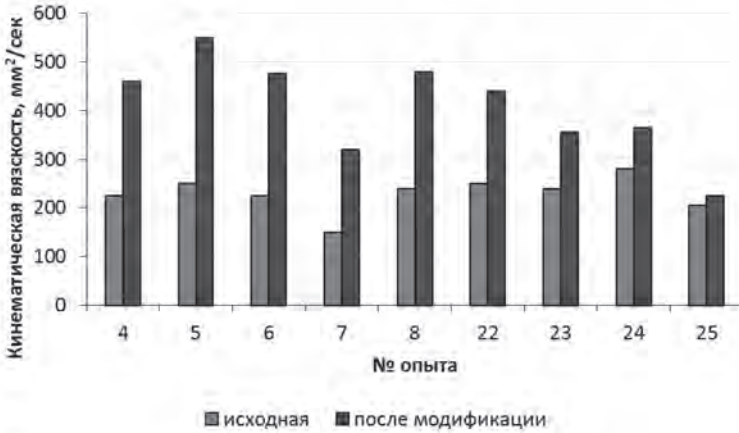


Рис. 3.39. Кинематическая вязкость полибутадиена до и после модификации

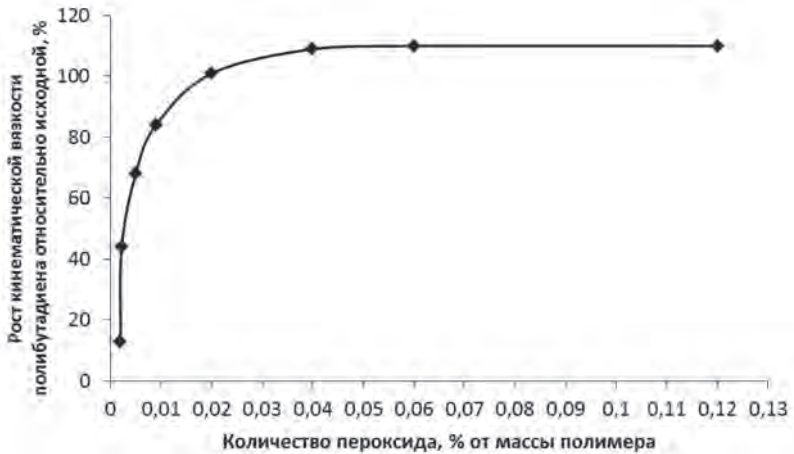


Рис. 3.40. Изменение кинематической вязкости полибутадиена в зависимости от дозировки пероксида

На рис. 3.41 приведена типичная гель-хроматограмма растворов полибутадиенов до и после взаимодействия с пероксидом. Анализ полученных результатов позволяет выбрать дозировку пероксида для синтеза полибутадиена с требуемой хладотекучестью без существенного изменения кинематической вязкости раствора полимера. Микроструктура полибутадиена после обработки его пероксидом не

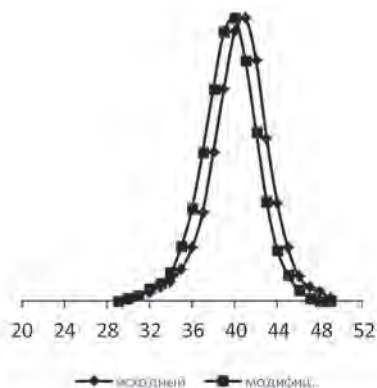


Рис. 3.41. Гель-хроматограммы полибутадиенов до и после взаимодействия с пероксидом

Таблица 3.58

**Влияние «модификации» полибутадиена пероксидом в условиях пилотной установки на пластозластические и технологические свойства полимера**

Показатели / № опыта	105	107
До модификации		
Вязкость по Муни	41,5	33,0
Пластичность/эласт. восст.	0,61/0,57	0,62/0,62
Хладотекучесть, мм/ч		73,4
Кинемат. вязкость, мм <sup>2</sup> /с	39,5	208
После модификации		
Дозировка модификатора, % мас. на полимер	0,01	0,002
Вязкость по Муни	63,5	47,5
Пластичность/эласт. восст.	0,44/1,70	0,52/1,26
Хладотекучесть, мм/ч	12,3	17,3
Кинемат. вязкость, мм <sup>2</sup> /с		284

претерпевает существенных изменений (табл. 3.57). Среднемассовые и среднечисленные молекулярные массы несколько подрастают, однако,  $M_z$  практически не меняется. Содержание фракции с молекулярной массой более 1 млн увеличивается на 0,2–0,7 %. Коэффициент полидисперсности остается прежним.

В табл. 3.58 приведены некоторые характеристики исходных и подвергнутых модификации полимеров, полученные на пилотной

установке в аппарате объемом 10 литров. Приведенные данные подтверждают эффективность использования пероксида «Perkadoks 16S» в качестве агента, понижающего хладотекучесть полимера. При низких дозировках модификатора (0,002–0,01 % мас. в расчете на полимер) показатель хладотекучести снижается в 3–5 раз. Вязкость по Муни полимеров после модификации увеличивается на 15–20 единиц. Соответственно снижаются показатели пластичности и возрастают показатели эластического восстановления. Кинематическая вязкость при этом меняется весьма умеренно (с 208 до 284 мм<sup>2</sup>/с).

### 3.3.3.2. «Модификация» полибутадиена диизопропилксантогенатдисульфидом

Модификация полибутадиена серосодержащими соединениями с целью снижения хладотекучести известна в промышленной практике. Такой способ модификации полибутадиена, полученного с помощью неодимового катализатора, использует фирма LANXESS для производства полибутадиена марки Buna CB25 [132]. На первой стадии синтезируется полимер с невысокой молекулярной массой и узким ММР, а затем он подвергается обработке S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакция сочетания приводит к образованию связей S-S между цепями и росту молекулярной массы полимера. Молекулярно-массовое распределение при этом не изменяется. Отмечается, что в результате улучшаются технологические свойства полибутадиена без ухудшения физико-механических показателей. При дальнейшей механической обработке полимера связи S-S частично разрушаются.

Специалистами ФГУП «НИИСК» в качестве модификатора изучен диизопропилксантогенатдисульфид (дипроксид) (3.23) [133].



ранее широко использовавшийся в отечественной промышленности в качестве регулятора молекулярной массы в производстве эмульсионных бутадиен-нитрильных каучуков: при повышенной температуре (140–150) °С дипроксид распадается на свободные радикалы по дисульфидной связи. Образование радикалов дипроксида уже при комнатной температуре стимулируется алюминийорганическими соединениями [130].

**Модификация полибутадиена  
диизопропилксантогенатдисульфидом (дипроксидом)  
(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub> - CH - CH - O - CS - S - S - CS - O - CH - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Характеристика полимера	Дозировка модификатора, % масс. на полимер					
	Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3	
	отс.	0,002	отс.	0,005	отс.	0, 010
Цис-1,4-зв., %	95,1	94,5	97,7	98,0	94,0	93,8
Транс-1,4-зв./1,2-зв.	4,6/0,3	5,3/0,2	2,0/0,3	1,7/0,3	5,7/0,3	6,0/0,2
η, дл/г; эксп./расч.,	/2,8	/2,9	2,8/3,3	3,2/3,5	/3,0	/3,3
M <sub>w</sub> * 10 <sup>-3</sup>	302	320	394	430	332	383
M <sub>n</sub> * 10 <sup>-3</sup>	151	161	151	159	161	177
M <sub>z</sub> * 10 <sup>-3</sup>	830	880	1450	1600	900	990
K	2,0	2,0	2,6	2,7	2,1	2,2
≥10 <sup>6</sup> , %	3,7	4,3	7,4	8,3	4,7	6,4
≤10 <sup>5</sup> , %	17,8	15,8	18,7	17,5	16,0	13,5
≤3*10 <sup>4</sup> , %	0,6	0,4	1,0	1,0	0,6	0,6
Хладотекучесть, мм/ч	57,8	24,3	34,7	12,9	30,2	1,0
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	164	191	303	519	160	287

В табл. 3.59 приведены свойства исходного полибутадиена, а также условия модификации и характеристика конечного продукта.

В исследованном интервале дозировок дипроксидов в результате «модификации», как и при использовании пероксида, наблюдается небольшой прирост молекулярных масс полимеров при сохранении величины коэффициента полидисперсности (табл. 3.57). Содержание высокомолекулярной фракции в полимере увеличивается не более чем на 2 %, то есть в 3–4 раза меньше, чем при использовании пероксида для снижения хладотекучести полимера. Количество фракции с массой менее 30 тыс. практически не меняется. Соотношение экспериментальных характеристических вязкостей исходных полимеров и рассчитанных из предположения о линейности полимерных цепей имеют близкие значения, что подтверждает высокую степень их линейности. После модификации абсолютные значения характеристических вязкостей увеличиваются незначительно (~ на 0,1 дл/г).

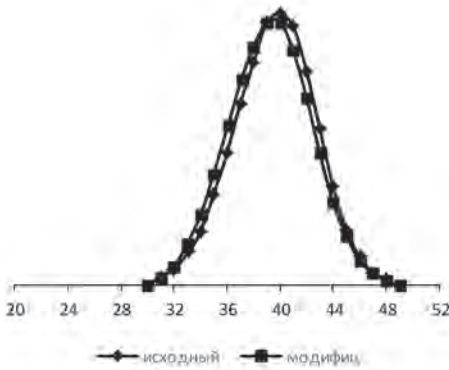


Рис. 3.42. Гель-хроматограммы полибутадиенов до и после взаимодействия с дипроксидом

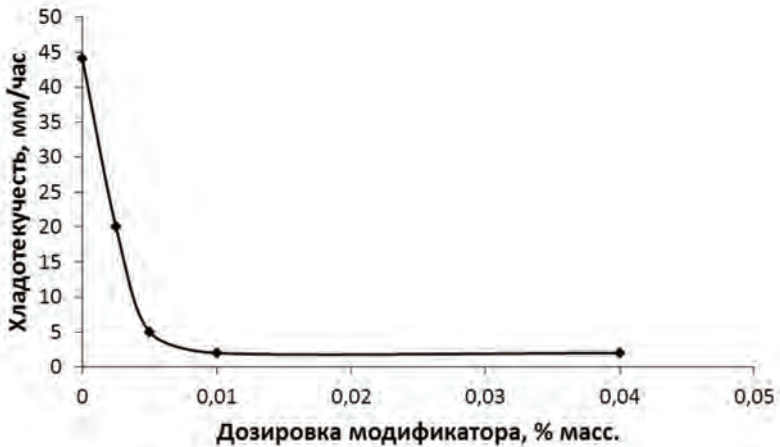


Рис. 3.43. Зависимость хладотекучести полибутадиена от дозировки дипроксидов

На рис. 3.42 приведены типичные гель-хроматограммы полибутадиенов, полученных до и после взаимодействия с дипроксидом.

Рис. 3.43 и 3.44 иллюстрируют влияние дипроксидов на хладотекучесть и кинематическую вязкость полибутадиена. Хладотекучесть резко снижается при увеличении дозировки «модификатора» до 0,005 % масс., а затем изменяется незначительно. Характер изменения кинематической вязкости растворов полимеров для обоих вариантов модификаторов аналогичен. Вязкость растворов резко нарас-

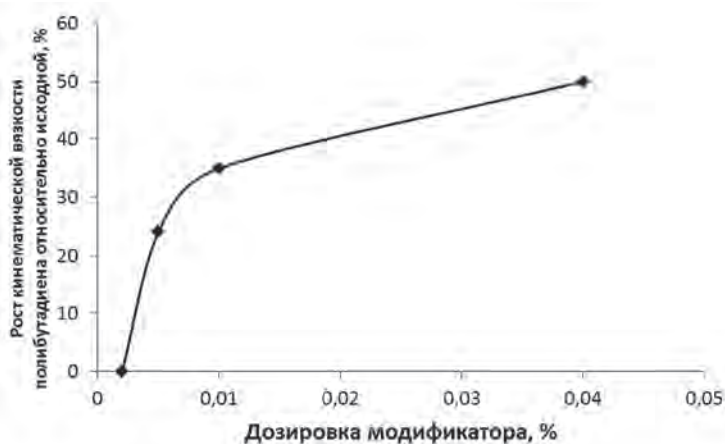


Рис. 3.44. Изменение кинематической вязкости полибутадиена после взаимодействия с дипроксидом

тает при увеличении дозировки модификатора до 0,01 % мас., а затем изменяется с меньшей скоростью.

### 3.3.3.3. Физико-механические и динамические характеристики вулканизатов «необитового» полибутадиена

Деформационные зависимости «напряжение-удлинение» были получены на разрывной машине «Поляни» со скоростью растяжения 100 мм/мин с использованием кольцевых образцов. Динамический модуль упругости определяли с использованием маятникового эластометра КС в диапазоне температур от 20 до 100 °С.

В табл. 3.60 сравниваются физико-механические показатели вулканизатов серийного полибутадиена производства ОАО «Нижнекамскнефтехим»-«НКНХ» и исследуемого полибутадиена, модифицированного «Percadox 16S» (опыты 1–6) и дипроксидом (опыт 7). В модульных характеристиках (условное напряжение при 100–400 % удлинении) однозначно прослеживается тенденция к повышению, более заметная при содержании пероксида в каучуке в количестве 0,010–0,014 % мас. Условное напряжение при разрыве увеличивается при этом на 3–5 МПа (15–25 % отн.).

Таблица 3.60

**Физико-механические характеристики серийных (НКНХ)  
и опытных полибутадиенов**

№№ опытов	Вязкость по Муни	Кол-во модификато- ра, % масс. на каучук	Условное напряжение (МПа)				Относитель- ное удли- нение при разрыве, %
			при относительном удлинении, %			при разры- ве	
			200	300	400		
НКНХ (1)	43,3	–	5,0	11,1	19,0	19,0	400
НКНХ (2)	46,6	–	4,9	11,1	17,8	17,8	400
3–2	47,5	0,002	5,1	11,5	18,6	19,2	420
4–2	39,0	0,005	4,9	10,6	18,5	19,0	405
7–2	49,0	0,008	5,3	11,3	19,2	20,2	440
5–2	49,0	0,010	5,9	12,1	20,0	20,8	430
6–2	46,0	0,012	5,6	12,3	20,1	21,7	420
9–2	43,5	0,014	5,9	12,1	20,0	23,7	450
10	51,0	0,010	5,7	12,3	20,5	21,1	440

Таблица 3.61

**Динамические характеристики промышленных (НКНХ) и опытных  
полибутадиенов (наполненные вулканизаты по рецепту ISO; E – дина-  
мический модуль, МПа, tgδ – тангенс угла механических потерь)**

№№ опытов	Кол-во модифи- катора, % масс. на каучук	Температура испытаний, °С							
		20		40		60		80	
		E, МПа	tgδ	E, МПа	tgδ	E, МПа	tgδ	E, МПа	tgδ
НКНХ	–	67	0,20	59	0,18	59	0,17	55	0,17
4–2	0,005	77	0,17	77	0,16	73	0,15	69	0,14
7–2	0,008	69	0,17	66	0,15	62	0,15	57	0,15
5–2	0,010	69	0,17	69	0,16	65	0,15	59	0,14
9–2	0,014	73	0,16	77	0,15	77	0,14	73	0,13

Используемые «модификаторы» способствуют повышению комплексного динамического модуля E (табл. 3.61), более заметному при температурах 60 и 80 °С (в интервале рабочих температур эксплуатации шин). В этом же диапазоне температур заметно снижаются гистерезисные потери (tg δ) в резинах, содержащих модифицированные каучуки (рис. 3.45).

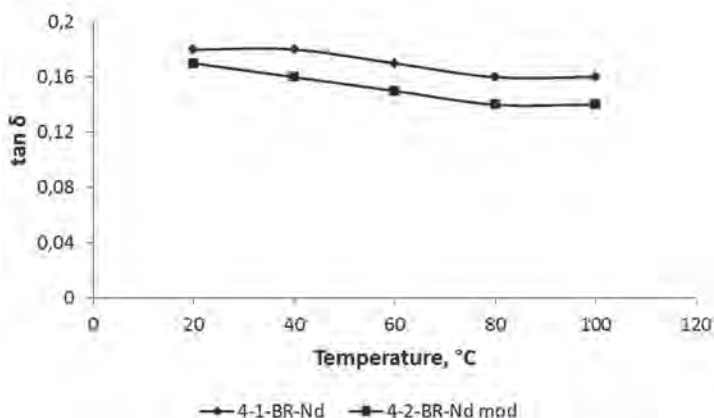


Рис. 3.45. Температурная зависимость ( $\text{tg } \delta$ ) неодимового полибутадиена до и после модификации

На рис. 3.46 представлена типичная зависимость величины  $\text{tg } \delta$  от частоты деформации неодимовых полибутадиенов до и после модификации, снятая на динамическом механическом спектрометре RPA2000 «Альфа Технолоджис». Этот прибор чувствителен к степени разветвленности полибутадиенов при близких основных характеристиках полимеров (ММР, микроструктуре). Разветвленные полибутадиены характеризуются менее выраженной зависимостью в указанных координатах или отсутствием такой зависимости, что можно проиллюстрировать на примере линейного и разветвленного полимеров производства «LGChemical».

Из данных, представленных на рис. 3.47, следует, что в диапазоне частот деформации от 0,015 до 320 rad/s тангенс угла механических потерь «модифицированных» полимеров ниже, чем полимеров до «модификации». В то же время характер зависимостей практически не изменился, что свидетельствует о высокой степени линейности «модифицированных» полибутадиенов.

Отмеченные улучшения показателей гистерезисных потерь позволяют прогнозировать снижение сопротивления качению шинных резин, в которых будет использован модифицированный полибутадиен и, как следствие, снижение расхода топлива, который жестко регламентируется законодательными актами в странах Евросоюза, США и Японии.

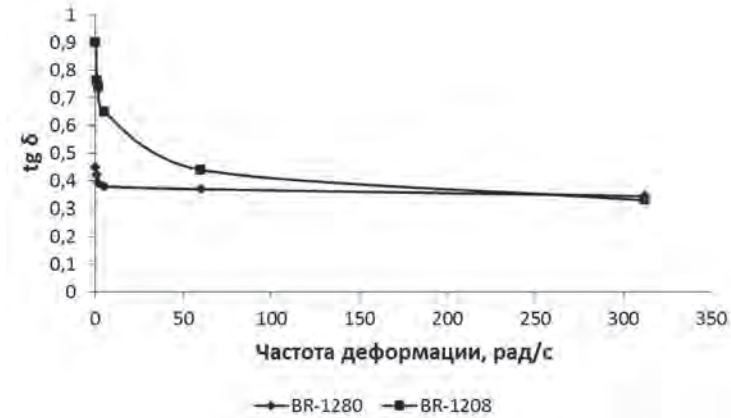


Рис. 3.46. Зависимость величины  $\text{tg } \delta$  от частоты деформации линейного (BR 1208) и разветвленного (BR 1280) полибутадиенов производства «LGChemical»

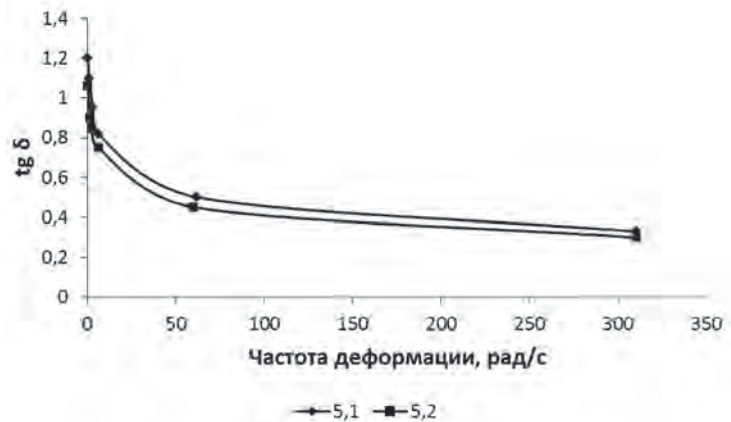


Рис. 3.47. Зависимость величины  $\text{tg } \delta$  от частоты деформации неодимовых полибутадиенов до и после модификации

Введение кремнекислотного наполнителя в рецептуру вулканизатов на основе цис-1,4-полибутадиена также позволяет существенно снизить сопротивление качению шинных резин. Однако оно сопряжено с ухудшением прочностных показателей и снижением их долговечности. Поэтому на практике часто используют смешанные

Таблица 3.62

**Влияние кремнекислотного наполнителя (ККН) на содержание сажекаучукового геля в резиновых смесях и прочностные характеристики вулканизатов бутадиеновых каучуков**

Содержание ККН, %	Содержание геля, %	Индекс набухания геля	Условное напряжение, МПА				
			При относительном удлинении, %				При разрыве
			100	200	300	400	
–	53,6	11,4	1,6	3,4	8,1	14,5	17,9
6	50,2	12,4	1,6	3,5	7,6	13,2	15,5
12	–	13,2	1,4	2,8	6,3	12,0	16,6
–	55,0	12,9	1,7	4,7	11,5	19,1	22,0
6	52,0	13,9	1,9	4,5	10,0	17,4	18,7
12	46,1	13,3	1,4	3,0	6,8	14,0	19,6
–	36,9	8,8	1,9	4,2	8,3	12,5	17,7
6,2	30,9	8,9	1,5	3,4	6,9	11,0	11,2
–	36,3	8,4	1,9	4,3	8,5	13,2	17,5
6,2	27,7	8,3	1,5	3,2	6,3	10,0	16,6

наполнители – технический углерод (ТУ) и кремнекислотный наполнитель (ККН), причем содержание последнего в смеси варьируют в пределах от 10 до 30 %. Из данных, представленных в табл. 3.62, следует, что замена 6–12 % технического углерода на кремнекислотный наполнитель «SIDISTARR-300» приводит лишь к незначительному снижению прочностных показателей вулканизатов, более заметному для каучуков, не содержащих модификатора. Влияние ККН коррелирует со снижением содержания сажекаучукового геля в резиновых смесях и связано, по-видимому, с частичным разрушением сетки каучук – ТУ при введении ККН. Таким образом, модифицированный полибутадиен вполне может быть использован для производства «зеленых» шин, содержащих ККН.

Результаты исследований, описанные в данном разделе, позволяют прогнозировать возможность широкого использования модифицированного каучука для производства протекторов современных шин высокоскоростных автомобилей и могут быть основой для дальнейших исследований по его применению.

«Узкомолекулярный модифицированный» полибутадиен прошел независимую экспертизу в южнокорейской компании LG Chem.

## Результаты испытаний в концерне LG Chemical

	TEST ITEM	UNIT	TEST CONDITION	Rusia Niisk Nd-BR	Lanxess Nd-BR (CB-24)	LG BR1208	
Raw Rubber	Catalist	-	-	Nd	Nd	Ni	
	MOONEY VISCOSITY	MU	ML1+4 (100°)	49,2	44,6	44,0	
	Microstructure	cis	%	By 1H NMR C13 NMR	96,4	96,0	96,6
		trans	%		2,9	3,4	1,6
		vinyl	%		0,7	0,7	1,8
	Cold Flow	mg/min	50°C*30min	1,01	1,15	1,18	
	Macrostructure MALS	Mn	g/mole	THF	1,57E+05	1,89E+05	1,39E+05
Mw		g/mole	4,01E+05		3,59E+05	4,18E+05	
MWD		-	2,5		1,9	3,0	
Green Rubber	RHEOMETER (MDR)	ML	lb-in	160°C*30min, 1°Arc, 1.7Hz, (ASTM D5289)	3,69	3,93	3,69
		MH	lb-in		25,49	28,63	24,62
		ts1	min min		2,67	2,78	3,12
		tc90	min min		10,37	10,72	10,72
	Processibility		Banbury&Rol 1 Mill	Good	Bad	Good	
Cured Rubber	HARDNESS	SCALE	Shore-A	62	64	63	
	ABRASION	loss cc	10lb*3000 cycles	0,0144	0,0172	0,0195	
	REBOUND (ASTM) at RT	%	at R.T	63,8	65,4	63,2	

В испытательном центре компании образцы опытного каучука (2nd sample) исследовались в сравнении с промышленным образцом торговой марки CB-24 фирмы *Lanxess* и полибутадиеном компании LG Chemical, полученным с никелевым катализатором торговой марки BR1208 (табл. 3.63). По результатам испытаний отмечены положительные особенности опытных «модифицированных» полибутадиенов, а именно высокая устойчивость к истиранию, хорошие технологические свойства. Из данных таблицы следует, что из 4-х испытанных образцов образец ФГУП «НИИСК» имеет наименьшую хладотекучесть. К сожалению, был исследован усредненный образец, составленный из 4-х образцов меньшего формата, каждый из которых характеризовался  $M_w/M_n \approx 2,0$ , но образцы отличались по молекулярным массам и коэффициент полидисперсности результирующего образца оказался выше, чем у образца CB-24 концерна «Lanxess» (2,5 по сравнению с 1,9).

Обобщая приведенные результаты, можно констатировать следующее:

Хлорсодержащая компонента неодимового катализатора оказывает определяющее влияние на молекулярные характеристики полибутадиена. Снижение относительного содержания алкилалюминийхлоридов в составе катализатора вызывает уменьшение полидисперсности каучука, которое происходит за счет исключения доли высокомолекулярных фракций полимера.

Технологические характеристики неодимового полибутадиена без существенных изменений его свойств можно регулировать контролируемым воздействием по радикальному механизму на структуру полимера соединениями, выбранными из ряда пероксидов или ксантогенатдисульфидов. Применение таких соединений способствует повышению модульных и прочностных характеристик вулканизатов неодимового полибутадиена, наполненных техническим углеродом, и снижению гистерезисных потерь.

### **3.4. Сополимеры бутадиена с изопреном – СКДИ**

Работы в этом направлении были организованы с первоначальной целью повышения морозостойкости неодимовых полибутадиенов, но в ходе исследований выяснилось, что сополимер представляет интерес, прежде всего, как новый тип каучука, обладающего уникальными свойствами.

При сополимеризации бутадиена и изопрена под влиянием неодимовых катализаторов проявляются близкие реакционные способности мономеров и константы сополимеризации приближаются к единице. Это определяет бернуллиевское строго статистическое распределение звеньев в сополимерах [134].

С повышением содержания изопреновых звеньев в сополимере (СКДИ) скорость кристаллизации закономерно понижается и достигает значений, характерных для СКД при содержании изопреновых звеньев, равном 13 %. Дальнейшее увеличение доли изопреновых звеньев ведет к подавлению кристаллизации полимера [135] (табл. 3.64).

Разработаны две марки статистических цис-1,4-сополимеров бутадиена с изопреном, содержащие 15 и 24 % изопреновых звеньев (СКДИ-15 и СКДИ-24, соответственно). Основные преимущества

**Характеристики процесса изотермической кристаллизации для СКДИ с различным содержанием звеньев изопрена (С) в сравнении с СКД-6 и СКД**

Каучук	C, % масс.	t, °C	V max, %/час	$\tau_{0,5}$ , мин	H, %
СКДИ-6	6	-10	0,02	1910	1,5
СКДИ-13	13	-30	0,21	350	1,8
		-51	1,7	30	1,1
СКДИ-15	15	-30	0,17	440	1,7
		-51	1,6	53	2,3
СКДИ-16	16	-30	0,08	830	1,6
		-51	1,3	58	2,1
СКДИ-21	21	-30	Медленная кристаллизация		
		-51	0,1	450	1,1
СКД-6(Nd)	-	-10	6,0132,7		
		-51	Очень быстрая кристаллизация		
СКД (Ti)		-30	0,2	410	2,2
		-51	2,2	29	1,4

$V_{max}$  – максимальная скорость кристаллизации;  $\tau_{0,5}$  – полупериод кристаллизации; H – глубина кристаллизации.

СКДИ-15 по сравнению с серийными бутадиеновыми каучуками заключаются в следующем:

- в отличие от гомополимера сополимерный каучук обеспечивает уровень морозостойкости резин не ниже, чем каучук СКД;
- шинные резины, содержащие СКДИ, имеют более высокую усталостную выносливость, что обусловлено лучшей совместимостью и совулканизацией СКДИ и полиизопрена и проявляется в большем пробеге шин при стендовых и дорожно-эксплуатационных испытаниях.

Каучук с более высоким содержанием звеньев изопрена (СКДИ-24) может применяться для изготовления изделий, предназначенных для длительной эксплуатации при температурах до  $-70$  °C, в том числе для производства морозостойких шин.

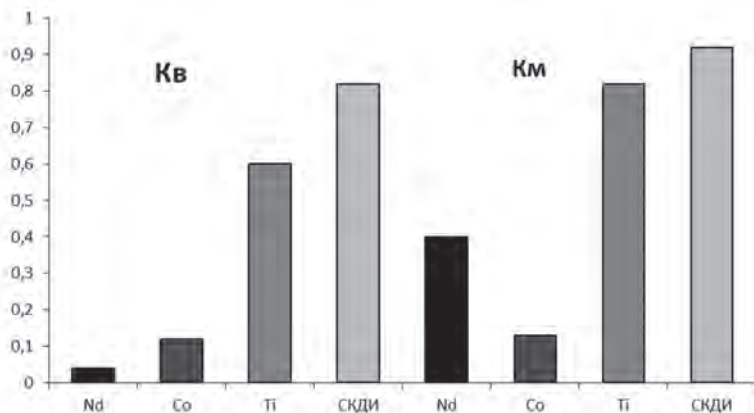
Технология получения каучуков СКДИ практически полностью отработана. В период с 1983 по 1989 год на Воронежском заводе СК были осуществлены 4 опытно-промышленных испытания с выпуском каучука СКДИ. Получено более 1000 тонн каучука. Каучук был

подвергнут широкомасштабным всесторонним исследованиям и промышленным испытаниям в НИИШП, на шинных заводах и заводах РТИ. Были проведены также эксплуатационно-дорожные испытания шин. В результате этих исследований установлены существенные технические преимущества каучука СКДИ с содержанием 15 % изопреновых звеньев перед СКД.

Вследствие усиления ориентационно-кристаллизационных процессов в макромолекулах полибутадиена, связанных с увеличением содержания цис-звеньев, наблюдается тенденция к возрастанию сопротивления разрыву и раздиру резин, а также напряжения при 300 % удлинении (табл. 3.54).

В отличие от гомополимера сополимерный каучук с содержанием 15 % изопреновых звеньев обеспечивает необходимый уровень морозостойкости резин, равный или даже более высокий, чем каучук СКД (рис. 3.48).

Лучшая совместимость и совулканизация СКДИ с полиизопреном способствует упрочнению граничного слоя и обуславливает более высокую усталостную выносливость и меньшую скорость разрастания трещин (рис. 3.49, 3.50).



Коэффициенты морозостойкости:

*Kв* – по эластическому восстановлению после сжатия;

*Kм* – по эластическому восстановлению при растяжении.

Рис. 3.48. Показатели морозостойкости вулканизатов при  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

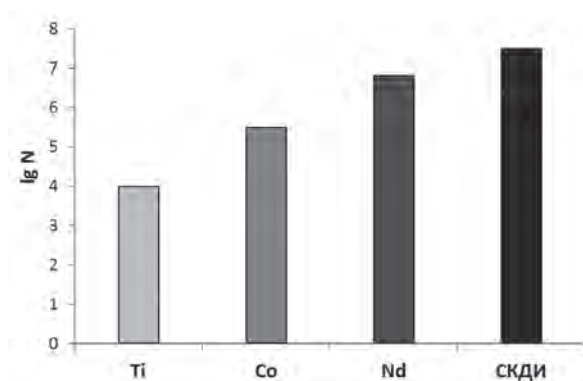


Рис. 3.49. Усталостная выносливость резин на основе комбинаций СКИ-СКД (СКДИ) – 50/50; N – число килоциклов до разрушения

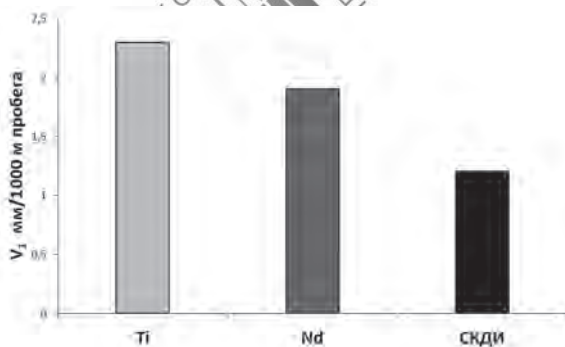


Рис. 3.50. Скорость разрастания трещин для резин, содержащих СКДИ и СКД

При стендовых испытаниях величина пробега шин, содержащих СКДИ, как правило, выше, чем контрольных, содержащих СКД. Для легковых радиальных шин пробег увеличивается в 1,5 раза (табл. 3.65).

При дорожно-эксплуатационных испытаниях шины, полученные с СКДИ, в меньшей степени выходят из строя и имеют тенденцию к большей величине пробега, чем шины с СКД (табл. 3.66).

Таблица 3.65

**Сравнительный пробег при стендовых испытаниях (км)  
(данные НИИШП и шинных заводов)**

Типоразмеры шин	СКДИ	СКД
Грузовые и автобусные шины 260 x 503R	4460	4016
320x508	4815	4667
300 x 508R	4820	4468
240 x 508	3708	3275
205/70R-14	21190	20073
12.00-20	3665	3270
Легковые радиальные шины: 165/70R13EX-85	40840	26590

Таблица 3.66

**Результаты дорожно-эксплуатационных испытаний шин /шины  
260P мод. ИН-142 (данные НИИШП)**

Показатели	Опытные	Контрольные
	Протектор: СКДИ/ СКИ/СКС = 35:45:20 Боковина: СКДИ/ СКИ=40:60	Протектор: СКДИ/ СКИ/СКС = 30:50:20 Боковина: СКДИ/ СКИ=50:50
Общее количество шин	403	388
Пробег, тыс. км	104	102
Интенсивность износа, мм/1000км	0,155	0,158
Износ рисунка протектора, %	16	33
Пробег, тыс. км	104	109
Трещины протектора, %	4	8
Пробег, тыс. км	79	79
Пробои, порезы беговой дорожки, %	13	11
Пробег, тыс. км	85	100
Пробои, порезы боковины, %	11	18

Максимальный технический эффект дает применение в шинных резинах вместо традиционной комбинации каучуков СКИ-3 + СКД комбинации «редкоземельных» каучуков СКИ-5 и СКДИ. Различные комбинации обычных и новых типов каучуков по стойкости к усталостному разрушению и стойкости к теплообразованию шинных резин располагаются в ряд, в котором сочетание неодимовых

**Свойства резин для боковин грузовых шин на основе комбинаций  
(СКИ-5 + СКДИ) и (СКИ-3 + СКД)**

Показатели	Комбинация каучуков	
	СКИ-3 + СКД	СКИ-5 + СКДИ
Соотношение каучуков	50:50	50:50
Содержание изопреновых звеньев в каучуке СКДИ, % масс.	–	14
Напряжение при 300 % удлинении, %	5,0	5,9
Соппротивление растяжению, МПа	18,1	18,8
Относительное удлинение, %	719	690
Эластичность по отскоку, % при 20 °С при 100 °С	45	52
	50	56
Коэффициенты температуростойкости при 100 °С $K_T$ $K_C$	0,66	0,73
	0,51	0,62
	0,42	0,49
Коэффициент морозостойкости $K_M$ при -55 °С	0,42	0,49
Выносливость при деформации знакопеременного изгиба, изгиб 26 %, тыс. циклов до разрушения	54	>324

полиизопрена и полибутадиена показывает явное преимущество (табл. 3.67).

СКДИ был опробован также в промышленности РТИ. В частности, на Курском заводе РТИ изготовлены конвейерные ленты в морозостойком исполнении. На Тульском заводе РТИ каучук СКДИ был успешно применен для изготовления крупногабаритных деталей.

Каучук с повышенным содержанием звеньев изопрена СКДИ-24 перспективен для производства морозостойких шин и изделий, работающих при температуре ниже  $-70$  °С в условиях длительной эксплуатации, в том числе для изготовления кабельных изделий с повышенной морозостойкостью. Он может быть использован и для обычных сельскохозяйственных и строительно-дорожных шин, так как обеспечивает улучшение конфекционных свойств и прочности связи дублированных резин (табл. 3.68).

**Свойства резиновых смесей и вулканизатов для боковин  
крупногабаритных шин сельскохозяйственной техники**

Показатель	Тип каучука			
	СКДИ	СКДИ-24	СКД	
Клейкость, МПа	0,13	0,14	0,11	
Когезионная прочность, МПа	1,1	1,1	0,8	
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	5,6	5,2	4,4	
Условная прочность, МПа	16,7	17,3	16,1	
Относительное удлинение, %	615	660	720	
Сопротивление раздиру, кН/м	84	85	81	
Прочность связи дублированных резин при 150 % удлинении, килоциклы:				
	без клея	63	76	56
	с клеєм	76	109	69
Усталостная выносливость дублированных резин, килоциклы	209	226	177	

В феврале 2004 года на ОАО «НижнекамскНефтехим» в ходе отработки производства «неодимового» полибутадиена выпущена опытно-промышленная партия каучука СКДИ, испытания которого подтвердили полученные ранее положительные отзывы потребителей. Сополимерный каучук был выпущен под маркой «БИ-15» в отличие от гомополимера бутадиена, выпущенного под маркой «Б», и испытан на Кировском и Красноярском шинных заводах.

Протекторные резины, содержащие неодимовые каучуки, имеют более высокое сопротивление раздиру, высокие показатели по стойкости к усталостному разрушению, сопротивлению износу, стойкости к теплообразованию. Расширенные испытания «неодимовых» полибутадиенов показали возможность серьезного качественного улучшения свойств шинных резин.

Таким образом, в результате многолетних исследований коллектива ВНИИСК (ФГУП «НИИСК») в содружестве с исследователями профильных предприятий разработаны высокоэффективные и высокостереоспецифичные промышленные катализаторы синтеза изопрена, бутадиена и их сополимеров и созданы новые высококачественные эластомерные материалы. Организованы крупные современные промышленные производства, позволяющие шинной и резинотехнической

промышленностям перейти на выпуск продукции более высокого качественного уровня.

Процессы синтеза новых каучуков по своим техническим, экономическим и экологическим параметрам превосходят существующие производства и соответствуют технике и технологиям XXI века. Представленный выше комплекс фундаментальных и прикладных работ призван способствовать дальнейшему развитию российской промышленности стереорегулярных каучуков и ее переходу на «редкоземельный» катализ.

### 3.5. Сополимеры изопрена с пипериленом

Пиперилен (1-метилбутадиен-1,3) является побочным продуктом при синтезе изопрена методом двухстадийного дегидрирования изопентана, причем его выход составляет 10–15 % от выхода изопрена. Значительные количества пиперилена (до 10–12 % масс.) содержатся также во фракции C<sup>5</sup> продуктов пиролиза нефти. Однако, несмотря на многочисленные попытки применения пиперилена в различных процессах, проблема его квалифицированного использования до настоящего времени не решена.

Еще в работах ВНИИСК шестидесятых годов прошлого века [136, 137] исследована полимеризация *цис*- и *транс*-пиперилена в присутствии лития и литийорганических соединений. Установлено, что реакционная способность *транс*-пиперилена многократно превышает реакционную способность *цис*-изомера, и на его основе образуется полимер с молекулярной массой  $2 \cdot 10^6$ , на три порядка превышающей молекулярную массу полимера, синтезированного на базе *цис*-изомера. Высокомолекулярный полипиперилен значительно уступает по характеристикам эластичности промышленным стереорегулярным каучукам и не пригоден для изготовления ответственных изделий.

В работе [138] изучена микроструктура полимеров, полученных при полимеризации *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена под влиянием щелочных металлов (литий, натрий, калий) и их органических производных в различных средах, в том числе содержащих электронодоноры. Авторы установили, что при переходе от лития к натрию

и калию увеличивается содержание 1,2-звеньев, однако, во всех случаях присоединение мономерных звеньев происходит главным образом в положение 1,4. Структура изомера пиперилена не сказывается на количестве винильных звеньев, в то время как доноры электронов (диэтиловый и диизопропиловый эфиры) способствуют увеличению содержания 1,2-фрагментов в полимерной цепи.

Известен ряд работ по полимеризации и сополимеризации пиперилена с диенами в присутствии катализаторов ионно-координационного типа. Под влиянием катализатора  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiBr}_4$  способны к полимеризации как транс-, так и цис-изомеры пиперилена, при этом транс-изомер образует каучукоподобные продукты, а цис-пиперилен дает практически нерастворимый полимер [139,140]. Во всех случаях при полимеризации транс-пиперилена были синтезированы полностью растворимые полимеры, содержащие большое количество цис-1,4-звеньев. Добавка цис-пиперилена к транс-изомеру приводит к образованию более низкомолекулярного полимера.

При сополимеризации пиперилена с бутадиеном в присутствии кобальтовых каталитических систем и в присутствии катализатора  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$  были синтезированы статистические сополимеры, причем в реакцию вступал только транс-изомер пиперилена [141–143]. Были исследованы также реакции сополимеризации пиперилена с другими диенами и предложены пути их практического применения. В частности, представляет интерес реакция сополимеризации изопрена с пипериленом на транс-регулирующей системе  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ . Авторы отмечают, что с изопреном сополимеризуется лишь транс-пиперилен, причем изопрен является более активным мономером. Продукт полимеризации представляет собой статистический сополимер изопрена с транс-пипериленом, содержащий преимущественно звенья транс-конфигурации.

В семидесятых годах прошлого века в Воронежском заводе СК была выпущена крупная опытно-промышленная партия сополимера пиперилена и бутадиена, содержащего 10 % масс. пиперилена с использованием промышленной каталитической системы «дийоддихлортитан – триизобутилалюминий». Результаты промышленных испытаний показали, что сополимер по комплексу свойств не уступает СКД и превосходит все виды полибутадиенов по морозостойкости.

Пиперилен легко полимеризуется под влиянием катионных каталитических систем на основе галогенидов бора, титана, ванадия

[144], алюминия [145]. Под влиянием этих соединений образуются низкомолекулярные полимеры, имеющие спрос в качестве полимерных связующих для лакокрасочных материалов. Однако они не всегда выдерживают конкуренцию с традиционными природными и синтетическими связующими, используемыми для этих целей.

В настоящей монографии, в разделе, освещающем полимеризацию диенов под влиянием лантаноидных катализаторов, авторы не могли оставить без внимания исследования процессов с участием такого промышленно доступного диена, как пиперилен [146]. В качестве катализаторов использовали хлорид и неodeканоат неодима. Хлоридный катализатор был приготовлен на основе сольвата хлорида дидима (85 % масс. Nd + 15 % масс. Pr) с изопропиловым спиртом и триизобутилалюминия, карбоксилатный – на основе неodeканоата неодима, диизобутилалюминийхлорида и триизобутилалюминия. Пиперилен – смесь цис- и транс-изомеров с содержанием последнего 66–68 % масс. предварительно очищали от микропримесей до уровня, соответствующего техническим требованиям, предъявляемым к изопрену полимеризационной чистоты. Выходы полимеров достигали количественных значений в расчете на изопрен и участвующий в полимеризации транс-пиперилен. Цис-изомер не вступает в реакцию полимеризации. Состав сополимера и микроструктура пипериленовых звеньев в сополимере были изучены методом протонного магнитного резонанса. Спектры ЦМР регистрировали на спектрометре высокого разрешения Bruker-AM-500 с рабочей частотой 500 МГц, в качестве растворителя использовали бензол-d<sub>6</sub>. Содержание пипериленовых звеньев и порядок их присоединения в полимерной цепи определяли, используя интегральные интенсивности сигналов, идентифицированных в спектрах гомополимера пиперилена. В табл. 3.69 представлены данные по составу сополимеров пиперилена и изопрена, полученных лантаноидными катализаторами.

Доля пипериленовых звеньев в сополимере ниже относительно содержания пиперилена-мономера в полимеризуемой шихте на 15–40 % отн., что свидетельствует о меньшей реакционной способности пиперилена по сравнению с изопреном в этих реакциях. Однако константы сополимеризации транс-пиперилена и изопрена сравнимы по величине, их реакционные способности сопоставимы, что позволяет считать синтез сополимеров изопрена и пиперилена вполне реальной задачей.

**Состав полимеризационной шихты и микроструктура пипериленовых фрагментов в сополимере изопрена и пиперилена**

Образец*	Неодимовый катализатор	Содержание транс-пиперилена в шихте, %**	Состав сополимера и микроструктура пипериленовых фрагментов в сополимере (ЯМР)		
			Пипериленовые звенья, %	1,4-транс + 1,4-цис	1,2-транс + 1,2-цис
1	Хлоридный	0,11	10,7	78,5	21,5
2		0,11	7,3	70,1	29,9
3		0,20	11,8	77,1	22,9
4		0,15	11,5	70,0	30,0
5		0,20	16,4	76,8	23,2
6		0,20	16,9	77,5	22,5
7		1,00	100	67,9	32,1
9	Карбоксилатный	0,10	8,2	70,0	30,0
10		0,10	8,3	70,0	30,0
11		0,20	12,3	70,0	30,0

\*Нумерация образцов в таблицах одинакова: 1–6 и 9–11 – сополимеры изопрена и пиперилена; 7 – гомополимер пиперилена.

\*\*Отношение концентрации транс-пиперилена к сумме концентраций изопрена и транс-пиперилена в шихте.

На рис. 3.51 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для гомополимеров полипиперилена (образец 7), изопрена (образец 8) и сополимеров (образцы 4 и 6). Отсутствие явно выраженной бимодальности на этих зависимостях свидетельствует о малой значимости блочных структур в сополимерах изопрена и пиперилена [146]. В то же время, проявление слабых максимумов на высокотемпературных ветвях как для гомополимера пиперилена, так и для его сополимеров с изопреном позволяет предположить наличие микроблочности пипериленовых звеньев с различной микроструктурой.

Молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров изопрена и пиперилена, полученных в присутствии неодимовых катализаторов, представлены в табл. 3.70 и 3.71.

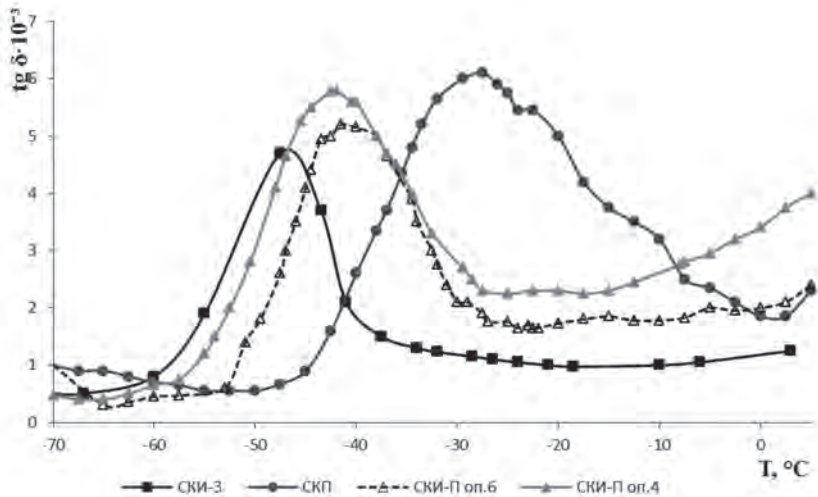


Рис. 3.51. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для полиизопрена (СКИ-3), полипиперилена (СКП) и сополимеров изопрена и пиперилена (СКИ-П)

Таблица 3.70

**Молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров изопрена и пиперилена**

Образец	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Массовая доля фракции, %		
					$\text{MM} \cdot 10^6$	$\text{MM} \cdot 10^5$	$\text{MM} \cdot 3 \cdot 10^4$
1	200	1140	4300	5,7	32	12	2
5	155	953	4400	6,1	25	17	3
7	165	917	4200	5,6	25	17	2
8	220	1210	4500	5,5	33	11	1
9	380	1780	8100	4,7	37	6	0
11	300	1570	8200	5,2	32	8	0

Примечание. Используемые катализаторы указаны в табл. 3.69.

Образец 8 – полиизопрен (СКИ-3).

Следует отметить некоторое снижение среднечисленной ( $M_n$ ) и среднемассовой ( $M_w$ ) молекулярных масс, а также характеристической вязкости  $\eta$  с повышением содержания пипериленовых звеньев в сополимере; в то же время коэффициент полидисперсности

( $M_w/M_n$ ) практически не зависит от состава сополимеров. Гомополимер пиперилена (образец 7) и сополимеры изопрена и пиперилена (образцы 1, 5), синтезированные в присутствии хлоридного неодимового катализатора, по молекулярно-массовым характеристикам мало отличаются от серийного СКИ-3. При использовании карбоксилатного катализатора (образцы 9, 11) сополимеры имели более высокие молекулярные массы, что отразилось на пласто-эластических свойствах (табл. 3.71).

Также необходимо отметить снижение вязкости по Муни для сополимеров с повышенным (до 16–17 %) содержанием пипериленовых звеньев (образцы 5, 6). Для этих же образцов наблюдается снижение массовой доли молекул с молекулярной массой  $MM \cdot 10^6$  и увеличение доли с  $MM \cdot 10^5$ . Показатель пластичности при этом возрастает до 0,45–0,46 единиц, а эластическое восстановление после определения пластичности снижается до 0,9–1,0 мм. Поскольку при этом не наблюдается появления значительных количеств низкомолекулярных фракций и расширения ММР, физико-механические показатели сохраняются на высоком уровне (табл. 3.72).

В табл. 3.72 представлены реологические и физико-механические характеристики каучуков, сырых резиновых смесей и вулканизатов на их основе.

В резиновых смесях использована рецептура СКИ-3-01. Оптимальная продолжительность вулканизации определялась на реометре

Таблица 3.71

**Пласто-эластические и молекулярные характеристики гомо- и сополимеров изопрена и пиперилена**

Образец	Вязкость по Муни	Пластичность	Эластическое восстановление, мм	Характеристическая вязкость, $\eta$ , дл/г	Содержание геля, % масс.
1	70,0	0,29	1,6	4,8	0,1
4	73,5	0,23	2,2	5,8	1,6
5	55,0	0,46	0,9	4,2	7,4
6	54,2	0,45	1,0	4,6	0,2
8	69,5	0,28	1,9	4,2	21,8
9	82,0	0,25	1,6	6,2	1,4
10	74,5	0,21	1,9	6,4	4,4
11	67,5	0,34	1,5	5,0	2,2

**Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе  
гомо- и сополимеров изопрена и пиперилена**

Показатели	Образец							
	1	2	4	5	7	8	9	10
Свойства резиновых смесей*								
Параметры вулканизации :								
t <sub>3</sub> , мин	5,5	–	5,3	5,2	8,4	6,4	4,9	4,7
t <sub>50</sub> , мин	10,0	–	8,8	9,6	19,9	10,5	9,0	8,3
t <sub>90</sub> , мин	15,2	–	14,3	15,1	44,0	17,2	14,5	14,2
R <sub>v</sub> , мин-1	10,3	–	11,1	10,1	2,8	9,3	10,4	10,5
VL, Н*М	1,1	–	1,01	1,06	0,79	1,00	1,16	1,16
MH, Н*М	4,4	–	4,36	4,27	3,91	4,00	4,28	4,18
Условная прочность при растяжении, МПа	0,1	–	0,1	0,1	4,2	0,1	1,1	1,1
Относительное удлинение при разрыве, %	115		130	160	850	1510	210	150
Свойства вулканизатов**								
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа, при:								
23 °С	16,0	14,8	18,8	15,1	6,7	17,5	13,9	14,1
100 °С	–	10,4	–	–	–	–	–	–
Условная прочность при растяжении, МПа, при:								
23 °С	24,0	25,8	25,3	23,9	16,9	25,4	25,3	25,3
100 °С	16,0	17,8	17,1	15,7	8,5	17,8	–	–
23 °С***	21,3	–	21,2	20,3	16,6	20,0	22,7	23,1
Относительное удлинение при разрыве, %, при:								
23 °С	405	540	485	500	745	460	500	515
100 °С	475	540	550	460	635	550	–	–
23 °С***	350	–	330	340	400	305	380	420
Остаточное удлинение, %, при:								
23 °С	19	27	24	24	31	19	22	22
100 °С	15	21	22	18	32	24	–	–
23 °С***	16	–	14	13	8	12	16	20
Коэффициент сопротивления старению:								
по сопротивлению разрыву	0,88	–	0,84	0,85	0,98	0,79	0,89	0,91
по относительному удлинению	0,86	–	0,68	0,68	0,54	0,66	0,76	0,82
Твердость, усл. ед.	65	67	66	67	59	63	62	65

Эластичность по отскоку при: 23 °С	34	41	31	34	26	33	40	40
100 °С	54	54	52	55	44	50	–	–
Сопrotивление раздиру, кН/м, при: 23 °С	88	90	85	89	80	96	129	108
100 °С	64	61	61	65	40	74	–	–

\*Рецептура СКИ-3-01;

\*\* вулканизация при 143 °С в течение 20 мин;

\*\*\* после старения при 100 °С в течение 72 ч.

Монсанто. Для сравнения в этих же условиях наряду с сополимерами были испытаны гомополимер пиперилена (СКП, образец 7) и изопреновый каучук СКИ-3 (образец 8). Переработка как СКП, так и сополимеров изопрена и пиперилена (СКИ-П) на вальцах не вызывала затруднений. При этом оказалось, что скорость вулканизации для СКП почти в 2–2,5 раза ниже по сравнению с СКИ-3. Однако введение в полиизопреновую цепь от 7,0 до 17 % звеньев пиперилена практически не сказывается на скорости вулканизации резиновых смесей, а в некоторых случаях вызывает ее увеличение. Сырые резиновые смеси СКП характеризуются высокой когезионной прочностью (4,2 МПа) при удовлетворительном относительном удлинении (860 %). Прочностные характеристики всех резиновых смесей находятся на минимальном уровне (0,1 МПа), относительное удлинение смесей при разрыве для сополимеров в несколько раз ниже по сравнению с гомополимерами.

Вулканизаты на основе гомополимера СКП характеризуются пониженными упруго-прочностными свойствами. Уровень условной прочности при растяжении для сополимеров СКИ-П с содержанием пиперилена 7–12 % практически совпадает с этим показателем для СКИ-3. Значения относительного удлинения вулканизатов СКИ-3 и СКИ-П также близки. Следует отметить более высокие значения показателя сопротивления разрыву после теплового старения как для СКП, так и для сополимеров СКИ-П по сравнению с СКИ-3 (при одинаковом содержании антиоксиданта). Показатели твердости, эластичности по отскоку, сопротивления раздиру для СКИ-П

находятся, в основном, на уровне показателей для СКИ-3. Отмеченные особенности свойств сополимеров характерны как для хлоридного, так и для карбоксилатного катализаторов.

Обобщая положительную часть приведенных результатов, можно полагать, что введение в полиизопреновую цепь до 10 % пиперилена способствует улучшению теплостойкости вулканизатов без ухудшения их упруго-прочностных свойств. Этот фактор может рассматриваться в качестве аргумента при разработке рецептур для ответственных изделий с низкой себестоимостью.

## Литература

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов – М.: Наука. – 1990. – 211 с.
2. Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization. // *Adv Polym Sci* (2006) 204: 1–154. DOI 10.1007/12\_094 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006. Published online: 5 July 2006.
3. Terrier M., Visseaux M., Chenal T., Mortreux A. Controlled trans-Stereospecific Polymerization of Isoprene with Lanthanide(III) Borohydride/Di-alkylmagnesium Systems. C7, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France Received 13 December 2006; accepted 1 February 2007 DOI: 10.1002/pola. 22002 Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
4. Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., and Yang Y. Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal Precursors *Struct Bond* (2010) 137: 49–108 DOI:10.1007/430 2010 16 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010 Published online: 11 May 2010.
5. Ахметов И.Г. Синтез диеновых каучуков с использованием модифицированных каталитических систем на основе соединений неодима и лития: дисс. ... докт. хим. наук. – Казань: ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. – 361 с.
6. Shen Z., Gong C., Chung C. et. al. // *Scientia Sinica*. – 1964. – V. 13, № 8. – P. 1339–1343. *Scientia Sinica*. – 1974. – V. 17. – P. 656–663.
7. Throckmorton, M.C. // *Kautsch. Gummi Kunstst*. – 1969. – V. B. 22. – № 6. – P. 293–297.
8. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu F., Yu F., Qian B. // *Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1980. – V. 18. – № 12. – P. 3345–3357.

9. Yang J., Hu J., Feng S. et al. // *Scientia Sinica*. – 1980. – V. 23. – № 6. – P. 734–743.
10. Pan E., Hu J., Zhou C. // *Gaofenzi Tongxun*. – 1985. – № 2. – P. 125.
11. Pan E., Zhou C. // *Gaofenzi Tongxun*. – 1985. – № 3. – P. 161.
12. Hu J., Pan E., Zhou C. // *Gaofenzi Tongxun*. – 1985. – № 3. – P. 167.
13. Hsieh H., Yeh G. // *Rubber Chem. and Technol.* – 1985. – V. 58. – № 1. – P. 117.
14. Fen S., Ouyang J. // *Gaofenzi Tongxun*. – 1981. – № 5. – P. 393.
15. Hu J., Zhou C., Ouyang J. // *Zhongguo Kexueyuan Chungchun Yingyong Huaxue Yanjiuso Jikan*. – 1982. – V. 19. – P. 63.
16. Ruan A., Li B. // *Huaxue Xuebao*. – 1983. – V. 41. – № 9. – P. 783.
17. Pang S., Li Y., Ding W., Xie J., Ouyang J. // *Yingyong Huaxue*. – 1984. – V. 1. – № 3. – P. 50.
18. Ji X., Pang S., Li Y., Ouyang J. // *Sci. Sin.* – 1986. – V. 29. – № 1. – P. 8.
19. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Шелохнева Л.Ф., Полетаева И.А. // *ВМС*. – 1998. – Т(А) 40. – № 11. – С. 1741–1749.
20. Yu G., Chen W., Wang Y., Guan H. // *Gaofenzi Tongxun*. – 1985. – № 6. – P. 452.
21. J. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, D. E. Bergbreiter // *Macromol.* – 1982. – V. 15. – № 2. – P. 230–233.
22. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М., Рафииков С.Р. // *ВМС*. – 1985. – Т(А) 27. – № 6. – С. 1203–1207.
23. Монаков Ю. Б., Марина Н.Г., Khairullina R.M., Kozlova O.I., Tolstikov G.A. // *Inorgan. Chim. Acta*. – 1998. – V. 142. – № 1. – P. 161–164.
24. Аксенов В.И., Мурачев В.Б., Зиборова В.П., Аносов В.И. // *ВМС*. – 1988. – Т(Б) 30. – № 6. – С. 431.
25. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Козлова О.И., Канзафаров Я.Ф., Толстиков Г.А. // *ДАН*. – 1987. – Т. 292. – № 2. – С. 405.
26. Yang J., Pang S., Sun T., Li Y., Ouyang J. // *Yingyong Huaxue*. – 1984. – V. 1. – № 4. – P. 11.
27. Yang J., Pang S., Li Y., Ouyang J. // *Cuihua Xuebao*. – 1984. – V. 5. – № 3. – P. 291.
28. Coutts R.S.P., Wailes P.S. // *J. Organomet. Chem.* – 1970. – V. 25. – № 1. – P. 117–122.
29. Tsutsui M., Neal E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – № 12. – P. 3551–3553; Marks T.J., Seam A.M., Kolb J.R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – № 17. – P. 5529–5539.

30. *Marks T.J., Seam A.M., Kolb J.R.* // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – № 17. – P. 5529–5539.
31. *Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е., Рафиков С.Р.* // III Всесоюз. конф. по металлорг. химии: тез. доклада. – Уфа: Ин-т химии Башк. фил. АН СССР, 1985 – Ч. 1. – С. 26–28.
32. *Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М., Рафиков С.Р.* // ВМС. – 1985. – Т(А) 27. – № 6. – С. 1203–1207.
33. *Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., О.К. Шараяев, Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А.* // ДАН. – 1985. – Т. 284. – № 1. – С. 140–142.
34. *Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Кормер В.А.* // Доклады АН СССР. 1987. – Т. 293, № 3. – С. 645–649.
35. *Козлов, В.Г.* Зависимость молекулярных характеристик 1,4-цис-полибутадиена от природы алюминийорганического соединения / Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Кучин А.В., Рафиков С.Р. // ДАН. – 1988. – Т. 299. – № 3. – С. 652–656.
36. *Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Бубнова С.В., Кормер В.А.* // Высокомолек. соед. – 1988. – Т. 30(А). – № 11. – С. 2301.
37. *Urazbaev V.N., Efimov V.P., Sabirov Z.M., Monakov Y.B.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – V. 89. – P. 601–60.
38. *Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Жибер Л.Е., Козлов В.Г., Рафиков С.Р.* // ДАН. – 1982. – Т. 265. – № 6 – С. 1431–1433.
39. *Kozlov V.G., Marina N.G., Savel'eva I.G., Monakov Yu. B., Murinov Yu.I., Tolstikov G.A.* // Inorgan. Chim. Acta. – 1998. – V. 154. – № 2. – P. 239.
40. *Рафиков С.Р., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б., Будтов В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1982. – № 4. – С. 871–875.
41. *Ахметов И.Г., Махиянов Н., Салахов И.И., Хачатуров А.С.* // Каучук и резина. – 2007. – № 5. – С. 2–5.
42. *Долгоплоск Б.А.* Роль катализаторов Циглера-Натта в синтезе стереорегулярных полимеров сопряженных диенов / Б.А. Долгоплоск, Е.И. Тинякова // ВМС. – 1994. – Т(А) 36. – № 10. – С. 1653.
43. *Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Жибер Л.Е., Козлов В.Г., Рафиков С.Р.* // Доклады АН СССР. 1982. – Т. 265, № 6. – С. 1431–1433.
44. *Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Кучин А.В.* // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 299, № 3. – С. 652–656.
45. *Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Н.В. Дувакина, Е.А. Глухов, О.А. Пономарева, Спирихин Л.В.* // ВМС. – 2001. – Т(А) 43. – № 2. – С. 197–203.

46. Ахметов И.Г., Козлов В.Г., Салахов И.И., Аминова Г.А., Дьяконов Г.С. // Каучук и резина. – 2008. – № 2. – С. 2–4.
47. Ахметов И.Г., Козлов В.Г., Салахов И.И., Ахметова Д.Р., Сахабутдинов А.Г. Дьяконов Г.С. // Каучук и резина. – 2008. – № 6. – С. 2–4.
48. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 3. – С. 346–353.
49. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. // ВМС. – 2002. – Т(Б) 44. – № 3. – С. 389–393.
50. Синтетический каучук / под. ред. Гармонова И.В. – Л.: Химия, 1983.
51. Ахметов И.Г., Козлов В.Г., Салахов И.И., Сахабутдинов А.Г. Дьяконов Г.С. // Каучук и резина. – 2009. – № 3. – С. 7–10.
52. Пат. 2091400 РФ, МПКС08 F 136/08, C08 F 002/38.; 01.11.1979.
53. Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Петрунина А.В. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. – Москва. – 16–20 мая 2005. – С. 2–7.
54. Чигир Н.Н., Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е. И., Долгопоск Б.А. // Доклад АН СССР. – 1982. – Т. 263. – № 2. – С. 375–378.
55. Mazzei A. // Macromol. Chem. – 1981. – Suppl. 4 – S. 61–65.
56. Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е. И., Долгопоск Б.А. // Высокомолекул. соед. – 1983. – т. 25Б. – № 1. – С. 47–48.
57. Кормер В.А., Васильев В.А., Бубнова С.В., Долинская Э.Р. // Каучук и резина. – 1989. – № 4. – С. 5–8.
58. Dolinskaya E.R., Khatchaturov A.S., Poletayeva I.A., Kormer V.A. // Macromol. Chem. – 1978. – Bd. 179. – S. 409–420.
59. Khatchaturov A.S., Dolinskaya E.R., Prozenko L.K., Kormer V.A. // Polymer. – 1977. – V. 18. – P. 871–877.
60. Васильев В.А. Формирование микроструктуры полиизопрена и создание новых процессов синтеза стереорегулярного изопренового каучука с катализаторами на основе переходных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. – Л-д: ВНИИСК им. акад. С.В. Лебедева. – 1989. – 305 с.
61. Твердов А.И. Полимеризация изопрена под влиянием катализаторов на основе лантаноидов иттриевой подгруппы: дисс. ... канд. хим. наук. – Л-д: ВНИИСК им. акад. С.В. Лебедева. 1987. – 162 с.
62. Кормер В.А., Курлянд С.К., Ковалев Н.Ф., Твердов А.И. // Каучук и резина. – 1987. – № 6. – С. 11–14.
63. Ахметов И.Г., Ахметова Д.Р., Салахов И.И., Сахабутдинов А.Г., Козлов В.Г. // Каучук и резина. – 2010. – № 1. – С. 9–11.

64. *Ахметов И.Г., Ахметова Д.Р., Салахов И.И., Сахабутдинов А.Г., Козлов В.Г.* // Каучук и резина. – 2010. – № 3. – С. 4–7.
65. *Ахметов И.Г., Вагизов А.М.* // Каучук и резина. – 2011. – № 4. – С. 2–4.
66. *Ахметов И.Г., Вагизов А.М.* // Каучук и резина. – 2012. – № 3. – С. 2–6.
67. *Бубнова С.В., Пискарева Е.П., Васильев В.К., Кормер В.А.* // ВМС. – 1993. – Т(Б) 35. – № 1. – С. 18–21.
68. *Jin Y., Zhang X., Pei F., Wu Y.* // Chinese J. Polymer Science. – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 12–15.
69. Координационная химия редкоземельных элементов / под ред. Спицина В.И., Мартыненко Л.И. – М.: МГУ, 1979. – С. 83–88.
70. *Яцемирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов // Киев. – Наукова думка. – 1966. – 494 с. – С. 10–55.
71. *Greco A., Bertolini G., Cesco S.* // Inorg. Chim. Acta. – 1977. – V. 21. – P. 245–250.
72. *Evans D.F., Fasakerly G.V., Phillips R.F.* // J. Chem. Soc. – A. – 1971. – № 11. – P. 1931–1934.
73. *Eisch J.* // Organomet. Rev. – 1970. – V. 6. – № 4. – P. 400–425.
74. *Gong Z., Li B., Yang G., Wang F.* // Gaofenxi tongxun, Polym. Comm. – 1983. – № 2. – P. 116–121.
75. *Hoffman E.G.* Adiabatische Kryometrie und ihre Anwendung auf Organoaluminium – Verbindungen // Liebigs Ann. Chem. – 1960. – Bd. 629. – S. 104–120.
76. *Starowieyski K., Pasykiewicz S., Boleslawski M.* // J. Organomet. Chem. – 1976. – V. 10. – P. 393–395.
77. *Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш.* // Башкирский химический журнал. – 1997. – Т. 4. – № 2. – С. 14–17.
78. Патент РФ 2141382 С 16 В 01 J 37/00, С 08 F 4/52, 136/04, 20.11.1999.
79. Патент РФ 2220909 С 2 (51) 7 C 01 F 17/00, 01.10.2004.
80. Патент РФ 2438981 С 2 C 01 F 17/00, 10/01/2012.
81. *Морозов Ю.В., Мингалеев В.З., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Монаков Ю.Б.* // Доклады АН, 2011. – Т. 440. – № 5. – С. 643–645.
82. *Монаков Ю.Б., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Мингалеев В.З., Захаров В.П., Глухов Е.А.* // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. – № 1. – С. 133–136.
83. *Захаров В.П., Мингалеев В.З., Морозов Ю.В., Насыров И. Ш., Захарова Е.М.* // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 6. – С. 965.

84. *Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Zakharova E.M., Nasyrov I.Sh., Zavoronkov D.A.* // Russian Journal of Chemistry. – 2013. – V. 86. – № 6. – P. 909–913.
85. *Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М., Насыров И.Ш. Жаворонков Д.А.* // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 6. – С. 967–971.
86. *Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Мингалеев В.З., Монаков Ю.Б.* // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 8. – С. 1434.
87. *Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М.* // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 25–29.
88. *Морозов Ю.В.* Модификация в турбулентных потоках титановых и неодимовых катализаторов синтеза полиизопрена: дисс. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – Ин-т хим. физики им. акад. Н.Н. Семенова. – РАН. – 132 с.
89. *Баженов Ю.П., Кутузов П.И., Насыров И.Ш., Шелохнева Л.Ф.* Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Седьмая российская научно-практическая конференция резинщиков. Москва, 15–19 мая 2000 года. Тезисы докладов. – С. 78–83.
90. *Смирнова Л.А., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Кормер В.А.* // Каучук и резина. – 1989. – № 4. – С. 12–14.
91. *Смирнова Л.А., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Кормер В.А.* // Каучук и резина. – 1991. – № 4. – С. 5–7.
92. *Горкина Е.Е., Куперман Ф.Е.* Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Седьмая российская научно-практическая конференция резинщиков. Москва, 12–16 мая 1997 года. Тезисы докладов. – С. 79–80.
93. Авт. Свидетельство СССР 759522; С 08 F 9/09. 30.08.1980.
94. Патент 2352585 РФ; C08F 36/04, C08F 4/44, B01J 23/10. 2008.
95. Патент 2540083 РФ; C07F 5/00 C07F 9/09. 2014.
96. *Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дьячкова Е.С. (Новикова Е.С.), Дроздов Б.Т., Васильев В.А.* Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // Каучук и резина – 2014. – № 1. – С. 8–11.
97. *Новикова Е.С., Бодрова В.С., Васильев В.А., Дроздов Б.Т.* Влияние условий хлорирования в синтезе катализатора на основе бис-(2-этилгексил) фосфата неодима на его активность и свойства цис-1,4-полиизопрена // Каучук и резина – 2016. – № 2. – С. 4–7.
98. *Reinheckel H.* Angew. Chem., 75, № 24, 1205 (1963).
99. *Knap J.E.* a.o. Ind. Eng. Chem., 49, № 5, 874 (1957).
100. *Collette J.W.* J. Org. Chem., 28, № 9, 2489 (1963).

101. *Миловская Е.Б., Долгопоск Б.А., Долгопольская П.И.* Высокомол. соед., 4. – № 10. – 1503 (1962).
102. *Пасынкевич С.В.* Высокомол. соед., 5. – № 10. – 1585 (1963).
103. *Pasynkiewicz S. and Kuran W. J.* Organomet. Chem., 16, 43 (1969).
104. *Кормер В.А., Бубнова С. В., Дроздов Б.Т., Шелохнева Л.Ф., Ковалев Н.Ф.* (2003). Пат. 2206577 РФ.
105. *Кормер В.А., Бубнова С. В., Дроздов Б.Т., Шелохнева Л.Ф., Бодрова В.С., Ковалев Н.Ф.* (2003). Пат. 2206578 РФ.
106. *Кормер В.А., Бубнова С. В., Дроздов Б.Т., Шелохнева Л.Ф., Бодрова В.С., Васильев В.А., Подалинский А.В.* (2003). Пат. 2205192 РФ.
107. *Новикова Е.С.* Стереоспецифическая полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем на основе 2-этилгексилфосфата неодима: дисс. ... канд. хим. наук. – СПб. – 2018. – Государственный технологический институт (технический университет). – 145 с.
108. *Jenson M.P., Chiarizia R.V.* Urban Solvent Extraction and on Exchange. – 2001. – V. 19. – № 5. – P. 865–884.
109. *Yu G.* // *Gaofenzi Cailiao Kexue Journal*. – 2016. – V. 32, № 7 – P. 47–50.
110. *Гришин Б.С.* Материалы резиновой промышленности. – Часть 1. – Казань: КГТУ. – 125 с.
111. *Цыпкина И.М.* // *Каучук и резина*. – 2017. – Т. 76. – № 4. – С. 214–222.
112. *Левковская Е.И., Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дроздов Б.Т., Васильев В.А.* // *Каучук и резина*. – 2014. – № 1. – С. 12–15.
113. *Левковская Е.И., Бубнова С.В., Васильев В.А., Цыпкина И.М.* // *Каучук и резина*. – 2016. – № 1. – С. 10–12.
114. *Левковская Е.И.* Стереорегулярная полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем на основе соединений гадолиния. Санкт-Петербург – 2016. Государственный технологический институт (технический университет). – 129 с.
115. *Colombo L., Busetti S., DiPasquale A., Miani B.* // *Kaut. Gummi Kunstst.* – 1993. – V. 46. – S. 458–461.
116. *Sumner A.J.M., Marwede G., Kelbch S.A.* // *Tire Technol. Internat.* – 1997. – P. 102–108.
117. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М.: НТЦ «НИИШП», 2009. – С. 526–527.
118. Заявка США 20070179267, опубли. 02.08.2007.
119. *Куперман Ф.Е., Забористов В.Н.* // *Производство и использование эластомеров*. – 1999. – № 2. – С. 2–12.

120. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М.: НТЦ «НИИШП», 2009. – С. 533.
121. Золотарев В.Л., Марков Б.А., Малыгин А.В. и др. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2011. – № 1. – С. 18–22.
122. Патент 2432365 РФ, 2010, С1, МПК, С08F 36/06, С08F 136/06, В01J 37/04, В01J 23/10, С08F 4/52.
123. Патент США 7.112632 В2, МПК С08F 8/08, С08F 136/06.
124. Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Фазилова Д.Р. и др. // Каучук и резина. 2012. № 5. С. 2–4.
125. Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Зиганишина Э.Ф. // Каучук и резина. – 2013. № 1. – С. 2–5.
126. Патент 7030195, 2006, С08С 2/00, С08L 9/00.
127. Васильев В.А., Бубнова С.В., Бодрова В.С. и др. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2012. – Вып. 2. – С. 20–24.
128. Патент РФ 2426747, 2010, С1, МПК, С08С, С08F.
129. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1972. – 392 с.
130. Razuvayev G.A. // *Angew. Chem.* – 1963. – V. 80. – S. 126.
131. Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дроздов Б.Т., Пасова С.С., Еремينا М.А., Васильев В.А. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2012. – № 2. – С. 20–24.
132. Патент US 5567784, 1995, С08С 19/20, С08F 10/00, С08F 36/04.
133. Патент 2426747 РФ, 2010.
134. Эскина М.В., Ловчиков В.А., Хачатуров А.С. и др. // Высокомолекулярное соединение В. – 1986. – 28, № 12. – С. 887–890.
135. Новикова Г.Е., Карлина И.А., Сидорович Е.А., Курлянд С.К., Кормер В.А., Лобач М.И., Шibaева А.И., Чурляева Л.А. // Высокомолекулярное соединение А, т. 30. – № 7. – 1357–1360.
136. Лившиц И.А., Афанасьев И.Д., Герштейн Е.Р. // Каучук и резина. – 1969. – № 2. – С. 4–5.
137. Афанасьев И.Д., Лившиц И.А., Петров Г.Н. // ДАН СССР. – 1966. – 168. – № 1. – С. 95–98.
138. Лившиц И.А., Денисова Т.Т. // ДАН СССР. – 1966. – 168. – № 1. – С. 95–98.
139. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В. // Изв. высш. уч. завед. Химия и хим. технол. – 1969. – 12. – № 4. – С. 504–506.
140. Бондарюк Т.С., Степухович А.Д., Григорович Б.А. и др. // Кинетика и катализ. – 1971. – 92, № 2. – С. 284–292.

### Глава III

---

141. *Бреслер Л.С., Долгопоск Б.А., Кропачева Е.Н.* // ДАН СССР. – 1964. – 155. – № 5. – С. 1101–1103.

142. *Бреслер Л.С., Долгопоск Б.А., Кропачева Е.Н.* // ДАН СССР. – 1963. – 151. – № 6. – С. 1322–1325.

143. *Бреслер Л.С., Долгопоск Б.А., Колечкова М.Ф.* // Высокомол. соед. – 1963. – № 5. – С. 357–362.

144. *Розенцвиг В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П.* // Изв. АН. Сер. Хим. – 2007. – № 6. – С. 1113–1118.

145. *Ирхин Б.Л., Пономаренко В.И., Минскер К.С.* // Промышленность синтетического каучука. – 1974. – № 9. – С. 18–20.

146. *Васильев В.А., Хвостик Г.М., Насыров И.Ш., Баженов Ю.П., Фаизова В.Ю., Петрунина А.В. и др.* // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2011. – № 1. – С. 12–17.



---

---

## ГЛАВА IV

### МОДИФИКАЦИЯ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

#### 4.1. Обзор направлений модификации изопренового каучука

Недостатком каучука СКИ-3, затрудняющим его использование в производстве радиальных шин, является низкая прочность резиновых смесей на его основе (когезионная прочность), являющаяся причиной расхождения нитей корда собранной сырой покрышки. Отсутствие когезионной прочности является серьезной проблемой и для большегрузных шин, в производстве которых заготовки до вулканизации теряют форму под действием собственного веса. Во всех случаях приходится использовать натуральный каучук, который лишен этого недостатка, благодаря присутствию некаучуковых компонентов и функциональных групп, обеспечивающих прочностные свойства сырых резин в результате взаимодействия макромолекул за счет сил физической природы. Последнее доказано прямыми экспериментами. Если из НК удалить некаучуковые вещества, в сумме составляющие 7–8 % от общей массы и представляющие собой по химической сущности денатурированные протеины, жирные кислоты и природные антиоксиданты, то свойства резин выходят на уровень циглеровского полиизопрена. И наоборот, введение в синтетический полиизопрен этих веществ в каучук типа СКИ-3 выводит свойства резин на уровень НК [1, 2].

При химической модификации полиизопрена реакционно способны двойные связи и атомы водорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи. По мнению специалистов НИИШП, наилучшими по влиянию на перерабатываемость смесей и свойства резин можно считать нитрозоаминоароматическую и ангидридную функциональные группы [3] (табл. 4.1).

Методами оксосинтеза и карбонилирования, гидрокарбоксилирования, присоединения с участием двойных связей С-нитрозосоединений,

**Влияние химической модификации на свойства наполненных  
техуглеродом смесей и резин на основе СКИ\***

Показатели	Функциональная группа					
	нитрозо- аминоаро- матическая	ангид- ридная	карбок- силь- ная	хлор- гидрок- сильная	бром- цикло- карбок- сильная	эпок- сидная
Свойства смесей						
Когезионная прочность	+	+	+	+	+	+
Обрабатываемость, склонность к подвулка- низации	0	0	-	-	-	-
Свойства резин						
Модуль упругости	+	+	+	+	+	+
Гистерезисные потери	+	+	+	+	0	+
Сопrotивление раздиру	0	0	+	-	-	0
Стабильность	+	0	+	-	-	+
Усталостная выносли- вость	+	+	+	-	-	+
Адгезия к корду	0	+	+	0	0	+

\*Знаки означают:

+ положительное влияние;

- отрицательное влияние;

0 – отсутствие влияния.

малеинового ангидрида и его производных, изоцианатов были получены каучуки, содержащие нитрозоаминоароматические (СКИ-3-01), гидроксильные (СКИ-3М), карбоксильные (СКИ-3К), эпоксидные (СКИ-3Э), ангидридные – малеинового ангидрида (СКИ-3МА), сульфхлоризоцианатные (СКИ-ВМ) группы [4]. Результаты изучения свойств каучуков, модифицированных различными системами, приведены в табл. 4.2.

Из данных, представленных в табл. 4.1 и 4.2, следует, что общим для всех модифицирующих систем является повышение упругости и когезионной прочности наполненных техническим углеродом сме-

**Свойства наполненных смесей и резин на основе изопреновых каучуков, содержащих различные функциональные группы**

Показатели	НК	СКИ-3	СКИ-3К	СКИ-3М	СКИ-3МА
Резиновые смеси					
Напряжение, МПа при удлинении 100 %	0,33	0,21	0,49	0,37	0,32
при удлинении 300 %	0,71	0,20	1,22	0,95	0,32
Прочность при растяжении, МПа	1,58	0,19	3,5	2,63	1,49
Относительное удлинение, %	630	1600	750	870	1230
Вулканизаты					
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	19,0	13,5	15,8	17,3	17,0
Прочность при растяжении, МПа при 20 °С	33,0	32,5	30,0	34,0	31,0
при 100 °С	22,0	21,0	21,0	22,6	20,6
Относительное удлинение, %	440	490	460	470	455
Соппротивление раздиру, кН/м при 20 °С	122	89	–	72	92
при 100 °С	60	51	–	55	52
Эластичность по отскоку, % при 20 °С	52	53	56	58	–
при 100 °С	70	72	66	78	75
Теплообразование по Гудричу, °С	57	56	62	53	52
Прочность связи резины со сталью, МПа	0,95	–	0,73	2,5	–

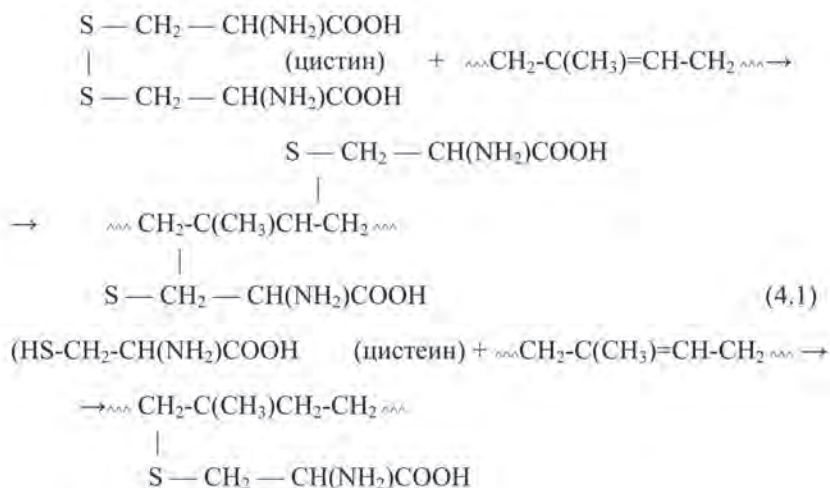
сей. Рост значений когезионной прочности наблюдается главным образом для наполненных смесей и обусловлен образованием химических, водородных и других связей между функциональными группами и активными центрами на поверхности частиц технического углерода, в результате чего улучшается диспергирование техуглерода в каучуковой матрице и повышается термомеханическая устойчивость

каучук-техуглеродной сетки. Высокая когезионная прочность достигается при изготовлении смесей при высоких температурах ( $\geq 90$  °С), ниже которых химическое взаимодействие отсутствует. Для резин на основе большинства модифицированных каучуков характерно снижение истираемости и повышение сопротивления росту трещин. При применении каучуков, модифицированных малеиновым ангидридом, достигается значительное снижение гистерезисных потерь (теплообразования) [4].

Представляет существенный интерес модификация синтетического изопренового каучука, воспроизводящая некоторые элементы состава натурального каучука, описанная в работах [5–7], в которых было изучено влияние жирных кислот на кристаллизацию полиизопрена. Известно, что НК содержит в своем составе различные насыщенные и ненасыщенные кислоты жирного ряда, как свободные, так и химически связанные с макромолекулами каучука, находящиеся на их концах. Насыщенные жирные кислоты несовместимы с полиизопреном и могут исполнять роль центров кристаллизации, в то время как растворимые в каучуке ненасыщенные жирные кислоты действуют как пластификаторы.

Добавки к синтетическому полиизопрену стеариновой кислоты или ее метилового эфира повышают скорость кристаллизации каучука, в то время как линолевая кислота или ее метиловый эфир замедляют кристаллизацию. При совместном присутствии этих кислот или эфиров наблюдается эффект синергизма [5], а удаление жирных кислот в обоих случаях приводит к снижению скорости кристаллизации [6]. В представленной в Литературе работе [7] был синтезирован полиизопрен, содержащий химически связанные жирные кислоты. Полученный полимер обладал более высокой скоростью кристаллизации, чем исходный. Кристаллизация еще более ускорялась добавками свободных кислот или эфиров, как ненасыщенных, так и насыщенных.

Другим способом воспроизведения на синтетическом полиизопрене некоторых элементов структуры НК является иммобилизация на эластомерной матрице фрагментов белковых молекул, или в простейшем случае – аминокислот, содержащих функциональные группы, в частности, серосодержащих, способных реагировать с макромолекулами [8, 9]. В одной из работ [9] описана модификация СКИ-3 цистином (цистеином) (4.1):



Было отмечено, что модификация синтетического полиизопрена цистином приводит к повышению когезионной прочности резиновых смесей и улучшает комплекс механических свойств резин.

К другим способам введения в макромолекулу полиизопрена белков и аминокислот следует отнести использование для этой цели их хлорангидридов, способных к взаимодействию с полиизопреном или предварительную функционализацию полимера, например, взаимодействием его с малеиновым ангидридом [10]. В качестве исходной субстанции использовали глицин или фенилаланин – аминокислоты, входящие в состав белковой фракции натурального каучука. В последнем случае наблюдается высокая степень связывания аминокислоты эластомерной матрицей при комнатной температуре. Однако описанные способы имитации структуры натурального каучука, по-видимому, не имеют практической ценности, так как сопровождаются необходимостью сложных манипуляций для сохранения аминных групп в модификаторе или деструкцией самой полимерной матрицы. Более удачный способ модификации изопренового каучука глицином или фенилаланином заключался в предварительном эпексидировании СКИ-3 пербензойной кислотой [10]. При этом наблюдалось некоторое увеличение когезионной прочности резиновых смесей (до 0,9 Мпа) и сопротивления раздиру ненаполненных вулканизатов. Поверхностно-активные вещества способствуют большей



Электроциклические реакции

Тип реакции	Структурная формула	Реагенты
[2+1] циклоприсоединение	$\begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{C} \end{array} \quad \text{a} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{C} \\   \quad \diagup \\ \text{C} \quad \diagdown \end{array} \quad \text{a}$	карбены, нитрены
[2+2] циклоприсоединение	$\begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{a} \\    \\ \text{b} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{C} \text{ --- } \text{a} \\   \quad \quad   \\ \text{C} \text{ --- } \text{b} \end{array}$	альдегиды, кетоны – фотохимическое присоединение, хлорсульфонилоцианат
[3+2] циклоприсоединение	$\begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{a} \\ \diagdown \\ \text{b} \\ \diagup \\ \text{d} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{C} \text{ --- } \text{a} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{b} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{d} \end{array}$	нитрилоксиды, нитроны, нитрилимины, сидноны, карбонил- и сульфонилиды
[4+2] циклоприсоединение	$\begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{a} = \text{b} \\   \\ \text{c} \\ \diagdown \\ \text{d} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{C} \text{ --- } \text{a} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{b} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{c} \\ \diagdown \\ \text{d} \end{array}$	резолы hOH/hCHO
еновые реакции	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C} = \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{a} \\    \\ \text{b} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{a} \\   \\ \text{b} \end{array}$	электрондефицитные соединения: карбонильные, тиокарбонильные, алкены и алкины, изоцианаты, С-нитрозо-соединения, азосоединения

В результате реакции по радикальному механизму – продукт присоединения янтарного ангидрида к α-метиленовому атому углеорода с сохранением первоначального положения двойной связи в изопреновом звене (4.3):



когезионнопрочного изопренового каучука, модифицированного паранитрозодифениламином. В 80-х годах этот каучук с торговой маркой «СКИ-3-01» выпускался в объеме до 100 тыс. тонн в год. Модификацию осуществляли введением небольшого количества паранитрозодифениламина в виде водно-метанольного раствора его натриевой соли в раствор полимера после стоппериования процесса полимеризации [4, 13]. Процесс модификации осуществлялся на стадиях дегазации и сушки полимера. Модификатор придавал каучуку удовлетворительную стабильность и не требовал применения традиционных антиоксидантов. Вместе с тем, при испытаниях процесса на НПО «НКНХ» возникли серьезные трудности при сушке каучука на червячных машинах, связанные с высокой адгезией модифицированного каучука к металлу.

Резиновые смеси на основе СКИ-3-01 характеризовались лучшими технологическими свойствами, такими как когезионная прочность, клейкость, стабильность при переработке. Вулканизаты обладали лучшей морозостойкостью и упругогистерезисными свойствами, прежде всего, низким значением модуля внутреннего трения, что обеспечивало повышенную усталостную выносливость и приводило к повышению долговечности шин в реальных условиях их эксплуатации [14–18].

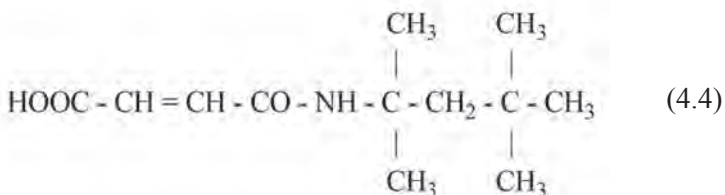
Каучук СКИ-3-01 позволил сократить использование НК в производстве крупногабаритных шин, но в настоящее время в промышленном масштабе он не выпускается. В связи с жесткими требованиями к отсутствию нитрозосоединений в каучуках возобновить его производство представляется малореальным. В конце 80-х – начале 90-х годов прошлого века были также попытки промышленного синтеза СКИ-3 МА в условиях НПО «НКНХ», прекращенные в связи с технологическими и экологическими проблемами.

## **4.2. Модификация изопренового каучука производными малеинового ангидрида**

Словацкими исследователями в лабораторных условиях детально проработана модификация каучука СКИ-3 амидами малеиновой кислоты [19]. Условия модификации представлены ниже: каучук смешивается с модификатором в течение 4 мин при 70 °С и направляется

в экструдер, где происходит процесс прививки его к каучуку. Продолжительность контакта в экструдере – 2 мин при 200 °С. Далее вводятся необходимые ингредиенты резиновой смеси (технический углерод, стеариновая кислота и оксид цинка). На заключительной стадии осуществляется серная вулканизация.

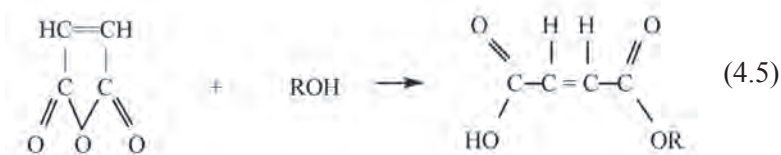
В качестве модификатора с оптимальными свойствами использовался *4-oxo-4-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]but-2-enoic acid*, кислота, соответствующая представленной ниже формуле:



Было отмечено, что резиновые смеси, полученные с использованием модифицированного каучука, имеют более низкую вязкость по Муни и характеризуются когезионной прочностью на уровне натурального каучука (1,5–1,7 МПа). Модификация или присутствие модификатора не влияет на реологические характеристики вулканизации. Модифицированный каучук характеризуется повышенной адгезией к стальному и полиэфирному корду, меньшим теплообразованием и повышенной выносливостью при динамической нагрузке по сравнению с натуральным каучуком. Вместе с тем авторы отмечают и недостатки модификатора: высокую температуру плавления, отсутствие растворимости в приемлемых для производства растворителях, склонность к гидролизу, недостаточную реакционную способность.

В 2007 году ФГУП «НИИСК» совместно с ОАО «Синтез-Каучук» провели детальные исследования и промышленные испытания свойств каучука СКИ-3, модифицированного моноалкильными эфирами малеиновой кислоты (ЭМК). Эти модификаторы представляют собой жидкости с высокими температурами кипения, хорошо растворимые в углеводородах и совместимые с каучуком, что упрощает технологическое оформление процесса модификации [20–22]. Синтез ЭМК осуществляли путем смешения соответствующего спирта с малеиновым ангидридом (МА) при температурах в интервале 50–80 °С

в отсутствие растворителей и катализаторов. При этом происходит не растворение МА в спирте, а химическая реакция по схеме:



Кинетику взаимодействия МА со спиртами изучали методом газо-жидкостной хроматографии. После завершения реакции МА с BuOH при их эквимолекулярном соотношении реакционная смесь содержала около 0,7÷1,0 % масс. остаточного спирта, а при соотношении BuOH/МА = 0,9 спирт в реакционной смеси практически отсутствовал. В спектрах ЯМР продукта взаимодействия МА и BuOH присутствуют сигналы от карбоксильной группы при химическом сдвиге  $\delta=11,9$  м.д. и линий от -СН=СН- групп при  $\delta=6,0$  м.д. (положение линий от -СН=СН- групп в свободном МА находится при  $\delta=7,4$  м.д.). Отсутствие линий поглощения от ОН- групп в конечном продукте также подтверждает образование монобутилового эфира малеиновой кислоты.

Условия модификации обрабатывались на пластикордере фирмы «Брабендер», установке с перемещающим устройством червячного типа, состоящей из двух камер – смесителя и экструдера. Смешение каучука СКИ-3, а также его сырой крошки с ЭМК проводили при температуре 80 и 100 °С. Полученную смесь каучука и модификатора подвергали термообработке на экструдере при температуре от 180 до 220 °С.

Когезионнопрочный полиизопрен (СКИ-3 КП), модифицированный ЭМК, по своим характеристикам не отличается от серийного СКИ-3 (табл. 4.4).

Приготовление и испытание резиновых смесей осуществляли по рецепту, составленному для каучука СКИ-3-01 (ТУ 38.103433-90). Высокие значения показателей, характеризующих когезионную прочность смесей (напряжение при 300 % удлинении и напряжение при разрыве), проявляются уже при содержании 0,6 % мас. изобутилового эфира малеиновой кислоты в каучуке (табл. 4.5).

Прочностные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3, сопоставимые с НК, получены при содержании модификатора

Таблица 4.4

**Характеристики каучука СКИ-3-КП (данные ФГУП «НИИСК»)**

№ п/п	Показатель	Значение
1	Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С)	59,0
2	Характеристическая вязкость, дл/г	4,0
3	Гель, %	отс.
4	Индекс набухания, %	∞
5	ИСП, %	81,0
6	Пластичность по Карреру	0,38
7	Эластичное восстановление после определения пластичности, мм	1,53
8	Потеря массы при сушке, %	0,6
9	Массовая доля антиоксиданта Новаптокс 8 ПФДА	0,1

Таблица 4.5

**Влияние природы и содержания эфиров малеиновой кислоты в сырой крошке каучука на физико-механические свойства невулканизованных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3**

№ п/п	Модифицирующая добавка (моноэфир малеиновой кислоты)	Содержание в каучуке, % мас.	Напряжение при 300 % удлинении, МПа		Напряжение при разрыве, МПа		Относительное удлинение, %	
			*	**	*	**	*	**
1	изопропиловый	1,0	0,6	0,5	3,3	3,1	960	840
2	н-бутиловый	1,0	0,5	0,9	2,3	4,0	810	800
3	изобутиловый	0,6	0,4	0,4	1,9	1,7	870	1020
4	изобутиловый	1,0	0,5	0,7	2,4	3,6	850	940
5	изобутиловый	2,0	1,5	4,8	6,9	13,0	750	560
6	трет-бутиловый	1,0	0,4	0,9	1,8	3,8	990	930
7	циклогексильный	1,0	0,4	0,4	1,3	2,1	1050	1090

Условия созревания резиновых смесей:

\* – без термостатирования;

\*\* – термостатирование 100 °С × 80 мин по ТУ 38.103433-90.

в каучуке СКИ-3 1,0 % мас. При этом они значительно превосходят требования, предъявляемые к каучуку СКИ-3-01 (условное напряжение при 300 % удлинении резиновой смеси не менее 0,3 МПа и условная прочность при растяжении 1,0–1,2 МПа).

В условиях производства изопренового каучука на Стерлитамакском ЗАО «Каучук» проведено испытание модификации каучука СКИ-3 с использованием монобутилового эфира малеиновой кислоты. Дополнительная термомеханическая обработка каучука, содержащего 2 % мас. ЭМК, в пластикордере «Брабендер» при 220 °С в течение 100 сек. приводит практически к полной прививке модификатора к каучуку (табл. 4.6), что сказывается на увеличении прочностных показателей резиновых смесей. Напряжение при 300 % удлинении при этом возрастает до 6,8–9,0 МПа, а условное напряжение при разрыве достигает значений 16,0–19,6 МПа, что

Таблица 4.6

**Влияние температуры и времени термомеханической обработки каучука СКИ-3 в пластикордере «Брабендер» на степень связывания модификатора, характеристики каучука и резиновых смесей на его основе**

№ п/п	Наименование показателя	180 °С		200 °С		220 °С	
		50 сек.	100 сек.	50 сек.	100 сек.	50 сек.	100 сек.
Каучук							
1	Вязкость по Муни	54,0	52,6	55,5	54,4	57,1	60,5
2	[η], дл/г	3,5	3,4	3,7	3,4	3,6	3,5
3	Гель, %	1,0	0,9	0,9	5,2	10,8	10,5
4	Индекс набухания геля, %	430,0	473,5	362,5	108,6	96,3	81,4
5	Потеря массы при сушке, %	1,62	1,32	1,12	0,81	1,09	0,57
6	Содержание привитого модификатора в каучуке, % от расчётной дозировки	45,5	60,0	71,0	88,0	73,0	100,0
Наполненные резиновые смеси (ТУ 38.103433-90)							
7	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	0,4	1,7	1,1	3,3	2,7	6,8
8	Условная прочность при растяжении, МПа	2,6	6,1	3,8	10,8	5,8	16,1
9	Относительное удлинение при разрыве, %	1060	697	707	580	476	500

в несколько раз превышает аналогичные показатели смесей на основе НК.

Полученные данные о свойствах полиизопрена (СКИ-3КП), модифицированного ЭМК, подтверждены в лабораториях предприятий шинной промышленности (ОАО «Белшина», ОАО «Омскшина») и ОАО «Нижнекамскнефтехим» (см. табл. 4–9, рис. 4.1). По результатам этих исследований можно сделать следующие выводы:

1. Молекулярные и пласто-эластические характеристики СКИ-3 КП не отличаются от серийного каучука СКИ-3 (табл. 4.3).

2. Условное напряжение и условная прочность при растяжении (когезионная прочность) резиновых смесей на основе СКИ-3 КП в 2–4 раза выше по сравнению с НК (табл. 4.7).

Физико-механические показатели стандартных наполненных вулканизатов СКИ-3 КП находятся на уровне СКИ-3 и НК (табл. 4.8).

Таблица 4.7

**Физико-механические показатели резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3, НК и СКИ-3-КП (рецепт СКИ-3-01)**

Испытания	Показатели	СКИ-3	НК (RSS-1)	СКИ-3-КП
ФГУП «НИИСК»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	–	–	8,4
	Условная прочность при растяжении, МПа	–	–	16,1
	Относительное удлинение при разрыве, %	–	–	516,0
«Белшина»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	0,3	2,3	7,0
	Условная прочность при растяжении, МПа	0,8	5,4	15,5
	Относительное удлинение при разрыве, %	1100	460	510
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	0,3	2,2	9,0
	Условная прочность при растяжении, МПа	0,7	6,1	18,9
	Относительное удлинение при разрыве, %	990	570	550
ОАО «Омскшина»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	0,3	2,3	7,0
	Условная прочность при растяжении, МПа	0,45	4,4	13,6
	Относительное удлинение при разрыве, %	1100	460	470

**Физико-механические показатели стандартных наполненных резин  
[вулканизация 143 °С, 20 (30')]**

Испытания	Показатели	СКИ-3	НК (RSS-1)	СКИ-3- КП
ФГУП «НИИСК»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	–	–	14,0 17,0
	Условная прочность при растяжении, МПа	–	–	26,8 28,8
	Относительное удлинение при разрыве, %	–	–	542 500
«Белшина»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	12,5	19,9	15,2
	Условная прочность при растяжении, МПа	28,2	28,2	28,9
	Относительное удлинение при разрыве, %	540	430	540
ОАО «Нижнекамск- нефтехим»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	14,0	21,2	22,4
	Условная прочность при растяжении, МПа	24,3	25,5	26,5
	Относительное удлинение при разрыве, %	490	360	490
ОАО «Омскшина»	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	–	–	–
	Условная прочность при растяжении, МПа	29,7 27,5	30,0 28,1	27,1 27,8
	Относительное удлинение при разрыве, %	480 450	430 410	490 440

Реометрические показатели резиновых смесей СКИ-3, НК, СКИ-3 КП близки (табл. 4.9).

На кривых вулканизации СКИ-3 КП отсутствует реверсия (деструктивные процессы, приводящие к снижению крутящего момента), у СКИ-3 и НК она есть (рис. 4.1 – данные ОАО «Белшина»). Это отмечают все предприятия, на которых проводились испытания.

Прочностные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3 КП регулируются количеством модификатора. В то же время СКИ-3 КП можно использовать в качестве матрицы для получения резиновых смесей с требуемой когезионной прочностью (табл. 4.10).

**Реометрические показатели резиновых смесей на основе  
СКИ-3, НК и СКИ-3КП**

Испытания	Показатели	СКИ-3	НК (RSS-1)	СКИ-3- КП
ФГУП «НИИСК» реометр Монсанто 143°C	$\tau_s$ , мин $\tau_{90}$ , мин Rv, мин-1	–	–	2,6 14,2 8,6
«Белшина» реометр Монсанто 143°C	ML, dNm MH, dNm $\tau_s$ , мин $\tau_{50}$ , мин $\tau_{90}$ , мин	10,5 37,5 5,0 9,5 18,0	11,0 44,7 5,0 9,0 16,5	10,5 40,7 6,0 16,5 42,0
ОАО «Нижнекамскнефтехим» МДР 2000, 160°C	ML, dNm MH, dNm $\tau_s$ , мин $\tau_{50}$ , мин $\tau_{90}$ , мин	3,4 15,5 1,5 3,5 8,5	3,1 20,5 1,2 2,8 5,9	2,3 17,5 0,7 5,0 12,9
ОАО «Омкшина» реометр Монсанто 155°C	ML, dNm MH, dNm $\tau_s$ , мин $\tau_{90}$ , мин	13,2 41,5 3,2 8,5	10,5 44,9 2,7 7,5	11,0 39,6 2,5 15,3

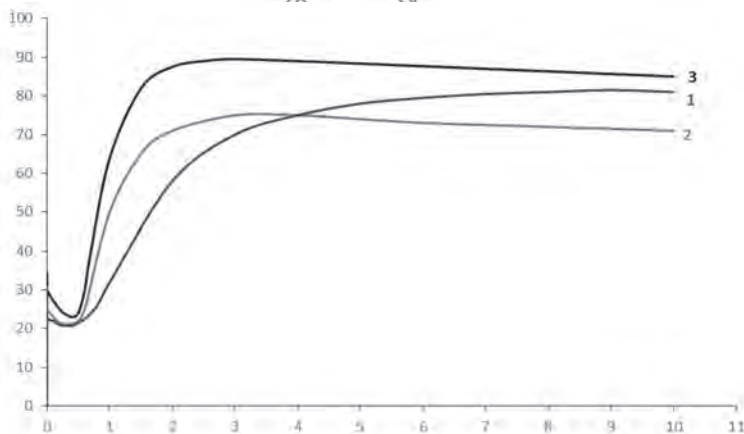


Рис. 4.1. Кривые вулканизации (крутящий момент – время).  
СКИ-3 КП (1), СКИ-3 (2), НК (3)

**Характеристики резиновой смеси на основе каучуков  
СКИ-3+СКИ-ЗКП (70:30) (данные ОАО «Нижекамскнефтехим»)**

Наименование показателей	Смесь каучуков СКИ-3+СКИ-ЗКП 70:30
Реометрические показатели резиновых смесей при 160 °С (МДР 2000):	
ML, dNm	3,7
MH, dNm	22,0*
ts1, мин	1,4
t50, мин	3,2
t90, мин	6,1
Физико-механические показатели резиновой смеси	–
Без прогрева	–
Условное напряжение при 300 % удл., МПа	0,45
Условная прочность при растяжении, МПа	1,95
Относительное удлинение при разрыве, %	1080
С прогревом 100 °С, 80 мин	–
Условное напряжение при 300 % удл., МПа	1,2
Условная прочность при растяжении, МПа	4,9
Относительное удлинение при разрыве, %	840
Физико-механические показатели вулканизата при 23 °С	–
Условное напряжение при 300 %, МПа	14,7
Условная прочность при растяжении, МПа	22,6
Относительное удлинение при разрыве, %	450

\* – небольшая реверсия

При этом прочностные характеристики резиновых смесей, содержащих СКИ-3 КП, сохраняются на уровне НК.

Свойства вулканизатов в рецептуре каркасной смеси СКИ-3, НК, СКИ-3 КП близки (табл. 4.11).

При этом вулканизаты, содержащие СКИ-3 КП по сопротивлению раздиру, не уступают вулканизатам с НК, а по показателям клейкости и прочности связи с полиамидным кордом значительно превосходят вулканизаты, содержащие СКИ-3 и НК.

**Свойства каркасной смеси и ее вулканизатов  
(данные ОАО «Омскшина»)**

Показатели	Эталон		Опытная СКИ-ЗКП	
	СКИ-3, 1 гр	SVR-3L (НК)		
СКИ-3, 1 гр	75,0	–	–	
SVR-3L (ПО-2А)	–	75,0	–	
СКИ-ЗКП	–	–	75,0	
СКМС-30АРКМ-15	25,0	25,0	25,0	
Клейкость по Тель-Так, КПа	179,3	154,7	583,5	
Вязкость МБ 1+4 (100 °С), ед. вяз. 1 стад.	–	52,3	62,7	
2 стад.	49,8	47,2	46,7	
Склонность к подвулкан. При 130°С, мин, Т <sub>с</sub>	9	8	8	
Т <sub>35</sub>	15	14	19	
Когезионная прочность, МПа	0,13	0,17	1,75	
MDR 2000, 150 °С×2 ч				
Минимальный крутящий момент, МЛ, dNM	1,74	1,45	1,42	
Максимальный крутящий момент, МН, dNM	15,48	15,23	13,95	
Время начала вулканизации, Т <sub>с</sub> , мин	4,41	4,30	5,48	
Оптимальное время вулканизации, Т <sub>90%</sub> , мин	16,60	14,18	21,58	
Максим. скорость вулканизации, dNM/с	2,44	3,08	1,74	
Вулканизаты				
Усл. напряжение при 300 % удл., МПа	8,8-12,7*	11,6	13,2	13,0
Условная прочность при растяжении, МПа	н/н 18,6*	19,8	20,9	19,7
Относительное удлинение при разрыве, %	480–620*	480	460	460
Соппротивление раздиру, кН/м	н/н 68*	81	93	92
Прочность связи с кордом 30 КНТС, Н, н. у. при 120 °С	–	140 119	158 134	188 138
Прочность связи с кордом 35 КНТС, Н, н.у. при 120 °С	–	118 97	157 127	192 137

\*(Норма контроля 155 °С×15).

**Свойства резиновой смеси для протектора LION (4 НК 991-901)**

Наименование показателей	1 вариант серия	2 вариант опытный	3 вариант опытный
1	2	3	4
Наг. Каучук STR-20	8,00	–	–
Каучук СКИ-3 КП (партия №73)	–	8,00	–
Каучук СКИ-3 КП (партия №74)	–	–	8,00
<b>Свойства невулканизованных смесей</b>			
Липкость по Тель-Так, исходная через 6/15 с	0,050/0,060	0,036/0,053	0,041/0,057
Пластичность	0,13	0,10	0,14
Эластическое восстановление, мм	2,67	2,73	2,43
Когезионная прочность, МПа	0,41	0,43	0,41
Вязкость, ед. Муни	73,2	75,3	73,3
Плотность, г/см <sup>3</sup> сырая/вулк.	1,172/1,192	1,161/1,192	1,168/1,191
Сопrotивление к преждевременной вулканизации при 130 °С, 5 мин	10,2	10,7	10,0
<b>Испытания на приборе MDR-2000</b>			
Крутящий момент, дН·м			
минимальный	3,08	2,96	3,00
максимальный	19,28	19,06	19,17
Время начала подвулканизации, TS1, мин	2,58	2,28	2,60
Время достижения 50 % степени вулканизации, мин	6,57	6,48	6,76
Время достижения 90 % степени вулканизации, мин	14,1	13,85	14,63
<b>Испытания на приборе RPA</b>			
Гистерезисные потери	0,116	0,110	0,091
Tg δ при 60 °С	0,128	0,174	0,154
<b>Свойства вулканизованных смесей</b>			
Условное напряжение при 100 % удлинении, МПа	3,4	3,5	3,3
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	14,2	14,4	14,2
Условная прочность при растяжении, МПа	20,6	21,5	21,1
Коэффициент сохранения прочности: – после старения 100 °С x 72 часа	0,89	0,92	0,93
Относительное удлинение при разрыве, %	440	440	445

## Глава IV

Окончание табл. 4.12

1	2	3	4
Соппротивление раздиру, кН/м	62	56	59
Твердость по Шору, усл. ед.:			
– при 23 °С	67	68	69
– при 100 °С	62	62	63
Эластичность по отскоку, %			
– при 23 °С	20	20	20
– при 100 °С	46	48	45
Теплообразование по Гудрич, °С	43	45	44
Истираемость по Шоппер-Шлобах, мм <sup>3</sup>	61,1	66,0	63,9
Усталостная динамическая выносливость при многократном растяжении на 150 %, тыс. циклов	10,58	19,55	21,42

Недостаток СКИ-3 КП на данном этапе исследований – меньшая скорость вулканизации (из данных реометрии – табл. 4.9), однако, в реальных условиях вулканизации шин это не имеет существенного значения, так как реальное время вулканизации значительно превосходит реометрическое. Причины более медленной вулканизации СКИ-3 КП, по-видимому, заключаются в частичном расходовании аминных ускорителей вулканизации в результате их взаимодействия с карбоксильными группами модификатора и могут быть устранены корректировкой рецептуры.

В лабораторных условиях НТЦ «Кама» получены убедительные доказательства преимущества вулканизатов модифицированных каучуков по сравнению с НК в рецептуре протекторных резин в условиях динамических испытаний. Введение в рецептуру опытных каучуков приводит к улучшению таких характеристик, как условная прочность при растяжении, сохранение прочности после теплового старения, усталостная динамическая выносливость (табл. 4.12).

## Литература

1. Gregg E.C., Macey J.H. – Rubb. Chem. Techn., 1973. – V. 46. – № 1. – P. 47–66.
2. Elliott D.J. // NR Technology. – 1987. – V. 18. – Part 4. – P. 69–74.

3. Масагутова Л.В., Полуэктова Л.Е., Сапронов В.А., Евстратов В.Ф. Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 4–8 сентября 1984 г. Секция А, Т. 2, препринт А59.
4. Эстрин А.С., Коган Л.М., Кроль В.А. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1983. – Глава 9. – С. 180–193.
5. Kawahara S., Kakubo T., Nishiyama N., Tanaka Y. // Rubber Chem. and Technol. 1996. – V. 69. – № 4. – P. 600–607.
6. Nishiyama N., Kawahara S., Kakubo T., Hwee E.A., Tanaka Y. // Rubber Chem. and Technol. 1996. – V. 69. – № 4. – P. 608–614.
7. Kakubo T., Matsuura A., Kawahara S., Tanaka Y. // Rubber Chem. and Technol. 1998. – V. 71. – № 1. – P. 70–75.
8. Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 215 с.
9. Имнадзе Е.Г., Потапов Е.Э., Ходжаева И.Д., Кузнецов В.Л. // Каучук и резина. – 1985. – № 4. – С. 19–21.
10. Потапов Е.Э., Гончарова Ю.Э., Имнадзе Е.Г., Лонина Н.И. // Каучук и резина, 2004. – № 1. – С. 18–24.
11. Крохин В.В., Аверко-Антонович И.Ю., Аверко-Антонович Л.А. // Каучук-89. Проблемы развития науки и производства: материалы Всесоюз. научн.-техн. конф. / ВНИИСК. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – С. 118–125.
12. Андреев С.А., Коган Л.М., Кроль В.А. // Синтез и химические превращения полимеров. – Л.: Изд-во Ленингр. университета, 1991. – Вып. 4. – С. 190–203.
13. Афанасьев С.В. Каучук СКИ-3-01: свойства и применение. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – 104 с.
14. Кавун С.М., Федорова Т.В., Лыткин А.С., Малеев М.Н. // Каучук и резина. – 1972. – № 9. – С. 44–47.
15. Коган Л.М. и др. // Каучук и резина. – 1978. – № 9. – С. 7–10.
16. Афанасьев С.В., Сире Е.М., Кайфаджан Е.А., Каменев Ю.Г. // Каучук и резина. – 1988. – № 9. – С. 7–9.
17. Афанасьев С.В., Сире Е.М., Красовский В.Н. // Каучук и резина. – 1989. – № 9. – С. 11–13.
18. Коган Л.М., Кроль В.А. Химическая модификация полимеров диенов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 72 с.
19. K.Kosar, P.Lehocký, J. Šustek, J. Valko // Доклад на семинаре компании АО «Вагус», Москва. 29–30 ноября 2004 г.
20. Васильев В.А., Хвостик Г.М., Смирнов В.П., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Баженов Ю.П. // Каучук и резина. – 2010. – № 6. – С. 2–6. Патент РФ 2352588. С08F 136/08, С08С.
21. Патент РФ 2595138. С08С 19/20, С08F 136/08, С08F 36/08.

---

---

## ГЛАВА V

### РАЗНОВИДНОСТИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИДИЕНОВ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

В предыдущих разделах монографии авторы неоднократно приводили примеры того, что винильные (изопропенильные) или транс-1,4-звенья в микроструктуре цис-1,4-полидиенов оказывают отрицательное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства резин на их основе. Вместе с тем полимеры с преимущественным содержанием этих структур характеризуются ценным комплексом свойств как в автономном использовании, так и в рецептурах шинных резин.

#### 5.1. 1,2- и 1,4-Транс-полибутадиены

Растворные бутадиеновые каучуки с повышенным (30–80 %) содержанием 1,2-звеньев рассматривались как альтернатива эмульсионным бутадиен-стирольным каучукам [1, 2]. При этом отмечалось повышение износостойкости резин при сохранении уровня сцепных характеристик. Бутадиеновые каучуки с повышенным содержанием 1,2-звеньев могут быть синтезированы с применением комплексных металлоорганических катализаторов, но практическое значение имеют методы полимеризации с использованием модифицированных литийорганических инициаторов. Применение модификаторов электронодонорной природы позволяет увеличить содержание 1,2-звеньев до 70 % и более в зависимости от природы модификатора и условий модификации. Li-полибутадиены с высоким содержанием 1,2-звеньев в смесях с каучуками общего назначения повышают такие показатели резин как сопротивление окислительному и тепловому воздействию.

Бутадиеновый каучук с повышенным содержанием 1,2-звеньев, полученный с натриевым катализатором – каучук СКБ – является

первенцем отечественной промышленности СК, созданным школой академика С.В. Лебедева. Преимущественное содержание 1,2-звеньев придает этому каучуку исключительную стойкость к термоокислительной деструкции и к тепловому старению. При нагревании изделий из СКБ в присутствии кислорода, а также под действием  $\gamma$ -излучения, происходит дополнительное структурирование материала, в связи с чем этот каучук почти незаменим в асбестотехнике, электромашиностроении и в ряде других отраслей промышленности. Производство каучука СКБ дожило до наших дней на Казанском заводе СК, несмотря на архаичную технологию. Его замена стала возможной только после создания производства бутадиенового каучука с высоким содержанием 1,2-звеньев на основе более совершенной технологии полимеризации в растворе с литиевым катализатором. Производство такого полимера с содержанием 1,2-звеньев 75–85 % (каучук СКДР) активно осваивалось на Ефремовском заводе СК в Советском Союзе, в годы, предшествовавшие реформированию экономики [3].

Для использования в резиновой промышленности также представляют интерес полибутадиены, содержащие в своем составе 1,2-звенья синдиотактического бутадиена, образующие в массе полимера кристаллические домены с высокой температурой плавления. Применение 1,2-синдиотактического полибутадиенов в виде добавок в протекторные смеси является одним из путей улучшения эксплуатационных характеристик протекторных резин [4]. Добавка этого полимера в протекторные резины способствует повышению гистерезисных потерь протектора в условиях торможения и улучшает сцепные свойства шин.

Уровень потребительских свойств 1,2-синдиотактического полибутадиена определяется содержанием кристаллических доменов и температурой их плавления. Во избежание плавления доменов при температурах вулканизации температура их плавления должна находиться на уровне 180–200 °С. С ростом содержания кристаллических доменов наблюдается, с одной стороны, рост твердости резин, а с другой – ухудшение перерабатываемости. Оптимальное содержание доменов – в пределах 10–20 % мас. [5]. 1,2-Синдиотактический полибутадиен с низкой молекулярной массой и низкой степенью кристалличности (до 35 %) вулканизуется серой и пероксидами, как и другие углеводородные каучуки массового применения.

Присутствие 1,2-синдиотактического полибутадиена в рецептуре боковины на основе бутадиенового и натурального каучуков способствует повышению твердости шины и улучшению управляемости автомобилем, снижению тангенса угла потерь при 50 °С и уменьшению потерь на качение (экономии топлива), значительному повышению сопротивления роста трещин при многократной деформации (повышению усталостной выносливости).

Использование транс-1,4-полибутадиена (ТПБ) в резиновой промышленности базируется на его способности к кристаллизационному упрочнению при деформации и совулканизации с каучуками массового применения. Благодаря этим свойствам транс-1,4-полибутадиен рекомендуется к применению в рецептуре протекторных резин и резин боковин автомобильных шин. ТПБ получают полимеризацией бутадиена в углеводородных растворителях под действием координационно-ионных катализаторов на основе широкого ряда переходных металлов, анионной или катионной полимеризацией, в том числе и в водной эмульсии [6]. Кристаллический пластик существует в двух кристаллических модификациях (моноклинной и гексагональной). ТПБ характеризуется более высокой температурой размягчения, чем транс-полиизопрен, уступает транс-полиизопрену по прочности. По твердости и эластичности при комнатной температуре они близки. В промышленном масштабе производился фирмой «Филлипс» (США) под маркой «Транс-4».

### 5.2. 3,4-Полиизопрен

При полимеризации изопрена возможно образование шести стереоизомеров и большого числа смешанных структурных форм. В качестве стереоизомеров, кроме 1,4-цис и 1,4-транс, возможны структуры 3,4- и 1,2- изо- и синдиотактические (рис. 5.1).

Полидиены с высоким содержанием винильных (изопрпенильных) звеньев, в частности, 3,4-полиизопрен, обладают специфическим комплексом свойств, отличающихся от свойств традиционных 1,4-цис-полидиенов [7]. Они находят применение для производства высокоскоростных автомобильных шин, характеризующихся высоким сцеплением с дорожным покрытием, в том числе с мокрым дорожным

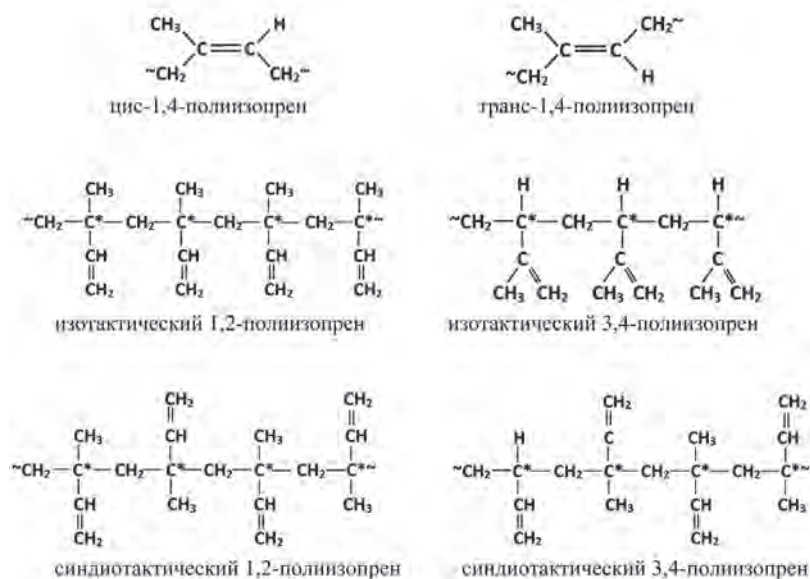


Рис. 5.1. Стереизомеры полиизопрена

покрытием [8,9]. В резиновом производстве полимеры этого типа используются для различных резинотехнических изделий, прежде всего неформовых, для звуко- и виброизолирующих изделий, применяемых в качестве демпфирующих материалов во многих областях (судостроение, электроника, железнодорожный транспорт, спортивные изделия и т. п.). Демпфирующие свойства 3,4-полиизопрена высоки и значительно превосходят аналогичные свойства традиционных каучуков массового применения.

Впервые высокомолекулярные 3,4-полиизопрены (3,4-ПИ) были синтезированы в конце 40-х – начале 50-х гг. прошлого века во «ВНИИСК» на «литиевых» катализаторах. Физико-механические свойства 3,4-ПИ изучены сотрудниками ВНИИСК под руководством член-корреспондента АН СССР А.А. Короткова [10]. Позднее, когда были установлены невысокие физико-механические характеристики 3,4-ПИ, интерес к этому каучуку был утрачен. Второе «рождение» этих каучуков произошло после появления упомянутых выше публикаций К.Н. Nordsiek, стимулировавших поиск новых катализаторов для их синтеза и детальное исследование свойств [4].

Синдиотактические 3,4-полиизопрены с содержанием 69–76 % 3,4-звеньев и кристалличностью 14–33 % получены с катализаторами, содержащими хелатные комплексы железа [12, 13]. В литературе имеются сведения о синтезе изотактического 3,4-полиизопрена с применением комплекса иттрия, содержащего фосфидные лиганды сложного строения [14]. Отмечено, что стереоселективность системы повышается по мере снижения температуры полимеризации и достигает теоретически возможной при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  [15, 16]. Работы по синтезу 3,4-полиизопрена с использованием катализаторов на основе редкоземельных элементов представлены в обзоре [17].

Практический интерес как каучуки массового применения представляют прежде всего 3,4-полиизопрены, синтезируемые с литийорганическими инициаторами в присутствии полярных модификаторов или сокатализаторов, как правило, эфиров или трет-аминов. Такие полиизопрены содержат 60–70 % 3,4-звеньев или 70–80 % (3,4+1,2)-звеньев и характеризуются довольно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n=1,4-1,7$ ) [18]. Серьезные исследования в этом направлении во ВНИИСК проводились в конце 80-х и начале 90-х годов. Была разработана каталитическая система на основе бутиллития в сочетании с лапромолатом натрия и диглимом, позволяющая получать полиизопрен с содержанием 3,4-звеньев до 75–80 % [19, 20]. На ООО «Тольяттикаучук» была проведена подготовительная работа к опытно-промышленным испытаниям технологии синтеза. К сожалению, это совпало с реорганизацией управления предприятием и сменой собственника, вследствие чего работы были прекращены.

Разработкам протекторных резин с применением 3,4-полиизопрена посвятили исследования лидеры шинного производства, такие как Континенталь, Гудьир, Хюльс, ряд японских фирм. Промышленное производство такого полиизопрена в составе каучуков литиевой полимеризации организовано холдингом «Карбохим» в ЮАР (торговая марка «Изогрип») общей производительностью 25000 т/год. Технические характеристики товарного каучука приведены ниже:

#### **А. Каучук**

Содержание 3,4-звеньев  $\approx 60\%$

Температура стеклования  $-13,5 - -8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Удельный вес  $0,91-0,95\text{ г/см}^3$

Вязкость по Муни 65–75 ед.

### **В. Наполненные смеси:**

Разрывная прочность 14,6–19,2 МПа

Относительное удлинение 304–424 %

Модуль 300 % 11,6–14,2 МПа

*Реометрические характеристики* MDR 2000 E, 150 °С, °arc, 100 сртп

ML, dN.m 1,7–2,5

MH, dN.m 12,0–13,8

Ts1, minutes 2,3–4,3

Tc50, minutes 5,4–7,8

Tc90, minutes 11,4–14,6

### **С. Химические тесты:**

Легколетучие, % (m/m) 0,75 (max)

Антиоксидант, % of RHC, non-staining 0,15 (min)

3,4-Полиизопрен характеризуется высокой когезионной прочностью и клеящей способностью, хорошей адгезией к металлам, стеклу, полимерным пленкам и другим материалам, что позволяет использовать гомополимер и его сополимеры со стиролом в качестве полимерной основы в клеевых композициях с постоянной липкостью и для самоклеящихся материалов различного назначения [21–23]. Изопрпенильные группы в боковых ответвлениях приводят к снижению подвижности полимерных цепей, повышению температуры  $\alpha$ -перехода, теплостойкости, газонепроницаемости, диссипативных (вибро-демпфирующих) свойств. На основе 3,4-полиизопрена и термоэластопластов, содержащих изопрен-стирольные сополимеры (ТЭП-ИС), могут быть созданы новые вибродемпфирующие, звукопоглощающие и клеевые материалы для авиации, судо- и автомобилестроения.

Благодаря высокой когезионной прочности 3,4-полиизопрен может быть использован в качестве добавки к другим каучукам для повышения каркасности, а хорошая пластичность позволяет улучшить технологические свойства (шприцуемость, каландрируемость) резиновых смесей [24–26].

Наиболее важной характеристикой СКИ-3,4 является величина тангенса угла механических потерь или коэффициент демпфирования ( $\text{tg}\delta$ ), равный соотношению модуля потерь и динамического модуля упругости. При повышении содержания 3,4-звеньев в полимере с 60 до 70–77 % максимум коэффициента демпфирования ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ) смещается от –5 до 20–30 °С (табл. 5.1) [20]. В интервале температур

## Диссипативные свойства СКИ-3,4

Mn·10 <sup>-3</sup>	Содержание 3,4-звеньев, %	T, °C (tgδ ≥ 0,5)		Tgδ <sub>max</sub>	T, °C (tgδ <sub>max</sub> )	Э <sub>min</sub> , %
		нижний предел	верхний предел			
86	60	-20	20	1,7	-5	4
43	74	10	65	2,7	23	3
105	77	0	50	1,5	30	5
146	77	0	50	1,7	30	7
146*	76	12	65	1,0	40	11

Наполненный вулканизат (50 мас. ч. техуглерода);

Э – эластичность по отскоку.

40–43 °C 3,4-полиизопрен характеризуется величиной  $\text{tg}\delta \geq 2$ ; при этом прочность резин на его основе находится в пределах 15–20 МПа (при 23 °C) и относительное удлинение – 340–440 %.

Температурный интервал, при котором коэффициент демпфирования равен 0,5 и выше, при содержании 3,4-звеньев в полиизопрене 60 % составляет -20...+20 °C, при содержании 3,4-звеньев 74–77 % он составляет от 0...10 °C до 50...70 °C. Температурная зависимость эластичности по отскоку имеет минимум, соответствующий максимуму  $\text{tg}\delta$ . При уменьшении молекулярной массы каучука  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  возрастает. Вулканизаты наполненного технического углеродом СКИ-3,4 имеют более низкое значение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ , которое наблюдается в высокотемпературной области. В отличие от большинства углеводородных каучуков СКИ-3,4 обладает высокой когезионной прочностью, что, по-видимому, обусловлено кооперативными физическими связями между боковыми группами полимерных цепей. При содержании в каучуке 3,4-звеньев более 65 % когезионная прочность приближается к 6–8 Мпа при относительном удлинении 700–900 % и невысоком остаточном удлинении (10–20 %) [20] (табл. 5.2).

Текучесть расплава 5–10 г/10 мин (190 °C, 50 Н) достаточна для того, чтобы считать СКИ-3,4 термоэластопластом, макромолекулы которого построены из мономера одной природы. При содержании в полимере свыше 80 % 3,4-звеньев полимер приобретает свойства пластика.

Резиновые смеси на основе СКИ-3,4, содержащие технический углерод, имеют более высокие значения напряжения при 300 % удлинения и когезионной прочности по сравнению с самим каучуком и более

Таблица 5.2

**Свойства каучука СКИ-3,4, резиновых смесей  
и вулканизатов на его основе**

Показатель	Номер образца		
	1	2	3
Каучук			
Вязкость по Муни	44	61	45
Содержание 3,4-звеньев, %	80	71	75
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	1,3	0,9	1,0
Условное напряжение при разрыве, МПа	7,6	5,2	6,7
Относительное удлинение, %	685	850	885
Остаточное удлинение, %	21	11	12
Эластичность по отскоку, %	3	2	6
Саженаполненная смесь			
Условное напряжение при разрыве, МПа	12,9	12,9	10,9
Относительное удлинение, %	300	450	500
Остаточное удлинение, %	17	17	20
Вулканизат			
Условное напряжение при разрыве, Мпа при 23 °С	14,5	15,6	16,2
при 100 °С	10,0	10,4	11,3
Относительное удлинение, %	300	280	260

низкое относительное удлинение, при этом остаточное удлинение остается на относительно невысоком уровне (табл. 5.2). Важной характеристикой СКИ-3,4 является отсутствие реверсии при вулканизации (свыше 600 мин). Повышение прочности в результате вулканизации наполненных смесей СКИ-3,4 менее значительно, чем для других карбоцепных полимеров.

Высокая температура стеклования СКИ-3,4 затрудняет его использование при низких температурах. Более широко могут быть использованы композиции СКИ-3,4 с другими каучуками массового применения – НК, СКИ-3, СКД, СКЭПТ и др. Для смесей СКИ-3 + СКИ-3,4 (90:10 и 80:20) установлено увеличение сопротивления разрастанию трещин вулканизатов по сравнению с вулканизатом СКИ-3 (табл. 5.3). При содержании 3,4-полиизопрена 10 % масс. наблюдается увеличение когезионной прочности сырых резин,

**Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе композиций  
СКИ-3 и СКИ-3,4, наполненных техническим углеродом**

Показатель	Соотношение СКИ-3 : СКИ-3,4			
	100:0	90:10	80:20	70:30
Резиновые смеси				
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	0,22	0,33	0,43	0,47
Условное напряжение при разрыве, МПа	0,51	1,28	1,83	2,45
Вулканизаты				
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	10,1	10,6	11,7	12,0
Условное напряжение при разрыве, МПа	22,4	23,5	20,8	19,3
Относительное удлинение, %	510	525	485	440
Сопrotивление раздиру, кН/м	87	99	71	64
Сопrotивление разрастанию трещин до 12 мм, тыс. циклов	205	234	218	68

улучшение прочностных показателей наполненных вулканизатов и сопротивления раздиру [20]. При добавке 3,4-полиизопрена к другим углеродным каучукам повышаются их каркасность, шприцуемость, каландруемость, а также стойкость к растрескиванию, термоозоностойкость, твердость и сопротивление истиранию вулканизатов.

Изопреновые каучуки с высоким содержанием 3,4-звеньев (типа «Изогрип») предназначены для изготовления резин с высоким уровнем шумопоглощения и вибродемпфирования. Введение 3,4-полиизопрена в протекторные резины повышает теплостойкость, озоностойкость и улучшает показатель сцепления с мокрой дорогой. В стандартных протекторных резинах 3,4-полиизопрен эффективно заменяет часть бутадиен-стирольного каучука, имеющего более высокие гистерезисные потери при высоких температурах, снижая тем самым потери на качение (что позволяет получать экономию топлива). При введении до 15 % масс. 3,4-полиизопрена динамические свойства резин изменяются прежде всего в области низких температур (от 0 до  $-30$  °C), что сопровождается ростом значений тангенса угла механических потерь от 0,13 до 0,21 (табл. 5.4) [27].

Особую актуальность приобретает использование 3,4-полиизопрена в рецептуре протекторных резин в настоящее время, в связи с нормированием новых шин в Европе по сцеплению с мокрым дорожным покрытием [28]. Улучшение сцепных характеристик

Таблица 5.4

**Свойства протекторных резин и шин при замене части растворного бутадиен-стирольного каучука (РБСК) на 3,4-полиизопрен**

Показатели	Композиции	
	1	2
РБСК	50	30
НК	50	55
3,4-полиизопрен	-	15
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	10,5	10,0
Прочность при растяжении, МПа	19,2	18,0
Относительное удлинение, %	510	500
Эластичность, %		
при 23 °С	46	50
при 100 °С	64,3	67
Tgδ		
при 0 °С	0,135	0,209
при 60 °С	0,093	0,083
Испытание в протекторе шин P195/75R14		
Индекс сопротивления качению	100	109
Индекс сцепления с мокрой дорогой	100	108
Индекс износостойкости	100	100

в этом случае не сопряжено с увеличением потерь на качение и увеличением расхода топлива. Годовая потребность шинной промышленности России в 3,4-полиизопрене может составить по прогнозам «НТЦ «НИИШП» 15–20 тыс. т.

СКИ-3,4 обладает хорошими технологическими свойствами, в него может быть введено большое количество минеральных и иных высокодисперсных наполнителей при сохранении механических свойств на хорошем уровне. Образцы СКИ-3,4 испытаны в качестве связующего в рецептурах асбо-фрикционных изделий, в частности, тормозных колодок и накладок, в связи с целесообразностью замены морально устаревшего каучука СКБ, разработанного еще академиком С.В. Лебедевым. Тормозные колодки, содержащие 9–18 % (масс.) СКИ-3,4, по основным физико-механическим показателям соответствуют серийным (содержащим 18 % СКДСР), превосходя их по прочности на сжатие при значительно меньшем содержании его в составе композиции [20] (табл. 5.5).

Таблица 5.5

**Характеристика тормозных колодок**

Показатель	СКИ-3,4, % (масс.)				18 % СКДСР ГОСТ 1786-88
	9	12	15	18	
Прочность на сжатие, МПа	75,0	98,5	105,0	120,0	н/м 65,0
Коэффициент трения	–	–	0,48	0,42	0,45 – 0,60
Износ за 2 ч., мм	–	–	0,06	0,06	н/б 0,13
Набухание, % масс. в воде	–	–	0,59	0,15	н/б 1,0
в масле	–	–	0,38	0	н/б 1,0

Таблица 5.6

**Свойства асфальтобетонных смесей (содержание битума 8 %)**

Показатель	Контрольная смесь (P-33)	10 % СКИ-3,4 в битуме	8 % СКИ-3,4 в битуме (P-30)
Предел прочности при сжатии, МПа			
при 20 °С	4,10	4,99	4,16
при 50 °С	1,52	1,91	1,90
Условная прочность при растяже- нии, МПа	0,45	5,19	4,64
Набухание, %	0,5	0,4	0,3
Коэффициент водоустойчивости после вакуумирования	0,78	1,03	0,99

Спектр областей применения 3,4-полиизопрена может быть расширен за счет использования его в дорожном строительстве в каучук-битумных композициях вместо термоэластопластов. При введении модифицированного полимером битума в состав асфальтобетонной смеси значительно повышается ее прочность при растяжении, снижается водопоглощение и набухание [20] (табл. 5.6).

Полимеры, близкие по структуре к литиевым, могут быть получены в присутствии магнийорганических соединений. Последние отличаются несколько большим содержанием 1,2-звеньев. Во ФГУП «НИИСК» (Твердов А.И., Отвалко Ж.А.) разработана каталитическая система на основе растворимых органических соеди-

нений щелочных металлов и магния, позволяющая получать 3,4-полиизопрен, 1,2-полибутадиен, а также их сополимеры со стиролом [29–36].

Магнийорганические соединения сами по себе являются малоактивными инициаторами анионной полимеризации диенов в неполярных средах. Однако, соединения магния в сочетании с соединениями щелочных металлов образуют биметаллические комплексы, полимеризующие диены активно и в мягких условиях. В зависимости от используемого щелочного металла могут быть получены полидиены с различными свойствами от каучукоподобных полимеров до термоэластопластов, содержащие от 50 до 85 % винильных (1,2- и 3,4-) структур. В качестве сокатализаторов могут быть использованы алколюляты натрия или калия, синтез которых относительно прост и технологичен.

Магниевый 3,4-полиизопрен имеет высокие диссипативные характеристики: тангенс угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  составляет 1,5–2,2 в интервале температур от  $-5^\circ\text{C}$  до  $+70^\circ\text{C}$ , при этом резины на его основе характеризуются прочностью 15–20 МПа (при  $23^\circ\text{C}$ ) и относительным удлинением 340–440 %. Температура  $\alpha$ -перехода –  $T_\alpha$  возрастает с увеличением содержания изопропенидных звеньев от  $5^\circ\text{C}$  (48 %) до  $55^\circ\text{C}$  (86 %) (табл. 5.7). Смещение 3,4-ПИ с различными молекулярными массами и микроструктурой в любых соотношениях позволяет варьировать  $T_\alpha$ , а также задавать температурные области их применения. Разработаны методы введения хлора в 3,4-ПИ (1,2-полибутадиены) без использования газообразного хлора – хлорирование проводится в гомогенной среде или в межфазных условиях с использованием катализаторов межфазного переноса, позволяющих получать хлорированные полидиены, содержащие в своем составе до 40 % масс. хлора.

Упруго-диссипативные свойства резин на основе 3,4-полиизопрена с различным содержанием винильных звеньев представлены в табл. 5.7.

Исследования проводили на вулканизатах 3,4-ПИ с содержанием винильных звеньев (от 48 % до 90 %) и средневесовой молекулярной массой ( $M_w$ ) от  $80 \cdot 10^3$  до  $300 \cdot 10^3$  с коэффициентом полидисперсности ( $M_w/M_n$ ) от 1,6 до 3,2 (ГПХ). Диссипативные характеристики 3,4-ПИ оценивали на маятниковом эластометре КС при частоте 40 Гц в широком температурном диапазоне от  $-100^\circ\text{C}$  до  $+150^\circ\text{C}$ .

**Уруго-диссипативные свойства резин на основе 3,4-полиизопрена  
с различным содержанием винильных звеньев**

№ п/п	Содержание винильных звеньев, %	Температура $\alpha$ -перехода, $t_{\alpha}$ , °С	Тангенс угла механических потерь*, $\text{tg} \delta_{\text{max}}$	Молекулярная масса		Вязкость по Муни МВ (1+4) 100 °С	Показатель текучести расплава (ПТР)**, г/10 мин
				$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$		
1	47,6	5	0,81	186	63,3	13,0	–
2	48,0	5	0,89	149	46,5	–	60,7
3	56,2	25	0,96	275	152,0	50,0	1,73
4	57,6	25	0,89	295	173,0	52,2	1,62
5	60,2	25	0,93	217	133,0	34,9	3,19
6	67,4	35	1,48	180	66,7	35,6	4,10
7	69,3	40	1,21	246	126,0	53,6	0,94
8	70,8	40	1,06	184	82,1	32,8	3,56
9	72,5	40	2,05	231	109,0	48,5	0,93
10	72,7	50	1,48	194	92,7	36,0	3,53
11	73,1	45	1,16	196	104,0	39,0	2,50
12	75,1	48	1,06	240	113,0	51,3	0,66
13	86,5	55	1,04	148	69,5	27,6	6,56

\* при температуре  $\alpha$ -перехода;

\*\* 21,6 кг, 100 °С.

Минимальная эластичность по отскоку ( $\mathcal{E}_{\text{min}}$ ) на исследованных 3,4-ПИ изменялась от 3,2 % до 12,2 %, а максимальная величина тангенса угла механических потерь ( $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ ) от 0,8 до 2,0.

Связь  $\text{tg} \delta_{\text{max}}$  и  $\mathcal{E}_{\text{min}}$  описывается степенным уравнением (5.1):

$$\text{tg} \delta_{\text{max}} = 4,15 (\mathcal{E}_{\text{min}})^{-0,615} \quad (5.1)$$

$$\text{или } \ln (\text{tg} \delta_{\text{max}}) = 1,43 - 0,615 \ln (\mathcal{E}_{\text{min}}) \quad (5.2)$$

Коэффициент корреляции линейризованной зависимости (5.2) для 3,4-ПИ близок к 1 (более 0,99).

Содержание винильных звеньев (ВЗ) определяет температуру  $\alpha$ -перехода ( $T_{\alpha}$ ) 3,4-ПИ (рис. 5.1) и в диапазоне изменения содержания винильных звеньев от 56 до 87 % описывается линейным уравнением (5.3):

$$T_{\alpha} = (B3) - 31,5 \quad (5.3)$$

Коэффициент парной корреляции линейной зависимости (5.3) составляет более 0,98, что указывает на функциональную связь между температурой  $\alpha$ -перехода и содержанием винильных звеньев. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение в диапазоне значений, указанных выше, практически не оказывают влияния на величину  $T_{\alpha}$ . С увеличением содержания винильных звеньев возрастает температура  $\alpha$ -перехода (рис. 5.2).

Таким образом, на основе 3,4-ПИ могут быть созданы новые вибродемпфирующие, звукопоглощающие материалы (для авиации, судо- и автомобилестроения), эффективно работающие (по сравнению с СКИ-3) при плюсовых температурах в широком диапазоне:  $t_{\alpha}$  от 5 до 55 °С ( $t_{\alpha}$  для СКИ-3 равна -35 °С) (рис. 5.3). Смещение 3,4-ПИ с различными молекулярными массами и содержанием винильных звеньев показало, что полимеры совмещаются в любых соотношениях. Несовместимые полимеры показывают несколько значений  $T_{\alpha}$ . Существование одной  $T_{\alpha}$  для смесей 3,4-ПИ указывает на их совместимость. Сочетанием различных 3,4-ПИ (по молекулярным массам и микроструктуре) можно изменять значения  $T_{\alpha}$  (рис. 5.4).

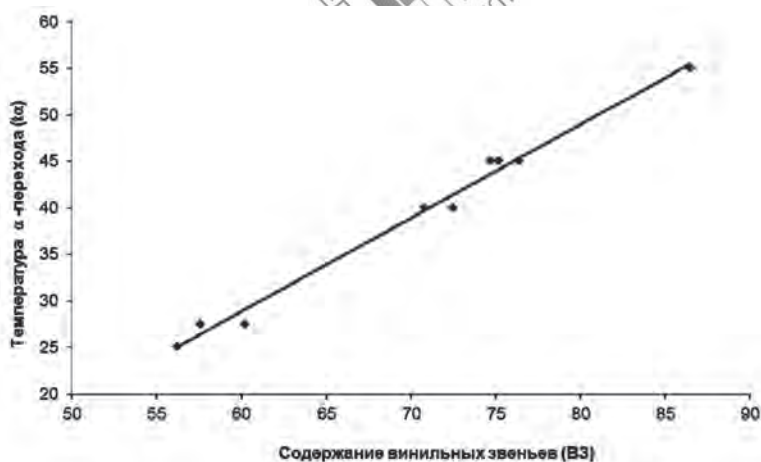
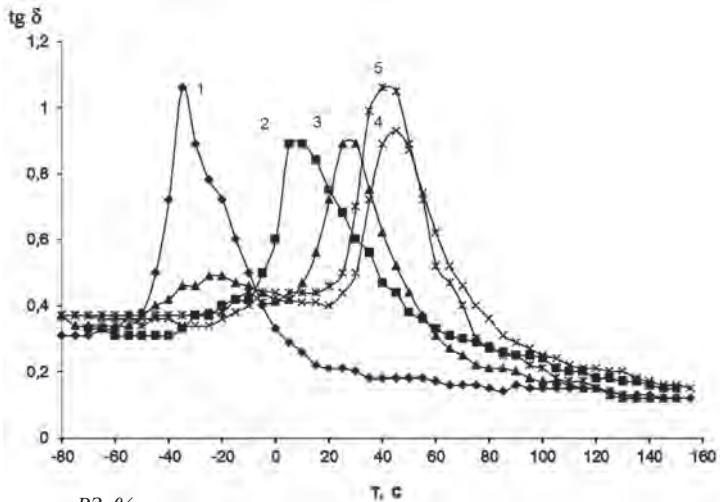


Рис. 5.2. Зависимость температуры  $\alpha$ -перехода ( $t_{\alpha}$ ) от содержания винильных звеньев (B3) в резинах на основе 3,4-полиизопрена



Содержание ВЗ, %:  
 1 – 1 ÷ 2 (СКИ-3);  
 2 – 48,0;  
 3 – 57,6;  
 4 – 70,8;  
 5 – 73,1.

Рис. 5.3. Зависимость тангенса угла механических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) резин на основе СКИ-3 и 3,4-ПИ с различным содержанием винильных звеньев (ВЗ) от температуры испытания

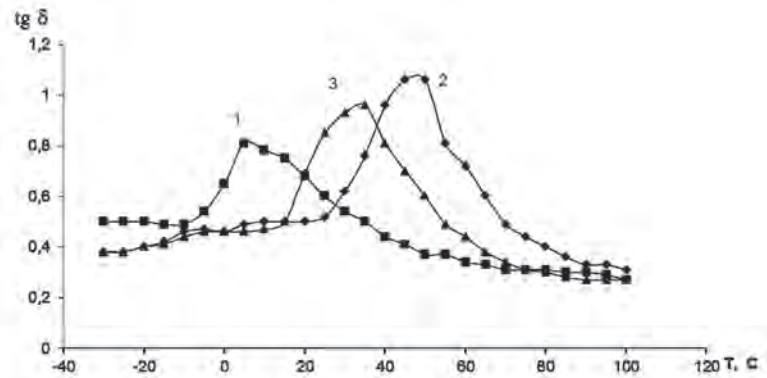


Рис. 5.4. Зависимость тангенса угла механических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) от температуры для резин с содержанием винильных звеньев 47,6 (1) и 73,1 % (2) (обр. 1 и 11 в табл. 5.7) и их смеси (50:50) (3)

Таблица 5.8

**Характеристики хлорированных полидиенов**

№ образцов	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	Содержание хлора, % масс.	Содержание винильных звеньев в полидиене, % масс.	Температура стеклования, °С
1	163	77,1	5,5	49,2	-18
2	175	82,0	8,2	47,0	-18
3	192	80,1	9,1	49,1	-14
4	185	75,1	15,9	47,1	-3
5	168	71,2	30,3	49,0	+39
6	272	84,0	2,8	72,8	+5
7	189	80,6	4,4	69,3	+7
8	201	101,0	7,4	69,3	+10
9	189	96,7	7,9	69,3	+12
10	186	78,5	10,8	69,3	+16
11	188	91,4	25,4	69,3	-
12	215	59,8	7,1	75,9	+15
13	201	98,7	9,2	75,9	+18
14	191	86,6	19,0	75,9	+32

Разработаны методы введения хлора в 3,4-ПИИ (1,2-полибутадиены) без использования газообразного хлора – хлорирование проводится в гомогенной среде присоединением дихлоркарбенов по двойным связям с использованием гидроксида натрия в присутствии хлороформа в условиях межфазного катализа или в межфазных условиях с использованием катализаторов межфазного переноса (опыты 2, 7 – табл. 5.8), позволяющие получать хлорированные полидиены, содержащие в своем составе до 30 % масс. хлора.

Разработанные во ФГУП НИИСК материалы на основе хлорированных 3,4-полиизопренов позволяют обеспечить расширение ассортимента отечественных хлорированных эластомеров для использования в качестве эластичной основы различных материалов (клеи, герметики, резины и др.); а также получение термостойких, стойких к агрессивным средам и малогорючих материалов, обладающих хорошей адгезией к металлам и полимерным поверхностям. Прочностные показатели клеевых композиций, содержащих хлорированные полидиены, очень высоки, во всех случаях разрушение образцов происходит по материалу, то есть определяется прочностью склеиваемых материалов.

### 5.3. Транс-1,4-полиизопрен

Синтетическая гуттаперча, или транс-1,4-полиизопрен (ТПИ), является аналогом натуральной гуттаперчи – продукта коагуляции млечного сока деревьев семейства гевея, произрастающих в Восточной Азии, – и отличается от натурального продукта отсутствием примесей и более высокой молекулярной массой. Поскольку природные запасы гевеи с каждым годом неуклонно сокращаются, исследователи вынуждены искать способы получения синтетической гуттаперчи. Синтетический материал представляет собой кристаллический низкотемпературный термопластик, отличающийся от природных аналогов высокой чистотой микроструктуры (содержание транс-1,4-звеньев 90–98 %). Молекулярная масса натуральной гуттаперчи находится в пределах от 30000 до 200000, в то время как молекулярная масса синтетического ТПИ достигает обычно более высоких значений (600000 и более). Полимер имеет три кристаллографические модификации с температурой плавления 68–70 °С, 50–54 °С и 64–74 °С.

Синтетическая гуттаперча – материал, обладающий комплексом уникальных свойств: достаточно высокой жесткостью, твердостью и прочностью на разрыв в сочетании с хорошей пластичностью. Благодаря способности размягчаться и переходить в пластическое состояние при нагревании, а при последующем охлаждении жестко сохранять заданную форму, гуттаперча находит широкое применение в медицине, в частности, в травматологии, ортопедии и стоматологии, а также в производстве обуви.

Для вулканизатов ТПИ, полученных при температуре ниже температуры плавления кристаллов, характерны высокие модули, твердость, пониженное относительное удлинение. Высокотемпературная вулканизация приводит к образованию мягких резин. Резины на основе гуттаперчи хорошо совместимы с наполнителями (белая сажа, Na<sup>+</sup>-монтмориллонит и др.), наличие которых мало отражается на прочности при растяжении, износостойкости и твердости. Вулканизаты синтетической гуттаперчи имеют высокие механические свойства, безусадочны, стойки к истиранию, многократным деформациям; по последним двум параметрам они превосходят вулканизаты натурального каучука. ТПИ хорошо совмещается со всеми каучуками, полиолефинами, полиамидами.

Транс-1,4-полиизопрен (ТПИ) получают полимеризацией изопрена в углеводородных растворителях в присутствии комплексных катализаторов, содержащих хлорид или оксихлорид ванадия [37, 38], оксиды хрома на алюмосиликате [39, 40] или тетрахлорид титана, нанесенный на хлорид магния [41, 42]. Вторым компонентом является триэтилалюминий. Нанесенные катализаторы являются товарными продуктами, широко применяемыми в производстве пластических материалов. Известны патенты, в которых предлагаются также соединения лантаноидов в сочетании с магнийорганическими соединениями [43]. Впервые ТПИ был получен Дж. Натта в 1956 году [44]. Это кристаллический пластик – аналог природных продуктов гуттаперчи и балаты с температурой плавления 53–72 °С в зависимости от кристаллической модификации ( $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ ). Характеризуется высокой озоностойкостью. Растворим в ароматических углеводородах, нерастворим в парафиновых углеводородах. Перерабатывается на стандартном оборудовании при температурах выше 70 °С. Технологически совместим с каучуками массового применения.

В начале 60-х годов канадская компания Polysar организовала промышленное производство этого полимера на ванадий содержащих катализаторах, мощностью до 2000 тонн в год. Выпуск промышленных партий гуттаперчи был организован также японскими производителями (компании Sumitomo Rubber Industries с установкой фирмы Dunlop и Kuragay). Однако в связи с плохими экономическими показателями производства и высокой ценой товарного продукта (в 10 раз дороже натурального каучука), развитие производства ТПИ было прекращено. На сегодняшний день производство транс-полиизопрена сохранилось лишь в компании Kuragay – около 400 тонн/г., где транс-полиизопрен выпускается под торговой маркой TP301.

В Советском Союзе ТПИ производился в опытно-промышленном масштабе на Стерлитамакском нефтехимическом заводе. В основу технологии положены совместные разработки Воронежского филиала ВНИИСК и Башкирского филиала АН СССР. Обладал способностью размягчаться и переходить в пластическое состояние при невысоких температурах (50–60 °С). Применялся в ортопедии. В 1998 году выпуск полимера прекратился, а в 2000 году установка по производству гуттаперчи на «СНХЗ» была полностью демонтирована. Причина прекращения выпуска заключалась в низкой рентабельности производства, усугублявшейся общим состоянием

экономики России в этот период. Основным ограничением для развития производства материала являлась его высокая себестоимость, определяемая низкой активностью ванадийсодержащих катализаторов. Существенным недостатком являлось и использование ароматических углеводородов в качестве растворителя.

Растворы ТПИ в толуоле характеризуются очень высокой динамической вязкостью, поэтому в условиях растворной полимеризации концентрация полимера ограничена 5 % мас. Для полимеризации изопрена использовался катализатор  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)$ . При этом полимер содержал 60–90 % 1,4-транс-звеньев и характеризовался невысокой молекулярной массой [45, 46]. Значительного повышения молекулярной массы добивались введением триизобутилалюминия к  $\text{VOCl}_3$  в два приема с промежуточной термообработкой. На базе кинетических исследований было выдвинуто предположение, что в процессе термообработки происходит образование смешанных кристаллических структур ванадия и алюминия [47, 48].

При создании производства транс-1,4-полиизопрена необходимо было прежде всего разработать методы снижения вязкости полимеризата и создать высокоэффективные транс-регулирующие каталитические системы полимеризации изопрена на основе доступного отечественного сырья. Поскольку реальная концентрация полимера в полимеризате не превышала 0,5–1 % имели место большие потоки возвратного растворителя и низкая производительность установки. В зависимости от способа приготовления растворов транс-1,4-полиизопрена наблюдалось значительное различие значений их эффективной вязкости [49] (табл. 5.9).

Было показано, что эффективная вязкость «живого» полимеризата (полимеризат до дезактивации катализатора) не зависит от молекулярной массы полимера, кроме случаев, когда молекулярная масса была очень низка. Авторы предположили, что аномально высокая вязкость полимеризата транс-1,4-полиизопрена связана с ассоциацией макромолекул на активном центре полимеризации с образованием «псевдосшитой» структуры. Ассоциация макромолекул обратима, что подтверждается падением эффективной вязкости полимеризата более, чем на порядок после дезактивации катализатора. Варьирование соотношения растворителей в смеси позволяет снизить эффективную вязкость «живого» полимеризата в несколько раз. Другой эффективный способ, позволяющий значительно снизить вязкость

Таблица 5.9

**Влияние способа приготовления раствора транс-1,4-полиизопрена на эффективную вязкость (концентрация раствора полимера во всех случаях 5 % мас.) [49]**

Способ приготовления раствора транс-1,4-полиизопрена	Растворитель	Эффективная вязкость при 20 °С, П
«Живой» полимеризат	Толуол	315000
Деактивированный полимеризат	– + –	18400
Модельный раствор	– + –	960
«Живой» полимеризат	Толуол + растворитель А	56500

полимеризата, основан на непрерывном разрушении ассоциатов макромолекул под действием механического сдвига. При этом молекулярная масса полимера оставалась неизменной. Таким образом, было показано, что снижение вязкости в этом случае связано не с деструкцией полимера, а с разрушением «трехмерной» сетки. Внедрение указанных методов позволило повысить содержание полимера в полимеризате до 5–6 % и резко увеличить производительность установки.

Важным шагом для развития производства ТПИ явились исследования китайских ученых, опубликованные в последние годы. В Китае синтетическая гуттаперча рассматривается как инновационный материал для производства «зеленых шин». По результатам проведенных исследований, использование транс-полиизопрена в производстве шин помогает экономить топливо и сокращает вредные выбросы в атмосферу.

Китайские ученые разработали способ получения ТПИ в массе с осаждением полимера в виде порошка или гранул размером 1–5 мм [50].

Преимущества уникальной технологии (рис. 5.5) заключаются в простоте и экономичности производственного процесса – эффективность катализатора выше в 30 раз и в практически полном исключении отходов. При использовании данной технологии стоимость производимого ТПИ значительно ниже, в результате чего он может применяться не только в медицине, но и в промышленных сегментах, в том числе в шинной промышленности.

В Китае завод по производству гуттаперчи функционирует с 2005 года. Мощность установки достигает 10000 тонн в год.

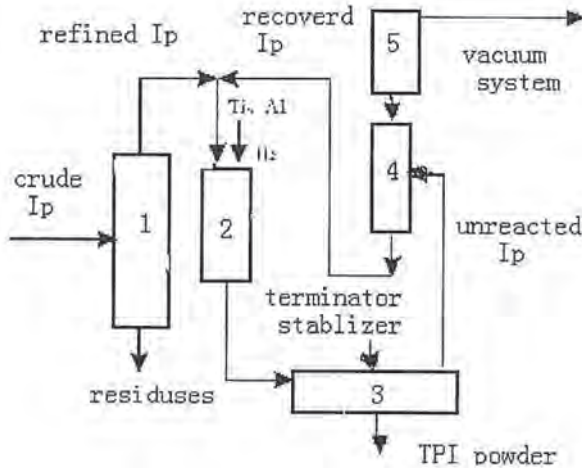


Рис. 5.5. Технологическая схема производства ТПИ с выделением полимера в виде порошка [49]

В 2010 году была основана компания Qingdao Tpi New Material Co., Ltd., которая в настоящее время специализируется на исследованиях, разработках, производстве и продаже транс-полиизопрена (ТПИ). Мощность установки 30 000 тонн/год, планируемая мощность по производству транс-полиизопрена до 100 000 тонн/год.

Катализатором в этом процессе служит тетрахлорид титана, нанесенный на хлорид магния, в сочетании с триизобутилалюминием; он значительно более эффективен, чем ванадиевый катализатор. Молекулярная масса регулируется водородом. Стопперирование осуществляется 1 %-ным водным раствором антиоксиданта (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола). Ноу-хау процесса является технология предотвращения гранул от слипания. Процесс отличается высокой экономичностью, не требует очистки и рецикла большого количества растворителя, отсутствует стадия водной дегазации. Стоимость полимера ТПИ по утверждению авторов близка к стоимости НК.

Введение до 20–25 м.ч. ТПИ в смеси протектора и боковины взамен НК и (или) других каучуков позволяет уменьшить потери на качество, увеличить сопротивление росту трещин резин. Проведенные испытания радиальных шин с ТПИ в протекторе, в том числе

Таблица 5.10

**Свойства резин на основе композиций ТПИ и НК**

Состав композиции *)	ТПИ, м.ч.	100	80	60	40	20	0
	НК, м.ч.	0	20	40	60	80	100
Напряжение при удлинении 300 %, МПа		17,7	14,1	10,9	10,0	8,4	11,8
Прочность при растяжении, МПа		20,6	20,0	20,5	23,8	23,6	23,8
Относительное удлинение, %		468	470	510	550	600	530
Соппротивление раздиру, кН/м		92,9	60,3	52,1	49,1	47,1	65,4
Твёрдость		90	91	81	61	60	63
Соппротивление многократному растяжению на 100 %, кц		280	150	1270	1250	1290	350
Теплообразование по Гудричу, °С		17,0	12,2	10,2	8,2	8,2	14,0

\*)Содержание серы 2,0 м.ч., N-циклогексилбензотиазилсульфенамида – 21,0 м.ч. Остальной состав рецепта (м. ч.): 100 полимера, 5 оксида цинка, 2 стеариновой кислоты, 2 антиоксиданта, 50 теухглерода N339, 8 мягчителя. Вулканизация 25 мин при 150 °С.

Таблица 5.11

**Свойства резин на основе композиций ТПИ и БСК 1500**

Состав композиции *)	ТПИ, м.ч.	100	80	60	40	20	0
	БСК, м.ч.	0	20	40	60	80	100
Напряжение при удлинении 300 %, МПа		17,7	12,9	9,66	7,66	8,88	9,76
Прочность при растяжении, МПа		20,6	22,3	21,3	20,3	24,4	23,6
Относительное удлинение, %		468	530	560	580	570	530
Соппротивление раздиру, кН/м		92,9	–	47,9	49,1	39,9	44,9
Твёрдость		90	86	75	59	62	64
Соппротивление многократному растяжению на 100 %, кц		280	180	1170	1500	1600	185
Теплообразование по Гудричу, °С		17,0	19,0	15,0	14,0	11,0	15,0

\*)Содержание серы 2,0 м.ч., N-циклогексилбензотиазилсульфенамида – 21,0 м.ч. Остальной состав рецепта – см. таблицу 5.5.

металлокордных, показали уменьшение расхода топлива в среднем на 2,5 %. Это означает, что при общем пробеге 100000 км каждая тонна израсходованного ТПИ позволяет экономить 70–80 тонн топлива. По-видимому, возможности применения этого материала в будущем не ограничатся перечисленными областями.

**Свойства резин на основе композиций ТПИ и СКД (BR 9000)**

Состав композиции *)	ТПИ, м.ч.	100	80	60	40	20	0
	БСК, м.ч.	0	20	40	60	80	100
Напряжение при удлинении 300 %, МПа		17,7	15,6	12,4	10,0	9,1	7,2
Прочность при растяжении, МПа		20,6	19,8	18,4	11,7	12,5	14,2
Относительное удлинение, %		468	465	460	370	410	455
Сопrotивление раздиру, кН/м		92,9	58,7	48,6	38,6	38,1	37,2
Твёрдость		90	91	82	76	67	60
Сопrotивление многократному растяжению на 100 %, кц		280	130	1230	4320	4750	1230
Теплообразование по Гудричу, °С		17,0	14,4	12,2	13,2	11,5	8,4

\*)Содержание серы 2,0 м.ч., N-циклогексилбензотиазилсульфенамида – 21,0 м.ч. Остальной состав рецепта – см. табл. 5.5.

В России работы по производству синтетической гуттаперчи проводятся в институте нефтехимического синтеза (ИНХС РАН). Разработана технология, основой которой является титан-магниевый нанокатализатор (ГМНК), представляющий собой сочетание хлоридов титана, сокристаллизованных с наноразмерным носителем – дихлоридом магния. Достоинством катализатора является более высокая активность по сравнению с известными каталитическими системами, универсальность действия по отношению к мономерам разных классов (диенам и олефинам), более низкая себестоимость, простой и экологически более чистый синтез. Выход полимера достигает 20 кг на грамм титана и более, что как минимум на порядок превосходит соответствующие характеристики традиционных ванадиевых катализаторов. Себестоимость синтетической гуттаперчи близка к себестоимости каучуков общего назначения [52].

Использование гуттаперчи в составе протекторных смесей привело к улучшению ряда характеристик, в частности, коэффициента сцепления с мокрой дорогой. Материал пригоден для использования в резиновых смесях для производства резинотехнических изделий: транспортных лент, рукавов, прокладок. Полимер отвечает всем требованиям, предъявляемым к компонентам клеевых композиций. Высокая водостойкость синтетической гуттаперчи позволяет применять ее для обшивки подводных и подземных кабелей с гарантией

на несколько десятков лет. Высокая изолирующая способность синтетической гуттаперчи позволяет использовать ее и в качестве изоляции проводов. Гуттаперча обладает высокой стойкостью к агрессивным средам, особенно к плавиковой кислоте, что позволяет использовать ее для производства тары для кислот, щелочей, растворителей, для футеровки химической аппаратуры. Исследование рынка потенциальных потребителей синтетической гуттаперчи в России и странах СНГ показало высокий уровень интереса к данному полимеру и материалам на его основе.

## Литература

1. *Duck E.W.* // *Europ/Rubber J.* – 1973. – У. 155. – № 12. – С. 38–48.
2. *Engel E.F.* // *Gummi Asbest Kunstst.* – 1973. – Jg. 26. – № 5. – S. 362–364.
3. *Бабицкий Б.Д., Кроль В.А.* Синтетический каучук // под ред. И.В. Гармонова. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1983. – Глава 7. – С. 134–152.
4. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. – М.: НТЦ «НИИШП», 2011. – С. 11–49.
5. *Гришин Б.С.* Материалы резиновой промышленности. – С. 135–136.
6. *Натта Дж.* // *Химия и технология полимеров.* – 1960. – № 7–8. – С. 112–130.
7. *Nordsiek K.H.* / *Kaut. u. Gummi Kunst.*, 1982. – Bd. 35. – № 12. – S. 1032–1038.
8. *Nordsiek K.H., Wolpers J.* // *Kaut. u. Gummi Kunst.* – 1990. – Bd. 43. – № 9. – S. 755–760.
9. *Takino H., Inada S., Okazaki T., Sakashita T.* // *Kaut. u. Gummi Kunst.* – 1990. – Bd. 43. – № 9. – S. 761–766.
10. *Коротков А.А., Пиотровский К.Б., Ферингер Д.П.* // *ДАН СССР.* – 1956. – Т. 110. – № 1. – С. 89–92.
11. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. – М.: НТЦ «НИИШП», 2011. – С. 234–279.

12. Polimeric Materials Encyclopedia / Ed. Y.C. Salomone / CRC Press, Inc., Boca Raton – N.Y. – L. – Tokyo / 1996 / Halasa A.F., Hsu W.I., 3,4-Polyisoprene, crystalline. – V. 8. – P. 6337–6340.
13. *A.F., Chang C.C., Hsu W.I.* // Rubber World. – 2010. – V. 242. – № 6. – P. 32–36.
14. *Zhang L., Luo Y., Hou Z.* // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 42. – P. 14562–14563.
15. *Ricci G., Battistella M., Porri L.* (2001) *Macromolecules* 34:5766.
16. *Sun Q., Wang F.* (1988) *Acta Polym Sin* 2:145.
17. *Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y.* // Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal Precursors. – *Struct Bond* (2010) 137: 49–108 DOI:10.1007/430 2010 16 c Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010. Published online: 11 May 2010.
18. Способ получения полидиенов: Пат. RU 2061704 (1992).
19. Способ получения полиизопрена: Пат. RU 2059659 (1992).
20. *Проняев В.И., Федоров В.А., Подольный Ю.Б., Васильев В.А.* // Каучук и резина. – 1997. – № 5. – С. 5–7.
21. Клеевая композиция и самоклеящийся материал, содержащий ее: Патент RU 2322470 (2007).
22. Клеевая композиция и самоклеящийся материал на ее основе: Патент RU 2346970 (2007).
23. Самоклеящийся материал: Патент RU 2435812 (2010).
24. *Головачев А.М., Сире Е.М., Лебедева С.А.* // Каучук и резина. – 1995. – № 6. – С. 3–5.
25. *Сидорович Е.А., Акоюн А.Л., Подольный Ю.Б.* // Каучук и резина. – 2000. – № 5. – С. 4–6.
26. *Морозов Ю.Л.* // Каучук и резина. – 1993. – № 5. – С. 7–10.
27. Патент США 5087668 [Nhe Goodyear Nire & Rubber Co.] – заявл. 06.02.92, опубл. 05.04.94.
28. *Гришин Б.С.* // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2011. – № 2. – С. 39–41.
29. *Твердов А.И., Отвалко Ж.А., Кузьмин С.В., Миронюк В.П.* // Каучук и резина. – 2008. – № 5. – С. 45–49.
30. *Твердов А.И., Отвалко Ж.А., Миронюк В.П., Кузьмин С.В.* // Каучук и резина. – 2009. – № 3. – С. 13–16.
31. Способ получения полидиенов с повышенным содержанием винильных звеньев: Патент RU 2443718 (2010).
32. Способ получения сополимеров изопрена со стиролом: Патент RU 2412210 (2011).

33. Отвалко Ж.А., Другов М.В., Твердов А.И., Кузьмин С.В., Трифонова Е.В. // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 3. – Вып. 7. – С. 1220–1224.
34. Отвалко Ж.А., Миронюк В.П., Твердов А.И., Кузьмин С.В., Трифонова Е.В. // Каучук и резина. – 2012. – № 2. – С. 8–13.
35. Способ получения хлорированных полидиенов с высоким содержанием винильных звеньев: Патент RU 2429247 (2011).
36. Способ получения модифицированных полидиенов, содержащих дихлорциклопропановые группы: Патент RU 2429248 (2011).
37. Natta G., Porri L., Corradini P., Morero D. // Chim. Ind. (Milano) – 1958. – V. 40. – № 5. – P. 362.
38. Шаталов В.П., Кривошеин В.В., Юдин В.П., Израйлит Л.Я., Радугина В.Н. Синтетический транс-1,4-полиизопрен. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976.
39. Тинякова Е.И., Долгопоск Б.А., Марей А.И., Альтицулер М.З. // ДАН СССР. – 1959. – Т. 124. – № 3. – С. 595–597.
40. Шмонина В.Л., Куперман Ф.Е., Сахарова Е.В., Тинякова Е.И., Долгопоск Б.А. // Высокомолекул. соед. – 1967. – Т. (А) 9. – № 7. – С. 1602–1607.
41. Сметанников О.В., Мушина Е.А., Антипов Е.М. и др. // Высокомолекул. Соед. – 2006. – Т. (А) 48. – № 8. – С. 1391–1396.
42. He A., Huang B., Jiao S., Hu Y. // J. Appl. Polymer Sci. – 2003. – V. 89. – № 7. – P. 1800–1807.
43. Terrier M., Visseaux M., Chenal T., Mortreux A. Received 13 December 2006; accepted 1 February 2007. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
44. Natta G., Corradini P. // Angew/ Chemie. – 1956. – V. 68. – № 19. – P. 615.
45. Авторское свидетельство 1129777, 1984, В 01 J 37/00, 31/36; Авторское Свидетельство 1141736, 1982, С 08 F 136/08 2/06.
46. Пантух Б.И., Розенцвет В.А., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // ДАН СССР. – 1982. – Т. 265. – № 5. – С. 1186–1190.
47. Муллагалиев И.Р., Марцина В.Г., Монаков Ю.Б. и др. Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. – Черногоровка. – 1980. – № 8. – С. 3–6.
48. Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова и др. / ДАН СССР. 1981. – Т. 258. – № 4. – С. 892–894.
49. Пантух Б.И., Розенцвет В.А., Монаков Ю.Б., Дюлдзе В.Р., Морозова Е.И. / Промышленность СК. – Цниитэнефтехимпром. – 1984. – № 8. – С. 10–12.

## Глава V

---

50. *Baochen Huang, Zhichao Zhao, Tao Deng* / Trans-Polyisoprene Rubber – New Materials for Manufacturing High Performance Tyres <http://www.rubberimpex.com/SyntheticRubber/TPIForTyres.htm>

51. *Song J.S., Huang B.C., Yu D.S.* // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2001. – V. 82. – № 1. – P. 81–89.

52. *Сметанников О.В., Мушина Е.А., Чинова М.С., Подольский Ю.Я., Баранников А.А., Антипов Е.М., Хаджиев С.Н.* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) ([www.polymer.ru](http://www.polymer.ru)).



---

---

## ГЛАВА VI

# НОМЕНКЛАТУРА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ

### 6.1. Промышленные изопреновые каучуки

Традиционно цис-1,4-изопреновые каучуки производят в растворе с применением двух типов каталитических систем: 1 – катализаторов Циглера на основе тетралорида титана и триалкилалюминия (ТИБА) и 2 – литийорганических катализаторов (инициаторов) – за рубежом. В последние два десятилетия перечень промышленных катализаторов, используемых для этой цели, пополнился за счет соединений неодима.

Изопреновые каучуки первой группы (титановые полиизопрены) выпускаются в основном в России, на предприятиях в Нижнекамске (ПАО «Нижнекамскнефтехим» – НКНХ), Стерлитамаке («Синтез-Каучук» – СтСК) и в Тольятти («Тольяттикаучук» – ТСК). Основная торговая марка цис-1,4-полиизопрена – СКИ-3. В годы перестройки экономики в России прекратили производство «титанового» полиизопрена Ярославский и Волжский (Волгоградская область) заводы синтетического каучука.

К каучукам перечисленных торговых марок примыкают каучуки марок СКИ-5 и СКИ-5 ПМ («неодимовый полиизопрен»), производство которых освоено на Стерлитамакском ОАО «Синтез-Каучук». В Китае построено с десяток установок по производству неодимового полиизопрена. Основные качественные характеристики изопреновых каучуков отечественных производителей представлены в табл. 6.1 [1].

За рубежом изопреновый каучук производится под марками «Натсин», «Нипол IR», «Европрен IR» и др. Перечисленные каучуки объединяет высокое (или очень высокое) содержание цис-1,4-звеньев.

**Синтетические изопреновые каучуки российского производства [1]**

Торговая марка ПИ	Содержание цис-1,4-звеньев, %, не менее	Пластичность	Эластическое восстановление, мм, не более	Вязкость по Муни, МБ (1+4), 100 °С	Производители	Основные области применения
СКИ-3 1 гр. 2 гр. 3 гр.	96	0,30–0,35 0,36–0,41 0,42–0,48	2,0 1,9 1,6	75–85 65–74 55–64	НКНХ, СтСК ТСК,	Шины, РТИ и др.
СКИ-3А	96	0,35–0,40	1,5	68–75	НКНХ	Авиацины
СКИ-3Ш	96	0,33–0,39	1,6	68–76	НКНХ	Радиальные шины
СКИ-3С 1 гр. 2 гр.	96	–	1,9 1,5	72–84 61–71	ТСК, СтСК	Светло-окрашенные изделия
СКИ-3-01 1гр 2гр	96	0,32–0,42 0,43–0,51	1,9 1,7	н/б 85 н/б 70	ТСК, НКНХ	Радиальные шины
СКИ-5 1 гр. 2 гр. 3 гр.	96	–	1,8 1,7 1,5	75–85 65–74 55–64	СтСК	Шины, РТИ и др.
СКИ-5 ПМ 1 гр. 2 гр.	96	–	1,8 1,5	70–80 62–69	СтСК	Пищевая промышленность, медицина

В табл. 6.2 представлена информация о мировых производителях изопреновых каучуков этой группы [2].

Там же представлена другая группа каучуков («литиевые полиизопрены») с содержанием цис-1,4-звеньев 90–94 % – торговые марки «Карифлекс» и «Корал». Это экологически чистые, дорогие каучуки, используются в спецтехнике, медицине – в производстве ответственных резинотехнических изделий. В России каучук этого типа производился под маркой СКИЛ, в настоящее время не производится. Исторически сложилось так, что именно этот каучук был предвестником российской промышленности СКИ, которая позднее стала мировым

Таблица 6.2

**Синтетические изопреновые каучуки производства зарубежных фирм**

Марка	Содержание звеньев 1,4-цис, %	Вязкость по Муни МБ(1+4), 100 °С	Фирма	Страна
Natsin 2200	98	82	Goodyear Tire and Rubber Co.	США
2205	98	82		
2210	98	60		
JSR IR 2200	98	82	Japan Synthetic Rubber Co.	Япония
IR 2200J	98	82		
Nipol IR 2200	98	82	Nippon Zeon Co.	
IR 2205	98	75		
Kuraprene IR-10	98	83	Kuraray Co	
Cariflex IR305	92	55	Shell Nederland Chemie N.V.	Нидерланды
IR307	92	—		
IR309	92	—		
IR310	92	—		
IR500*	92	40-45		
Ameripol SN 600**	97	86-80		
Europrene IP 80**	97	—	Anich (Polimeri Europa)	Италия
Coral **	91-94	—	Firestone SR and Latex Co.	США

\*25 м.ч. нефтяного масла на 100 м.ч. полимера;

\*\* В настоящее время не производится.

лидером. Первый завод по производству СКИ (Куйбышевский завод СК) проектировался на литиевый процесс (разработка чл.-корреспондента АН СССР А.А. Короткова, ВНИИСК), однако, в связи с открытием катализаторов Циглера предприятие было перепроектировано на титановый катализатор.

Мировые производители области применения стереорегулярных полиизопренов [2] представлены в табл. 6.3.

Структурные характеристики отечественных изопреновых каучуков (по данным [1]) представлены в табл. 6.4.

Синтетические изопреновые каучуки характеризуются более высокой чистотой и стандартностью по сравнению с НК. В них нет

**Мировые производители и области применения  
стереорегулярных полиизопренов [2]**

Торговая марка, источник информации, наименование производителя	Состав, свойства и области применения
1	2
<b>BlendedRubber (IR)</b> Каучуковая смесь с использованием полиизопрена <i>Miliken Chemical Speciality Elastomers</i>	Смесь, рецептура которой соответствует индивидуальным техническим требованиям заказчика
<b>Elastoguard (IR)</b> Полиизопрен антимикробного действия с использованием серебра <i>Miliken Chemical Speciality Elastomers</i>	Антимикробный, теплостойкий
<b>Isolene</b> Жидкий синтетический полиизопрен <i>Elementis Specialities</i>	Уд. вес 0,92, зольность 0,1 %, содержание летучих 0,47–0,87 % (2 часа при 212 °F), светложелтая жидкость. Производятся марки с разной вязкостью (при 100 °F), 40–40000 сПз, 400–400000 сПз, цвет по Гарднеру 8 макс. при 100 °F 40S – 40 000 400S – 400 000, цвет по Гарднеру 5 макс.
<b>Isolene LiquidSynteticRubber</b> Синтетический цис-1,4-полиизопрен <i>R.T. Vanderbilt, CompanyInc.</i>	Прозрачная жидкость медового цвета, уд. вес 0,92, Tg –65 °С, выпускается с двумя показателями вязкости при 100 °С (ср) <i>Isolene-40 (40 000), ) Isolene-400 (400 000)</i> . Марки <i>Isolene-S (40S и 400S)</i> содержат антиоксиданты для повышения долговременной стойкости цвета
<b>Natsyn 2200</b> Полиизопрен с высоким содержанием цис-звеньев (приблиз. 99 %), содержащий неокрашивающий антиоксидант, соответствующий требованиям FDA, <i>Goodyear Chemical</i>	Уд. вес 0,91, белый неокрашивающий каучук растворной полимеризации, высокой однородности и чистоты, вулканизуется традиционными вулканизирующими группами, вязкость по Муни ML (1+4) 212 °F 70–90 ед.; Tg –98 °F, транспортируется в кипах по 75 фунтов
<b>Nipol IR 2200</b> Полиизопрен <i>Zeon Chemicals</i>	Уд. вес. 0,91, цис-1,4 98 %, вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С 75–90 ед., неокрашивающий антиоксидант
<b>NipolIR 2200</b> Полиизопреновый эластомер с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (98 % мин) <i>R.T. Vanderbilt, CompanyInc.</i>	Уд. вес 0,91 белого и светложелтого цвета, растворной полимеризации, высокой однородности и чистоты, вулканизуется традиционными вулканизирующими группами, %, вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С 75–90 ед., Tg –75 °С

1	2
<b>Nipol IR 22001</b> Полиизопрен <i>Zeon Chemicals</i>	Уд. вес. 0,91, цис-1,4 98 %, вязкость Муни ML (1+4) 100 °C 65–80 ед., неокрашивающий антиоксидант
<b>NipolIR 22001</b> Полиизопреновый эластомер с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (98 % мин) <i>R.T. Vanderbilt, Company Inc.</i>	Уд. вес 0,91 белого и светложелтого цвета, растворной полимеризации, отличной однородности и чистоты, вулканизуется традиционными вулканизирующими группами, %, вязкость Муни ML (1+4) 100 °C 65–80 ед., Tg –75 °C
<b>NipolIR 2200N</b> Полиизопреновый эластомер с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (98 % мин) <i>R.T. Vanderbilt, Company Inc.</i>	Уд. вес 0,91 белого и светложелтого цвета, растворной полимеризации, отличной однородности и чистоты, вулканизуется традиционными вулканизирующими группами, %, вязкость Муни ML (1+4) 100 °C 75–90 ед., Tg –75 °C
<b>SKI -3 + SKI- 3S (неокрашивающий)</b> Полиизопрен <i>InterTex World Resources</i>	Полиизопрен в китах, выпускаются окрашивающие и неокрашивающие марки с различными диапазонами вязкости
<b>SKI-3</b> Изопреновый каучук <i>Nizhekamskneftekhim (Russian IR)</i>	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °C 65–85 ед., плотность 915±5, окрашивающий антиоксидант
<b>SKI-3)</b> Полиизопрен, самый близкий заменитель натурально-го каучука <i>Astlett Rubber Inc.</i>	Содержание цис-1,4 97,5 %, вязкость по Муни 75–85 ед., плотность 915±5, окрашивающий
<b>SKI-3</b> Полиизопрен <i>Chem. Spec. Ltd.</i>	Содержание цис-1,4 97,5%, вязкость по Муни 75–85 ед., плотность 915±5, окрашивающий
<b>SKI-3S</b> Полиизопрен <i>Kautschuk-Gesellschaft MBH</i>	Светлый неокрашивающий каучук
<b>SKI-3S</b> Полиизопрен <i>Alternative Rubber &amp; Plastics</i>	–
<b>SKI-3S</b> Полиизопрен <i>Astlett Rubber Inc.</i>	Неокрашивающий, содержание цис-1,4 97,5 %, вязкость по Муни 73±5, плотность 915±5
<b>SKI-3S (Russian IR)</b> Полиизопрен <i>Chem. Spec. Ltd</i>	Неокрашивающий, содержание цис-1,4 97,5 %, вязкость по Муни 73±5, плотность 915±5

азотсодержащих веществ и естественных стабилизаторов. В России по-прежнему массово используются стабилизаторы аминного типа. Каучуки зарубежных фирм стабилизированы фенольными антиоксидантами.

**Структурные характеристики отечественных изопреновых каучуков**

Показатели	СКИЛ	СКИ-3	СКИ-3-01	НК
Содержание звеньев, %				
1,4	90–93	98	98	100
В том числе				
1,4-цис	87–89	95–97	95–97	100
1,4-транс	0–3	0–1	0–1	0
1,1 («голова – голова»)	1–2	0,8–1	0,8–1	0
4,4 («хвост – хвост»)	2	0,2–1	0,2–1	0
3,4	7–10	2	2	0
Содержание гель-фракции в гексане, %	0–1	0–25	9–27	5–60
Индекс набухания в гексане <sup>а)</sup>	–	–	–	–
Средняя молекулярная масса, тыс. <sup>б)</sup>	–	–	–	–
$M_w$	1200–2750	700–1100	700–1100	700–1490
$M_n$	780–2500	175–400	175–220	200–480
Показатель полидисперсности, $M_w / M_n$	1,05–1,55	2,4–5,6	3,0–8,5	2,9–5,2
Показатель разветвленности, $g'$	1,0	0,9–1,0 (0,4–0,8 <sup>в)</sup> )	–	0,55

<sup>а)</sup> Индекс набухания геля – отношение массы набухшего каучука к массе сухого геля;

<sup>б)</sup> Для СКИ-3и НК – молекулярные массы и разветвленность золь-фракции;

<sup>в)</sup> Для высокомолекулярных фракций с  $M_w > 3$  млн.

Одной из основных причин ухудшения свойств каучука СКИ-3 при хранении являются примеси металлов переменной валентности: титана – от катализатора, меди и железа – с сырьем и от оборудования. ГОСТ 14925-79 жестко регламентирует содержание перечисленных металлов в товарном каучуке (табл. 6.5) [7]. Кроме перечисленных в табл. 6.5 показателей технические требования к каучукам марки СКИ-3 содержат перечень антиоксидантов и регламентируемые нормы содержания их в каучуках.

Технологическим регламентом на производство каучуков торговой марки СКИ-3 ограничено содержание сопутствующих примесей в сырье – изопрене и изопентане – растворителе, являющихся каталитическими ядами. Наиболее сильные каталитические яды – циклопентадиен и ацетиленовые. Эти соединения сопутствуют изопрену,

Таблица 6.5

## Показатели качества промышленных марок каучука СКИ-3 по ГОСТ 14925-79

Показатель	СКИ-3 высшего сорта						СКИ-3 первого сорта			СКИ-3Д		СКИ-ЗНТ*3
	I группа	II *2 группа	III группа	I группа	II группа	III группа	I группа	II группа	III группа	высшего сорта	первого сорта	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Вязкость по Мунни МБ 1+4 (100 °С)*1	75-85	65-74	55-64	75-85	65-74	55-75	55-75	55-75	55-75	55-75	55-75	-
Разброс по вязкости внутри партии	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-
Пластичность по Карреру	0,30-0,35	0,36-0,41	0,42-0,48	0,30-0,35	0,36-0,41	0,42-0,48	0,30-0,35	0,36-0,41	0,42-0,48	0,37-0,43	0,36-0,43	0,30-0,38
Разброс по пластичности внутри партии, не более	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,06	0,08	0,05	0,08	0,05
Эластическое восстановление после определения пластичности, мм, не более	1,8	1,7	1,5	2,0	2,0	1,6	1,5	2,0	1,6	1,7	1,9	1,8
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее: при 23 °С при 100 °С	30,4 21,6	30,4 21,6	29,4 20,6	29,4 20,6	28,4 19,6	20,4 19,6	28,4 19,6	20,6	20,4 19,6	30,4 21,6	28,4 19,6	31,3 22,5

Окончание табл. 6.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	800	800	750	750	700	700	800	700	800
Содержание золы, % масс., не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,35	0,35	0,35
Содержание водорастворимой части золы, % масс., не более	–	–	–	–	–	–	0,08	0,08	–
Содержание металлов, % масс., не более:									
меди	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
железа	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004
титана	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06
Потеря массы при сушке, %, не более	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
Содержание стеариновой кислоты, % масс.	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,2	0,6–1,2	0,8–1,4

\*<sup>1</sup> Показатель пластичности (группу по пластичности) и эластическое восстановление после определения пластичности измеряют по требованию потребителя вместо вязкости по Муни.

\*<sup>2</sup> Допускается изготовление для шинной промышленности каучука II группы высшего и первого сортов, потеря массы при сушке 0,8%.

\*<sup>3</sup> Для каучука СКШ-ЗНТ, предназначенного для изготовления вакуумных резин, потеря массы при сушке не более 0,4%.

получаемому дегидрированием изопентана или из пиролизной фракции С-5. В периоды освоения производства СКИ-3 недостаточная чистота мономера и растворителя была причиной многих нестандартных ситуаций. В настоящее время, по данным исследования, проведенного во ВНИИСК, лучшее качество изопрена было отмечено в одностадийном производстве его из изобутилена и формальдегида на НКНХ (ПАО «Нижнекамскнефтехим»). Сравнение проводилось с изопреном, используемым в Тольятти и Стерлитамаке [3].

Синтез СКИ-3 с применением низкотемпературного ( $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) катализатора на НКНХ позволяет получать каучуки с пониженным содержанием геля и более высокой молекулярной массой при близких значениях показателя «вязкость по Муни». Этим нижнекамский каучук выгодно отличается от российских каучуков других производителей и зарубежных аналогов (табл. 6.6, 6.7) [4].

Присутствие в каучуке плотного геля, неразрушающегося при переработке, приводит к ухудшению прочностных и эластических свойств резин (табл. 6.8) [5].

Безгелевый каучук обеспечивает более высокий уровень свойств (табл. 6.9.) [6].

Однако промышленный безгелевый каучук содержит определяемое методом светорассеяния небольшое количество микрогеля, состоящего из компактных частиц молекулярного размера, масса которых лишь в 20 раз превышает среднюю массу отдельных полимерных молекул. Каждая такая частица состоит из «облака» очень малых частиц катализатора размером несколько нанометров, соединенных выросшими из них полимерными цепочками [4].

На базе каучука с ограниченным содержанием геля в промышленных масштабах в советский период на НКНХ выпускались две

Таблица 6.6

**Характеристика «низкотемпературного» СКИ-3 [4]**

Показатели	СКИ-3	
	низкотемпературный	обычный
Пластичность	0,36–0,37	0,30–0,32
Восстанавливаемость, мм	1,38–1,47	1,87–1,96
$M_n \cdot 10^3$	140–180	75–100
$M_w \cdot 10^3$	820–880	690–780
Содержание микрогеля, %	6–12	18–20

**Структура каучука СКИ-3 производства НКНХ  
и его зарубежных аналогов (данные НИИШП)**

Показатели	Каучуки			
	СКИ-3	Натсин 2200	Эуропрен IR-80	Курапрен IR-10
Содержание звеньев, %				
1,4-цис	98,5	98,6	98,0	98,2
1,4-транс	0,8	0,7	1,2	1,3
3,4	0,7	0,7	0,8	0,5
Средневязкостная молекулярная масса, тыс.	878,3	722,8	574,1	762,7
Содержание гель-фракции в гексане, %	4,5	23	20	20
Индекс набухания гель-фракции в гексане <sup>а)</sup>	130	41	62	44

<sup>а)</sup> Индекс набухания – отношение массы набухшего к массе сухого геля.

**Влияние содержания и плотности геля на свойства наполненных <sup>\*)</sup>  
резин на основе изопренового каучука, содержащего 96 % 1,4-цис-звеньев**

Показатели	Каучук	
Содержание геля, %	35	45
Плотность геля (индекс набухания)	40	8
Теплообразование по Гудричу, $\Delta t$ , °С	21	31
Твёрдость по Шору, А	64	74
Соппротивление разрыву, МПа		
при 20 °С	31,0	16,2
при 100 °С	17,6	10,2
Относительное удлинение, %	630	280

<sup>\*)</sup> 45 м. ч. теуглерода типа N330 на 100 м.ч. каучука.

новые марки СКИ-3А и СКИ-3Ш с более высоким уровнем технических показателей.

Следует отметить, что на Куйбышевском заводе СК в это время серийный каучук выпускался не худшего качества, практически безгелевый, при очень низком расходе катализатора, получаемого при –25 °С (пропиленовый холод) с применением химического диспергатора – пиперилена.

Таблица 6.9

**Свойства безгелевого каучука СКИ-3 по сравнению с каучуком, содержащим гель-фракцию**

Показатели	СКИ-3	
	без геля	с гелем
Содержание геля, %	0	20
Индекс набухания геля	–	65
$M_w \cdot 10^{-3}$	950	810
Пластичность	0,38	0,37
Эластическая восстанавливаемость, мм	1,3	1,6
Обкладочные резины		
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	7,8	7,3
Прочность при растяжении, МПа		
При 23 °С	28,4	27,0
При 100 °С	16,5	16,0
Относительный гистерезис, К/Е		
При 23 °С	0,30	0,30
При 100 °С	0,22	0,22
Сопротивление многократному растяжению (70 °С, 20/100 %), кц	130	110
Сопротивление росту трещин, кц	150	110

В табл. 6.10 представлены показатели качества каучуков СКИ-5 и СКИ-5ПМ, выпускаемых на Стерлитамакском ОАО «Синтез-Каучук» с использованием катализатора на основе неодима [7].

Отсутствие в каучуке СКИ-5 плотного геля и высокая линейность макромолекул способствуют улучшению технологических характеристик резиновых смесей: СКИ-5 имеет более высокую скорость шприцевания заготовок, меньшую усадку, чем СКИ-3, а отсутствие в нем примесей металлов переменной валентности обеспечивает каучуку повышенные значения термомеханической стабильности, а резинам на его основе – повышенные значения сопротивления тепловому старению (табл. 6.12).

«Неодимовый» полиизопрен с фенольным антиоксидантом (СКИ-5 ПМ) биологически инертен к тканям живого организма. Он прошел испытания и разрешен Министерством здравоохранения в качестве сырья для изготовления изделий пищевого и медицинского

**Показатели качества промышленных марок каучуков СКИ-5  
(ТУ 2294-015-73776139-2009) и СКИ-5ПМ (ТУ 2294-016-73776139-2009)**

Показатель	СКИ-5, группы			СКИ-5ПМ, группы	
	I	II	III	I	II
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	75–85	65–74	55–64	72–84	61–71
Разброс вязкости внутри партии, не более	8	8	8	4	4
Эластическое восстановление, мм, не более	1,8	1,7	1,5	1,9	1,6
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее при 23 °С при 100 °С	30,4 22,5	30,4 22,5	29,4 21,6	29,5 20,6	29,5 20,6
Относительное удлинение при разрыве и 23 °С, %, не менее	800	800	800	700	700
Содержание золы, % масс., не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Содержание металлов, %, не более железа меди	0,004 –	0,004 –	0,004 –	0,003 0,0001	0,003 0,0001
Потеря массы при сушке, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7
Содержание стеариновой кислоты, % масс.	0,5–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4	0,6–1,4
Содержание ацетонового экстракта, % масс., не более	–	–	–	3,0	3,0
Содержание антиоксиданта, %, не менее ДФФД или Сантофлекс-134 или С-789 или Агидол-1	0,15 0,15 0,40 –	0,15 0,15 0,40 –	0,15 0,15 0,40 –	– – – 0,5–0,9	– – – 0,5–0,9

назначения. Заменяет НК в рецептурах ряда медицинских изделий, используется в средствах индивидуальной защиты органов дыхания.

Таблица 6.11

**Характеристика вулканизатов на базе промышленных каучуков  
СКИ-5и СКИ-3 (типовая обкладочная смесь)**

Показатель	СКИ-3	СКИ-5
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	9,5	9,5
Условная прочность при растяжении, МПа при 23 °С при 100 °С	25–26 17–18	26 18–19
относительное удлинение при разрыве, % при 23 °С при 100 °С	500–600 600–700	600–650 600–700
Сопrotивление раздиру, кН/м при 23 °С при 100 °С	90–100 70–75	90–100 70–75
Эластичность по отскоку, % при 23 °С при 100 °С	43–46 55–57	43–46 55–57
Усталостная выносливость, тыс. циклов при многократном растяжении 200 % при знакопеременном изгибе (до 30 %)	15–20 660	20–25 860

Таблица 6.12

**Тепловое старение «лантановидного» и «титанового» полиизопренов  
(типовая бреккерная смесь)**

Показатель	СКИ-5	СКИ-3
Коэффициент теплового старения (72 ч/120 °С) по прочности по относительному удлинению	0,62 0,54	0,57 0,44

## 6.2. Промышленные бутадиеновые каучуки

Основная масса отечественных стереорегулярных бутадиеновых каучуков выпускается по стандарту «Каучук синтетический *цис*-бутадиеновый СКД» в соответствии с ГОСТ 14924-75 на титановом катализаторе и в соответствии с ТУ 2294-100-05766801-2003 «Каучук синтетический *цис*-бутадиеновый СКД неодимовый». «Пальма первенства» по производству каучуков первого типа принадлежит ПАО «Воронеж Синтезкаучук», второго типа – НКНХ. Сравнительная

**Сравнительная характеристика промышленных полибутадиенов  
российских производителей**

Наименование показателя	СКД-1	Марки неодимового ПБ		
		СКД-НД	СКД-Н	СКД-7
Характеристики полимера				
Микроструктура, содержание звеньев, %				
цис-1,4-	89–92	96–98	95–97	95–97
транс-1,4-	4–6	2,0–3,5	2,5–3,5	2,5–3,5
1,2-	2–4	0,4–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0
Молекулярно-массовые характеристики				
Mz·10-3	400–700	700–1300	670–1200	740–1100
Mw·10-3	200–300	350–650	300–630	320–600
Mn·10-3	70–120	90–140	85–130	80–135
Mw/Mn	2,5–3,5	2,8–3,8	2,8–4,0	3,0–4,0
Степень разветвленности	0,8–0,9	0,8–0,96	0,93–0,97	0,90–0,98
Непредельность, %	96–98	97–99	97–99	97–99
Массовая доля олигомеров (тримеров) бутадиена в каучуке, %	0,05–0,15	следы	отсутствие	следы
Массовая доля геля, %	0,08–0,20	0,1–0,15		
Технические характеристики				
Хладотекучесть, мм/ч	4–12	10–30	10–30	10–36
Вязкость по Муни, МБ1+4 (100 °С)	42–48	44±5	40–49	44±5
Пластичность по Карреру	0,35–0,6	0,4–0,6	0,4–0,55	0,4–0,6
Коэффициент морозостойкости при –45 °С	0,8–0,9	менее 0,1		

*Полибутадиены – СКД-1, СКД-НД, СКД-7 – производитель – Ефремовский завод СК; СКД-Н – производитель – НКНХ.*

характеристика промышленных полибутадиенов российских производителей представлена в табл. 6.13 [8]. Основные различия – в показателях: содержание 1,2-звеньев, степень разветвленности, массовая доля олигомеров и геля, морозостойкость.

Таблица 6.14

## Технические требования к каучуку СКД

Показатель	Высший сорт, марки		Первый сорт, марки	
	Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	30–45	40–50	30–45
Разброс по вязкости по Муни внутри партии, не более	6	6	8	8
Потеря массы при сушке, %, не более	0,5	0,3	0,5	0,4
Вальцуемость (критический зазор вальцев по свинцу), мм	0,51 и более	–	0,51 и более	–
Эластичность по отскоку, %, не менее	45	51	45	51
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа, не менее	5,88	6,87	5,88	6,87
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	15,7	19,1	15,7	19,1
Относительное удлинение при разрыве, МПа, не менее	470	480	470	480
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %, не более	16	12	16	12
Содержание металлов, % масс., не более				
меди	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
железа	0,004	0,004	0,004	0,004
Содержание золы, % масс., не более	0,3	0,3	0,3	0,3

Кроме перечисленных в табл. 6.14 показателей, технические требования к каучукам марки СКД содержат перечень антиоксидантов и регламентируемые нормы содержания их в каучуках.

Плотность СКД 900–920 кг/м<sup>3</sup>, температура стеклования ~ –105 °С, температура плавления кристаллической фазы –(8÷15) °С, при обычной температуре аморфен, набухает слабо в воде, хорошо растворим в различных углеводородных ароматических и/или алифатических соединениях. Характеризуется плохими технологическими свойствами. Резиновые смеси плохо вальцуются и каландруются, имеют большую усадку, пониженную когезионную прочность, плохую клейкость. Применяются главным образом в комбинации с изопреновыми и бутадиен-стирольными каучуками. СКД практически не поддается пластикации, склонен к структурированию при повышенных температурах. Технологические свойства улучшаются в композициях с другими каучуками и при добавлении теухглерода и масел.

«Титановый» полибутадиен содержит 87–93 % цис-1,4-звеньев и выпускается двух марок, различающихся вязкостью по Муни: 30–45 (марка I) и 40–50 (марка II). В зависимости от однородности каучука по показателю вязкости по Муни МБ 1+4 (100 °С) различают каучуки высшего (разброс не более 6 ед.) и первого (разброс не более 8 ед.) сортов. В шинной промышленности наиболее востребованы каучуки второй марки. Технические требования к каучукам приведены в табл. 6.14.

Технические условия на каучук синтетический цис-бутадиеновый СКД неодимовый распространяются как на гомополимер бутадиена (СКДН), так и на сополимеры бутадиена с изопреном (СКДИ). На НКНХ разработаны технические условия на три марки неодимовых полибутадиенов в зависимости от содержания изопреновых звеньев:

- 1) марка Б не содержит изопреновых звеньев;
- 2) марка БИ-15 содержит 15 % масс. изопреновых звеньев;
- 3) марка БИ-24 содержит 24 % масс. изопреновых звеньев.

Таблица 6.15

#### Технические требования к «неодимовому» каучуку СКДН марки Б

Показатель	Группы каучука марки Б		
	1	2	3
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	40–49	50–59	60–70
Разброс вязкости по Муни внутри партии, не более	5	5	5
Хладотекучесть, мм/ч, не более	20	10	10
Потеря массы при сушке, %, не более	0,5	0,5	0,5
Содержание агидола-2, % масс.	0,6–1,0	0,6–1,0	0,6–1,0
Содержание золы, % масс., не более	0,5	0,5	0,5
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа, не менее	9,0 (7,0)	9,0 (7,0)	9,0 (7,0)
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	19,5 (14,0)	20,0 (15,0)	20,0 (15,0)
Относительное удлинение при разрыве, МПа, не менее	450 (380)	480 (400)	480 (400)
Пластичность	0,4–0,5	0,4–0,5	0,4–0,5
Эластичность по отскоку, %, не менее	51,0 (48,0)	51,0 (48,0)	51,0 (48,0)

Таблица 6.16

**Технические требования к «неодимовому» каучуку СКДН  
марок БИ-15 и БИ-24**

Показатель	Группы каучука марки БИ-15			Группы каучука марки БИ-24	
	1	2	3	1	2
Содержание изопреновых звеньев, % масс.	15±3	15±3	15±3	24±3	24±3
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	40–49	50–59	60–70	40–49	50–60
Разброс вязкости по Муни внутри партии, не более	5	5	5	5	5
Потеря массы при сушке, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Содержание агидола-2, % масс.	0,6–1,0	0,6–1,0	0,6–1,0	0,6–1,2	0,6–1,2
Содержание золы, % масс., не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа, не менее	9,0 (7,0)	9,0 (7,0)	9,0 (7,0)	6,0	7,0
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	19,5	20,0	20,0	16,0	18,0
Относительное удлинение при разрыве, МПа, не менее	450 (380)	480 (400)	480 (400)	460 (400)	480 (400)
Эластичность по отскоку, %, не менее	51,0 (48,0)	51,0 (48,0)	51,0 (48,0)	51,0 (48,0)	51,0 (48,0)
Коэффициент морозостойкости при –55 °С по эластическому восстановлению после сжатия, не менее	–	–	–	0,45	0,45

Технические требования к каучукам марок Б и БИ-15 включают три группы, к каучукам марки БИ-24 – две группы. В последнем случае в технические требования включена характеристика морозостойкости каучука. Физико-механические показатели приводятся для резиновых смесей, приготовленных по рецептам А и Б (значения в скобках) в соответствии с ГОСТ 19920.19-74 (табл. 6.15 и 6.16) [9].

## Литература

1. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М.: НТЦ «НИИШП», – 2009. – С. 127–257.
2. *Гришин Б.С.* Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). – Ч.2. – Казань: КГТУ, 2010. – С. 10–11.
3. *Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дроздов Б.Т., Пассова С.С., Васильев В.А.* // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2011. – Вып. 3. – С. 9–12.
4. *Пискарева Е.П., Будер С.А., Ковалев Н.Ф.* // Каучук и резина. – 1984. – № 8. – С. 14–16.
5. *Gibs G.F., Horn S.E., Macey J.H., Tucker H.* // Rubber World. – 1961. – V. 144. – № 1. – P. 69–74.
6. *Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М.* // Каучук и резина. – 1973. – № 9. – С. 4–6.
7. *Кормер В.А., Васильев В.А., Цыпкина И.М., Шелохнева Л.Ф., Андрианова Л.Г.* Большой справочник резинщика / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр “Техинформ”», 2012. – С. 119–131.
8. *Аксенов В.И., Казаков Ю.М., Шабанова В.П., Каблов В.Ф.* Технология получения мономеров и синтетических каучуков. – Волгоград: ВГТУ. – 2013. – 244 с.
9. *Васильев В.А., Бубнова С.В., Дроздов Б.Т., Цыпкина И.М.* Большой справочник резинщика / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр “Техинформ”», 2012. – С. 131–156.

---

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мировые мощности синтетических каучуков перешагнули планку в 20 млн тонн. По итогам 2017 года лидирующее положение занимает азиатский регион: Китай (5,4 млн тонн) и другие развивающиеся азиатские страны, на долю которых приходится 5,7 млн тонн. Суммарно в азиатском регионе производится более половины всех каучуков. Европа и Северная Америка производят более 6 млн тонн, примерно в равных долях. Россия в этом калейдоскопе занимает вполне достойное место (1,6 млн тонн), что составляет 8 % от общего мирового производства.

Структура потребления СК в РФ сильно отличается от мировой, в первую очередь, из-за соотношения потребляемого синтетического и натурального полиизопрена; кроме того, она динамично меняется в связи со снижением производства РТИ и увеличением доли иностранных шинных компаний в России. Потребление синтетических каучуков в РФ обеспечивается на 90 % собственным производством, причем объемы российского производства значительно превосходят спрос: около 70 % продукции экспортируется за рубеж.

Потребление СКИ на внутреннем рынке составляет около 150 тыс. тонн в год при общем производстве более 400 тыс. тонн в год и суммарных мощностях на уровне 500 тыс. тонн в год. Потребности внутреннего рынка в СКИ целиком удовлетворяются отечественными производителями – ПАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Синтез-Каучук» г. Стерлитамак и ООО «Тольяттикаучук». Импорт НК закрывает ~30 % спроса на изопреновые каучуки, и пока это соотношение меняется не в пользу СКИ. В то же время отечественные изопреновые каучуки относятся к перспективным проектам. Так, в инвестиционной программе НКНХ предусматривается увеличение мощностей по изопреновым каучукам с 270 до 420 тыс. тонн в год.

Потребление бутадиеновых каучуков на внутреннем рынке составляет около 80 тыс. тонн в год при общем производстве на уровне 300 тыс. тонн в год и суммарных мощностях на уровне 360 тыс. тонн в год. Потребности внутреннего рынка в СКИ удовлетворяются отечественными производителями – ПАО «Нижнекамскнефтехим»,

ОАО «Воронеж-синтезкаучук» и ОАО «Ефремовский завод СК». Доля экспорта в производстве бутадиеновых каучуков достаточно стабильна и составляет около 75 %. Бутадиеновые каучуки российского производства поставляются на предприятия ведущих шинных производителей по всему миру.

Следует отметить двукратный рост объемов производства бутадиеновых каучуков в РФ за последние 5 лет, что связано, в первую очередь, с ростом потребления неопимовых бутадиеновых каучуков (СКДН, СКД-НД) зарубежными фирмами. Нарастает объем потребления этих каучуков и в пределах России, прежде всего благодаря расширению объемов производства шин зарубежными компаниями на территории РФ. Некоторым препятствием этому процессу являются сложившиеся коммерческие связи между зарубежными производителями и потребителями каучуков, благодаря которым часть бутадиеновых каучуков поступает в Россию в качестве импортного продукта. НКНХ при проектной мощности в 40 тыс. тонн в год произвел в 2017 году почти 200 тыс. тонн неопимового полибутадиена и планирует увеличить его выпуск к 2021 году до 300 тыс. тонн, включая марку СКДН с узким молекулярно-массовым распределением.

Таким образом, производства стереорегулярных каучуков в России выдержали испытания временем и с оптимизмом нацелены в будущее, что оказалось возможным прежде всего благодаря высокому уровню отечественных исследований и разработок в этой области.

Авторы благодарят Аблеева Руслана Иршатовича, главного ученого секретаря АН РБ, за внимательное ознакомление с содержанием монографии и содействие в ее издании; Трифонову Евгению Викторовну, сотрудницу ООО «УК ТАУ «НефтеХим»» (г. Стерлитамак), за огромную помощь в оформлении иллюстративных материалов; Отвалко Жанну Анатольевну, заведующую лабораторией ФГУП «НИИСК», за предоставленные экспериментальные материалы.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
Литература .....	7
<b>Глава I. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИДИЕНОВ В ПРОЦЕССАХ ИОННО- КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ</b> .....	9
1.1. Структурные разновидности полидиенов. Влияние микроструктуры на свойства каучуков .....	9
1.2. $\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов – катализаторы полимеризации диеновых углеводородов .....	14
1.3. $\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов как модели активных центров полимеризации диеновых углеводородов. Современные представления о механизме стереорегулирования в процессах ионно-координационной полимеризации .....	23
Литература .....	41
<b>Глава II. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ В РОССИИ</b> .....	46
2.1. Развитие промышленного синтеза изопренового каучука с титановым катализатором .....	46
2.1.1. Реакции, лежащие в основе образования катализатора .....	46
2.1.2. Полиизопрен с улучшенными молекулярными характеристиками .....	51
2.1.3. Ингибирование реакций олигомеризации изопрена .....	58
2.1.4. Технология производства изопреновых каучуков .....	66
2.2. Технологии, используемые в производстве стереорегулярного цис-1,4-полибутадиена .....	71
Литература .....	81

<b>Глава III. СИНТЕЗ ЦИС-1,4 -ПОЛИДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b> .....	85
3.1. Природа активных центров и элементарные реакции, лежащие в основе образования лантаноидных катализаторов.....	90
3.2. Гомополимер изопрена.....	99
3.2.1. Кинетика и механизм полимеризации изопрена под влиянием лантаноидных катализаторов.....	113
3.2.2. Современные научно-практические направления в синтезе стереорегулярного изопренового каучука с лантаноидными катализаторами.....	125
3.2.2.1. Катализаторы на основе хлорида неодима ...	126
3.2.2.2. Катализаторы на основе 2-алкилфосфатов неодима.....	131
3.2.2.3. Полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем, содержащих гадолиний.....	152
3.3. Гомополимер бутадиена.....	166
3.3.1. Основные характеристики промышленных «неодимовых» полибутадиенов.....	166
3.3.2. Оптимизация условий приготовления катализатора. Синтез полибутадиена с узким молекулярно-массовым распределением.....	171
3.3.3. «Модификация» неодимового полибутадиена, влияние на структурные и реологические характеристики полимера.....	177
3.3.3.1. «Модификация» «неодимового» полибутадиена ди (третбутил-циклогексил) пероксидикарбонатом.....	179
3.3.3.2. «Модификация» полибутадиена диизопропилксантогенатдисульфидом.....	184
3.3.3.3. Физико-механические и динамические характеристики вулканизатов «неодимового» полибутадиена.....	187
3.4. Сополимеры бутадиена с изопреном – СКДИ.....	193
3.5. Сополимеры изопрена с пипериленом.....	200
Литература.....	208
<b>Глава IV. МОДИФИКАЦИЯ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА</b> ...	217
4.1. Обзор направлений модификации изопренового каучука.....	217

4.2. Модификация изопренового каучука производными малеинового ангидрида.....	225
Литература.....	236

<b>Глава V. РАЗНОВИДНОСТИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИДИЕНОВ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ</b> .....	238
5.1. 1,2- и 1,4-Транс-полибутадиены.....	238
5.2. 3,4-Полиизопрен.....	240
5.3. Транс-1,4-полиизопрен.....	254
Литература.....	261

<b>Глава VI. НОМЕНКЛАТУРА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ</b> .....	265
6.1. Промышленные изопреновые каучуки.....	265
6.2. Промышленные бутадиеновые каучуки.....	277
Литература.....	282
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	283



*Научное издание*

**Васильев** Валентин Александрович,  
**Насыров** Ильдус Шайхитдинович

**ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ  
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ КАУЧУКИ.  
ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ**



Редактор Э. Х. Абидова  
Компьютерная верстка Е. Т. Хомяковой

Подписано в печать 21.12.2018. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офисная «Снегурочка».  
Гарнитура «TimesNewRoman». Печать на ризографе.  
Усл. печ. л. 16,74. Уч.-изд. л. 16,56.  
Тираж 100 экз. Заказ № 37.

ГАУН РБ «Башкирская энциклопедия».  
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55. Тел.: (347) 250-06-72.  
<http://www.bashenc.ru>  
E-mail: [gilem@bashenc.ru](mailto:gilem@bashenc.ru)

Отпечатано в типографии  
ООО «Информационно-просветительский центр “Башакадемкнига”».  
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55