

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА**

В. І. Мельниченко, С. В. Жильцова

ФІЗИКО-ХІМІЯ ЕЛАСТОМЕРІВ

**Вінниця
2020**

УДК 544:678.074 (075.8)

М 483

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Донецького національного університету імені Василя Стуса
(протокол № 5 від 27.12.2019 р.)*

Укладачі: *Мельниченко В. І.*, канд. хім. наук, доцент;
Жильцова С. В., канд. хім. наук, доцент.

Рецензенти: *Шпанько І. В.*, д-р хім. наук, професор;
Куц О. В., д-р хім. наук, старший науковий співробітник.

Мельниченко В. І., Жильцова С. В.

М 483 Фізико-хімія еластомерів: навчальний посібник. Вінниця : ДонНУ
імені Василя Стуса, 2020. 96 с.

ISBN

У посібнику викладені фізико-хімічні основи отримання натурального та синтетичного каучуків, описані їх властивості, хімічні перетворення і процеси вулканізації, а також властивості та структура гум на їх основі.

Рекомендовано для студентів старших курсів та аспірантів спеціальності «Хімія».

УДК 544:678.074 (075.8)

ISBN

© Мельниченко В. І., Жильцова С. В., 2020
© Донецький національний університет
імені Василя Стуса, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ	9
1.1. Утворення каучуку в рослинах.....	11
1.2. Натуральний латекс	11
1.3. Будова натурального каучуку.....	13
РОЗДІЛ 2. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНИХ КАУЧУКІВ	16
2.1. Радикальна полімеризація.....	18
2.2. Іонна полімеризація	21
2.2.1. Катіонна полімеризація	21
2.2.2. Аніонна полімеризація	22
2.2.3. Іонно-координаційна полімеризація. Стереорегулярні полімери	24
2.3. Кополімеризація.....	32
2.4. Полімеризація у розчині.....	34
2.5. Емульсійна радикальна полімеризація	35
2.6. Полімеризація у масі.....	36
РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОКРЕМИХ ВИДІВ СИНТЕТИЧНИХ КАУЧУКІВ	37
3.1. Полібутадиєн	37
3.2. Поліізопрен	39
3.3. Поліхлоропрен.....	41
3.4. Бутадиєн-стирольні каучуки.....	43
3.5. Бутадиєн-нітрильні каучуки	45
3.6. Карбоксилатні каучуки.....	47
3.7. Бутадиєн-вінілпіридинові каучуки.....	48
3.8. Бутилкаучук.....	48
3.9. Етиленпропіленовий каучук	50

3.10. Фторкаучуки	51
3.11. Акрилатні каучуки	53
3.12. Силоксанові каучуки.....	55
3.13. Уретанові каучуки.....	58
3.14. Епоксидні каучуки	60
3.15. Полісульфідні каучуки (тіоколи).....	61
3.16. Хлорсульфований поліетилен.....	62
3.17. Термоеластоласти	63
3.18. Порівняльна характеристика каучуків і вулканізаторів на їх основі.....	63
РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ПОХІДНІ ЕЛАСТОМЕРІВ	65
4.1. Вплив молекулярної будови на хімічну активність	66
4.2. Вплив полімерної природи еластомерів на їх хімічну активність. Кінетичні особливості	68
4.3. Механічна активація	69
4.4. Дія фізичних агентів	70
4.4.1. Дія нагрівання. Термічний розклад каучуку	70
4.4.2. Дія механічних напруг. Механохімічні реакції	74
4.4.3. Сумісна дія нагрівання і високого тиску	75
4.4.4. Дія ультразвуку	75
4.4.5. Дія світла.....	75
4.4.6. Дія іонізуючого випромінювання	76
4.5. Ізомерні перетворення еластомерів.....	77
4.5.1. Цис-транс-ізомеризація	78
4.5.2. Переміщення подвійних зв'язків.....	79
4.5.3. Циклізація	79
4.6. Реакції приєднання і заміщення еластомерів	80
РОЗДІЛ 5. ВУЛКАНІЗАЦІЯ ЕЛАСТОМЕРІВ І ВЛАСТИВОСТІ ВУЛКАНІЗАТОРІВ	81
5.1. Призначення процесів і основні агенти вулканізації	81

5.2. Зміна властивостей каучуку при вулканізації.....	82
5.3. Структура сітки вулканізаців та її вплив на механічні властивості	82
5.4. Кінетика вулканізації та закономірності формування вулканізаційної структури	86
5.5. Старіння і стабілізація вулканізаців	86
5.6. Стабілізація вулканізаців антиоксидантами.....	89
Список використаної літератури	91

ВСТУП

Еластомерами називають полімери, що мають у широкому температурному інтервалі, в якому вони зазвичай експлуатуються, високоеластичні властивості, тобто здатність піддаватися значним (до 1000 % і вище) оборотним деформаціям при малих значеннях напруги, що викликає ці деформації. Унікальна властивість – поєднання механічної міцності з високою еластичністю, особливо необхідне у виробках, які піддаються діям механічної напруги, що багаторазово повторюються (наприклад, автомобільних шин, ущільнювачах різних вузлів машин і агрегатів та ін.). Зазвичай при експлуатації виробів із еластомерів до них пред'являються жорсткі вимоги, найважливішою з яких є збереження здатності протидіяти великій оборотній деформації за температур від 100 °С і нижче до 350–400 °С і вище.

Основна маса каучуків використовується як гуми для виготовлення різноманітних виробів у машинобудуванні, автомобілебудуванні, авіації, космонавтиці, медицині, хімічній, нафтовій, газовій, вугільній та інших галузях промисловості. Найбільша кількість каучуків споживається для виробництва автомобільних шин, а також різних амортизуючих деталей і вузлів, різноманітних гумотехнічних виробів, плівкових виробів і т. д. Асортимент виробів із каучуку та гуми перевищує 60 тис. найменувань.

Довгий час (до початку 30-х рр. ХХ ст.) усі гумові вироби виготовляли з натурального каучуку, що добувається з молочного соку бразильської гевеї. У 1932 р. в СРСР уперше у світі було організовано промислове виробництво синтетичного каучуку на основі бутадієну. Зараз відомі десятки видів синтетичних каучуків, які не лише з успіхом замінюють натуральний, але і мають властивості, яких взагалі немає у натурального каучуку. У 1900 р. І. Л. Кондаков на прикладі диметилбутадієну довів, що не лише ізопрен, але й інші дієни здатні полімеризуватися з утворенням еластичних полімерів.

У 1910 р. С. В. Лебедев здійснив полімеризацію бутадієну під дією тепла. Розроблений С. В. Лебедевим перший промисловий спосіб отримання бутадієну каталітичним розкладанням етилового спирту дозволив почати в 1932 р. промисловий випуск натрій-бутадієнового каучуку. Великим кроком у вирішенні проблеми синтезу еластомерів стала розробка емульсійної полімеризації бутадієну та ізопрену. Промислове виробництво емульсійних каучуків – кополімерів бутадієну і стиролу, бутадієну й акрилонітрилу почалося у Німеччині в 1938 р., у США – в 1942 р., в СРСР промисловий випуск латексу бутадієну був розпочатий у 1938 р.

Одним із найважливіших моментів в історії синтетичних еластомерів є синтез хлоропрену із ацетилену через вінілацетилен і отримання з нього каучуку. Промислове виробництво хлоропренового каучуку почалося у США в 1932 р., а в СРСР – у 1934 р. 50-ті роки ХХ ст. ознаменувалися широким розвитком робіт із вивчення молекулярної структури полімерів і її впливу на механічні властивості. Було встановлено залежність властивостей полімерів від складу каталітичної системи, показано переваги катіонної полімеризації порівняно з радикальною при отриманні еластомерів регулярної структури. Вдалося синтезувати поліізопрен, який за структурою та властивостями подібний до натурального каучуку, а також найбільш морозостійкий з усіх еластомерів – полібутадієн.

Відкриття К. Циглером і Дж. Натта у 1952 р. можливості полімеризації на металорганічних комплексних каталізаторах дало змогу створити у великих масштабах виробництво стереорегулярних каучуків – спочатку поліізопрену, а потім і полібутадієну. Разом із процесами полімеризації для отримання синтетичних еластомерів усе частіше застосовуються процеси поліконденсації. Розроблено та освоєно промислове виробництво полісульфідних і поліуретанових еластомерів, а також еластомерів на основі олігомерів із кінцевими функціональними групами. Використання останніх дає змогу з'єднати синтез еластомерів і отримання виробів із них у єдиному технологічному процесі. Розроблено технологію виробництва термостійких

силоксанових каучуків, що зберігають високоеластичні властивості в широкому температурному інтервалі: від -70 до $300-350$ °С.

Нині промисловість випускає багато різних синтетичних каучуків, які залежно від властивостей і сфер застосування можна розділити на дві групи: каучуки загального призначення і каучуки спеціального призначення. Перші використовують для виробництва шин, різноманітних гумотехнічних виробів. Каучуки спеціального призначення застосовують для отримання виробів зі специфічними властивостями – маслостійкістю, стійкістю до агресивних середовищ, дії низьких і високих температур і т. д.

До теперішнього часу накопичено великий експериментальний матеріал, що стосується різних аспектів процесів вулканізації, дослідження зв'язку структури сітки вулканізації зі властивостями гум, закономірності реакцій із каучуками окремих компонентів вулканізуючих систем (сірки, прискорювачів, активаторів та ін.), їх взаємодії один з одним і активації в умовах вулканізації при формуванні сітчастих структур в еластомерах. Старіння еластомерів є однією з головних причин зниження працездатності і термінів експлуатації виробів із них.

РОЗДІЛ 1

ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ

Натуральний каучук довгий час був єдиним технічним продуктом, із якого виготовлялися матеріали і вироби, що відрізнялися високою еластичністю. Незважаючи на швидке зростання виробництва синтетичних еластомерів, натуральний каучук є одним із найважливіших високоеластичних матеріалів.

Детальний опис властивостей натурального каучуку, способів його добування, прийомів виготовлення з нього виробів належить французькому ученому Ш. де ля Кондаміну, який у своєму звіті про подорож у Південну Америку (1735–1745) писав: «У провінції Есмеральдо росте дерево, що називається місцевими жителями *гевей*, яке з розрізів кори виділяє білий молочний сік. Останній на повітрі швидко твердне і набуває темного кольору, цю масу наносять на тканини і роблять їх у такий спосіб непроникними. Вони також наносять його на різні форми, коли матеріал затвердіє, розбивають форму, отримуючи так легкі посудини, дуже зручні для зберігання рідин. Продукт, що добувається, називають *каучу* (*кау* – дерево, *очу* – текти, плакати)».

Першим етапом у розвитку технології еластомерів було знаходження способів розчинення твердого каучуку, отриманого при коагуляції молочного соку. У 1761 р. Маке та Еріссан показали, що каучук розчиняється у скипидарі та етиловому етері. Дещо пізніше Маке описав спосіб нанесення розчину на тканину з подальшим випаровуванням розчинника. Генкок у 1826 р. відкрив явище *пластикації* каучуку, тобто перехід його з еластичного стану у пластичний. Пластикований каучук краще розчиняється і легше піддається обробці. Пізніше було показано, що ці процеси не є суто механічними, а являють сукупність механічних

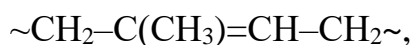
процесів розпаду і з'єднання довголанцюгових молекул еластомеру під дією сили зсуву та окислення.

Рослини, в яких міститься каучук, дуже поширені у природі, зазвичай в умовах тропічного клімату. Основним джерелом натурального каучуку є *бразильська гевея*, що росте у басейні річки Амазонки. Це дерево досягає 30 м у висоту і 2,5 м в обхваті. Каучук міститься в молочному соку (*латексі*), що наповнює систему судин у корі стовбура рослини. Молочний сік гевеї є полідисперсною і багатокомпонентною системою, в яку, окрім каучуку і води, входять білки, ліпіди, нуклеотиди, вуглеводи, смоли, мінеральні речовини. Каучук у латексі знаходиться у вигляді круглих або грушовидних часток – глобул діаметром від 15 нм до 3 мкм. Тиск у судинах досягає 1 МПа та обумовлює витікання соку при надрізах (підсочуванні) дерева. З одного надрізу дорослого дерева витікає 70–80 мл латексу. Вміст каучуку в ньому коливається від 2 до 45 %. Посадка кращих селекційних форм, застосування фосфорних добрив, раціональне підсочування та інші заходи привели до того, що нові плантації гевеї дають до 2,5 тон/га каучуку на рік, а застосування нових стимуляторів – до 3,5–4,5 тон/га на рік. Починаючи з кінця XIX ст., каучук вирощується на плантаціях у Південно-Східній Азії.

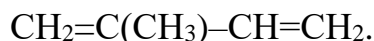
Серед інших каучуконосів відзначимо *кок-сагиз* і *тау-сагиз*, що належать до виду кульбаб із дуже розвиненим коренем, у якому і міститься каучук, схожий за складом до каучуку бразильської гевеї. Селекцію та культивування цих рослин проводили в СРСР в 30-х рр. XX ст. в Казахстані, проте ці роботи втратили свою актуальність, коли були знайдені способи синтезу *цис*-ізопренового каучуку.

1.1. Утворення каучуку в рослинах

Натуральний каучук є сполукою, молекула якої складається з великого числа зв'язаних між собою ізопентанових груп:



і його можна розглядати як полімер ізопрену:



Проте в каучукових рослинах вільний ізопрен відсутній. Вважається, що утворення властивої каучукам ізопентанової групи – багатостадійний біохімічний процес за участю ферментів. Основні стадії цього процесу вдалося встановити за допомогою методу мічених атомів і хроматографічного аналізу. Запропонована схема включає 10 стадій, достовірність яких неоднакова, оскільки синтез каучуку є лише частиною біохімічних процесів, пов'язаних між собою. Неодноразово відзначався вплив умов і тривалості біосинтезу на молекулярну масу каучуку.

1.2. Натуральний латекс

Латекс може бути використаний і для отримання технічного каучуку, і як самостійний продукт для безпосереднього виготовлення з нього різних виробів. Латекс застосовують замість *гумових клеїв* – розчинів каучуку в бензині або бензолі. Використання латексу сприяє економії розчинника, усуває пожежну небезпеку виробництва, покращує умови праці, а іноді підвищує і якість виробів. Склад латексу коливається залежно від віку дерев, умов зростання, часу підсочування, погоди і т. д.

Приблизний склад латексу у %:

Вода	52,30–60,0	Смоли	1,45–3,48
Каучук	33,99–37,3	Цукор	1,50–4,20
Білки	2,03–2,70	Зола	0,20–0,70

Латекс є водною дисперсією каучуку з розміром глобул від 3 до 0,04 мкм. На частку мікроскопічно видимих часток із діаметром не менше 0,5 мкм доводиться всього близько 18 % усіх часток, але маса їх складає близько 90 % усієї маси каучуку. Глобули латексу мають складну будову: зовнішній шар складається з білків, ліпідів, жирних кислот та інших поверхнево-активних речовин, наступний шар складається з твердого еластичного каучуку, а внутрішня частина глобули є каучуковим вуглеводнем за консистенцією, що нагадує дуже в'язку рідину. Перехід від вмісту внутрішньої частини глобули до еластичного каучуку другого шару відбувається поступово. Відмінність між тим і іншим може бути пов'язана або зі ступенем полімеризації, або з молекулярною структурою каучукового вуглеводню. Рідкий вміст глобул складається в основному з розчинного *золь-каучуку*, а еластичний шар – з *гель-каучуку*. Отже, латекс є складною багатокомпонентною та полідисперсною системою.

Густина 35 %-го латексу коливається в межах від 974 до 980 кг/м³, в'язкість латексу сильно залежить від рН і нелінійно збільшується зі зростанням концентрації. Його поверхневий натяг значно нижчий від води. Глобули каучуку мають електричний заряд, величина і знак якого залежать від рН середовища і характеру дисоціації протеїнової частини поверхневого шару. Свіжий латекс має рН = 7,2 і глобули, заряджені негативно.

Стійкість латексу як дисперсної системи визначають два основні чинники: наявність у глобул захисної оболонки і негативного заряду. При зміні рН від 7,2 до 6,9 він починає коагулювати, спливаючи на поверхню *серуму* (водної частини латексу). Щоб запобігти самочинній коагуляції, до латексу додають 0,5 % аміаку, підвищуючи рН до 10. Коагуляція латексу може бути викликана додаванням до нього електролітів – кислот і солей, при заморожуванні та нагріванні, при енергійному перемішуванні або при дуже

сильному розведенні. Концентрування латексу може здійснюватися шляхом центрифугування, відстоювання, електродекантації та фільтрування.

1.3. Будова натурального каучуку

За даними елементного аналізу склад очищеного каучуку відповідає емпіричній формулі C_5H_8 . Проте цієї формули недостатньо для молекулярної характеристики каучуку. Молекулярна маса, характер фізико-хімічних властивостей (еластичність, здатність до кристалізації, колоїдний характер розчинів) вказують на великий розмір молекул каучуку і складність їх будови.

Безпосередні дані про хімічну будову натурального каучуку вперше були отримані в дослідженнях Гаррієса, який використав розроблений ним метод *озонування ненасичених сполук*. Озон має здатність приєднуватися до олефінів за місцем подвійного зв'язку, утворюючи озоніди, які дуже нестійкі й самочинно або під впливом різноманітних реагентів (зокрема, води) розпадаються з розривом молекулярного ланцюга за місцем подвійних зв'язків. В результаті утворюються карбонові кислоти, альдегіди або кетони. Переважання у продуктах розкладання озоніду каучуку левулінової кислоти ($HOOCCH_2CH_2C(O)CH_3$), левулінового альдегіду ($OCH-CH_2CH_2C(O)CH_3$) і пероксиду левулінового альдегіду ($((OO)CHCH_2CH_2(OO)CCH_3$) дало змогу зробити припущення, що основним елементом молекули каучуку є *ізопентенові групи*.

Проте у разі розпаду озоніду будь-якого лінійного полімеру, окрім левулінових похідних, повинні виходити ще й інші речовини, що утворюються з кінцевих груп молекулярного ланцюга. Пуммереру вдалося разом із левуліновими сполуками виявити оцтову кислоту й альдегід (до 2%), діоксид вуглецю й мурашину кислоту (1–2%), бурштинову кислоту (0,5–0,8%), а також метилгліоксаль (0,4%). Ці речовини можна розглядати

як продукти, що утворилися з кінцевих груп лінійних молекул каучуку. Зокрема, наявність оцтової кислоти й ацетальдегіду узгоджується з молекулярною структурою, що відповідає механізму утворення каучуку в рослинах.

Дані рентгеноструктурного аналізу дають змогу уточнити будову макромолекули каучуку відносно розташування метиленових груп. Період ідентичності розтягнутого каучуку в напрямі розтягування становить 0,816 нм, що відповідає *цис*-1,4-структурі. Отже, натуральний каучук є *цис*-1,4-поліізопреном. Стереоізомер каучуку – *гутаперча* – має *транс*-1,4-конфігурацію. У кристалічному стані вона може знаходитися в α - і β -формах. Для β -гутаперчі період ідентичності дорівнює 0,47 нм.

Натуральний каучук має низькі температури крихкості і склування (близько $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Регулярність будови обумовлює його здатність до кристалізації: максимальна швидкість кристалізації спостерігається при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кількісне співвідношення між розчинною (золь-каучук) і нерозчинною (гель-каучук) фракціями залежить від сорту каучуку, типу розчинника й умов розчинення. Розчинна фракція складається з лінійних молекул із молекулярною масою до $9 \cdot 10^5$. Нерозчинна фракція містить молекули ще більшого розміру, а також агрегати лінійних молекул, які виникають завдяки наявності в молекулах полярних кисневмісних груп. Наявність кисневмісних груп є наслідком окиснення каучуку молекулярним киснем. Цей процес починається в молочних судинах і розвивається при зберіганні латексу на повітрі. Значення середньочислової молекулярної маси лежить у межах 10^5 – 10^6 , а середньомасової – $2 \cdot 10^6$ (для того ж зразка).

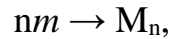
Отже, натуральний каучук є лінійним *цис*-1,4-поліізопреном регулярної структури, в якому 98 % ізопентанових груп знаходяться в 1,4-положенні і 2 % – в положенні 3,4- із середньомасовою молекулярною масою $(1,3\text{--}2,0) \cdot 10^6$.

Вулканізацію натурального каучуку зазвичай проводять за наявності сірки і прискорювачів. Ненаповнені гуми на основі натурального каучуку характеризуються високими механічними показниками, що пов'язано з утворенням у вулканізатах орієнтованої кристалічної фази при розтягуванні. Кристалічна фаза з'являється при відносному подовженні 350 % і може досягати 40 % від маси каучуку.

РОЗДІЛ 2

ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНИХ КАУЧУКІВ

Загалом процес утворення молекули синтетичного каучуку виражається рівнянням:



де t – молекула мономеру; M – елементарна ланка макромолекули; n – ступінь полімеризації.

Цей процес протікає в часі, і значення n може перевищувати 10 000. Як мономери використовують ди- або поліфункціональні сполуки. Залежно від характеру функціональних груп утворення еластомеру може розвиватися як ланцюгова реакція або здійснюватися ступінчасто (поліконденсація). Більшість еластомерів отримують шляхом ланцюгової полімеризації ненасичених сполук (мономерів) і їх сумішей. Проте останнім часом зростає кількість еластомерів, що утворюються при поліконденсації різноманітних речовин, у молекулах яких містяться функціональні групи з гетероатомом.

Структура реального каучуку визначається передусім типом ініціюючої системи. Проте співвідношення мономерних ланок різної структури, молекулярна маса і ММР каучуку сильно залежать від умов полімеризації, а вміст домішок – ще і від умов виділення каучуку з реакційної суміші. Способи отримання еластомерів розрізняються за типом реакції утворення полімеру, характером ініціатора або каталізатора, агрегатним станом мономеру (рідинофазна або газофазна реакція), способом проведення реакції (у блоці, розчині, емульсії або суспензії), умовами процесу (температура, тиск, концентрація і тип емульгатора або стабілізатора, спосіб коагуляції і т. д.).

Промислові синтетичні каучуки можна класифікувати у такий спосіб:

1. Продукти полімеризації та кополімеризації:

- дієнові гомополімери (полімери бутадієну, ізопрену, хлоропрену);
- кополімери дієнів з вінільними сполуками (бутадієну зі стиролом або α -метилстиролом; бутадієну з акрилонітрилом);
- потрійні кополімери бутадієну, стиролу і мономеру, що містить карбоксильні, гідроксильні, піридинові та інші функціональні групи;
- кополімери хлоропрену зі стиролом, ізопреном та іншими мономерами;
- кополімери ізобутилену з ізопреном (бутилкаучуки);
- кополімери етилену та пропілену, у тому числі потрійні, що містять невелику кількість дієну;
- кополімери галогенованих олефінів (фторкаучуки);
- кополімери естерів акрилової кислоти;
- гетероланцюгові гомополімери та кополімери (силоксанові й епоксидні каучуки).

2. Продукти поліконденсації:

- уретанові каучуки;
- полісульфідні каучуки (тіоколи).

3. Продукти хімічної обробки (модифікації) полімерів:

- хлорований поліетилен;
- хлорсульфований поліетилен.

4. Термопластичні еластомери (термоеластопласти).

Найширше застосовуються еластомери, отримані полімеризацією дієнових вуглеводнів (бутадієну, ізопрену, хлоропрену) і їх кополімеризацією із вінільними мономерами – стиролом, α -метилстиролом, акрилонітрилом, ізобутиленом та ін. Водночас утворюються полімери, що містять подвійні

зв'язки у молекулах і здатні до вулканізації. Більшість указаних еластомерів належать до групи *універсальних каучуків* або каучуків загального призначення, тобто таких, із яких отримується велика кількість гумових виробів, що раніше виготовлялися з натурального каучуку. До універсальних каучуків відносяться *цис*-бутадієновий, *цис*-ізопреновий, бутадієн-стирольний і бутадієн- α -метилстирольний. Інша група синтетичних каучуків включає сполуки, що мають специфічні особливості, дають змогу виготовляти вироби з особливими фізико-хімічними властивостями (наприклад, з високою масло- і бензостійкою, з низькою температурою крихкості, вогнестійкістю і т. д.). До них належать бутадієн-нітрильний, хлоропреновий, етиленпропіленовий, силоксановий, уретановий, полісульфідний, фторкаучук, хлорсульфований поліетилен та ін.

2.1. Радикальна полімеризація

Реакція радикала ініціатора з мономером залежить від реакційної здатності *подвійних зв'язків* у ньому. Так, радикальна полімеризація етилену протікає важко (у промисловості цей процес проводять при 150–200 °С і тиску 100–150 МПа) переважно внаслідок низької активності подвійного зв'язку. Наявність у молекулі мономеру електропозитивного (галоген, нітрил, карбоксильна група) або електронегативного (метильна група) замісника приводить до поляризації подвійного зв'язку в молекулі мономеру. Цей ефект проявляється у збільшенні дипольного моменту і, відповідно, в підвищенні швидкості полімеризації.

Молекули бутадієну не мають власного дипольного моменту, але порівняно легко поляризуються і взаємодіють між собою. Як видно з даних таблиці 1, *замісники* в молекулі бутадієну чинять складніший вплив на активність мономерів, ніж замісники в молекулі етилену. При введенні одного замісника вплив ефекту поляризації подвійних зв'язків на швидкість полімеризації зберігається, що видно, наприклад, при зіставленні швидкості полімеризації бутадієну-1,3, 2-метилбутадієну

(ізопрену) і 2-хлорбутадієну (хлоропрену), дипольні моменти яких дорівнюють відповідно до 0 Д, 0,38 Д, 1,42 Д. Проте мономері, що містять замісники біля першого або четвертого атома вуглецю, помітно поступаються за активністю ізомерам, що містять ті ж групи біля другого або третього атома вуглецю. Серед мономерів із двома замісниками найбільшу активність мають дієни, що містять полярні групи біля *другого і третього атомів вуглецю*.

Таблиця 1

Відносна швидкість радикальної полімеризації дієнових мономерів

Назва	Формула	Відносна швидкість полімеризації
бутадієн-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,00
ізопрен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,25
піперилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,38
хлоропрен	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	875
1-хлорбутадієн-1,3	$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,75
2-бромбутадієн-1,3	$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1250
2,3-диметилбутадієн-1,3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,75
2,3-дихлорбутадієн-1,3	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	2500

Якщо швидкість реакції ініціювання полімеризації залежить від реакційної здатності мономера, то швидкість реакції росту полімерного ланцюга залежить і від реакційної здатності мономера, і від активності полімерного радикала. *Активність вільного радикала* визначається тим, наскільки легко неспарений електрон вступає у взаємодію з π -зв'язком мономера. Делокалізація електрона внаслідок спряження зменшує імовірність цієї реакції, а отже, – і активність радикала. Ефекти спряження більше впливають на активність радикала, ніж на реакційну здатність

мономеру. Тому швидкість реакції росту ланцюга при радикальній полімеризації залежить переважно від *активності вільного радикала*.

Природа замісника у молекулі мономеру позначається не лише на стадії росту макрорадикала, але і на його будові. За наявності замісника *X* у молекулі мономеру можливі два типи приєднання: «голова до хвоста» або «хвіст до хвоста». Проте отримання полімерів з регулярним розташуванням ланок при радикальній полімеризації ускладнене, що пояснюється невеликими відмінностями у значеннях енергії активації реакції приєднання молекули мономеру в різні положення. Енергія активації росту ланцюга полібутадієну в положенні 1,4 становить 28,8 кДж/моль, а в положенні 1,2 дорівнює 31,5 кДж/моль. Введення замісників у молекулу полібутадієну змінює імовірність реакцій утворення ланок 1,2 і 1,4. Так, якщо вміст 1,2-ланок у полібутадієні дорівнює 17–19 %, в поліізопрені – 5–8 %, то у поліхлоропрені – 1–2 %.

Добираючи сполуки, здатні брати участь у реакції передачі ланцюга, їх концентрацію і температуру, можна регулювати середню молекулярну масу полімеру, не змінюючи загальну швидкість полімеризації. Як *регулятор* молекулярної маси широко застосовують діізопропіл-ксантогенат-дисульфід (дипроксид) і *трет*-додецилмеркаптан. Дія дипроксиду обумовлена відносно легким розпадом дисульфідного зв'язку, а від *трет*-додецилмеркаптану легко відривається атом водню з утворенням активного RS-радикала. Застосування регуляторів молекулярної маси дає змогу отримувати дієнові каучуки з такою молекулярною масою, яка забезпечує їх високу пластичність. Необхідно мати на увазі, що передача ланцюга проявляється особливо значною мірою, коли полімеризація проводиться в середовищі розчинника, молекули якого містять рухливий атом водню або галогену (етилбензол, хлороформ, чотирихлористий вуглець і т. д.). *Агентами передачі ланцюга* за цієї умови є молекули розчинника.

Оскільки полімерний ланцюг містить у кожній мономерній ланці подвійний зв'язок і α -метиленові групи, то макрорадикал може

приєднуватися за віддаленим від кінців ланцюга подвійним зв'язком – відбувається утворення щепленого полімеру. За такої умови спочатку утворюються молекули великої молекулярної маси, а потім утворюється просторова структура – нерозчинна фракція. Наявність у полімері мікротгеля є небажаною, тому при полімеризації використовують регулятори молекулярної маси, які запобігають його утворенню.

2.2. Іонна полімеризація

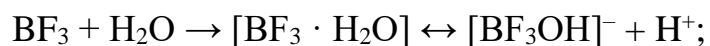
Порівняно з радикальною *іонна полімеризація* має низку особливостей і переваг. Процес сильно залежить від полярності середовища (розчинника) і протікає з меншою енергією активації. У деяких випадках сумарна енергія активації дорівнює нулю. З цієї причини іонну полімеризацію можна проводити за температур до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Низька температура й орієнтуючий вплив активного центру каталізатора на молекули мономеру сприяє з'єднанню молекул одна з одною в певному порядку.

Методом іонної й особливо іонно-координаційної полімеризації можуть бути отримані *стереорегулярні* полімери. Ефект розгалуження при іонній полімеризації порівняно з радикальною виражений меншою мірою. Крім того, молекулярно-масовий розподіл полімерів зазвичай є вузьким при високій середній молекулярній масі. Методами іонної й іонно-координаційної полімеризації отримують каучуки з високими технологічними властивостями, зокрема, вдалося отримати синтетичний каучук ізопрену, що за будовою і властивостями наближається до натурального, синтезувати етиленпропіленовий каучук, високоякісний *цис*-бутадієновий каучук, бутилкаучук та ін.

2.2.1. Катіонна полімеризація

Каталізаторами катіонної полімеризації є сильні протонні кислоти (наприклад, H_2SO_4), галогеніди металів III, IV і V груп (каталізатори Фріделя–Крафтса). Найчастіше застосовують TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 та ін.

Каталітична активність цих сполук значно підвищується, якщо у полімеризаційній системі у вигляді домішок міститься вода, галогенводневі кислоти, алкілгалогеніди та інші протонвмісні речовини. Каталізатори утворюють із цими домішками комплексні сполуки, що дисоціюють на іони:



Протон приєднується до молекули мономеру, переводячи його у стан *карбонієвого іону*. У разі алкілзаміщених мономерів (ізобутилен, ізопрен) приєднання йде у незаміщеної метиленової групи, оскільки вона має більшу електронну густину. Карбонієвий іон утворює іонну пару з негативним іоном каталізатора, яка ініціює процес полімеризації.

2.2.2. Аніонна полімеризація

За аніонним механізмом легко полімеризуються мономери, що містять електронегативні замісники, наприклад, акрилонітрил, метилметакрилат, а також дієни зі спряженими подвійними зв'язками. Каталізаторами аніонної полімеризації є речовини основного, електронодонорного характеру: лужні метали, їх гідриди, аміди, органічні сполуки металів I–III груп, органічні основи, третинні аміни, інші сполуки. Активним центром в аніонних процесах є вільний карбаніон або відповідна іонна пара, в якій протиіон X^+ зв'язаний у комплекс із розчинником. Перший тип ініціювання реалізується при полімеризації мономерів лужними металами в середовищі малополярного розчинника (гептан, гексан), а також під дією металорганічних сполук, наприклад, бутиллітію. При взаємодії металу з ненасиченою сполукою спочатку виникають іон-радикали, які після приєднання однієї або декількох молекул мономеру димеризуються з утворенням біфункціональних іонів. Ініціаторами є також комплекси лужних металів із нафталіном або іншими поліциклічними ароматичними сполуками, які отримані у розчині діоксану або тетрагідрофурану. Ріст полімерного

ланцюга здійснюється шляхом впровадження мономеру за місцем зв'язку метал–вуглець.

Встановлено, що швидкість полімеризації мінімальна за наявності літію, який має найменший іонний радіус і менш виражений іонний характер зв'язку з вуглецем. Вона зростає при використанні натрію, калію та інших лужних металів. Спрямоване приєднання мономеру у положенні 1,4 при аніонній полімеризації дієнів за наявності літію пов'язане з утворенням циклічного комплексу мономеру з іонною парою, в якому мономер має *цис*-конфігурацію. При збільшенні іонного радіуса протиіона ймовірність утворення комплексу зменшується, тому інші лужні метали не чинять такої сильної координаційної дії при аніонній полімеризації. При цьому вміст 1,4-ланок зменшується, а велика частина з тих, що утворюються, має *транс*-форму, як видно з даних таблиці 2.

У випадку полімеризації у полярних середовищах тип протиіона порівняно мало впливає на структуру полімеру. Процеси аніонної полімеризації часто відбуваються *без обриву кінетичних ланцюгів*, оскільки іонні пари зберігаються на кінцях молекул і після повного витрачання мономеру.

Таблиця 2

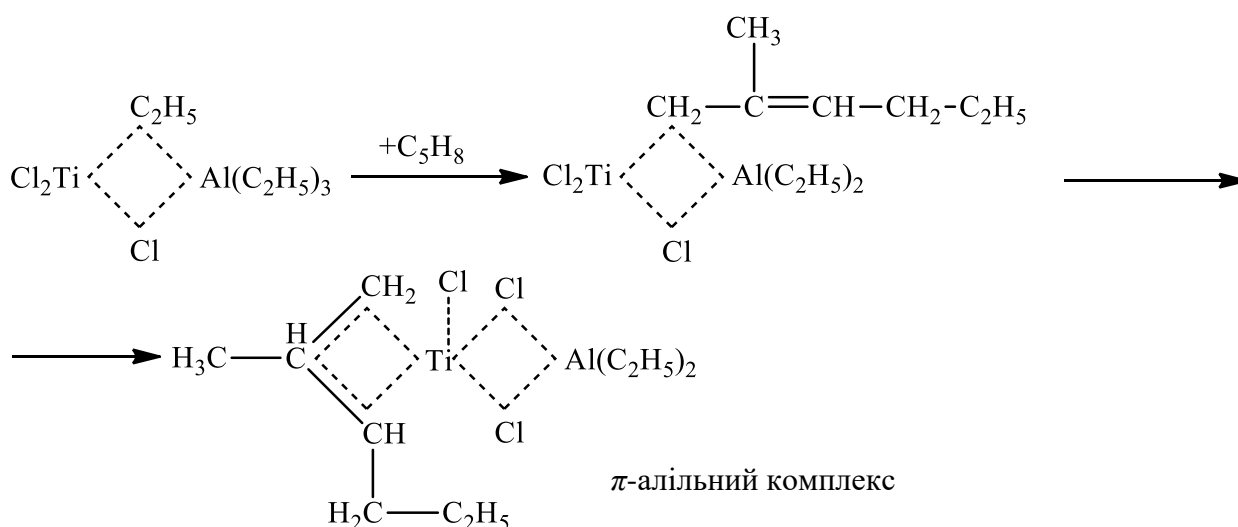
**Будова полімерів ізопрену, отриманих за наявності лужних металів
у розчині пентану (вміст ланок у %)**

Каталізатор	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	3,4
Li	94	0	0	6
LiC ₂ H ₅	94	0	0	6
Na	0	43	6	51
NaC ₂ H ₅	6,3	42	7,1	44,6
K	0	52	8	40
Rb	5	47	8	40
Cs	4	51	8	37

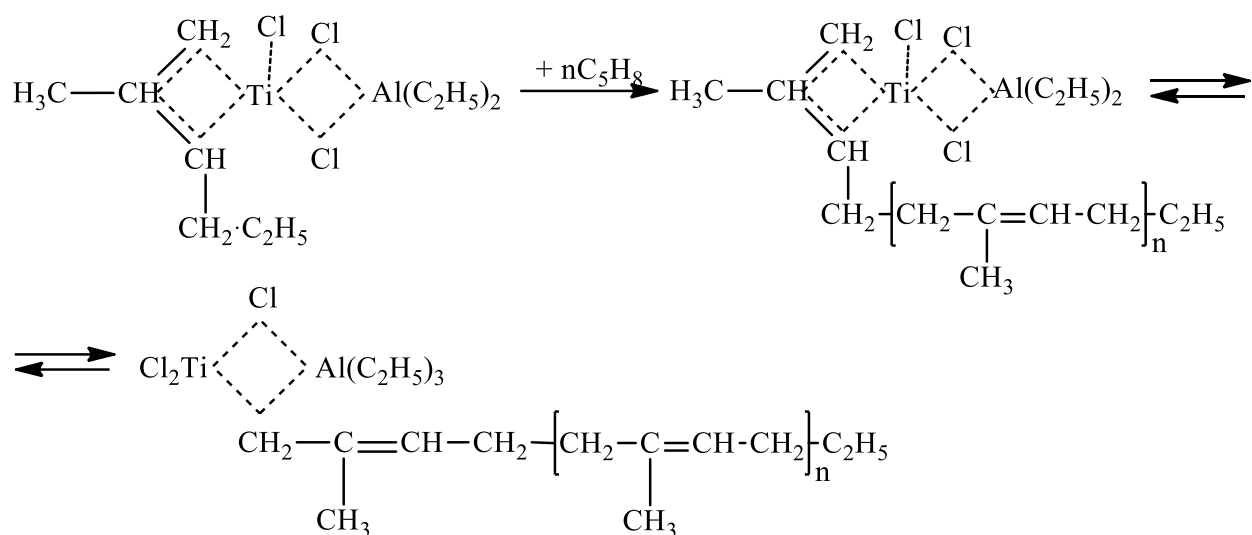
2.2.3. Іонно-координаційна полімеризація. Стереорегулярні полімери

Загальною рисою процесів іонно-координаційної полімеризації є утворення *координаційних комплексів* каталізатор (активний центр)–мономер, яке передує гетеролітичному розриву зв'язку в молекулі мономера. Відомі також складніші каталітичні системи, що є дво- і трикомпонентними комплексами, які відрізняються високою ефективністю і стереоспецифічністю: каталізатори Циглера–Натта, оксидно-хромові каталізатори, π -алільні комплекси перехідних металів та інші.

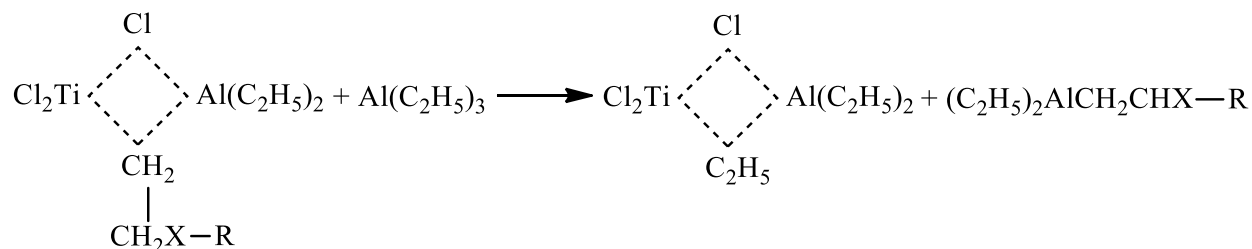
Особливістю каталізаторів Циглера–Натта є висока швидкість полімеризації дієнів і олефінів у м'яких умовах з утворенням полімерів *стереорегулярної* структури. Ці каталізатори є біметалічними комплексами, що утворюються при взаємодії металорганічних сполук алюмінію зі сполуками перехідних металів (переважно галогенідів металів IV–VIII груп періодичної таблиці елементів). У промисловості часто використовують каталізатор, що є комплексом триетилалюмінію й тетрахлориду титану. При полімеризації дієнів (бутадієну, ізопрену) внаслідок реакції комплексу $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ з TiCl_4 з першою молекулою мономера утворюються аддукти π -алільного типу, які ініціюють подальше зростання ланцюга:



Зростання ланцюга здійснюється внаслідок багатократного повторення актів *координації мономера* на активному центрі (π -комплекс при атомі титану) і його вбудовування за зв'язком метал–вуглець:



Обрив ланцюга, як і для інших процесів аніонної полімеризації, відбувається внаслідок відщеплення зростаючого ланцюга від активного π -комплексу або перенесення ланцюга через мономер (гідридне перенесення) чи які-небудь домішки. До перенесення ланцюга приводить реакція активного центру зі зростаючим ланцюгом із алюмінійалкілом, що не увійшов у координаційну сполуку з TiCl_4 :



У подібних реакціях активні центри полімеризації не руйнуються, тому фактично відбувається не обрив кінетичних ланцюгів, а обмеження росту молекулярних ланцюгів.

Уявлення про механізм стереорегулювання у разі полімеризації дієнів під впливом каталітичних систем на основі сполук титану й алюмінію досі не склалися. Зазвичай приймають, що він аналогічний механізму, який запропонований для полімеризації дієнів під впливом π -алільних комплексів перехідних металів, перш за все нікелю, а також хрому і кобальту.

Каталітичну активність у процесах полімеризації дієнів мають π -алільні комплекси майже усіх перехідних металів. Залежно від молекулярної будови вони викликають полімеризацію дієнів із переважним утворенням ланок *цис*-

1,4, *транс*-1,4 або 1,2. Установлено, що за наявності сполук металів VIII групи (кобальту, нікелю, заліза, родію), а також титану і ванадію у більшості випадків виходять полідієни з 1,4-ланками, тоді як на комплексах металів V і VI груп (хрому, молібдену, вольфраму, ніобію) і паладію утворюються полімери з переважанням 1,2-ланок. Селективність каталізатора за мономерними ланками одного виду можна змінювати у широких межах, вводячи до складу каталітичних комплексів ліганди різної природи (таблиця 3).

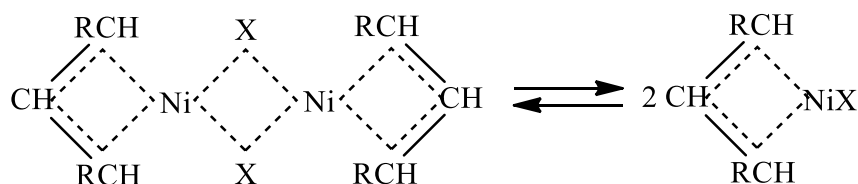
Таблиця 3

Вплив складу каталізатора на будову полімерів бутадієну та ізопрену

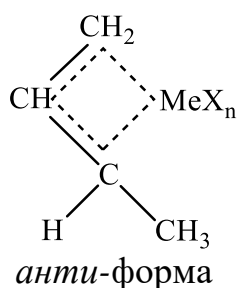
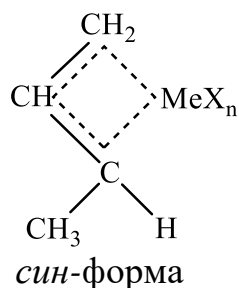
Каталізатор	Вміст ланок у %			
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	3,4
1	2	3	4	5
<i>Полібутадієн</i>				
TiCl ₄ -AlR ₃	78	21	1	—
TiBr ₄ -AlR ₃	88	3	9	—
TiI ₄ -AlR ₃	93	2	5	—
CoCl ₂ ·X _n -AlCl(C ₂ H ₅) ₂ , (X – ROH, піридин)	96	2	2	—
Ti(OR) ₄ -AlR ₃	—	—	90–100	—
Октоат Ni-AlR ₃ -HF	98	1	1	—
Октоат Ni-AlR ₃ -HCl	80	18	2	—
Октоат Ni-AlR ₃ -HI	13	81	6	—
VCl ₃ -AlR ₃	0	97–98	2–3	—
V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ -AlR ₃	9–11	3–12	78–86	—
Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ -AlR ₃	1–2	1–10	88–98	—
π-C ₄ H ₇ NiCl-TiCl ₄	92	5	3	—
π-C ₄ H ₇ NiCl-TiI ₄	75	22	3	—

1	2	3	4	5
Поліізопрен				
TiCl ₄ -AlR ₃	96	0	–	4
Ti(OR) ₄ -AlR ₃	–	–	–	94–99
V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ -AlR ₃	–	10	–	90
TiCl ₄ -Cd(C ₂ H ₅) ₂	98	–	–	–
(π-C ₃ H ₅) ₃ Cr	–	27	18	55
(π-C ₃ H ₅ CrCl ₂) ₂	–	57	17	26
(π-C ₃ H ₅ CrI ₂) ₂	–	72	9	19

Найдетальніше вивчено каталітичні комплекси на основі димерних π-алілнікельгалогенідів. Каталітично активною є мономерна форма π-комплексу, що утворюється з відповідного димеру:



Залежно від розташування замісника у π-кrotильній групі (або у макроланцюзі) відносно атома перехідного металу розрізняють *син*- і *анти*-форму π-комплексу.

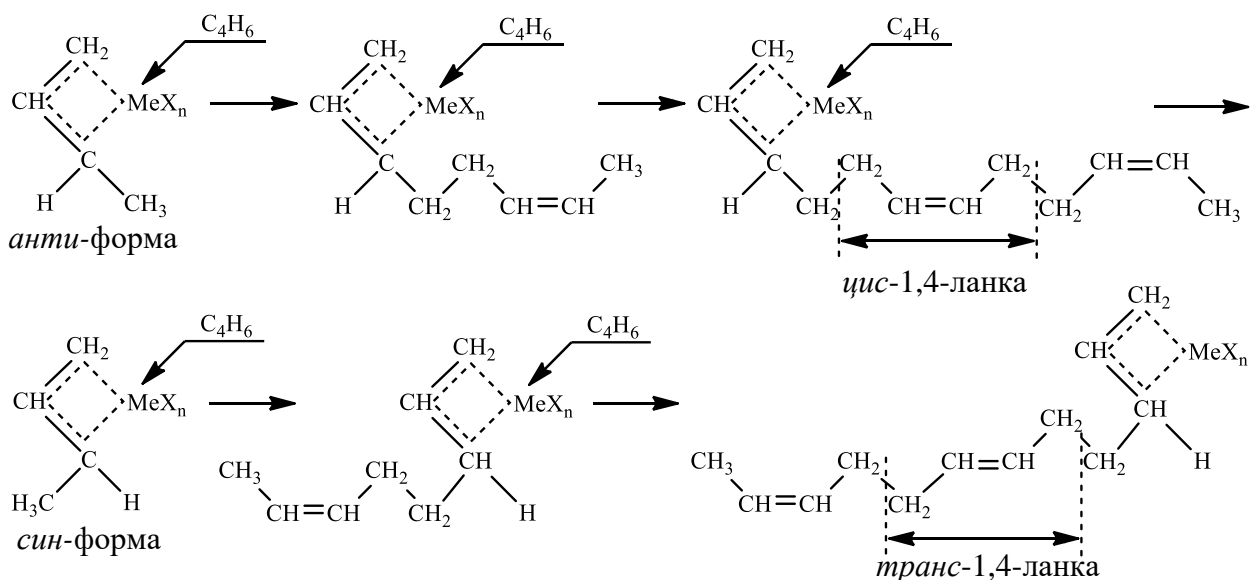


Конфігурація π-комплексу (кінцевої

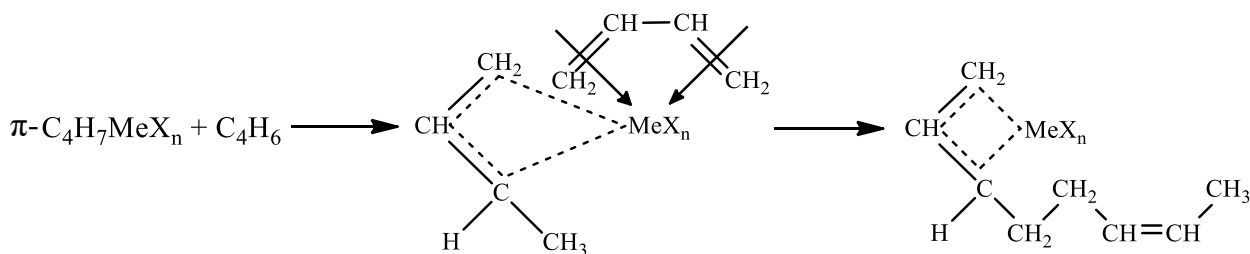
ланки макромолекули) має визначальний вплив на структуру мономерної ланки.

Молекула мономера (наприклад, бутадієну-1,3) може вбудовуватися у

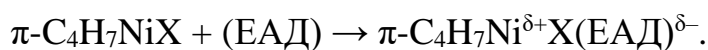
такий π-комплекс двома шляхами: по-перше, за зв'язком CH₂-Me; по-друге, за зв'язком CH-Me. У першому випадку ланки, що приєднуються, матимуть 1,4-конфігурацію. Якщо π-кrotильний ліганд (чи координувана мономерна ланка) має *анти*-форму, то мономер приєднується до ланцюга з утворенням 1,4-*цис*-ланок, а у разі *син*-форми π-комплексу – 1,4-*транс*-ланок:



Утворення *цис-1,4-структури* стає імовірнішим при збільшенні позитивного заряду на атомі перехідного металу в π -комплексі. Приєднання мономеру у *цис*-конфігурацію у цьому випадку сприяє те, що у комплексоутворенні більшою мірою беруть участь обидва подвійні зв'язки молекули мономеру, і він набуває конфігурацію, яка близька до *цис*-конфігурації мономерної ланки:

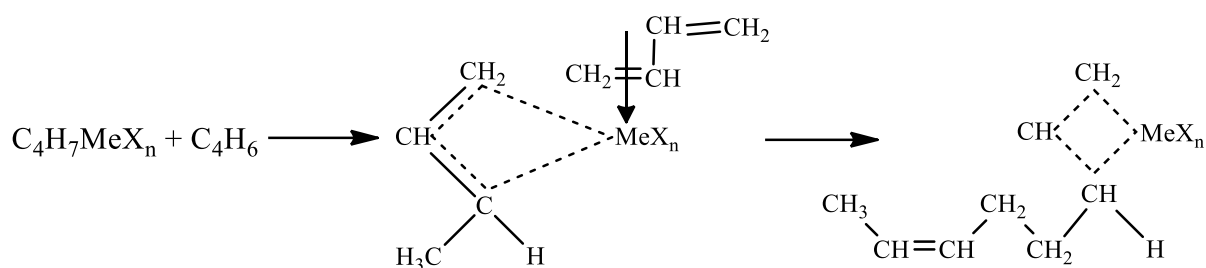


Дійсно, частка *цис-1,4-ланок* у полібутадієні зростає при використанні більш електронегативних аніонів X (наприклад, CCl₃COO⁻ або CF₃COO⁻), при додаванні до системи апротонних кислот(кислот Льюїса), інших полярних електроноакцепторних добавок (зазвичай хінонів або їх галогенпохідних). В усіх цих випадках відбувається часткове або повне *перенесення електрона* від атома перехідного металу до електроноакцепторної добавки (ЕАД) і збільшення *позитивного заряду* на атомі металу:



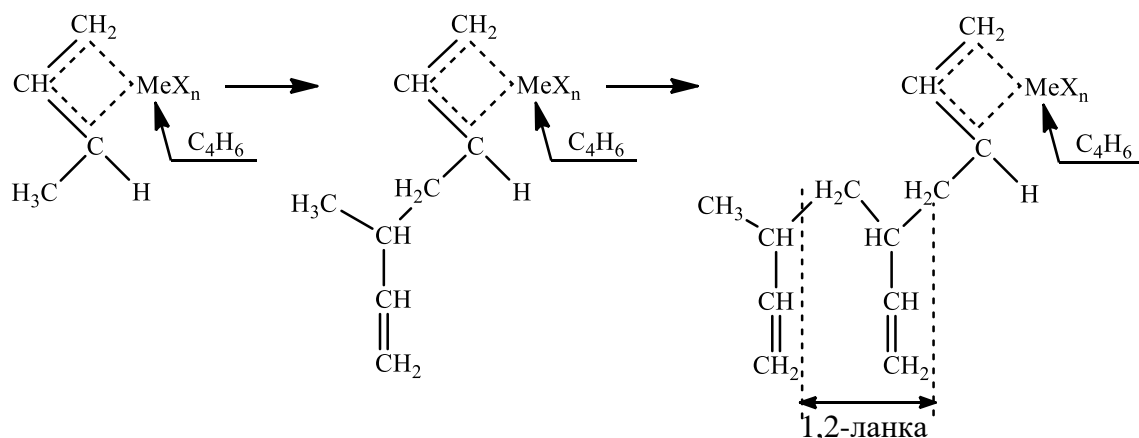
Підвищення ефективності каталізатора та його стереоспецифічності відносно утворення *цис*-1,4-ланок відбувається також при частковому окисленні π -комплексів перехідних металів.

Відома низка добавок, що знижують позитивний заряд на атомі перехідного металу. Зі зменшенням заряду зменшується імовірність координації на металі обох подвійних зв'язків мономеру, а при координації одного подвійного зв'язку молекули мономеру набувають конфігурацію, яка близька до *транс*-конфігурації мономерної ланки. Комплекс у цьому разі зазвичай має *син*-форму:

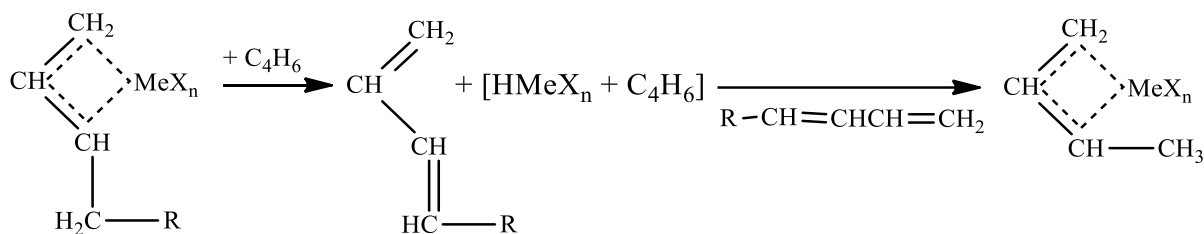


Син-форма комплексу термодинамічно дещо стійкіша, ніж *анти*-форма, тому разом із реакцією росту ланцюга можлива ізомеризація *анти*-форми у *син*-форму. Цей процес стає помітнішим при зменшенні концентрації мономеру в системі, оскільки за такої умови швидкість росту ланцюга зменшується, а швидкість *син*-*анти*-ізомеризації не змінюється. Так, при зменшенні концентрації мономеру від 4 до 0,04 моль/л вміст *цис*-1,4-ланок у полібутадієні зменшується від 94–95 % до 74 %.

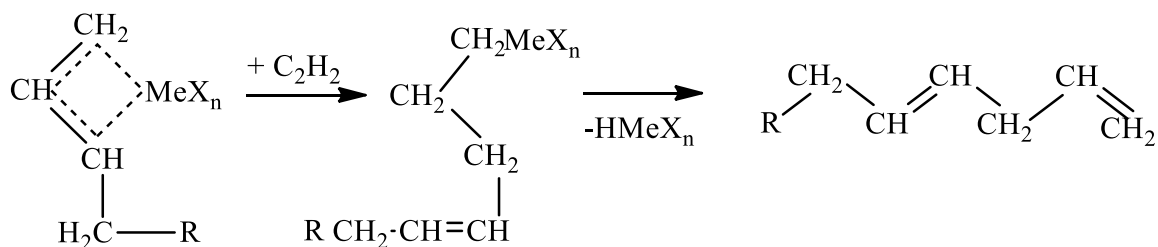
Внаслідок приєднання мономеру до π -алільного комплексу за зв'язком $CN-Me$ утворюються переважно мономерні ланки 1,2-структури, а π -комплекс при цьому зазвичай має *син*-форму:



Основним видом реакції *обриву ланцюгів* при полімеризації на π -алільних комплексах перехідних металів є *гідридне перенесення*, тобто передача атома водню від молекули мономеру до зростаючого ланцюга і регенерація ініціюючого комплексу, що містить тільки молекулу мономеру:

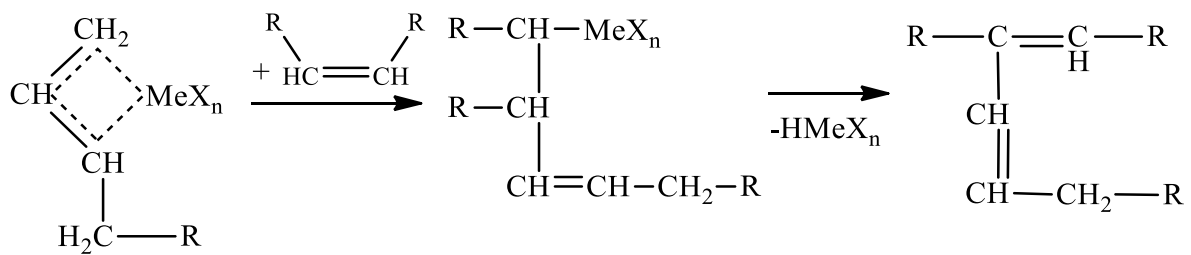


Ця реакція протікає і з вільним мономером, і з мономером, що ввійшов до складу π -комплексу. Якщо у системі, що полімеризується, наявні олефінові вуглеводні, то гідридне перенесення проходить особливо легко, оскільки при приєднанні олефіну π -комплекс розпадається (на кінці зростаючого ланцюга немає π -електронів подвійного зв'язку) з утворенням металорганічної сполуки з σ -зв'язком:



Очевидно, що етилен та інші олефіни можна використати як *регулятори* іонно-координаційної полімеризації. Так, додавання до полібутадієну 3 % етилену при полімеризації на каталізаторі $[\text{CoCl}_2-\text{AlCl}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2]$ при 5 °С дає змогу зменшити молекулярну масу полібутадієну від 440 до 208 тисяч без помітного зниження швидкості полімеризації.

У мономерних ланках ланцюга дієнового каучуку також містяться олефінові подвійні зв'язки, які, як і етилен (хоча і з меншою швидкістю), можуть реагувати з π -алільними комплексами. Результатом таких реакцій є *розгалуження ланцюгів*:



Зі збільшенням ступеня перетворення мономеру на полімер імовірність таких реакцій зростає, що призводить до більшої розгалуженості ланцюгів і до розширення ММР каучуку.

При полімеризації на каталізаторах Циглера–Натта мономерів із замісниками при подвійному зв'язку можливе отримання стереорегулярних полімерів. Наявність замісника при атомі вуглецю мономерної ланки робить цей атом асиметричним, у зв'язку з цим молекула полімеру може мати три *конфігурації*:

- якщо у молекулі систематично повторюються *d*- або *l*-форма мономерної ланки, то всі групи знаходяться по одну сторону полімерного ланцюга – *ізотактична* структура;
- якщо *d*- і *l*-форми чергуються, то замісники по чергово розміщуються по різні сторони полімерного ланцюга – *синдіотактична* структура;
- при невпорядкованому розміщенні замісників у ланцюзі полімеру – *атактична* структура.

Можливе також утворення *стереоблоккополімеру*, у якому *d*- і *l*-форми чергуються у вигляді окремих ділянок (блоків) ланцюга. Відмінності у структурі мають великий вплив на властивості полімеру. Атактичні полімери мають менш щільну молекулярну упаковку, не утворюють кристалічної фази, мають меншу міцність при розтягуванні, краще розчиняються. Ізотактичні і синдіотактичні полімери відносно легко кристалізуються та мають велику густину і міцність при розтягуванні. Нижче наведені температури плавлення і склування стереорегулярних полібутадієнів (таблиця 4).

Вплив структури еластомеру на його фізико-хімічні властивості

Стереополімер	Температура плавлення, °С	Температура склування, °С
1,2-ізотактичний	120	-10
1,2-синдіотактичний	154	–
<i>транс</i> -1,4-полібутадієн	135	-83
<i>цис</i> -1,4-полібутадієн	від -10 до +1	-110

Останнім часом розроблена низка каталітичних систем, механізм дії яких подібний до активування полімеризації каталізаторами Циглера–Натта. Це оксиди нікелю, кобальту, ванадію, молібдену, які нанесені на підкладку з оксиду алюмінію, а також оксид хрому на силікагелі. У таких каталізаторах зазвичай містяться промотори у вигляді металалкілів. Процес полімеризації проводиться у розчинах при значних надмірних тисках (3,0–3,5 МПа) і температурах 100–200 °С. На оксидних каталізаторах можуть бути отримані дієнові полімери з високим вмістом *транс*-1,4-ланок.

2.3. Кополімеризація

Склад кополімерів змінюється залежно від реакційної здатності мономерів і їх кількісного співвідношення у реакційній суміші. Фізико-хімічні властивості кополімеру залежать від його складу, проте ця залежність у більшості випадків не є адитивною. Залежність властивостей каучуку бутадієн-нітрилу від складу представлена в таблиці 5. Зі збільшенням у кополімері вмісту ланок акрилонітрилу зростає міцність і температура склування, водночас здатність до набрякання у суміші бензол-бензин зменшується.

Залежність властивостей бутадиєн-нітрильного каучуку від складу

Марка каучуку	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Вміст акрилонітрилу, %, мас.	18	26	40
Температура склування, °С	-55	-42	-32
Міцність вулканізату при розтягуванні, МПа	1,5–2,0	3,0–4,0	5,0–6,0
Еластичність за відскоком, %	60–65	50–55	25–30
Ступінь набрякання вулканізату у суміші бензол-бензин (25:75) впродовж 24 годин при 20 °С, %	70	38	20

У низці випадків введенням у молекулярний ланцюг шляхом кополімеризації відносно невеликої кількості іншого мономеру надають полімеру нові властивості. Невелика кількість ланок ізопренів (0,6–3,0 %), що містять подвійні зв'язки, дає змогу вулканізувати бутилкаучук, тоді як гомополімер ізобутилену не має такої здатності. Особливого значення набуває кополімеризація у зв'язку з синтезом еластомерів з етилену і пропілену. При полімеризації цих двох мономерів на каталізаторах Циглера–Натта отримують еластомер, який за складом близький до натурального гідрованого каучуку, проте він не має здатності до вулканізації, тому вводять третій мономер, елементарна ланка якого містить подвійний зв'язок. Такі вулканізати мають хороші механічні властивості.

Процес щепленої кополімеризації використовується для надання нових властивостей малополярним каучукам. Щеплені кополімери натурального каучуку з метилметакрилатом, стиролом і акрилонітрилом характеризуються новими властивостями: кополімер з акрилонітрилом відрізняється підвищеною маслостійкістю і адгезією до металу, кополімер з метилметакрилатом – кращими технологічними властивостями і меншою анізотропією властивостей.

Для синтезу еластомерів використовують реакції модифікації поліетилену (отримання хлорсульфованого і хлорованого поліетилену), бутилкаучуку (отримання хлор- і бромбутилкаучуку), поліізопрену.

2.4. Полімеризація у розчині

Полімеризацією в розчині в промисловості отримують *цис*-1,4-ізопреновий і *цис*-1,4-бутадієновий каучуки, етиленпропіленовий і бутилкаучук, бутадієн-стирольні термоеластоласти та ін.

Перевагами полімеризації в розчині є:

- порівняно невелике тепловиділення;
- легке переміщення продуктів у системі полімеризатів;
- легкість дозування;
- використання неперервної схеми синтезу;
- автоматичне регулювання параметрів.

Компоненти вживаних каталітичних систем дуже реакційноздатні і часто є пірофорними речовинами. Вже невеликі кількості вологи, кисню та інших домішок, що вносяться з мономером або розчинником, викликають дезактивацію каталізатора або змінюють його активність і селективність. Тому мономер і розчинники необхідно ретельно очищати й осушувати, а всі операції з приготування каталізатора і полімеризацію проводити в атмосфері осушеного азоту, що містить менше 0,05 % кисню. Вживані розчинники мають бути інертними відносно каталітичного комплексу, не чинити впливу на процес полімеризації і розчиняти (бажано) каталітичний комплекс. Як розчинники широко використовуються аліфатичні вуглеводні (гептан, гексан) або бензин, а також бензол, толуол, циклогексан. Можливі два варіанти процесу:

- впродовж полімеризації утворюється розчин полімеру;
- полімер не розчинюється у мономері, утворюється колоїдна система.

Концентрація мономеру при іонно-координаційній полімеризації зазвичай становить 12–17 % мас., інакше виходять дуже в'язкі розчини. Після

завершення процесу каталізатор руйнують, використовуючи метиловий або етиловий спирти, лужну воду, прості ді- і моноаміни, а також комбінації амінів і спиртів, і видаляють шляхом водної екстракції. Розчинник видаляють, обробляючи розчин каучуку гарячою водою або паром, причому каучук виділяється у вигляді крихти.

До *недоліків* цього способу належать:

- велика витрата пари і води;
- необхідність подальшої сушки регенованих розчинника й мономеру.

Каучуки, що отримуються полімеризацією у розчині, характеризуються низьким вмістом домішок.

2.5. Емульсійна радикальна полімеризація

Методом емульсійної полімеризації під дією ініціатора радикального типу отримують бутадієн-стирольний, хлоропреновий, бутадієн-нітрильний каучуки, їх модифікації з карбоксильними, вінілпіридиновими та іншими функціональними групами, акрилатні, фторкаучуки, синтетичні латекси та ін.

Переваги емульсійної полімеризації:

- висока швидкість процесу;
- полімер характеризується високою молекулярною масою;
- порівняно невисока в'язкість полімеризату;
- легкість регулювання температури;
- можливість полімеризації нерозчинних або малорозчинних мономерів.

До складу простої емульсійної системи входять мономери, вода, емульгатори, ініціатори й регулятори молекулярної маси. Часто додають також фосфорні солі для надання буферних властивостей водному середовищу, на певній стадії вводять інгібітори. Внаслідок емульсійної полімеризації виходить водна дисперсія каучуку, яка називається *синтетичним латексом*. Процес полімеризації переривають при конверсії

мономеру близько 65 %, тому латекс містить значні кількості мономеру, що не вступив у реакцію. Тому перед коагуляцією проводять дегазацію для видалення мономеру, що не прореагував. Синтезований каучук містить значну кількість домішок: 3,0–6,5 % вільної смоляної або жирної кислоти, 0,2–2,0 % золи, до 1,0 % летких речовин, 1,5–2,3 % антиоксиданту.

2.6. Полімеризація у масі

Блоковою полімеризацією отримують натрій-бутадієновий каучук СКБ.

Недоліками методу є:

- сильне зростання в'язкості системи;
- поганий відвід тепла;
- ускладнений обрив ланцюгів, що призводить до отримання полімеру

з високою молекулярною масою та широким ММР;

- використовується складний температурний режим.

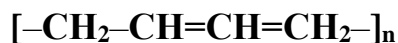
Переваги:

- досить чистий полімер;
- відсутня забрудненість стічної води;
- низька енергоємність.

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИСТИКА ОКРЕМИХ ВИДІВ СИНТЕТИЧНИХ КАУЧУКІВ

3.1. Полібутадієн



Відома низка полімерів бутадієну, що розрізняються за способом отримання, будовою макромолекул і властивостями. Найбільш перспективними і такими, що отримали широке застосування, є стереорегулярні *цис*-1,4-бутадієнові каучуки, до яких належать продукти, що містять у ланцюгах більше 85 % мономерних ланок у положенні 1,4. Їх отримують методом іонно-координаційної полімеризації з застосуванням каталізаторів Циглера–Натта, металевого літію та літійалкілу. Процес проводять за температури не вище 50 °С у середовищі інертного вуглеводневого розчинника: *n*-гептану, циклогексану, бензолу.

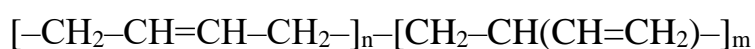
Будова молекул полібутадієну залежить від складу каталізатора. Найбільша кількість *цис*-1,4-ланок утворюється при використанні каталітичних комплексів, що містять кобальт або нікель; при полімеризації за наявності металевого літію число *цис*-1,4-ланок помітно зменшується. Зміна будови макромолекул сильно впливає на температури склування і кристалізації полібутадієну. Температура склування ізотактичного 1,2-полібутадієну близька до 0 °С, а для *цис*-1,4- і *транс*-1,4-полібутадієну вона дорівнює 105–110 °С.

Молекулярна маса промислових каучуків бутадієну залежить від умов полімеризації, природи регулятора молекулярної маси і коливається в широких межах. Для використання в шинній промисловості рекомендується каучук із молекулярною масою $(3,0-3,5) \cdot 10^5$ і ММР 2,5–3,0. ММР стереорегулярних полібутадієнів, отриманих у розчині, вужчий, ніж ММР емульсійних, а його максимум зсувається у бік високих молекулярних мас. Наслідком цього є незадовільні технологічні властивості цих каучуків.

Висока ненасиченість каучуку (95–98 %) вказує на малу розгалуженість полімеру. Молекулярна маса полібутадієну впливає на швидкість і глибину кристалізації. Максимальна швидкість кристалізації стереорегулярного *цис*-1,4-бутадієнового каучуку спостерігається за температури $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ і зменшується при зниженні молекулярної маси. Кристаліти плавляться в інтервалі температур від 0 до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Каучук, що містить менше 75 % *цис*-1,4-ланок, не здатний кристалізуватися.

Гуми на основі стереорегулярних полібутадієнів характеризуються більш високою стійкістю до стирання і зносу, ніж гуми з натурального каучуку, їх використовують у виробництві автомобільних шин, транспортерних стрічок, ізоляції кабелів. Водночас складність переробки полібутадієнів, обумовлена особливостями будови макромолекул і їх стійкістю до термомеханічних і термоокислювальних дій, а також мала міцність і недостатня клейкість «сирих» гумових сумішей приводять до необхідності застосовувати їх у поєднанні з поліізопреном, бутадієн-стирольним каучуком або іншими еластомерами, що покращують технологічні властивості гумових сумішей.

Внаслідок блокової полімеризації бутадієну за наявності *лужних металів* отримують *натрій-бутадієновий каучук*, який довгий час був основним видом синтетичного каучуку в СРСР і виготовлявся, починаючи з 1932 р., за способом С. В. Лебедева. Після розробки і впровадження стереорегулярних полібутадієнів його значення істотно знизилося (до 2 % від загального обсягу виробництва каучуку). Макромолекули натрій-бутадієнового каучуку характеризуються статистичним розподілом мономерних ланок 1,4 і 1,2, співвідношення між якими залежить від умов полімеризації: чим вища температура процесу, тим менше вміст мономерних ланок 1,2.



Середньочислова молекулярна маса натрій-бутадієнового каучуку коливається в межах $(8,5-20)\cdot 10^4$, а молекулярно-масовий розподіл становить

15–20. Внаслідок нерегулярної будови і значної розгалуженості макромолекул натрій-бутадієновий каучук не кристалізується ні при зберіганні, ні при розтягуванні. Температура склування залежить від відносного вмісту мономерних ланок 1,2 і 1,4 в молекулах і коливається від –40 до –50 °С.

Для заміни натрій-бутадієнового каучуку розроблений каучук бутадієну, що отримується в розчині методом іонно-координаційної полімеризації. Він містить 50–80 % ланок 1,2 і знаходить застосування у виробництві ебонітів, гумотехнічних і гумоазбестових виробів.

Методом радикальної полімеризації в емульсії отримують полібутадієн, який містить 69 % ланок *транс*-1,4, не більше 15 % *цис*-1,4-ланок і близько 17 % 1,2-ланок. Він характеризується широким ММР і підвищеною розгалуженістю ланцюгів. Маслонаповнений емульсійний каучук бутадієну є каучуком загального призначення і застосовується у виробництві шин і деяких гумотехнічних виробів.

3.2. Поліізопрен

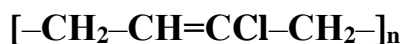


Поліізопрен, що наближається до натурального каучуку за складом, був отриманий у 50-х рр. ХХ ст. методом іонно-координаційної полімеризації. Синтетичний поліізопрен перевершує природний за чистотою, його склад не залежить від кліматичних і погодних умов, у ньому відсутні некаучукові речовини, спостерігаються відмінності у складі мономерних ланок, молекулярній масі, ММР і розгалуженості макромолекул. Найчастіше каучуки ізопренів синтезують на комплексних (СКІ-3) і літійорганічних (СКІ-Л) каталізаторах. Отримувані продукти містять 90–93 % і 95–98 % *цис*-1,4 і відповідно понад 2–3 % 3,4-ланок. Обидва види синтетичного ізопрену за стереорегулярністю поступаються натуральному каучуку, макромолекули якого містять близько 100 % *цис*-1,4-ланок, приєднаних майже виключно за типом «голова до хвоста».

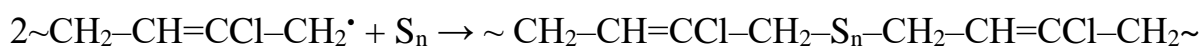
Каучук, отриманий на літійорганічних каталізаторах, відрізняється високою молекулярною масою $(0,8-3,0) \cdot 10^6$ і вузьким ММР (1,05–1,15). Для каучуку, який отриманий на комплексних каталізаторах (типу Циглера–Натта), характерна менша молекулярна маса $(0,35-1,3) \cdot 10^6$ і ширший ММР (1,4–1,6). Каучук СКІ-3 містить 15–40 % гель-фракції. Вказані особливості є причиною деякої відмінності у фізичних і технологічних властивостях синтетичного і натурального поліізопренів. Стереорегулярний каучук ізопрену кристалізується при розтягуванні або зниженні температури, має низьку температуру крихкості (близько -70 °С), а його вулканізати – низьку температуру склування (близько -58 °С). Наявність ланок 1,2 і 3,4 ускладнює його кристалізацію. Так, якщо СКІ-3 при -26 °С все ж кристалізується при зберіганні з невеликою швидкістю (впродовж 140 годин), то каучуки ізопренів, які отримані на літійорганічному каталізаторі, взагалі кристалізуються тільки при розтягуванні. Варто зазначити, що кристалічна фаза СКІ-Л виникає при значно більшому подовженні, ніж для натурального каучуку. Температура плавлення кристалітів і натурального, і синтетичного *цис*-1,4-поліізопренів становить близько 25 °С. Вміст кристалічної фази в розтягнутому вулканізаті натурального каучуку досягає 40 %, а синтетичного ізопрену – не перевищує 25 %. Можливо, менша схильність до кристалізації синтетичних ізопренів обумовлена не лише меншою регулярністю їх будови, але і тим, що в натуральному каучуку містяться некаучукові речовини, що є зародками кристалізації.

За хімічною активністю синтетичний *цис*-1,4-поліізопрен аналогічний натуральному каучуку. Із СКІ-3 отримують хлоркаучук і циклокаучук із такими ж властивостями, як і з натурального. Для гумових сумішей на основі синтетичного поліізопрену характерна знижена когезійна міцність, що ускладнює складання багат шарових гумових виробів і перешкоджає повній заміні натурального каучуку на синтетичний. Для підвищення міцності гумових сумішей на основі синтетичного поліізопрену запропонована велика кількість методів модифікації каучуку в процесі його отримання і при виготовленні гумових сумішей, зокрема, вбудовування в молекули каучуку полярних функціональних груп.

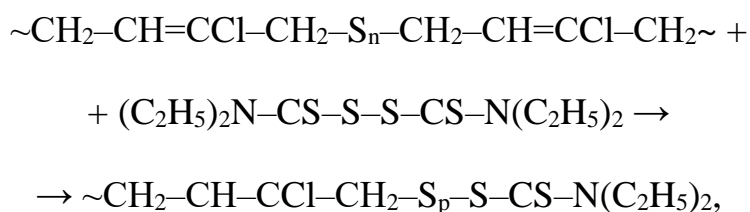
3.3. Поліхлоропрен



Поліхлоропрен отримують у промисловості емульсійною полімеризацією. Емульгаторами слугують солі сульфокислот у поєднанні з милом на основі каніфолі, а як ініціатор і регулятор молекулярної маси найчастіше застосовують відповідно персульфат калію і меркаптани (наприклад, додецилмеркаптан) або сірку. Реакцію проводять за температури 40 °С. Сірка взаємодіє із полімерними ланцюгами, з'єднуючи їх у лінійні молекули:

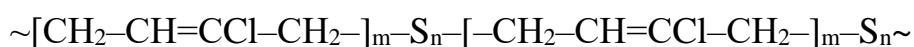


Для збільшення стійкості хлоропренового латексу в емульсію вводять натрієву сіль продукту конденсації формальдегіду з нафталінсульфокислотою. Після досягнення необхідного ступеня полімеризації в емульсію вводять тетраетилтіурамдисульфід, і латекс витримують деякий час для дозрівання. Під час дозрівання протікає обмінна реакція тетраетилтіурамдисульфиду з молекулами поліхлоропрену, що містять полісульфідні зв'язки:



де $p < n$.

Внаслідок цієї реакції розривається тільки частина полісульфідних зв'язків, тому склад поліхлоропрену, який отриманий із сіркою як регулятор молекулярної маси, відповідає формулі:



де $n = 2-6$, $m = 80-110$.

Поліхлоропрен, молекулярну масу якого регулюють меркаптаном, не містить у ланцюзі полісульфідних зв'язків і не вимагає дозрівання. У промисловості широко застосовується комбіноване регулювання молекулярної маси (сіркою і меркаптанами разом).

Каучук із латексу виділяють коагуляцією оцтовою кислотою. Товарні марки хлоропренового каучуку складаються майже повністю з розчинної α -модифікації. Для запобігання небажаному утворенню нерозчинного ω -поліхлоропрену до реакційної суміші додають *N*-нітрозодифеніламін або інші інгібітори. Середня молекулярна маса хлоропренового каучуку, що отриманий за наявності сірки, становить $(1,0-1,7) \cdot 10^5$. При регулюванні меркаптаном отримують більш високомолекулярний каучук – $(1,8-2,0) \cdot 10^5$. Молекулярна маса і ММР каучуку залежать від температури полімеризації, природи регулятора і умов дозрівання. За даними озонування та інфрачервоних спектрів у поліхлоропрені міститься 0,5–0,7 % мономерних ланок 1,2 і 0,2–1,2 % 3,4-ланок. До 96 % мономерних ланок з'єднані у положенні 1,4, причому у положенні *транс*-1,4. Вміст *цис*-1,4-ланок залежно від температури полімеризації коливається у межах 5–13 %.

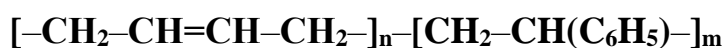
Внаслідок регулярної будови ланцюгів поліхлоропрен відносно легко кристалізується при зберіганні й розтягуванні. З більшою швидкістю кристалізується полімер, молекулярну масу якого регулюють меркаптаном, вміст кристалічної фази в такому полімері досягає 35 % (при 6–7 °С). Менша швидкість кристалізації хлоропренових каучуків, отриманих за наявності вільної сірки, пов'язана з деяким порушенням регулярності будови полімерного ланцюга полісульфідними зв'язками. Кристалізація хлоропренових каучуків спостерігається за температур від –35 до +50 °С і відбувається швидше при –10 °С. Здатність хлоропренових каучуків до кристалізації обумовлює високі показники еластичних властивостей гум і хорошу клейкість гумових сумішей. Якщо полімеризація проводиться за температури 0 °С, то її продуктом є кристалічна речовина, що нагадує за властивостями гутаперчу (*транс*-1,4-поліізопрен). Для зменшення схильності

до кристалізації хлоропрен кополімеризують з 10–20 % стиролу, дихлорбутадієну, хлорізопрену, акрилонітрилу або іншого мономеру. Такі кополімери не здатні до кристалізації.

Підвищена полярність макромолекул поліхлоропрену обумовлює знижену, порівняно з полібутадієном і поліізопреном, морозостійкість. Температура склування хлоропренових каучуків дорівнює приблизно $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. У бензині і гасі поліхлоропрен тільки набрякає; у бензолі, галогенпохідних жирного й ароматичного рядів, алкілзаміщених бензолу утворює дуже в'язкі розчини.

Хімічні властивості хлоропренового каучуку визначаються наявністю в ланцюгах разом із подвійними вуглець–вуглецевими зв'язками атомів хлору. Наявність атома хлору у низці випадків уповільнює хімічні реакції. Хлоропреновий каучук характеризується підвищеною стійкістю до дії кисню, озону й агресивних середовищ. Вулканізати хлоропренового каучуку слабо набрякають в оліях, мають низьку газопроникність, підвищену вогнестійкість. Його використовують для виготовлення спеціальних гум, клеїв.

3.4. Бутадієн-стирольні каучуки



Бутадієн-стирольні каучуки являють собою кополімери бутадієну зі стиролом або α -метилстиролом, їх отримують методом емульсійної полімеризації. Вони є одним із найпоширеніших видів синтетичних еластомерів. Випускається велика кількість марок бутадієн-стирольних каучуків, що розрізняються за фізико-хімічними та механічними властивостями, залежними від співвідношення мономерів і умов полімеризації: характеру ініціюючої системи, типу і вмісту регулятора молекулярної маси, температури полімеризації, складу емульгатора, глибини перетворення мономеру, природи коагулюючого агента. Крім того, випускають каучуки, що містять пом'якшувальні речовини, наповнювачі або

пом'якшувальні речовини й наповнювачі одночасно. За зниження температури полімеризації зростає регулярність будови макромолекул каучуку, що забезпечує істотне підвищення міцності та відносного подовження вулканізаторів бутадієн-стирольних каучуків. У більшості випадків бутадієн-стирольні каучуки отримують за температури близько 5 °С за наявності окислювально-відновної системи, в якій ініціатором є гідропероксид ізопропілбензолу, а відновником – комплекс двовалентного заліза з етилендіамінтетраоцтовою кислотою. Емульгатором при отриманні каучуку за знижених температур є калієве мило синтетичних жирних кислот із числом вуглецевих атомів C₁₀–C₁₆. Емульсійні каучуки завжди містять домішки компонентів реакційної системи.

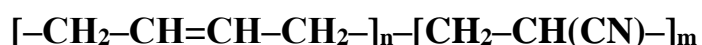
Молекули кополімеру містять мономерні ланки бутадієну і стиролу, які, як було встановлено методом озонування, безладно (статистично) розташовані в ланцюзі. Ланки бутадієну зв'язані між собою і у положенні 1,4 (75–80 % від загальної їх кількості), і в положенні 1,2 (близько 23 %), 30 % мономерних ланок стиролу розташовані в ланцюзі ізольовано, близько 40 % – попарно. Ланки бутадієну-1,4 знаходяться переважно у *транс*-формі. Так, кополімер бутадієну із 23 % стиролу містить 65 % *транс*-1,4-ланок. За зниження температури полімеризації зростає кількість ланок *транс*-1,4, а кількість ланок 1,2 змінюється мало. Ненасиченість бутадієн-стирольного каучуку із 30 % стирольних ланок, який отриманий при 50 °С, що визначена за реакцією з хлоридом йоду, становить не більше 89 % від теоретичної, що вказує на значний ступінь розгалуження молекул цього каучуку. У каучуків, які синтезовані за знижених температур, ступінь розгалуження і зшивання менший, а ненасиченість, судячи зі спектральних даних, становить 97–99 % від теоретичного. Середня молекулярна маса найпоширенішого кополімеру бутадієну і стиролу складу 70:30, яка визначена віскозиметричним методом, знаходиться у межах $(1,5-4) \cdot 10^5$, а осмометричним – у межах $(1,7-2,6) \cdot 10^5$. Каучуки характеризуються широким ММР.

Бутадієн-стирольні каучуки мають нерегулярну будову, вони не кристалізуються ні при зберіганні, ні при деформації. Температура їх склування тим вище, чим більше вміст стиrolу, і при збільшенні частки стиrolьних ланок від 10 до 50 % зростає від -74 до -13 °C. Хімічна активність бутадієн-стирольного каучуку визначається вмістом і типом подвійних зв'язків у ланках бутадієну, тому вона істотно менша від хімічної активності полібутадієну, і особливо поліізопрену.

Бутадієн-стирольні каучуки належать до каучуків загального призначення і широко застосовуються у виробництві шин, штучної шкіри, кабельної ізоляції, різноманітних будівельних матеріалів, гумо-азбестових матеріалів.

Дещо пізніше почався випуск бутадієн-стирольних каучуків, що отримують полімеризацією у розчинах на літійорганічних каталізаторах. Вони відрізняються регулярнішою будовою, вужчим ММР, зниженою молекулярною масою, нижчими гістерезисними втратами, підвищеною еластичністю і кращою морозостійкістю. Вони мають більшу швидкість вулканізації, але поступаються емульсійним каучукам за технологічними властивостями.

3.5. Бутадієн-нітрильні каучуки

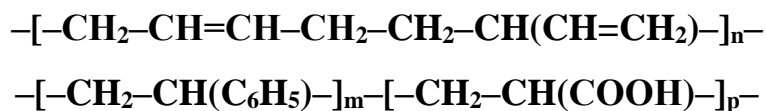


Бутадієн-нітрильні каучуки є продуктами сумісної полімеризації бутадієну й акрилонітрилу. Полімеризацію проводять у водній емульсії в умовах, які близькі до умов бутадієн-стирольного каучука. Із продуктів озонування бутадієн-нітрильного каучука виділені янтарна, бутантрикарбонова, гексантетракарбонова і додеканпентакарбонова кислоти. Це дає змогу вважати, що акрилонітрильні ланки розміщені не статистично, а *мікроблоками* по декілька поспіль. Бутадієнові ланки з'єднані переважно у положенні 1,4. Так, у промисловому зразку, що містить 28 % акрилонітрилу,

виявлено 90 % ланок 1,4 і близько 10 % ланок 1,2. Середня молекулярна маса цього каучуку становить $(1,7-2,6) \cdot 10^5$.

Фізико-хімічні властивості бутадієн-нітрильного каучуку залежать передусім від вмісту акрилонітрильних ланок. Гнучкість макромолекулярних ланцюгів визначається переважно ланками бутадієну, тому зі зростанням вмісту акрилонітрилу температура склування каучуку підвищується від -55 до -32 °C при збільшенні вмісту ланок акрилонітрилу від 18 до 40 %. Внаслідок високої полярності ланок акрилонітрилу каучуки бутадієн-нітрилу за діелектричними властивостями можуть бути віднесені до напівпровідників. Їх питомий об'ємний електричний опір значно менший, а діелектрична проникність у декілька разів більша, ніж у поліізопрену. Газопроникність істотно нижча, ніж у інших еластомерів, за винятком тіоколів і бутилкаучуку. Вона зменшується зі збільшенням змісту ланок акрилонітрилу, і для каучуку з 40 % акрилонітрильних ланок приблизно в 20 разів нижча, ніж для натурального каучуку. Внаслідок зниженої ненасиченості каучуки бутадієн-нітрилу відрізняються стійкістю до дії кисню, яка зростає зі збільшенням вмісту груп нітрилу. Найважливішою особливістю, пов'язаною з наявністю полярних груп нітрилу, є те, що вулканізати каучуків бутадієн-нітрилу характеризуються високою стійкістю до дії агресивних середовищ, мало набрякають у вуглеводневих розчинниках і оліях. Ці властивості визначають сфери їх застосування як каучуків спеціального призначення, антикорозійних покриттів. Внаслідок відносно низького питомого об'ємного електричного опору їх використовують для виготовлення струмопровідних гум. Можливість поєднання каучуків бутадієн-нітрилу з іншими полімерами, що містять полярні групи (поліхлоропрен, полівінілхлорид, фенолоформальдегідні олігомери та ін.), дає змогу отримувати суміші з цінним комплексом фізико-хімічних властивостей. Важливим є застосування каучуків бутадієн-нітрилу як добавок до пластичних мас для підвищення їх ударної міцності.

3.6. Карбоксилатні каучуки

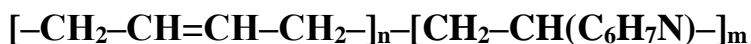


Карбоксилатні каучуки є полімерами бутадієну або ізопрену, а також кополімерами бутадієну зі стиролом і акрилонітрилом, які містять невелику кількість карбоксильних груп. Їх отримують емульсійною полімеризацією (у кислому середовищі) дієнових мономерів або їх сумішей із вінільними сполуками з одночасним введенням у реакційну суміш акрилової, метакрилової або іншої ненасиченої кислоти. Потрійний кополімер бутадієну, стиролу і метакрилової кислоти, що містить до 2 % (мол.) метакрилової кислоти, практично не відрізняється за будовою від аналогічного бутадієн-стирольного кополімеру.

Ланки метакрилової кислоти розташовані в ньому у вигляді *мікроблоків*. Наявність у макромолекулах карбоксилатних груп помітно змінює технологічні властивості каучуку і механічні властивості його вулканізаторів. Карбоксилатні каучуки здатні вулканізуватися оксидами металів, діамінами, багатоатомними спиртами, поліепоксидами та іншими сполуками, функціональні групи яких взаємодіють із карбоксильними групами каучуку.

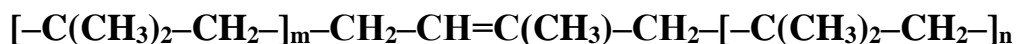
Карбоксилатні каучуки внаслідок підвищеної схильності до підвулканізації не отримали широкого поширення. Каучуки з високим вмістом метакрилової кислоти застосовують як адгезиви, наприклад, для кріплення гуми до металу. Кополімери бутадієну з акрилонітрилом і метакриловою кислотою використовують для отримання маслостійких прокладок, ременів та ін. Карбоксилвмісні латекси застосовують для просочення корду.

3.7. Бутадиєн-вінілпіридинові каучуки



Бутадиєн-вінілпіридинові каучуки є подвійними кополімерами бутадиєну і 2-метил-5-вінілпіридину у співвідношеннях 85:15 і 75:25 або потрійний кополімер бутадиєну, стиролу і 2-метил-5-вінілпіридину (чи 2-вінілпіридину) у співвідношенні 70:25:5. Полімеризацію проводять у водних емульсіях при 5 °С. Ланки кономерів у макромолекулі кополімеру розподілені нерегулярно, а молекулярна маса дорівнює $(0,5-1,5) \cdot 10^5$. Бутадиєн-вінілпіридинові каучуки внаслідок нерегулярної будови не кристалізуються ні при охолодженні, ні при розтягуванні. Їх властивості визначаються наявністю у макромолекулах полярних піридинових кілець, вони не розчиняються у вуглеводнях і тому можуть використовуватися як масло- і бензостійкі гуми. Бутадиєн-вінілпіридинові каучуки мають низьку температуру склування (від -50 до -70 °С залежно від вмісту вінілпіридинових ланок).

3.8. Бутилкаучук



Бутилкаучук є кополімером ізобутилену з невеликою кількістю (не більше 3 %) ізопрену. Його отримують іонною полімеризацією у розчині за температури близько -100 °С. Розчинником слугує низькокиплячий хлорований вуглеводень, наприклад, метилхлорид або чотирихлористий вуглець. Як каталізатор зазвичай застосовують AlCl_3 або BF_3 .

Дані рентгеноструктурного аналізу і результати піролізу свідчать про те, що ізобутиленові ланки в молекулах бутилкаучуку розташовані «голова до хвоста». У продуктах розпаду озонідів бутилкаучуку не були виявлені ні бурштинова, ні левулінова кислоти. Це свідчить про те, що ланки ізопренів розташовані ізольовано між блоками з ізобутиленових ланок. Доведено, що ланки ізопренів приєднуються у положенні 1,4. Середня молекулярна маса товарного бутилкаучуку, яка визначена за в'язкістю, становить $(3-7) \cdot 10^5$.

Молекулярна маса істотно впливає на міцнісні та реологічні властивості бутилкаучуку. Найбільша міцність ненаповненого вулканізату досягається при використанні каучуку з молекулярною масою $\geq 3 \cdot 10^5$. Завдяки регулярній будові та малому ступеню розгалуження бутилкаучук відносно легко кристалізується при зберіганні і розтягуванні. При 25–40 °С кристалізація стає помітною через 5–10 діб. У ненаповнених вулканізатах кристалічна фаза виявляється при розтягуванні на 400–500 %. Каучук малополярний, тому його температура склування дорівнює –69 °С. Газопроникність бутилкаучуку та його вулканізацій помітно менша, ніж у інших еластомерів, що пояснюється щільною упаковкою лінійних регулярно побудованих макромолекул.

Мале число подвійних зв'язків у молекулах бутилкаучуку значно знижує його хімічну активність. Зокрема, під дією атмосферного кисню при 130 °С він окиснюється значно повільніше, ніж бутадієн-стирольний і особливо натуральний каучук. За температури вище 130 °С спостерігається деструкція бутилкаучуку.

Висока міцність, стійкість до дії тепла, кисню, озону й агресивних середовищ, мала газопроникність визначають сфери застосування цього еластомеру. Його найбільша кількість витрачається на виробництво автомобільних камер і внутрішнього шару безкамерних автопокришок. Істотною перешкодою для розширення сфер застосування бутилкаучуку є його погана сумісність з іншими еластомерами й уповільнена швидкість вулканізації сіркою. Цих недоліків не мають продукти бромовання або хлорування бутилкаучуку. Хлорбутилкаучук, що містить 2–3 % хлору, добре змішується з натуральним і бутадієн-стирольним каучуками, а його вулканізація протікає з високою швидкістю.

3.9. Етиленпропіленовий каучук



Етиленпропіленовий каучук є кополімером етилену і пропілену (подвійний кополімер) або етилену, пропілену і невеликих кількостей третього компонента – ненасиченої сполуки з двома ізольованими подвійними зв'язками, наприклад, дициклопентадієну, циклогексадієну-1,4, циклооктадієну-1,5 (потрійний кополімер). Каучук отримують полімеризацією в інертному розчиннику, наприклад, в *n*-гексані за наявності комплексного каталізатора, що містить сполуки ванадію й алюмінійалкілу, при 30 °С і тиску близько 7 МПа. Середня молекулярна маса каучуку становить $(0,8-2,5) \cdot 10^5$. Щоб уникнути отримання каучуку із більшою молекулярною масою, обробка якого ускладнена, використовують регулятори (водень, органічні сполуки цинку, моно- і дихлориди алюмінію). Оптимальні властивості мають каучуки, що містять 45–50 % пропіленових ланок. ММР каучуків залежить від природи каталітичної системи, розчинника, температури полімеризації, концентрації каталізатора і регулятора. Кополімери з вузьким ММР отримують на гомогенних каталізаторах.

Етиленпропіленовий каучук відрізняється високою еластичністю, низькими густиною (0,85–0,87 г/см³) і температурою склування. Температура склування залежно від складу змінюється за кривою із мінімумом, який розташовується близько –60 °С для продукту, що містить 30 % (мол.) пропілену. Етиленпропіленові кополімери відрізняються хорошими електроізоляційними властивостями. Відсутність подвійних зв'язків у ланцюзі робить ці каучуки стійкими до дії різних хімічних реагентів, а також до термоокислювального старіння. Широкому застосуванню подвійного кополімеру перешкоджає необхідність введення спеціальних агентів вулканізації – пероксидів. Додаток в полімерний ланцюг третього мономера, що дає змогу ввести в ланцюг подвійні зв'язки, забезпечує можливість вулканізації звичайними системами, що містять прискорювачі й сірку. У

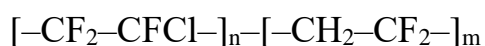
потрійному кополімері подвійні зв'язки знаходяться у бічних групах, тому він стійкий до термоокислювальної деструкції та механічних дій.

Висока еластичність, міцність, стійкість до старіння і до дії агресивних середовищ (кислоти, луги), підвищена теплостійкість аж до 150 °С, високі діелектричні показники вулканізаторів етиленпропіленового каучуку дають можливість вважати цей полімер перспективним для виробництва багатьох важливих видів гумових виробів. Зростання споживання етиленпропіленових каучуків стримується низькою міцністю сирих сумішей, обмеженою сумісністю з іншими типами каучуків, малою адгезійною міцністю до металів і тканин.

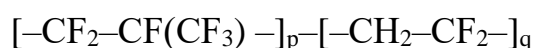
3.10. Фторкаучуки

Фторкаучуки є еластомерами, що містять у молекулах атоми фтору. Їх отримують емульсійною полімеризацією частково або повністю фторованих дієнових і етиленових сполук, а також фторованих вінільних і акрилових естерів при 80–125 °С і тиску 2–10 МПа з ініціатором – персульфатом амонію. Завдяки характерній для фторованих вуглеводневих сполук підвищеній енергії зв'язку С–С фтореластомери відрізняються високою термостійкістю. Наявність полярного атома фтору забезпечує високу стійкість до дії найрізноманітніших олій, палив, кислот та інших агресивних середовищ, яка зберігається аж до 200–250 °С. Ці каучуки відрізняються хорошою еластичністю і є негорючими.

Основними промисловими типами фторкаучуків є кополімери вініліденфториду із трифторхлоретиленом:



і вініліденфториду з гексафторпропіленом:

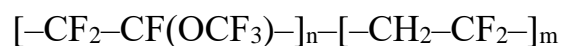


Оптимальне поєднання еластичності та стійкості в агресивних середовищах досягається при співвідношенні m:n від 1:1 до 3:7 і p:q 3:7. Вміст зв'язаного фтору у кополімері вініліденфториду з

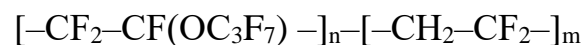
трифторхлоретиленом досягає 52 %, його молекулярна маса становить $3 \cdot 10^5$, він термічно стійкий до 310–320 °С. За вищої температури починається розпад із виділенням HF і HCl і утворенням нерозчинних зшитих продуктів.

Молекулярна маса кополімерів вініліденфториду з гексафторпропіленом становить $(1,0\text{--}2,5) \cdot 10^5$, а вміст зв'язаного фтору досягає 64–65 %. У макромолекулах немає мікроблоків гексафторпропілену, а також розгалужень. Ці кополімери дещо еластичніші, ніж кополімери вініліденфториду з трифторхлоретиленом і внаслідок підвищеного вмісту фтору характеризуються вищою термостабільністю. Вулканізати цих кополімерів не кристалізуються при розтягуванні або охолодженні, їх недоліком є порівняно низька морозостійкість (температура склування кополімерів вініліденфториду з трифторхлоретиленом і вініліденфториду з гексафторпропіленом дорівнює -18 і -22 °С відповідно).

Значне підвищення морозостійкості фторкаучуків при збереженні термічної і хімічної стійкості досягається при кополімеризації вініліденфториду з різними перфторалкілвінільними етерами, що містять етерні зв'язки у бічних групах. За такої умови полегшується обертання перфторалкільного радикалу, зменшується щільність упаковки полімерного ланцюга і підвищується еластичність каучуку. Так, кополімер перфторметилвінільного етеру з вініліденфторидом:



має температуру склування -40 °С. Дуже цікавими є кополімери перфторпропілвінільного етеру з вініліденфторидом:



Для кополімерів, що містять менше 50 % (мол.) перфторметилвінільного етеру, характерна наявність у макромолекулі мікроблоків вініліденфториду і ланок вініліденфториду та перфторметилвінільного етеру, що чергуються. Мікроблоки ланок перфторметилвінільного етеру з'являються у молекулах кополімеру при вмісті етеру > 50 % (мас.).

Стійкість фторкаучуків до дії агресивних середовищ можна підвищити, зменшивши вміст метиленових груп у ланцюзі. З цією метою вініліденфторид частково або повністю замінюють на тетрафторетилен. Відомі каучуки, отримані кополімеризацією гексафторпропілену, вініліденфториду і тетрафторетилену, а також кополімери перфторметилвінільного етеру, тетрафторетилену і третього мономера, що забезпечує каучуку здатність до вулканізації (наприклад, перфторвінільного етеру з пентафторфенільною групою або мономеру з перфторалкільною ланкою, що містить атом йоду). Розроблені способи введення в перфторалкільні кополімери сульфо-, ціано- та інших функціональних груп. Проте заміна вініліденфториду на тетрафторетилен призводить до погіршення гнучкості полімерів, температура склування яких знаходиться в межах від -10 до -15 °C. Підвищення термічної стійкості спостерігається при введенні в головний ланцюг перфторованої макромолекули ароматичних циклів, наприклад, перфтортриазинових ланок, які уповільнюють деструктивний розпад перфторолефінової частини макромолекули за високої температури. Введення в основний ланцюг атомів кисню (і азоту) дає змогу поліпшити еластичність і морозостійкість фторкаучуків.

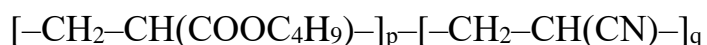
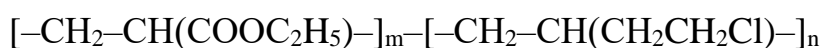
Фторкаучуки застосовують для виготовлення різних технічних виробів, які працюють за високих температур (до $200-250$ °C) у контакті з органічними розчинниками й агресивними середовищами. Розчини цих каучуків вживають для прогумовування тепло- і маслостійких електроізоляційних тканин та інших виробів.

3.11. Акрилатні каучуки

Акрилатні каучуки є кополімерами естерів акрилової кислоти один з одним або з акрилонітрилом. Для збільшення швидкості вулканізації акрилатного каучуку до складу ланцюга вводять мономери з реакційноздатними функціональними групами, наприклад, епоксидними, тіольними або галогенвмісними (β -хлоретилметакрилат, гліцидилакрилат або

метакрилат, вінілхлорацетат та ін.). Полімеризація проводиться у водних емульсіях за температур від 5 до 90 °С. Змінюючи склад суміші мономерів, можна в широких межах змінювати будову макромолекул акрилатного каучуку.

Найпоширенішими є кополімери етилакрилату з β-хлоретилвінільним естером і етил- або бутилакрилату з акрилонітрилом, що містять невелику кількість третього мономеру для полегшення вулканізації:



Звичайне співвідношення $n:m = 95:5$, а $p:q = 88:12$. Кополімери є лінійними продуктами, що не кристалізуються при охолодженні та розтягуванні, з молекулярною масою $(7-17) \cdot 10^5$. Відсутність подвійних зв'язків і наявність полярних естерних груп у макромолекулах є причиною того, що акрилатні каучуки характеризуються підвищеною теплостійкістю (до 175 °С), яка поєднується зі стійкістю до дії гарячих сірковмісних олій і мастил, кисне- і озоностійкістю.

Недоліком багатьох акрилатних каучуків є невисока морозостійкість, яка пов'язана з підвищеною полярністю макромолекул. Їх температура склування зазвичай становить від -25 до -35 °С. Морозостійкість акрилатних кополімерів підвищується при використанні акрилових естерів з алкільним радикалом більшої довжини, наприклад, при переході від ланок етилакрилату до ланок бутилакрилату. Проте одночасно з цим зменшується полярність каучуку і пов'язана з нею маслостійкість. При використанні естерів, що містять в алкільному радикалі ≥ 9 атомів вуглецю, отримують кристалічні полімери. При заміні алкілакрилатів на алкілметакрилати морозостійкість погіршується.

Каучуки, що поєднують високу маслостійкість із морозостійкістю, отримують кополімеризацією акрилових естерів з олефінами (етиленом, пропіленом або ізобутиленом). Реакція протікає у середовищі органічного розчинника (дихлоретану) при 25-35 °С, причому акриловий естер

використовують у вигляді комплексу з VF_3 . Третім мономером, який необхідний для подальшої вулканізації каучуку, є зазвичай похідне від акрилової кислоти. Його вводять у суміш, що полімеризується, разом з акриловим естером. Комплекси руйнуються при відмиванні полімеру, яке проводять спочатку парою, а потім, послідовно, спиртом (метанол) і водою.

У промисловому масштабі випускається терполімер етилену, метакрилату і мономеру з карбоксильними групами:

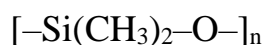


Вулканізати такого каучуку відрізняються високою маслостійкістю до температур $175-200\text{ }^\circ\text{C}$ і морозостійкістю до $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Водночас вони мають усі інші позитивні якості акрилатних каучуків. Специфічною особливістю вулканізацій етиленакрилатних каучуків є хороші демпфуючі властивості, що зберігаються в широкому температурному діапазоні ($20-150\text{ }^\circ\text{C}$). Основна маса акрилатних каучуків використовується для виготовлення різних автомобільних деталей, масло- і термостійких транспортерних стрічок, сопел бензинових рукавів, як адгезиви, просочувальні та єднальні речовини.

3.12. Силоксанові каучуки

Силоксанові каучуки є одними з найпоширеніших типів каучуків гетероланцюгової природи. У головному ланцюзі цих каучуків атоми кремнію і кисню чергуються між собою, а у бічному ланцюзі знаходяться органічні замісники.

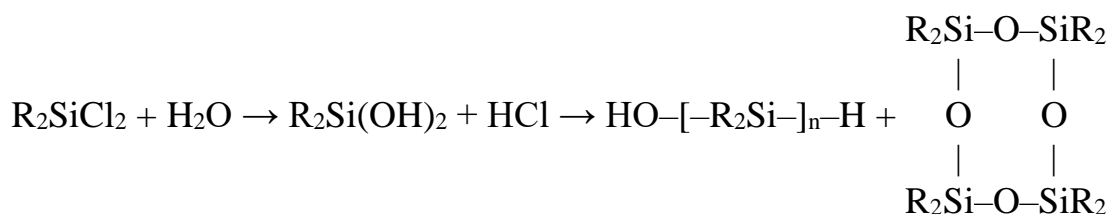
Простим представником силоксанових каучуків є полідиметилсилоксан:



Інші силоксанові каучуки можна розглядати як модифікації цього каучуку, в яких частина метильних груп заміщена на інші органічні радикали.

Силоксанові каучуки отримують методами полімеризації та поліконденсації. В обох випадках початковим продуктом є диметилдихлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ та інші діалкілдихлорсилани. Спочатку їх

піддають гідролізу, внаслідок якого утворюється суміш циклічних і лінійних олігомерів. Отримані продукти піддають термічному (при 350–400 °С) або каталітичному (при 180–200 °С) перегрупуванню для збільшення виходу олігоциклосилоксану:



Останній полімеризують за катіонним механізмом при використанні кислотних каталізаторів (сірчаної кислоти) і за аніонним під впливом основних каталізаторів (гідроксидів лужних металів, їх алкоголятів або силоксанолятів та ін.). Під дією каталізатора полімеризація протікає з розкриттям циклу, кінцеві групи необхідно блокувати і ретельно очищати каучук від залишків каталізатора, інакше при високих температурах вони каталізують його деструкцію.

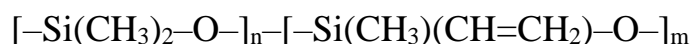
Основною властивістю силоксанових каучуків є поєднання високої теплостійкості (до 300 °С) з високою морозостійкістю (від –60 до –130 °С) залежно від типу органічного радикалу в основному ланцюзі. Термостійкість силоксанових каучуків пов'язана з високою міцністю зв'язків Si–O (440–495 кДж/моль) і Si–C (356 кДж/моль); міцність C–C-зв'язку у звичайних карболанцюгових полімерах становить 265–330 кДж/моль. Морозостійкість цих каучуків пояснюється високою гнучкістю ланцюга (через легкість обертання навколо зв'язку Si–O) і слабкою міжмолекулярною взаємодією між макромолекулами.

Молекулярна маса силоксанових каучуків змінюється у широких межах $(3,5-8,0) \cdot 10^5$ залежно від умов полімеризації та призначення продукту. За зниження молекулярної маси знижується міцність при розтягуванні і теплостійкість гум, а за її підвищення збільшується жорсткість і погіршуються технологічні властивості гумових сумішей. Проте внаслідок

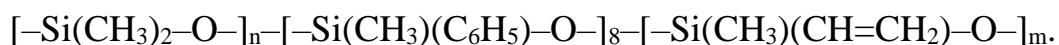
низької міжмолекулярної взаємодії силоксановий каучук зберігає плинність навіть при молекулярній масі $50 \cdot 10^5$.

Наслідком низької міжмолекулярної взаємодії є дуже мала міцність ненаповнених гум із силоксанових каучуків. Для підвищення міцності в каучук вводять високодисперсні кремнійорганічні наповнювачі (з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$). Гумові суміші каучуку з наповнювачем та іншими добавками готують зазвичай на заводах-виробниках каучуку, оскільки домішки інших каучуків, а також багато добавок хімічних речовин, що застосовуються на заводах гумової промисловості, ускладнюють вулканізацію і погіршують властивості отримуваних гум.

Каучук диметилсилоксану внаслідок насиченого характеру повільно вулканізується. Для полегшення вулканізації та розширення кола пероксидних агентів вулканізації в ланцюги вводять від 0,1 до 1 % метилвінілсилоксанових ланок:



Такі каучуки диметилсилоксанів є найпоширенішими представниками силоксанових каучуків. Температура склування цих каучуків дорівнює $-130 \text{ }^\circ\text{C}$, але внаслідок регулярної будови макромолекул вони досить швидко кристалізуються за температур $-(50-60) \text{ }^\circ\text{C}$. Порушення регулярності ланцюга введенням у нього метилфенілсилоксанових і діетилсилоксанових ланок дає змогу підвищити морозостійкість гум із силоксанових каучуків. Із введенням 8 % метилфенілсилоксанових ланок у ланцюг каучуку морозостійкість гум підвищується до $-85 \text{ }^\circ\text{C}$:



Мало кристалізуються силоксанові каучуки, що містять діетилсилоксанові ланки. Проте, на відміну від фенілвмісних, ці каучуки характеризуються зниженою термостійкістю, що пов'язано зі зменшенням енергії зв'язку Si-C при збільшенні довжини алкільного радикала біля атома кремнію. Розчинність силоксанового каучуку і набрякання його вулканізаторів

також залежать від виду радикалу в силосановому ланцюзі. Підвищеною маслостійкістю відрізняються фторсилосанові каучуки.

Широкий температурний інтервал високоеластичності, стійкість до дії агресивних середовищ, високі діелектричні показники зумовили використання силосанових каучуків для різноманітних технічних виробів, які працюють за низьких і високих температур, у тому числі в літако- та ракетобудуванні. Основною сферою застосування силосанових каучуків є виробництво електричних дротів, кабелів, обмоток генераторів і моторів. Внаслідок фізіологічної інертності силосанові вулканізати використовують для виготовлення виробів медичного призначення. Низькомолекулярні каучуки застосовують для виготовлення герметиків і компаундів, водовідштовхувальних просочень.

3.13. Уретанові каучуки

Уретанові каучуки є продуктами взаємодії полієфірів лінійної будови з диізоціанатами. Залежно від *складу полієфіру* промислові уретанові еластомери ділять на три групи:

- уретанові еластомери на основі полієстерів, які містять на кінцях гідроксильні групи;

- уретанові еластомери на основі полієфірамідів;

- уретанові еластомери на основі полієтерів;

За *способом переробки* у вироби розрізняють:

- уретанові каучуки, які здатні знаходитися у плинному стані й отверджуються у формах з утворенням міцних еластичних виробів;

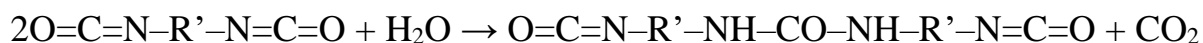
- термоеластоласти, які обробляють на обладнанні для переробки пластичних мас.

В усіх випадках уретанові еластомери отримують у три *стадії*:

- синтез початкового полієфіру або іншого полімеру з кінцевими гідроксильними групами;

- подовження молекулярного ланцюга лінійного полієфіру шляхом конденсації з діізоціанатом або іншою біфункціональною сполукою;
- формування просторової структури вулканізату реакцією з діізоціанатом або іншим зшиваючим агентом.

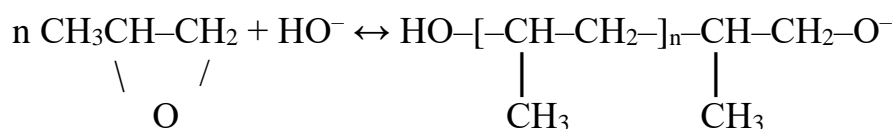
При отриманні литних еластомерів полієфір із молекулярною масою $(3-5) \cdot 10^3$ змішують із діізоціанатом, який взаємодіє з кінцевими групами полієфіру. За такої умови утворюються уретанові зв'язки і відбувається подовження ланцюгів полієфіру. Молекулярна маса полімеру на цій стадії досягає приблизно $15 \cdot 10^3$. Подальше збільшення молекулярної маси і зшивання молекул спостерігається при нагріванні полімеру з невеликою кількістю діаміну, гліколю або води. Коли кінцеві ізоціанатні групи взаємодіють із водою, виділяється діоксид вуглецю, а молекули каучуку з'єднуються карбамідними групами:



Утворені карбамідні групи реагують із кінцевими ізоціанатними групами інших ланцюгів з утворенням *поперечних зв'язків* – виходить кінцевий вулканізований продукт. Дві останні стадії протікають майже одночасно, і за температури близько 85°C процес закінчується протягом 45–50 хв. Тому поліуретанові каучуки цього типу застосовують для виготовлення виробів литним способом, коли процес формування поєднаний із вулканізацією. Для отримання високомолекулярного каучуку *лінійної* будови, здатної зберігати еластичні властивості тривалий час без помітної підвулканізації, на другій стадії синтезу діізоціанат додають у дещо меншій кількості порівняно з еквівалентним вмістом гідроксильних груп полієфірів. Для уповільнення реакції зшивання вводять також спирти, аміни та інші сполуки. Отримані уретанові каучуки переробляють звичайними методами і вулканізують при $100-150^\circ\text{C}$ органічними пероксидами, галогенвмісними сполуками та діізоціанатами.

Поліуретани на основі естерів (зазвичай отриманих з адипінової кислоти та етилен- або діетиленгліколів) відрізняються схильністю до гідролізу і недостатньою морозостійкістю. Цих недоліків позбавлені

поліуретани на основі етерів. Їх зазвичай отримують полімеризацією та кополімеризацією циклічних оксидів – етиленоксиду, пропіленоксиду та тетрагідрофурану. Залежно від складу каталізатора полімеризація може протікати і за аніонним, і за катіонним механізмом. Під дією лужних металів і третинних амінів поліетери отримують за аніонним механізмом за схемою:



Каучуки на основі поліетерів розчинні лише у небагатьох полярних розчинниках – тетрагідрофурані та диметилформаміді. Їх молекулярна маса приблизно дорівнює $2 \cdot 10^4$. Вони термопластичні та обробляються на вальцях. За еластичністю уретанові каучуки близькі до натурального. Якщо у процесі синтезу в молекулі полієфіру ввести деяку кількість ненасичених сполук, як-от малеїновий ангідрид або фумарова кислота, 1-бутендіол-3,4, то отриманий каучук можна вулканізувати прискорювачами та сіркою.

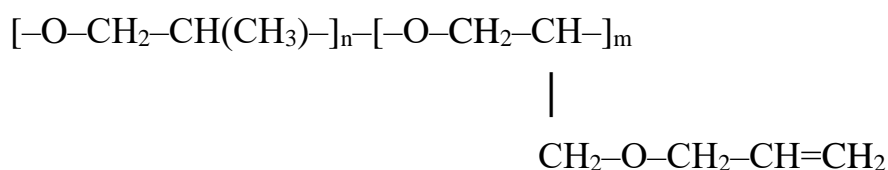
Уретанові каучуки з подвійними зв'язками в ланцюгах на основі етерів розчинні у тетрагідрофурані й метилетилкетоні, набрякають у хлорованих вуглеводнях, більш термопластичні, ніж натуральний каучук, і задовільно змішуються з наповнювачами.

Вулканізати уретанових каучуків мають високу міцність, виняткову зносостійкість, тому ці каучуки використовують для виготовлення литих масивних шин, низу взуття, деталей машин та інших гумових виробів із високим модулем і твердістю. Висока стійкість до дії озону, олій і агресивних середовищ дає змогу застосовувати їх як обклашки для друкарських валів, діафрагм, манжетів, зносостійких покриттів.

3.14. Епоксидні каучуки

Епоксидні каучуки отримують методом іонної полімеризації та кополімеризації циклічних органічних оксидів. Їх відмінною особливістю є наявність у ланцюзі етерних груп, що сприяє підвищенню гнучкості. Внаслідок низької ненасиченості епоксидні каучуки відрізняються високою стійкістю до дії кисню й озону, а також підвищеною теплостійкістю.

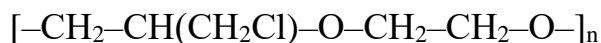
Отримують епоксидні каучуки таких типів: пропіленоксидні, епіхлоргідринові, тетрагідрофуранові та ін. Пропіленоксидні каучуки отримують полімеризацією в середовищі органічних розчинників із застосуванням як каталізаторів солей металів. Для отримання каучуків, здатних до сірчаної вулканізації, у полімеризаційну суміш додають ненасичений епоксид (монооксид бутадієну, алілгліцидиловий етер, гліцидилакрилат, монооксид вінілциклогексену та ін.). Кополімер пропіленоксиду з 6 % алілгліцидилового етеру має таку будову:



Епіхлоргідринові каучуки отримують полімеризацією епіхлоргідрину й кополімеризацією його з етиленоксидом. Гомополімер має таку будову:



Кополімер містить 68–70 % епіхлоргідрину і 30–32 % етиленоксиду:

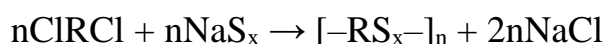


Тetraгідрофуранові каучуки є подвійними і потрійними кополімерами тетрагідрофурану з похідними оксациклобутану й алілгліцидилового етеру.

Епоксидні каучуки мають хороше поєднання міцнісних і технологічних властивостей з низкою специфічних властивостей і достатньо широким температурним інтервалом високоеластичності.

3.15. Полісульфідні каучуки (тіоколи)

Полісульфідні каучуки є продуктами поліконденсації дигалогенпохідних із полісульфідом натрію:



Як початкові дигалогенпохідні застосовують дихлоретан, дихлорпропан, β, β' -дихлордіетилформаль та ін. Реакцію проводять у розчині полісульфіду натрію, до якого поступово додають галогенпохідне. Для

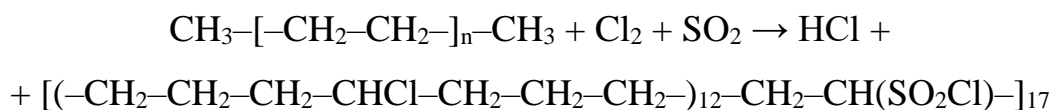
отримання стійкої емульсії додають також диспергатор – гідроксид магнію, кальцію або барію й емульгатор, наприклад, каніфольне мило або алкіларилсульфонат. Реакція екзотермічна, і при 70 °С закінчується впродовж 2–6 годин. Після закінчення реакції отримана суспензія осідає й полімер відмивають від хлориду натрію і надлишку полісульфіду натрію.

Властивості тіоколів залежать від числа атомів у сірчаному містку. Усі тетрасульфідні полімери еластичні, дисульфідні – каучукоподібні, якщо сірчані містки розділені не менше, ніж чотирма атомами вуглецю, моносульфідні полімери є пластиками. Істотний вплив на властивості каучуків має число кінцевих груп S–H у молекулах. При отриманні тіоколів у реакційну суміш зазвичай вводять трохи трифункціонального трихлорпропану, такі полімери містять групи S–H у бічних розгалуженнях, що забезпечує вулканізацію каучуку внаслідок окислення меркаптогруп. Недоліком процесу отримання тіоколів є утворення великих об'ємів стічних вод високої «засоленості», не придатних для мікробіологічного очищення. Це є головною причиною, що обмежує виробництво тіоколів.

Рідкі тіоколи застосовуються як герметики, у поєднанні з епоксидними та іншими олігомерами утворюють литні суміші, які отверджуються за кімнатної температури. На основі рідких тіоколів виготовляють клеї, що мають високу адгезію до металів, дерева, скла, кераміки, дисперсії тіоколів використовують як лаки і покриття.

3.16. Хлорсульфований поліетилен

Хлорсульфований поліетилен отримують хімічною обробкою поліетилену, яку проводять, пропускаючи хлор і діоксид сірки у розчин поліетилену в чотирихлористому вуглеці:



Хлорсульфований поліетилен містить 26–29 % хлору і 1,3–1,7 % сірки, його молекулярна маса дорівнює $2 \cdot 10^4$. Введення в поліетилен атомів хлору

ускладнює кристалізацію і робить полімер еластичним (температура крихкості $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Наявність SO_2 -групи підвищує його хімічну активність, зокрема в реакціях вулканізації. Вулканізати хлорсульфованого поліетилену мають високу міцність, зносостійкість, стійкість до старіння і дії агресивних середовищ, найчастіше використовуються як покриття, просочення тканин.

3.17. Термоеластоласти

Термоеластоласти – блок-кополімери на основі стиrolу і полібутадієну або ізопрену. За температури, нижчої від температури склування полістиролу ($80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$), характеризуються високою еластичністю, властивою каучуку, а за вищих температур проявляють властивості невулканізованих еластомерів або розплавленого полістиролу. Такий блок-кополімер переробляється у вигляді розплаву звичайними способами, які вживаються для переробки пластмас, а після формування й охолодження набуває властивостей вулканізованого каучуку. Хоча вартість отримання термоеластоластів досить велика, виробництво виробів із них дешевше, ніж з інших каучуків.

3.18. Порівняльна характеристика каучуків і вулканізаців на їх основі

Нижче наведені дані (таблиці 6–8) про властивості деяких найпоширеніших каучуків, будова і способи отримання яких описані раніше.

Таблиця 6

Структура і властивості деяких еластомерів

Показники	<i>цис</i> -1,4- полібутадієн	<i>цис</i> -1,4- поліізопрен	Бутадієн- стирольний (70:30)	Бутилкаучук	Етиленпропі- леновий	Натуральний
1	2	3	4	5	6	7
Вміст ланок, %: <i>цис</i> -1,4- <i>транс</i> -1,4- 1,2- і 3,4-	80–99 1–12 1,5–8	92–98 0–4 2–3	8–15 65–80 18–23	– 95–99 0–3	– – –	98–100 0 0–2
Молекулярна маса $\cdot 10^{-5}$	1,0–3,5	3,5–13,0	1,5–4,0	3,0–7,0	0,8–2,5	3,0–5,0
Разгалуження	немає	є	є	є	немає	немає
Ненасиченість, %	95–98	94–98	62–69	0,6–3,0	0–2	98,0

1	2	3	4	5	6	7
Густина, кг/м ³	0,91–0,92	0,91–0,92	0,93–0,95	0,92	0,85–0,87	0,91–0,92
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	–	–	0,22	0,09	0,53	0,14
Питома теплоємність, Дж/(кг·К)	–	–	1,97·10 ³	1,92·10 ³	2,34·10 ³	1,88·10 ³
Показник заломлення	–	–	1,538	1,508	1,482	1,519
Температура склування, °С	від –105 до –110	від –68 до –71	–56	–69	від –50 до –70	–72
Коефіцієнт проникності для Н ₂ при 25 °С, 10 ¹⁶ м ² /(с·Па)	–	–	2,05	0,49	–	3,9
Клейкість, г/см	400	2300	800	100	–	2500
Густина когезійної енергії, МДж/м ³	289,1	284,9	303,8	257,3	–	284,9

Таблиця 7

Властивості ненаповнених вулканізаторів

Показники	цис-1,4-полібутадиєн	цис-1,4-поліізопрен	Бутадиєн-стирольний (70:30)	Бутилкаучук	Етиленпропіленовий	Натуральний
Міцність при розтягуванні, МПа	1,8–2,5	23,0–30,2	2,0–3,0	15,0–20,0	2,0	25,0–33,0
Відносне видовження, %	350–550	750–900	700–800	800–900	700–900	800–850
Коефіцієнт тертя по абразивній поверхні	1,05	2,05	2,0	–	–	2,0
Діелектрична проникність при частоті 1000 Гц	2,5–2,7	2,6–2,7	2,7–2,8	2,3–2,6	3,2–3,4	2,6–2,7
Електричний опір, Ом·см	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	10 ¹³ –10 ¹⁴	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁵ –10 ¹⁶

Таблиця 8

Властивості вулканізаторів, які наповнені технічним вуглецем

Показники	цис-1,4-полібутадиєн	цис-1,4-поліізопрен	Бутадиєн-стирольний (70:30)	Бутилкаучук	Етиленпропіленовий	Натуральний
Міцність при розтягуванні, МПа	16–19	23–39	22–30	15–25	17–24	25–35
Відносне видовження, %	400–600	600–800	550–650	500–650	400–600	600–850
Відносна зносостійкість, %	140	95	95	90	95	100
Відносна витривалість при втомлюванні, %	45	85	50	130	110	100
Відносна еластичність за відскоком, %	105	95	85	50	105	100

РОЗДІЛ 4

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ПОХІДНІ ЕЛАСТОМЕРІВ

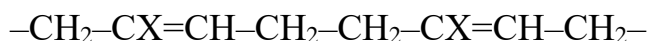
Хімічні перетворення еластомерів у тому або іншому ступені протікають на всіх стадіях переробки й експлуатації, наприклад, при вулканізації, взаємодії еластомерів із киснем, агентами пластикації та іншими активними речовинами, що змінюють молекулярну структуру еластомерів. Істотну роль відіграють хімічні реакції при отриманні хімічних похідних еластомерів.

Хімічні реакції еластомерів за технічним призначенням і ступенем перетворення розділяються на дві *групи*. До *першої групи* належать реакції, що приводять до утворення полімеру нового типу внаслідок хімічного перетворення значної частини функціональних груп. За такої умови відбувається істотна зміна молекулярної структури еластомеру, що часто супроводжується зменшенням його молекулярної маси та різкою зміною фізико-хімічних і механічних властивостей. Прикладом таких реакцій є отримання хлоркаучуку та циклокаучуку, які мають самостійне технічне значення.

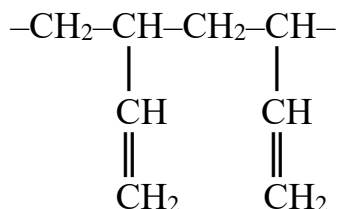
До *другої групи* належать реакції, внаслідок яких змінюється яка-небудь одна або декілька властивостей еластомеру в бажаному напрямі. У цьому разі молекулярна структура еластомеру зберігається і глибина реакції незначна. Прикладом таких перетворень є бромовання бутилкаучуку з метою підвищення його клейкості та сумісності з іншими каучуками; реакція каучуку з малеїновим ангідридом для оберігання каучуку від старіння або приєднання до поліхлоропрену невеликої кількості тіобензойної кислоти для зниження його температури склування. Такі реакції мають назву *реакцій модифікації*.

4.1. Вплив молекулярної будови на хімічну активність

Більшість еластомерів мають високу хімічну активність. У молекулах дієнових полімерів на кожен мономерну групу припадає один подвійний зв'язок, і їх загальне число в макромолекулі досягає десятків тисяч. Кополімери мають істотно менше подвійних зв'язків і, відповідно, меншу хімічну активність. Хімічна активність насичених еластомерів визначається стійкістю зв'язків, які сполучають мономерні ланки, а також типом замісників (функціональних груп) у ланцюгах. Хімічна активність подвійних зв'язків залежить від їх розташування і наявності замісника у ланцюзі еластомеру. У полімерів структури 1,4 подвійні зв'язки знаходяться у головних ланцюгах і є дво- або три-заміщеними:



У багатьох реакціях (взаємодія з галогенами, киснем, сіркою, надкислотами) ці зв'язки активніші, ніж подвійні зв'язки бічних винільних груп структури 1,2:



При гідрогенізації спостерігається зворотна залежність. Алкільні замісники підвищують активність подвійних зв'язків у нуклеофільних реакціях, а галогеніди зменшують. Далі наведена відносна реакційна здатність еластомерів при їх взаємодії з пербензойною кислотою при 0 °С, що характеризує різну хімічну активність подвійних зв'язків залежно від їх розташування і наявності замісників. Внаслідок ефекту спряження α -метиленових (і α -метильних) груп структури 1,4 з подвійним зв'язком у багатьох реакціях радикального типу реагент спочатку взаємодіє не з подвійними зв'язками, а з α -метиленовими групами (реакції окислення, взаємодія еластомерів з сіркою, дисульфідами). Так само підвищену

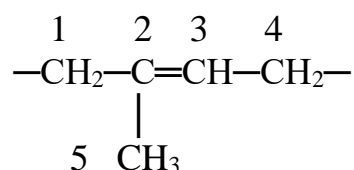
реакційну здатність мають метиленові групи структури 1,2-бутадієнових і 3,4-ізопренових каучуків, які знаходяться в α -положенні до подвійного зв'язку (таблиця 9).

Таблиця 9

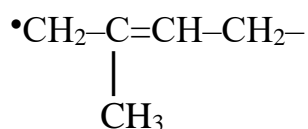
Відносна реакційна здатність еластомерів при взаємодії з пербензойною кислотою при 0 °С

Тип еластомеру	Мономерна група	Відносна реакційна здатність
поліхлоропрен	$-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	1
1,2-полібутадієн	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH} \qquad \qquad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \end{array} $	25
1,4-полібутадієн	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	550
1,4- <i>цис</i> -поліізопрен	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	5000–6000
метилкаучук	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	>10 000

За реакційною здатністю у поліізопрені



ці групи розташовуються в ряд $\text{C}_4 > \text{C}_1 > \text{C}_5$. Отже, хімічна активність дієнових еластомерів визначається наявністю подвійних зв'язків, α -метиленових, α -метильних і метинових груп. До того ж зв'язок між окремими мономерними ланками в 1,4-полієновому ланцюзі є діалільним і внаслідок спряження ослаблений приблизно на 74 кДж/моль. Тому він порівняно легко розпадається з утворенням вільних радикалів:



Цей розпад сприяє протіканню радикальних хімічних реакцій, зокрема процесів деструкції і зшивання.

У деяких еластомерах молекулярні ланцюги містять *функціональні групи* (карбоксылну, нітрильну, піридинову та ін.). Ці еластомери здатні до хімічних реакцій, які характерні для їх функціональних груп, що знаходяться в низькомолекулярних сполуках. Якщо функціональні групи в молекулярному ланцюзі полімеру опиняються досить зближеними, то можливі реакції утворення внутрішньомолекулярних циклічних структур.

Реакційна здатність полімерів у деяких випадках залежить від їх ізомерної структури. У низці реакцій велику активність проявляють ізо- і синдіотактичні полімери порівняно з атактичними структурами. *Цис*-полібутадієн із меншою швидкістю приєднує сірку, ніж *транс*-полібутадієн.

Подвійні зв'язки, α -метильні ланки і функціональні групи в молекулах еластомеру беруть участь в усіх тих реакціях, що й аналогічні низькомолекулярні сполуки. Проте внаслідок великої молекулярної маси кількість активних груп, зокрема подвійних зв'язків, у молекулах еластомеру велика, і при тому або іншому хімічному процесі не усі подвійні зв'язки однієї молекули одночасно вступають у взаємодію з реагуючою речовиною. Продукт реакції, що вийшов, не є однорідним. З огляду на різні причини реакція зазвичай не проходить до кінця.

4.2. Вплив полімерної природи еластомерів на їх хімічну активність. Кінетичні особливості

Тепловий рух полімерних молекул внаслідок їх високої молекулярної маси украй обмежений. Безпосередні зіткнення реагуючих центрів молекули обумовлені броунівським рухом окремих сегментів молекулярних ланцюгів. Через це можна чекати, що реакції еластомерів повинні протікати з меншою швидкістю, ніж реакції їх низькомолекулярних аналогів, при однакових об'ємних концентраціях. Проте зазвичай цього не спостерігається. Очевидно,

повільніший рух сегментів полімеру компенсується збільшенням часу перебування активних центрів у «клітці» реакційного простору. Клітинний ефект істотно впливає на кінетику і напрям радикальних процесів. Так, концентрація вільних радикалів, що утворюються при розпаді дисульфідів у середовищі еластомеру, на два порядки вища порівняно з концентрацією цих радикалів при розпаді чистого дисульфиду. Хоча швидкість хімічних реакцій полімерів малочутлива до зміни молекулярної маси в широкому діапазоні, вона залежить від гнучкості молекулярних ланцюгів та щільності їх упаковки.

4.3. Механічна активація

Відомо, що механічна напруга може викликати розпад молекулярних ланцюгів з утворенням фрагментів, що мають характер вільних радикалів або іонів, які здатні до подальших реакцій. За такої умови розвивається *механохімічний процес*. Спостереження показують, що деформований еластомер реагує з деякими речовинами інтенсивніше, ніж недеформований. Це явище відбувається при окисленні каучуку, його взаємодії з сірчаною кислотою. Малейновий ангідрид інтенсивно приєднується до каучуку при вальцюванні, при зберіганні суміші приєднання не відбувається.

Передбачається, що хімічні реакції та структурні перетворення ініціюються зовнішньою напругою, що ослаблюють валентні сили в ланцюгах еластомерів. Якщо напруга перевищує енергію хімічного зв'язку, відбувається механічний розрив молекулярного ланцюга. Менша напруга здатна ослабити хімічні зв'язки в макромолекулах, знизити активаційний бар'єр різних хімічних перетворень і прискорити їх протікання. Під дією механічної напруги розриваються або активуються тільки довгі молекулярні ланцюги й поперечні зв'язки в еластомерах тривимірної структури. Короткі бічні групи безпосередньо не активуються, як і низькомолекулярні речовини, розчинені в еластомерах.

Структурні зміни в еластомерах передусім зводяться до розпаду (деструкції) молекулярних ланцюгів і їх з'єднання (зшивання). Розпад молекулярних ланцюгів протікає особливо активно під впливом нагрівання і зусиль зсуву. Оскільки розпад молекулярних ланцюгів – найчастіше процес *гомолітичний*, утворюються вільні радикали, які реагують один з одним і з полімерними молекулами з утворенням розгалужених молекул або навіть просторових структур.

4.4. Дія фізичних агентів

Висока молекулярна маса, ланцюгова будова, наявність численних подвійних зв'язків та інших активних центрів – усе це забезпечує можливість хімічних змін каучуку під впливом фізичних дій. Зокрема, подібні зміни спостерігаються при нагріванні, при зусиллях зсуву й ультразвукових коливаннях, при електричних розрядах і під впливом світлових та іонізуючих випромінювань.

4.4.1. Дія нагрівання. Термічний розклад каучуку

При нагріванні протікають оборотні й необоротні зміни еластомерів. Перші є наслідком фазових перетворень, дезагрегації надмолекулярних структур (глобул, асоціатів, пачок) і переходу еластомеру у в'язкоплинний стан. Зазвичай вище за температуру плинності настає термічний розпад молекулярних ланцюгів еластомеру, що супроводжується виділенням низькомолекулярних летких речовин. Нижче у таблиці 10 наведена початкова температура розкладання, залежна від складу і будови еластомеру.

Таблиця 10

Початкова температура термічного розкладу еластомерів

Речовина	Початкова температура розкладу, °С
1	2
Бутадієн-стирольний	254
Бутилкаучук	248

1	2
Хлоропреновий (неопрен)	227
Натуральний	198
Силоксановий	360

Ця температура залежить також від вмісту сторонніх речовин, що прискорюють або уповільнюють процес розкладання. Чистий натуральний каучук в атмосфері інертного газу починає розкладатися за температури близько 200 °С, на повітрі – при 120–150 °С. Істотний вплив має також фазовий стан еластомеру: в кристалічному стані термічний розпад починається при вищій температурі. Склад продуктів розкладання залежить від умов процесу: температури, тиску, швидкості нагрівання. Чим вища температура розкладання і швидкість її досягнення, тим більше утворюється низькомолекулярних летких сполук. У таблиці 11 наведено дані про склад летких речовин, що отримуються з натурального каучуку при нагріванні до 700 °С. Велику частину цих речовин складають ізопрен і дипентен. Перший є мономером натурального каучуку, і отримання його можна розглядати як результат процесу деполімеризації. За піролізу полібутадієну летка фракція містить 20–30 % мономеру бутадієну.

Нині встановлено, що термічна деструкція еластомерів, яка супроводжується виділенням летких речовин, розвивається як ланцюговий радикальний процес. Початковий акт полягає у розпаді молекулярного ланцюга в місцях із найменшою енергією зв'язку. Деструкція дієнових еластомерів розпочинається з розриву діалільного зв'язку між мономерними ланками. Радикал, що утворюється, стабілізований внаслідок спряження з подвійним зв'язком в α -положенні. Завдяки цьому і зниженій енергії зв'язку між мономерними ланками стає ймовірною реакція ізомеризації радикала з виділенням молекули мономеру. Коли акт ізомеризації захоплює дві кінцеві мономерні ланки, утворюється дипентен, як і при димеризації ізопрену.

**Склад летких речовин, які отримані з натурального каучуку при
нагріванні до 700 °С**

Назва	Формула	Температура кипіння, °С	Кількість, ваг.% у розрахунку на каучук
ізопрен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	34,08	10,0
метил-2-пентен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	65,7	0,45
бензол	C_6H_6	80	0,7
толуол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	111	1,0
μ-ксилол	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	139	1,0
тетрагідроетилтолуол	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	149	0,8
дипентен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	176	20,0

Після видалення летких речовин залишається смолоподібна маса з меншою ненасиченістю порівняно з початковим каучуком. Зменшення ненасиченості відбувається внаслідок внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням поліциклічних структур. У міру розкладання молекулярна маса еластомеру швидко зменшується, особливо на початкових стадіях деструкції. Виникнення високомолекулярних продуктів деструкції пов'язане з реакцією передачі ланцюга початковим радикалом. Коли процеси деструкції переважають над деполімеризацією, термічна деструкція протікає за законом випадку, продуктом реакції є набір молекул усіх проміжних розмірів, а кількість летких невелика. Такий процес характерний для термічної деструкції насичених еластомерів, наприклад, етиленпропіленового каучуку. Установлено, що мономер виділяється тим інтенсивніше, чим нижча температура полімеризації еластомеру.

Вільний полімерний радикал може також приєднуватися подвійним зв'язком макромолекули або вступати в реакцію рекомбінації з іншим радикалом, що приводить до збільшення молекулярної маси й утворення розгалужених макромолекул. Внаслідок цього на певних стадіях процесу утворюється, іноді в значних кількостях, нерозчинна фракція.

Характер термічного розкладання змінюється, якщо застосовувати каталізатори типу AlCl_3 і різні оксиди (CaO , ZnO). Ці каталізатори знижують температуру розкладання і збільшують вихід циклічних сполук, знижується вихід мономеру. Замісники у молекулах еластомерів можуть істотно впливати на перебіг термодеструкції, оскільки додаються реакції деструкції, що пов'язані з перетворенням замісників. Характер і напрям цих реакцій залежить тільки від хімічної природи бічних функціональних груп. При нагріванні хлорсульфованого поліетилену до $150\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається виділення летких продуктів, що складаються з двоокису сірки і хлористого водню. При нагріванні хлорованого і бромованого етиленпропіленового каучуку спостерігається не лише внутрішньомолекулярне, але і міжмолекулярне відщеплення галогеноводню з утворенням поперечних зв'язків.

Мас-спектрометричний аналіз летких продуктів піролізу фторкаучуків показує, що першою стадією зміни їх структури є відщеплення галогеноводню, яке супроводжується виникненням подвійних зв'язків. За температури вище $300\text{ }^\circ\text{C}$ починаються процеси деструкції полімерних ланцюгів разом зі зшиванням обривків, що утворюються. При нагріванні каучуку бутадієн-нітрилу можливі процеси циклізації за групами нітрилу. Реакції циклізації характерні для багатьох сполук, що містять бічні функціональні групи.

Структурні зміни, що викликаються нагріванням, мають велике значення при старінні і стомлюванні еластомерів. Насичені полімери, особливо силоксановий і фторкаучуки, більш стійкі до дії нагрівання, ніж ненасичені полідієни.

4.4.2. Дія механічних напруг. Механохімічні реакції

Через великі розміри та лінійну будову молекул енергія міжмолекулярної взаємодії в еластомерах у багато разів перевершує енергію окремих хімічних зв'язків. Тому при зусиллях зсуву в молекулярних ланцюгах може виникнути напруга, здатна здолати енергію валентних зв'язків між атомами ланцюга. Відбувається хімічний акт розриву молекулярного ланцюга з утворенням (при гомолітичному розпаді) двох *полімерних радикалів*. Полімерні радикали, що виникають при механічній дії, здатні брати участь у хімічних реакціях, властивих алкільним і алкенільним радикалам. Зокрема, вони можуть реагувати з молекулами еластомеру шляхом:

- відриву атома водню від іншої молекули;
- приєднання до подвійного зв'язку (у випадку дієнових еластомерів);
- приєднання радикала за місцем відриву атома водню;
- рекомбінації двох полімерних радикалів з утворенням поперечного зв'язку.

Внаслідок цих реакцій спостерігається зменшення, збільшення розміру молекул і утворення щеплених структур. За наявності інгібіторів радикальних реакцій, наприклад, β -тіонафтолу, реакції структуризації не розвиваються, спостерігається процес деструкції, що супроводжується зменшенням в'язкості, падінням молекулярної маси і зміною інших властивостей. Можна також використати ароматичні дисульфідні, меркаптани, бензохінон, пірогалол, кисень повітря та ін.

Механічний розрив молекулярних ланцюгів характеризується негативним температурним коефіцієнтом, оскільки за підвищення температури зменшуються міжмолекулярні взаємодії, отже, зменшується ймовірність розриву ланцюгів при зусиллях зсуву. Механохімічні процеси протікають у різних умовах переробки й експлуатації еластомерів, вони відіграють істотну роль при змішуванні еластомерів із наповнювачами, забезпечуючи хімічний зв'язок каучуку з наповнювачем.

4.4.3. Сумісна дія нагрівання і високого тиску

Структурні зміни еластомерів, що відбуваються при нагріванні, істотно інтенсифікуються при високому (понад 5 МПа) тиску на полімер. Зміна властивостей ненасичених еластомерів, що викликається дією нагрівання і високого тиску, зводиться до зменшення концентрації подвійних зв'язків, розчинності й максимуму набрякання нерозчинної частини, а також до підвищення густини і твердості каучуку.

4.4.4. Дія ультразвуку

Ультразвукові коливання викликають структурні зміни еластомерів і в розчинах, і у твердій фазі. У розчинах ці зміни протікають під дією сил тертя, які виникають між молекулами розчинника, що швидко рухаються, і фіксованими молекулами еластомеру. Розпад молекулярних ланцюгів еластомерів супроводжується утворенням вільних радикалів. Внаслідок протікання процесів деструкції спостерігається падіння молекулярної маси, що досягає деякого граничного значення, незалежно від початкової молекулярної маси. Це пояснюється тим, що, по-перше, між процесами деструкції та структуризації встановлюється рівновага і, по-друге, є деякий мінімальний розмір молекул, при якому необхідна для розриву напруга не досягається. Ступінь деструкції залежить від частоти й інтенсивності ультразвукових коливань. Разом із хімічними перетвореннями еластомерів ультразвукові коливання викликають та інтенсифікують оборотні структурні зміни: розпад вторинних молекулярних структур, утворення і розпад кристалітів і т. д. Використовуючи ультразвук, можна отримувати блок-кополімери і щеплені полімери.

4.4.5. Дія світла

Натуральний каучук на прямому сонячному світлі на повітрі швидко розм'якшується і стає липким. При опроміненні у вакуумі спостерігається виділення летких речовин: за кімнатної температури – водень (80 %), за

температури, вищої від 150 °С – ізопрен. Основним процесом при дії світла на каучук є відщеплення водню, що проходить за радикальним механізмом. Одночасно протікає розпад макромолекул діалільним зв'язком, що призводить до зниження молекулярної маси і до протікання процесів структуризації. Наявність рухливого атому водню в α -метиленових групах і у третинному атомі вуглецю підвищує фотохімічну активність полімеру. Фотохімічні реакції мають велике значення як самостійний чинник старіння і стомлювання еластомерів, і особливо як чинник, що активує взаємодію еластомерів із киснем повітря та іншими речовинами.

4.4.6. Дія іонізуючого випромінювання

До випромінювань високої енергії, які здатні викликати хімічні перетворення еластомерів, належать:

- електромагнітні випромінювання – рентгенівські, а також γ -промені, що утворюються при розпаді ядер радіоактивних елементів;
- потоки нейтральних часток – швидкі й повільні нейтрони;
- потоки заряджених часток – швидкі електрони, α -частинки, протони та інші продукти ядерних реакцій.

Енергія іонізуючих випромінювань значно перевершує енергію хімічних зв'язків у молекулі, тому при опроміненні різних речовин незалежно від їх будови протікає ряд хімічних перетворень, пов'язаних з утворенням іонів і радикалів. Концентрація радикалів залежить від дози опромінення.

При дії випромінювань на каучук можливе утворення хімічних зв'язків між макромолекулами (структуризація еластомерів); розрив зв'язків у головних ланцюгах з утворенням молекул меншої довжини (деструкція полімерів); зміна числа і положення подвійних зв'язків; окислення та інші реакції з низькомолекулярними сполуками, що містяться у системі. Переважно ці реакції протікають одночасно і незалежно одна від одної.

За типом переважаючого процесу еластомери діляться на дві *категорії*: що структуруються і деструктуються. Якщо у головному ланцюзі кожен атом вуглецю пов'язаний хоча б із одним атомом водню, то еластомер є таким, що структурується. До них належать: ізопрен, бутадієн, бутадієн-стирольний, бутадієн-нітрильний, силоксановий, поліуретановий каучуки. Якщо у головному ланцюзі є тетразаміщені атоми вуглецю, то еластомер під дією випромінювань переважно деструктуються. До таких еластомерів належать поліізобутилен і бутилкаучук. Етиленпропіленовий каучук займає проміжне положення. Його схильність до деструкції зростає при збільшенні вмісту пропіленових ланок у складі еластомеру.

Одночасно зі зміною структури еластомеру при опроміненні спостерігається виділення низькомолекулярних летких сполук. Основну частину цих сполук складає водень; при розпаді політетрафторетилену утворюється CF_4 , при радіолізі каучуку бутадієн-нітрилу – HCN .

Структурні зміни еластомерів, що викликаються дією іонізуючих випромінювань, приводять до зміни їх фізичних і механічних властивостей. Іноді при сильній деструкції та виникненні нерегулярних структур втрачається здатність до кристалізації. При утворенні рідких сіток, навпаки, здатність до кристалізації при розтягуванні зростає, як це спостерігається у *цис*-бутадієнового каучуку. Особливо істотними є процеси радіаційної структуризації, які приводять до отримання нерозчинних еластичних матеріалів, у цьому разі відбувається процес радіаційної вулканізації.

4.5. Ізомерні перетворення еластомерів

При дії деяких фізичних і хімічних агентів спостерігаються зміни властивостей еластомерів, що належать до категорії *ізомерних* перетворень. Вони можуть бути викликані спрямованою хімічною дією, протікати у процесах переробки еластомерів, експлуатації виробів із них, і відіграють важливу роль при старінні і стомлюванні. Ізомерні перетворення характерні для ненасичених еластомерів і можуть бути розділені на три *групи*:

- *цис-транс*-ізомеризація еластомерів, що містять мономерні ланки в положенні 1,4;
- переміщення подвійних зв'язків у структурі еластомерів;
- циклізація еластомерів.

4.5.1. *Цис-транс*-ізомеризація

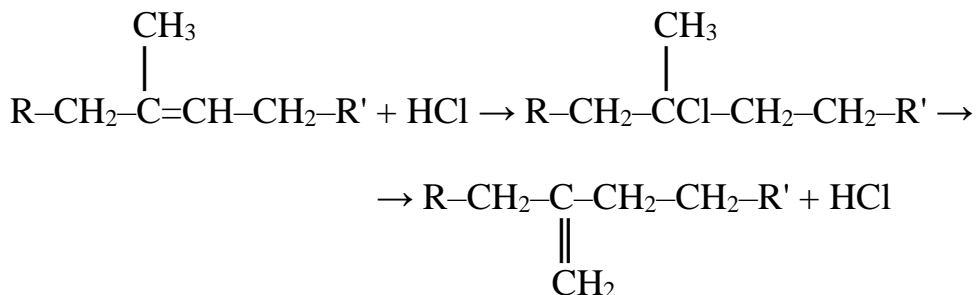
Через наявність подвійних зв'язків 1,4-ланки молекули еластомеру можуть знаходитися в *цис*- або *транс*-формі. Ця відмінність у структурі проявляється у багатьох фізичних і деяких хімічних властивостях. Кристаліти *цис*-1,4-поліізопрену плавляться за температури близько 28 °С, а густина цього каучуку за 20 °С дорівнює 0,92 г/см³. У гутаперчі (*транс*-1,4-поліізопрену) температура плавлення β- і α-модифікацій дорівнює, відповідно, 65 і 56 °С, а густина залежить від термодинамічних умов процесу: за деякої температури становить 0,945–0,955 г/см³. Аналогічна залежність спостерігається у синтетичних ізопреновому та бутадієновому каучуках.

Можливість *цис-транс*-ізомеризації встановлена для низки низькомолекулярних сполук, коли встановлюється рівновага між *цис*- і *транс*-формами. Для ізомеризації поліізопрену і полібутадієну сухий каучук обробляють на вальцях за наявності тіокислот і дисульфідів або опромінюють розчини каучуку ультрафіолетовими променями за наявності SO₂.

Ізомеризація сильно впливає на кристалізацію еластомеру. Якщо натуральний каучук, що містить 98 % *цис*-форми, при 26 °С кристалізується впродовж 2 год, то після ізомеризації при вмісті 6 % *транс*-форми він кристалізується в сотні разів повільніше. Вулканізація такого каучуку зберігає еластичність за низьких температур. У зв'язку з цим ізомеризація використовується при отриманні спеціального сорту натурального каучуку. Оскільки міцність еластомеру пов'язана з його здатністю до кристалізації, то ізомеризація зменшує міцність каучуку і його вулканізацію.

4.5.2. Переміщення подвійних зв'язків

При нагріванні гідрохлориду каучуку у вакуумі відбувається відщеплення HCl і виходить продукт того ж складу, що і початковий каучук, проте здійснюється переміщення подвійних зв'язків з утворенням вініліденової групи:



Процес ізомеризації охоплює тільки частину мономерних ланок, інші відновлюються у початковому вигляді та утворюють циклічні структури.

4.5.3. Циклізація

Циклізація дієнових еластомерів протікає під дією протонних і апротонних кислот: сірчаної, соляної, фосфорної, сульфокислот: SnCl₄, TiCl₄ та ін. У процесі циклізації активований подвійний зв'язок реагує з сусіднім, внаслідок чого у ланцюзі утворюються шестичленні кільця, що містять подвійний зв'язок у новому положенні. Внаслідок циклізації жорсткість ланцюга сильно збільшується і при відомій глибині реакції циклокаучуки втрачають еластичність, стають твердими, порошкоподібними, а в розплавленому стані – смолоподібними продуктами. Будова циклокаучуків залежить від початкового еластомеру, а також від каталізатора й умов циклізації. Циклізація часто супроводжує інші хімічні перетворення еластомерів, як-от хлорування, гідрохлорування та ін. Процес циклізації має велике значення, оскільки дає змогу отримувати похідні еластомерів із цінним комплексом властивостей. Майже усі види циклокаучуків внаслідок високої хімічної стійкості застосовуються як зв'язуючі для лакофарбних, антикорозійних та електроізоляційних покриттів.

4.6. Реакції приєднання і заміщення еластомерів

Хімічна активність дієнових еластомерів найлегше проявляється в реакціях *приєднання* до подвійних зв'язків або *заміщення* у рухливого атома водню в α -положенні до подвійного зв'язку. За допомогою таких реакцій здійснюють хімічну модифікацію низки промислових еластомерів з метою підвищення їх технічних властивостей – міцності, еластичності, кращої адгезії до металів і волокон тощо. Досить добре вивчені реакції взаємодії еластомерів із сірковмісними й азотвмісними сполуками, гідрування, галогенування й гідрогалогенування, з гліколем, формальдегідом, малеїновим ангідридом, хлорноватистою кислотою та надкислотами.

РОЗДІЛ 5

ВУЛКАНІЗАЦІЯ ЕЛАСТОМЕРІВ І ВЛАСТИВОСТІ ВУЛКАНІЗАТІВ

5.1. Призначення процесів і основні агенти вулканізації

Вулканізація – технологічний процес перетворення пластичного каучуку або сирової гумової суміші в еластичну *гуму* – матеріал, що має високоеластичні властивості у широкому температурному діапазоні. Якщо каучук недостатньо пластичний, то його передусім піддають *пластикації*, що полегшує проведення операцій шприцювання, каландрування, екструзії, розчинення. Із хімічного погляду *вулканізація* – це утворення з ланцюгових молекул каучуку тривимірної просторової сітки. Зазвичай цей процес (зшивання) відбувається за рахунок виникнення ковалентних хімічних зв'язків між макромолекулами під дією спеціального *агента вулканізації*.

Різноманітність каучуків і способів вулканізації привела до розробки й промислового використання великого числа агентів вулканізації, органічних сполук, що належать до різних класів. Основним агентом вулканізації дієнових каучуків є сіркоприскорювальні системи. Для вулканізації застосовують органічні пероксиди, органічні полігалогеніди й полісульфіди, алкілфенолформальдегідні й епоксидні олігомери, діазосполуки, бісазоефіри, хінони й хінондіоксими, нітрозосполуки та їх похідні, дитіоли та ін. Еластомери, що містять у молекулярних ланцюгах функціональні групи, вулканізуються за допомогою сполук, що реагують із цими групами. Карбоксилатні каучуки можуть вулканізуватися оксидами металів і діамінами, вінілпіридинові каучуки – галогенпохідними, а уретанові – диізоціанатами. Відомі також радіаційна і термовулканізація.

При переході від одного методу вулканізації до іншого можна в широких межах міняти властивості гум на основі одного і того ж каучуку. Сіркоприскорювальні вулканізуючі системи дають змогу отримувати гуми з хорошими динамічними властивостями при помірній теплостійкості; під дією

пероксидів отримують гуми з підвищеними теплостійкістю й опором до перебудови сітки при стискуванні в умовах підвищених температур. Для вулканізаторів з алкілфенілформальдегідними олігомерами характерна висока стійкість до перегрітої пари. Радіаційні, пероксидні й тіурамні вулканізати відрізняються поліпшеними діелектричними характеристиками.

5.2. Зміна властивостей каучуку при вулканізації

При вулканізації істотно змінюються властивості вулканізата.

1. Помітно покращуються високоеластичні характеристики.
2. Зменшуються залишкова деформація й гістерезисні втрати еластомеру.
3. Розширюється температурна область еластичності.
4. Зростає міцність, твердість, опір роздиранню.
5. Вулканізатор здатний лише до обмеженого набрякання.
6. Змінюються волого- і газопроникність, діелектрична проникність і коефіцієнт діелектричних втрат, показник заломлення, теплопровідність, температура склування та інші властивості еластомеру.
7. Покращуються динамічні властивості матеріалу, що визначають поведінку гум при ударних, періодичних або інших змінних зовнішніх механічних діях.

В процесі вулканізації спостерігається зміна структури ланцюгів: циклізація, ізомеризація, переміщення подвійних зв'язків, внутрішньомолекулярне приєднання вулканізуючих агентів, окислення, деструкція.

5.3. Структура сітки вулканізаторів та її вплив на механічні властивості

Міцність та еластичність вулканізаторів зростають зі збільшенням частки активної частини сітки, тобто зі збільшенням молекулярної маси і звуженням молекулярно-масового розподілу зшитого каучуку, зменшенням його

розгалуженості, зниженням вмісту золь-фракції та інших дефектів сітки. Молекули каучуку можуть з'єднуватися хімічним зв'язком безпосередньо (зв'язок C–C), або за допомогою молекул агента вулканізації чи його фрагмента (зв'язок C–X–C). Так, при вулканізації пероксидами утворюються поперечні зв'язки C–C, при реакції з сіркою і прискорювачами ланцюги каучуку з'єднуються містками з одного (C–S–C) або декількох атомів сірки (C–S_n–C). До складу поперечних зв'язків входять молекули полігалогенідів, алкілфенолоформальдегідних олігомерів і олігоестеракрилатів. Для вулканізацій каучуку з функціональними групами характерні зв'язки іонного типу.

Властивості реальних вулканізацій характеризуються не лише числом і розподілом хімічних поперечних зв'язків, але і вмістом «слабких» зв'язків вулканізації. Такі зв'язки при деформації розриваються швидше, що сприяє зменшенню локальних перенапружень і орієнтації ланцюгів при деформації. Цим терміном об'єднують фізичні зв'язки різної природи (водневі, іонні, адсорбційні) між введеними при вулканізації у полімерний ланцюг полярними фрагментами (атомними групами) або між полярними фрагментами і полярними нерозчинними добавками (оксидами металів та ін.). Такі зв'язки при деформації дійсно розриваються швидше, ніж хімічні зв'язки у поперечному містку або в головному ланцюзі каучуку, що сприяє зменшенню локальних перенапружень і орієнтації ланцюгів при деформації. Для реальних сіток ефективно поєднувати в структурі вулканізату поперечні зв'язки різної енергії.

Важливим із практичного погляду різновидом реальних сіток є сітки *наповнених* вулканізацій. За наявності посилюючих наповнювачів (технічний вуглець, аеросил, інші кремнекислотні наповнювачі) підвищуються міцність, динамічна витривалість, опір стиранню, атмосферостійкість та інші характеристики гум. Для таких вулканізацій характерне різке збільшення модуля пружності і зменшення максимуму набрякання у хороших

розчинниках. Встановлено, що між каучуком і наповнювачем утворюються і фізичні («слабкі»), і хімічні міжфазні зв'язки. Перші обумовлені адсорбцією ланцюгів каучуку на поверхні часток наповнювача у процесі приготування і зберігання сумішей. Хімічні міжфазні зв'язки утворюються при переробці й вулканізації.

У наповнених вулканізатах каучукова фаза деформується сильніше, оскільки жорсткі частки наповнювача не деформуються. За наявності наповнювача відбувається орієнтація й обмеження рухливості ланцюгів каучуку.

Поліфункціональні сітки, які близькі до сіток наповнених вулканізацій, характеризують структуру *термоеластопластів*. Через несумісність полідієнових і полістирольних блоків для цих еластомерів характерна *двофазна* структура. Термоеластоласти мають дві температури склування: одну в ділянці від'ємних температур – для еластомерів, іншу – в ділянці плюсових температур – для полістиролу. В інтервалі між цими температурами каучукова фаза знаходиться у вискоеластичному стані, а полістирольна – у склоподібному.

Кополімер при цьому виявляється *зшитим* внаслідок того, що полістирольні блоки однієї молекули потрапляють у різні заскловані мікрочастки, які можна розглядати як своєрідні поліфункціональні поперечні зв'язки. Термоеластопласт за структурою подібний до наповненого вулканізату з тією відмінністю, що заскловані мікрочастки (полістирольні блоки) є одночасно і поперечними зв'язками, і частками посилюючого наповнювача. Розмір цих часток дорівнює 18–30 нм. За температури, вищої від температури склування полістиролу, коли інтенсивність взаємодії між ланцюгами жорсткої фази ослаблюється, термоеластопласт поводить як звичайний, невулканізований каучук. Рівномірність і геометричні параметри двофазної структури термоеластопласту (розміри блоків, молекулярно-масовий розподіл молекул кожного типу блоків, ступінь асоціації

полістирольних блоків) сильно впливають на його фізико-механічні властивості.

Характер поперечних зв'язків і параметри сітки разом з їх впливом на статичну міцність визначають і *динамічні властивості* вулканізату – динамічний модуль, модуль внутрішнього тертя, гістерезисні втрати, спектр часів релаксації. Ці показники відбиваються на працездатності (динамічній витривалості) вулканізату, яка залежить і від його структури, і від режиму деформації (температура, середовище, амплітудні й частотні характеристики). Модифікація ланцюгів каучуку при вулканізації сприяє збільшенню, а підвищення середньої молекулярної маси каучуку – зниженню втрат на внутрішнє тертя. Збільшення густини сітки підвищує динамічний модуль і мало впливає на модуль внутрішнього тертя (аж до області дуже густих сіток, де внутрішнє тертя різко зростає).

За підвищених температур динамічна витривалість (працездатність) вулканізаців із тіурамом або гексахлоретаном, що містять термостійкі поперечні містки, вища, ніж у сірчаного вулканізату, що містить значну частку лабільних полісульфідних зв'язків. Ще більшу динамічну витривалість мають радіаційні, сольові й олігоестеракрилатні вулканізати.

Встановлено, що підвищення якості гум спостерігається при отриманні вулканізаців:

- 1) з оптимальною концентрацією активних ланцюгів сітки;
- 2) з мінімальним ступенем деструкції й модифікації молекулярних ланцюгів за максимального вмісту активних ланцюгів сітки;
- 3) з вузьким молекулярно-масовим розподілом активних ланцюгів;
- 4) з рівномірним розподілом вузлів вулканізації, за відсутності дефектів сітки вулканізації;
- 5) з певним співвідношенням вузлів вулканізації різного типу – термостійких і рухливих, що легко перегруповуються;

б) з термостійкими поперечними зв'язками;

7) з урахуванням передісторії формування сітки через колоїдно-хімічний характер процесу.

5.4. Кінетика вулканізації та закономірності формування вулканізаційної структури

З практичного погляду бажано проводити вулканізацію в якомога коротший термін, щоб забезпечити високу продуктивність відповідного устаткування. При проведенні вулканізації можна виділити три стадії процесу:

1. *Індукційний період* – проміжок часу за температури вулканізації, впродовж якого не спостерігається тривимірне зшивання. Тривалість його визначається стійкістю гумової суміші до передчасної вулканізації під час різних стадій переробки, що передують вулканізації. Індукційний період особливо важливий при отриманні багатошарових виробів, де з його збільшенням співвулканізація окремих шарів гумової суміші посилюється.

2. *Формування сітки вулканізації* – поперечне зшивання, швидкість якого залежить від температури, агента вулканізації і складу гумової суміші. Результатом цієї стадії є формування структури вулканізації.

3. *Перевулканізація* – якщо продовжувати процес після витрачання агента вулканізації, то може спостерігатися або подальше підвищення жорсткості, або зниження модуля, причиною чого можуть бути термічна перебудова структури вулканізату і процеси окислення.

5.5. Старіння і стабілізація вулканізацій

Стійкість гум до термічних, термоокислювальних і механічних дій значною мірою визначається структурою вулканізаційної сітки. Ефективність дії стабілізаторів також залежить від її структури. Старіння полімеру

переважно викликане дією молекулярного кисню. Термоокислювальна деструкція сірчаних вулканізаторів відбувається так:

1. Поперечні зв'язки окислюються пероксирадикалами каучуку або гідропероксидами у сульфоксиди.

2. Спостерігається розрив С–С-зв'язку з утворенням кон'югованих трієнів і тіокислот.

3. Тіокислоти конденсуються з утворенням тіосульфонатів і води.

Протікання таких реакцій приводить до утворення одного нового зв'язку на кожні два зруйновані. Склад вулканізуючих систем визначає структуру поперечних зв'язків і впливає на величину активних частин сітки, мікроструктуру ланцюгів, можливість внутрішньомолекулярного приєднання залишків прискорювачів і вулканізуючих агентів.

За швидкістю поглинання кисню вулканізати різного типу з однаковим вмістом поперечних зв'язків розташовуються в ряд: полісульфідні > дисульфідні > моносулфідні > вуглець-вуглецеві. Між швидкістю окислення і загальним вмістом зв'язаної сірки спостерігається пряmlinійна залежність.

Структура ланцюгів сітки, тобто природа зшитого каучуку, має визначальний вплив на термоокислювальну стійкість вулканізаторів, отриманих із використанням однакових вулканізуючих систем. Вулканізати насичених каучуків мають найбільшу стійкість до старіння. У дієнових еластомерах визначальні впливи мають замісники при подвійному зв'язку внаслідок їх індукційного і стеричного ефекту. Присутність нуклеофільних замісників у ланцюзі макромолекули каучуку знижує стійкість до окислення, а електрофільні замісники викликають підвищення термоокислювальної стійкості каучуків і вулканізаторів на їх основі. За стійкістю до окислення вулканізовані каучуки, отримані за допомогою однієї і тієї ж вулканізуючої системи, розташовуються у ряд: *цис*-поліізопрен < *цис*-полібутадієн < бутадієн-стирольні кополімери < поліхлоропрен < каучуки бутадієн-нітрилу < бутилкаучук < полісилоксан.

Стабільність вулканізаців, які отримані з використанням теплостійких полімерів (полісилоксанів, фторвмісних еластомерів) значною мірою залежить від структури поперечних зв'язків, стабільність яких має бути не нижча, ніж головних молекулярних ланцюгів. Старіння силоксанових гум пов'язане з окисненням органічного обрамлення і деструкцією ланцюгів. Слабкими місцями є поперечні зв'язки С–С, які легше піддаються деструкції, ніж бічні метильні групи. Швидкість гомолітичного розриву С–С-зв'язку у фторованих полімерів ще менша, ніж у вуглецевих полімерів, тому так важливо *стабілізувати* вулканізовані структури. Місця розриву надалі стабілізуються різними шляхами залежно від природи полімеру, типу поперечних зв'язків, присутності низькомолекулярних сполук (акцепторів вільних радикалів). Це приводить до того, що сітка стає густішою або рідшою.

У процесі старіння також змінюється структура поперечних зв'язків – вміст атомів сірки зменшується або утворюються циклічні сульфідні. Вторинні процеси утворення зв'язків, що розпалися, залежать від типу поперечних зв'язків і природи макромолекул. Зміна структури вулканізаців при старінні у полі дії механічних сил (стомлення під дією багатократних деформацій або втомний знос) відбувається більш інтенсивно, ніж при старінні у статичних умовах. Дія динамічного чинника не пов'язана безпосередньо з реакціями окиснення, а проявляється у механічній активації термічного розпаду поперечних зв'язків, що далі викликає розвиток окислювальних ланцюгів. Вторинне зшивання проявляється значною мірою у вулканізатах, що містять полісульфідні зв'язки, причому на вторинне зшивання впливає склад стабілізуючої системи.

Частина агентів вулканізації, прискорювачів, активаторів і стабілізаторів залишаються у вулканізаті в незмінному вигляді або накопичуються як продукти реакції, утворюючи матеріал, що не входить у сітку. У наповнених гумах містяться різні наповнювачі: технічний вуглець,

кремнезему. Сірковмісні прискорювачі вулканізації (тіурами, тіазоли, сульфенаміди) є превентивними антиоксидантами, що розкладають пероксиди за молекулярним механізмом і тому уповільнюють окислення каучуків. За наявності технічного вуглецю зменшується швидкість поглинання кисню натуральним і синтетичними каучуками. Технічний вуглець може прискорювати окислення внаслідок поверхневого каталізу розкладання пероксидів на вільні радикали, адсорбції антиоксиданту і збільшення розчинності кисню. Окислення інгібується дією технічного вуглецю як акцептора вільних радикалів, розкладанням пероксидів на стабільні продукти і дезактивацією металами змінної валентності. Збільшення числа окислених груп на поверхні технічного вуглецю посилює його інгібувальну дію. Технічний вуглець впливає на ефективність дії антиоксидантів, сприяючи підвищенню захисної дії сірковмісних похідних і зниженню захисної дії амінів і фенолів.

5.6. Стабілізація вулканізаторів антиоксидантами

Гума є багатокомпонентною і багатофазною системою, властивості якої залежать не лише від складу і технології отримання сумішей, але і від взаємодії між компонентами цієї системи у процесі її приготування і подальшої експлуатації. Введення додаткових інгібіторів у вулканізати виявляється ефективним, якщо раніше введені інгібітори створюють зі стабілізаторами каучуку синергетичні системи. У процесі стабілізації вулканізаторів найбільше значення має гетеросинергізм, обумовлений дією інгібіторів, що обривають ланцюги окислення (ароматичні аміни, заміщені феноли, сірковмісні сполуки).

При зберіганні й експлуатації гумових виробів введений інгібітор зазнає різних змін, пов'язаних із його хімічними перетвореннями, а також із фізичними втратами внаслідок вивітрювання або вимивання. Особливо це

помітно при експлуатації гумових і латексних виробів за підвищених температур, при контакті з водою або органічними рідинами.

Дуже ефективним способом запобігання фізичного витрачання антиоксидантів є фіксація останніх на макромолекулах каучуку. Через участь радикалів інгібітора у вторинних механохімічних реакціях присутність низькомолекулярних антиоксидантів призводить до зростання інтенсивності стирання гуми, оскільки знижується ймовірність вторинного зшивання. При використанні фіксованих стабілізаторів відбувається часткове відновлення сітки.

Список використаної літератури

1. Зубов В. П., Прокопов Н. И. Конспект лекций по курсу «Основы химии и физики полимеров». М.: МИТХТ имени М. В. Ломоносова, 2011. 134 с.
2. Осовская И. И., Савина Е. В., Левич В. Е. Эластомеры: учебное пособие. СПб., 2016. 126 с.
3. Гетьманчук Ю. П. Полімерна хімія: підруч. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. Київ: ВПЦ «Київський ун-т», 2008. 455 с.
4. Жильцова С. В., Михальчук В. М., Леонова Н. Г. Химия высокомолекулярных соединений: учебное пособие для студентов химических факультетов, обучающихся по специальности «Химия». Винница: ДонНУ, 2016. 194 с.
5. Бовкуненко О. П., Мельниченко В. І. Високомолекулярні сполуки: навч.-метод. посіб. для студ. вузів, які навчаються за напрямом «Хімія» 6.040101. Вид. 2-ге. Донецьк: ДонНУ, 2009. 127 с.
6. Шашок Ж. С. Технология эластомерных композиций. Минск, Белорусский государственный технологический университет, 2012. 113 с.
7. Мельниченко В. І., Манько К. І., Шендрик О. М. Полімери на основі фторакрилатів. Вінниця, ДонНУ імені Василя Стуса, 2018. 114 с.
8. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975. 480 с.
9. Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. 752 с.
10. Смирнов Н. И. Синтетические каучуки. Л.: Госхимиздат, 1954. 456 с.
11. Нильсон Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 350 с.
12. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. 392 с.
13. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. Т. 1 и т. 2. М.: Мир, 1981.

14. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 327 с.
15. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981. 328 с.
16. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Мир, 1987. 348 с.
17. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М.: Высш. школа, 1988. 312 с.
18. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 616 с.
19. Малкин А. Я., Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н., Файдель Г. И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975. 288 с.
20. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
21. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
22. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія та технологія полімерів. Львів.: Бескид Біт, 2006. 496 с.
23. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

Мельниченко Василь Іванович

Жильцова Світлана Віталіївна

ФІЗИКО-ХІМІЯ ЕЛАСТОМЕРІВ

Редактор О. А. Солдатова

Технічний редактор Т. О. Алімова

Підписано до друку 04.02.2020 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 5,58
Тираж 100 прим. Зам. № 52

Донецький національний університет імені Василя Стуса,
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018 р.