

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ж. С. Шашок, К. В. Вишнеvский

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 02
«Химическая технология органических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров»*

Минск 2014

УДК 678.074(075.8)
ББК 35.72я73
Ш32

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
(заведующая кафедрой доктор технических наук, профессор

О. В. Карманова);

заместитель генерального директора по производству

ОАО «Белшина» *С. Н. Каюшников*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Шашок, Ж. С.

Ш32 Технология эластомерных композиций : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский. – Минск : БГТУ, 2014. – 100 с.

ISBN 978-985-530-345-0.

Учебно-методическое пособие включает сведения о строении, получении и свойствах каучуков общего назначения, применяемых для производства шин и резинотехнических изделий.

Пособие является основой для изучения дисциплины «Технология эластомерных композиций». Может быть рекомендовано для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области переработки эластомеров.

УДК 678.074(075.8)

ББК 35.72я73

ISBN 978-985-530-345-0 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014
© Шашок Ж. С., Вишневский К. В., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Эластомерами в настоящее время принято называть полимеры и полимерные композиции, обладающие в широком температурном интервале высокой эластичностью – способностью подвергаться значительным (до 1000%) обратимым деформациям при малых напряжениях. Эта способность проявляется в интервале между температурой кристаллизации ($T_{кр}$) или стеклования (T_c) и температурой перехода эластомера в вязкотекучее состояние (T_T). В отличие от других полимерных материалов температурный интервал высокоэластичности эластомеров включает комнатную температуру. Эластомеры применяются преимущественно в виде резин, представляющих собой технические продукты вулканизации резиновых или латексных смесей, в которых макромолекулы каучука связаны прочными химическими связями в единую вулканизационную сетку.

Резиновые смеси, из которых получают подавляющее количество резин (резиновых изделий), представляют собой сложные многокомпонентные системы на основе каучука или комбинации каучуков. Кроме каучука (каучуков), в состав резиновых смесей входят другие компоненты, которые применительно к резиновым смесям принято называть ингредиентами (с латинского – входящий в состав). Каждый из ингредиентов играет специфическую роль в процессе изготовления резиновых смесей, их переработки, вулканизации и эксплуатации резиновых изделий. Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессе их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств. Точное дозирование применяемых материалов осуществляется в основном посредством развески. Различные технологические и модифицирующие добавки выбираются исходя из анализа условий переработки резиновых смесей и условий эксплуатации резинового изделия на их основе.

Все известные в настоящее время каучуки являются полимерами – высокомолекулярными соединениями с повторяющимися одной или несколькими структурными единицами (звеньями). Поведение и свойства каучуков определяются в основном строением, химическим составом, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и взаимным расположением макромолекул.

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАУЧУКОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Ранее под термином «каучук» подразумевался только натуральный каучук, а термин «вулканизация» означал процесс сшивания его молекулярных цепей лишь серой. В настоящее время промышленностью производится большой ассортимент синтетических каучуков, а их сшивание осуществляется не только серой, но и другими вулканизирующими агентами. В связи с этим возникла необходимость в классификации каучуков – отнесении их к определенным группам по различным признакам [1]:

- по происхождению различают натуральный (НК) и синтетические каучуки (СК);

- по составу макромолекулы: изопреновые (ПИ), бутадиеновые (ПБ), бутадиен-стирольные (БСК), бутадиен-нитрильные (БНК), хлоропреновые (ХПК), уретановые (УК), бутиловые (БК), этиленпропиленовые (ЭПК), эпихлоргидриновые (ЭХГК), акрилатные (АК), фторсодержащие (ФК), кремнийорганические (КК) и др.;

- по химическому строению молекул:

- а) гомоцепные (основная цепь содержит атомы одного элемента) и гетероцепные (основная цепь содержит атомы различных элементов);

- б) элементорганические (содержат неорганические основные цепи или чередующиеся атомы углерода и других элементов в основных цепях либо боковые неорганические группы);

- в) галогенированные, например хлорбутилкаучук (ХБК), бромбутилкаучук (ББК);

- по строению макромолекул: линейные и разветвленные; стереорегулярные и нестереорегулярные; со статистическим и упорядоченным (например, термоэластопласты) расположением звеньев;

- по способу полимеризации: эмульсионные и растворные;

- по стойкости к внешним воздействиям: термостойкие, морозостойкие, маслостойкие и др.;

- по назначению: общего назначения (для изготовления изделий, в которых реализуется основной признак резины – высокоэластичность) и специального назначения (для изготовления изделий, которые должны быть стойкими к специфическим воздействиям, например к теплу или агрессивным средам). Такое деление очень условно,

так как позволяет произвольно классифицировать одни и те же СК. Обычно к каучукам общего назначения относят полиизопреновые, полибутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки. К каучукам специального назначения – фторкаучуки, акрилатные, бутадиен-нитрильные, полисилоксановые каучуки, хлорсульфированный полиэтилен.

В соответствии со стандартом ISO 1629 каучуки разделяются на семь групп:

R-группа: каучуки, содержащие углерод в главной цепи и ненасыщенные связи;

M-группа: каучуки, содержащие углерод в главной цепи и только ненасыщенные химические связи;

N-группа: кроме углерода в главную цепь входит азот;

O-группа: кроме углерода в главную цепь входит кислород;

Q-группа: главная цепь состоит из силоксановых групп;

T-группа: в главную цепь кроме углерода входит сера;

U-группа: в главную цепь кроме углерода входят азот и кислород.

В табл. 1 приведены принадлежность промышленных каучуков к той или иной группе и их международная аббревиатура.

Таблица 1

Классификация каучуков по ISO 1629

Группа	Аббревиатура	Название каучука
R	ABR	Акрилат-бутадиеновый
	BR	Бутадиеновый
	CR	Хлоропреновый
	IIR	Изобутен-изопреновый
	BIIR	Бромбутиловый
	IR	Изопреновый, синтетический
	NBR	Акрилонитрил-бутадиеновый
	HNBR	Гидрированный акрилонитрил-бутадиеновый
	NCR	Акрилонитрил-хлоропреновый
	NIR	Акрилонитрил-изопреновый
	NR	Натуральный каучук
	PBR	Винилпиридин-бутадиеновый
	PSBR	Винилпиридин-бутадиен-стирольный
	SBR	Бутадиен-стирольный
	SCR	Стирол-хлоропреновый
SIR	Стирол-изопреновый	
M	ACM	Сополимеры этилакрилата или других акрилатов с небольшим количеством мономеров, облегчающих вулканизацию
	ANM	Сополимеры этилакрилата или других акрилатов и акрилонитрила

Группа	Аббревиатура	Название каучука
	CM	Хлорированный полиэтилен
	CFM	Политрифторхлорэтилен (по ISO 1043 – PCTFE)
	CSM	Хлорсульфированный полиэтилен
	ACSM	Хлорсульфированный полиэтилен / пропилен
	EAM	Сополимеры этилена и акрилата с небольшим количеством мономеров, облегчающих вулканизацию
	EPDM	Терполимер этилена, пропилена и небольшого количества диена в боковой цепи
	EPM	Этилен-пропиленовый сополимер
	EVM	Этилен-винилацетатный сополимер
	FPM	Каучуки с фтор-, фторалкил- или фторалкокси-группами в полимерной цепи
	IM	Полиизобутилен
N	N	Полиэфирамиды
O	CO	Полихлораксилан; эпихлоргидрированные каучуки
	ECO	Сополимеры этиленоксида (Oxigan) и хлорметилоксирана (этилхлоргидрина)
	GPO	Сополимеры пропиленоксида и аллилглицида
Q	MFQ	Силоксановые каучуки с металлическими и фтор-группами на полимерной цепи
	MPQ	Силиконовые каучуки с металлическими и фенильными группами в полимерной цепи
	MPVQ	Силиконовые каучуки с метил-, фенил- и винильными группами в полимерной цепи, такие как полидиметилсилоксан
	MVQ	Силиконовый каучук с металлическими и винильными группами в полимерной цепи
T	TM, ET	Полисульфидные каучуки (тиокол)
U	AFMU	Терполимеры тетрафторэтилена, трифторнитрозометана и нитрозоперфтормасляной кислоты
	AU	Полиэфируретановые каучуки
	EU	Полиуретановые каучуки
–	X	Карбоксилированные каучуки
	L	Растворные каучуки
	EM	Эмульсионные каучуки
–	OE-	Маслонаполненные каучуки
	B-	Бромированные каучуки
	C-	Хлорированные каучуки
	Y-	Термопластичные каучуки

Основу любой резиновой смеси составляет каучук, который, прежде всего, определяет эластичность, а также ряд технических, технологических свойств и стоимость резинового изделия.

2. НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

2.1. Основные типы натурального каучука

Источником получения натурального каучука является млечный сок каучуконосных растений – латекс. Латекс представляет собой водную дисперсию каучука. В его состав входят:

каучук	34,0–37,0%
вода	52,0–60,0%
белки	2,0–2,7%
смолы	1,65–3,40%
сахар	1,5–4,2%
зола	0,2–0,7%

Латекс имеет самостоятельное промышленное применение, поэтому его на плантациях подщелачивают для стабилизации и далее концентрируют центрифугированием или выпариванием до содержания каучукового вещества 75%, затаривают в бочки и отправляют потребителю. Торговая марка центрифугированного латекса носит название квалитекс; упаренного – ревертекс.

Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы, называемых обычно глобулами. Размеры глобул не одинаковы, они имеют диаметр от 0,05 до 3,00 мкм. Внутренняя часть состоит из каучука, наружная – защитный слой, который содержит природные белки (протеины), липиды и мыла жирных кислот. В каучуке белки и смолы являются естественными противостарителями.

Латекс, вытекший из дерева, имеет слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 7,2$) и остается стабильным в течение некоторого времени; затем начинается понижение pH до 6,9–6,6, после чего происходит коагуляция – выделение каучуковой фазы. Коагуляция каучука вызывается кислотами, которые образуются под действием ферментов, постоянно присутствующих в латексе [2].

Выпускаемый НК можно подразделить на листовый, производимый по традиционной технологии (ТТНК), и брикетированный, производимый по технологии в соответствии с требованиями стандарта ISO 2000 (с 1965 г. производится как технически специфицированный НК (ТЧНК или TSR, первоначально в Малайзии как SMR)) [3].

Основными типами (марками) натурального каучука, выпускаемыми промышленностью, являются:

- *технически специфицированные* по стандартам ISO 2000 (с дополнениями) каучуки TSR (ТЧК) марок SMR, SIR, STR, SVR и др.;
- *листовой каучук* типа рифленых смокед-шитов и крепов (RSS и др.);
- *специальный* натуральный каучук;
- *латексы*.

Согласно международной классификации НК подразделяют на 8 типов и 35 сортов. Тип НК определяется исходным сырьем и методом получения, сорт – качеством каучука, которое оценивают на основании внешнего осмотра и сопоставления с эталонным образцом. Важнейшие типы НК – рифленый смокед-шит, светлый креп и плантационный коричневый креп. Кроме этих типов, производят 5 типов каучука более низкого качества: компо-крепы, тонкий коричневый креп (перевальцованный), толстый бланкет-креп (янтарный), флет-барк креп, чистый копченый бланкет-креп (табл. 2) [1].

Смокед-шит получают усреднением собранного латекса и стабилизацией его антикоагулирующими добавками (аммиаком, формалином) до $pH > 10$. Затем латекс фильтруют, разбавляют до 15–20%-ной концентрации и коагулируют 1%-ным раствором уксусной или муравьиной кислоты. Коагулом вальцуют на простых, затем на рифленых вальцах и в виде листов вымачивают в воде для удаления примесей. Далее листы сушат и коптят в продуктах сгорания коры кокосовых орехов при температуре 40–50°C в течение 7–10 суток. Фенолы, содержащиеся в дыму, консервируют каучук, защищая его углеводородную часть от действия микроорганизмов, грибков и т. д. Листы сортируют, укладывают в кипы весом около 100 кг, подпрессовывают, оборачивают защитными листами низкосортного или того же каучука и охлаждают для кристаллизации с целью сохранения формы кип при хранении и транспортировке [2].

Рифленый смокед-шит выпускают нескольких сортов, из которых самый высококачественный обозначается IXRSS; сорта RSS-1–RSS-5 менее качественны – имеют следы плесени, ржавчины, пузырьки, посторонние включения, неоднородную окраску каучука.

Светлый креп получают почти так же, как и смокед-шит, но перед коагуляцией в латекс добавляют 1%-ный раствор сернистого натрия (Na_2SO_3) и коагулируют 1%-ным раствором уксусной кислоты. Бисульфит натрия (иногда применяют ксилитмеркаптан) осветляет НК при сушке и служит антисептиком. Коагулом обрабатывают и

промывают водой на рифленых, а в конце на гладких вальцах, сушат. После сортировки листы укладывают в кипы весом около 100 кг, талькуют и упаковывают в мешки. Арабские цифры в маркировке указывают на увеличение дефектов в каучуке (табл. 2) [1].

Таблица 2

Группы и сорта листового натурального каучука в соответствии с «Международным стандартом по качеству и упаковке различных сортов натурального каучука»

Группа и сорт каучука	Обозначения, принятые на мировом рынке
Рифленые смокед-шиты Рифленый смокед-шит экстра (1X) Рифленый смокед-шит, сорт 1 Рифленый смокед-шит, сорт 2 Рифленый смокед-шит, сорт 3 Рифленый смокед-шит, сорт 4 Рифленый смокед-шит, сорт 5	Ribbed Smoked Sheets (RSS) № 1X RSS № 1 RSS № 2 RSS № 3 RSS № 4 RSS № 5 RSS
Белые и светлые крепы Тонкий белый креп экстра (1X) Тонкий белый креп, сорт 1 Толстый светлый креп экстра (1X) Толстый светлый креп, сорт 1 Тонкий светлый креп экстра (1X) Тонкий светлый креп, сорт 1 Толстый светлый креп, сорт 2 Тонкий светлый креп, сорт 2 Толстый светлый креп, сорт 3 Тонкий светлый креп, сорт 3	White and Pale Crepes № IX Thin White Crepe № 1 Thin White Crepe № 1X Thick Pale Crepe № 1 Thick Pale Crepe № 1X Thin Pale Crepe № 1 Thin Pale Crepe № 2 Thick Pale Crepe № 2 Thin Pale Crepe № 3 Thick Pale Crepe № 3 Thin Pale Crepe
Плантационные коричневые крепы (перевальцованные) Толстый коричневый креп, сорт 1X Тонкий коричневый креп, сорт 1X Толстый коричневый креп, сорт 2X Тонкий коричневый креп, сорт 2X Толстый коричневый креп, сорт 3X Тонкий коричневый креп, сорт 3X	Estate Brown Crepes № 1X Thick Brown Crepe № 1X Thin Brown Crepe № 2X Thick Brown Crepe № 2X Thin Brown Crepe № 3X Thick Brown Crepe № 3X Thin Brown Crepe
Компо-крепы Компо, сорт 1 Компо, сорт 2 Компо, сорт 3	Compo Crepes № 1 Compo № 2 Compo № 3 Compo
Тонкие коричневые крепы (перевальцованные) Тонкий коричневый креп, сорт 1 Тонкий коричневый креп, сорт 2	Thin Brown Crepes (Remills) № 1 Thin Brown Crepe № 2 Thin Brown Crepe

Группа и сорт каучука	Обозначения, принятые на мировом рынке
Тонкий коричневый креп, сорт 3 Тонкий коричневый креп, сорт 4	№ 3 Thin Brown Crepe № 4 Thin Brown Crepe
Толстые бланкет-крепы (янтарные) Толстый бланкет-креп, сорт 2 Толстый бланкет-креп, сорт 3 Толстый бланкет-креп, сорт 4	Thick Blanket Crepes (ambers) № 2 Thick Blanket Crepe (amber) № 3 Thick Blanket Crepe (amber) № 4 Thick Blanket Crepe (amber)
Гладкие крепы из скребков Стандартный гладкий креп из скребков Твердый гладкий креп из скребков	Flat Bark Crepes Standard Flat Bark Crepe Hand Flat Bark Crepe
Чистый копченый бланкет-креп	Pure Smoked Blanket Crepes

Технически специфицированные натуральные каучуки (ТСНК, TSR) – каучуки, свойства которых регламентируются техническими стандартами для сортов CV, L, 5, 10, 20, 50. На основании каучуков этих сортов могут выпускаться каучуки с постоянной вязкостью (CV10, CV20, CV40, CV50, CV58, CV60, CV70), маслонеполненные и др.

Технология производства технически специфицированных каучуков предусматривает коагуляцию латекса муравьиной кислотой при $pH = 4,8-5,2$, созревание коагулюма, покрытого водой в течение 12–16 ч, удаление воды, дробление коагулюма в крошку, промывку и сушку крошки каучука на ленточных и других сушилках в течение 2–5 ч при 100–140°C с последующим охлаждением, брикетированием и заворачиванием в полиэтиленовую пленку. Масса брикетов 33,3 кг (индийского каучука ISNR – 25 кг). Для предотвращения слипания крошки возможно добавление в латекс перед коагуляцией 0,3% касторового масла.

При производстве сортов L используют латекс с пониженным содержанием каротиноидов. Латекс стабилизируют смесью NH_3 и H_3PO_3 и обрабатывают 0,05%-ным раствором метабисульфата натрия для предотвращения потемнения от действия энзимов.

При получении сортов CV в латекс до коагуляции добавляют 0,08–0,30 мас. %, нейтрального сульфата гидроксилamina или 0,20–0,40 мас. % гидразида пропионовой кислоты, предотвращающих изменение вязкости каучука при хранении. Вследствие окисления в каучуке образуются альдегидные группы, взаимодействующие с группами NH_2 протеинов с образованием геля. Упомянутые добавки препятствуют гелеобразованию, способствуя устранению альдегидных групп.

Сорта CV имеют меньшую вязкость по сравнению с другими ТСК и не требуют предварительной пластикации. Они легче перерабатываются, их применение позволяет сократить время смешения и уменьшить энергопотребление. Получаемые с их применением смеси характеризуются воспроизводимой когезионной прочностью, а резины – повышенной однородностью, лучшим сопротивлением скалыванию и выкрашиванию.

Технически специфицированный натуральный каучук выпускается под марками SMR (Малайзия), TSR (Таиланд), SIR (Индонезия), ISNR (Индия), SVR (Вьетнам), CSK (Камбоджа), SLR (Шри Ланка), SSS (Сингапур), NSR (Нигерия) и др. Схема сертификации, разработанная в начале 1960-х годов в Малайзии с участием английских ученых и введенная в 1964 году стандартом ИСО 2000, регламентирует номенклатуру сортов каучука, способ их получения, содержание и предельный размер загрязнений (включений), некоторые показатели химического состава, пластичность (вязкость), стабильность и скорость вулканизации, цвет.

Согласно данной схеме, появилась возможность перейти от визуальной оценки к оценке технических характеристик НК. Для этого был введен в качестве нормируемого показателя так называемый индекс сохранения пластичности PRI (Plasticity Retention Index), характеризующий поведение каучука при обработке. Индекс PRI представляет собой процент вязкости каучука, сохранившийся после 30-минутного прогрева при 140°C, и определяется с помощью пластомера Уоллеса:

$$PRI = \frac{\text{пластичность после старения}}{\text{пластичность до старения}} \cdot 100, \%$$

Снижение вязкости каучука в процессе пластикации или смешения при температурах выше 100°C, так же как и старение вулканизатов, обусловлено протеканием в полимере термоокислительных процессов. Испытания, проводимые для определения индекса PRI, дают представление о протекании этих процессов в НК и о степени деструкции каучука после термического воздействия на него. Выявлено, что чем выше значения индексов PRI, тем меньше склонность каучука к деструкции в процессе пластикации (или резиносмешения) при высокой температуре.

Вязкость каучуков является показателем, указывающим на значение молекулярной массы полимера, которая, в свою очередь, является одним из факторов, определяющих физико-механические свойства резины.

Если процесс изготовления резиновой смеси проводить при высокой температуре, то значение индекса PRI будет существенно влиять на вязкость получаемой резиновой смеси и свойства вулканизатов. У ненаполненных резиновых смесей эта зависимость более заметна, чем у смесей, наполненных техуглеродом, поскольку в последнем случае на показатели свойств вулканизатов существенное влияние оказывает степень равномерности распределения технического углерода в каучуке [2].

Более новая классификация технически специфицированного натурального каучука предусматривала использование индекса PRI в качестве браковочного показателя. По индексу PRI каучуки подразделяются на 4 группы:

высший сорт	$PRI \geq 60$
высшего качества	$PRI \geq 50$
более низкого качества	$PRI \geq 40$
наиболее низкого качества	$PRI \geq 30$

На основе разработанной схемы, пересмотренной и дополненной в 1991 году, принятой другими странами – производителями НК, были разработаны национальные стандарты. В России введены в действие ОСТ 38-47-177-97 и «Инструкция по приемке, хранению и испытанию натурального каучука» (НТЦ «НИИШП», 2003 г.). Данные рекомендации распространяются на листовые каучуки и технически специфицированные (классифицированные) НК различных стран производителей (применяются на территории России и стран СНГ).

Сортность технически специфицированного каучука проверяется по результатам испытания на соответствие каучука показателям, приведенным в технических требованиях (табл. 3).

Таблица 3

Технические требования на технически специфицированные марки натурального каучука

Показатель	Предельное значение для каучука сорта					
	CV	L	5	10	20	50
Загрязненность, определенная на сите 45 мкм, мас. %, не более	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20	0,50
Начальная пластичность, не менее	30	30	30	30	30	30
Индекс сохранения пластичности (ИСП), не менее	60	60	60	50	40	30
Содержание азота, мас. %, не более	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

Показатель	Предельное значение для каучука сорта					
	CV	L	5	10	20	50
Содержание летучих веществ, мас. %, не более	0,80	0,80	0,8	0,8	0,8	0,8
Содержание золы, мас. %, не более	0,6	0,6	0,6	0,75	1,00	1,50
Показатель цвета, не более	–	6	–	–	–	–
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C)	70 ⁺⁷ ₋₅ 60 ⁺⁷ ₋₅ 50 ⁺⁷ ₋₅	–	–	60 ⁺⁷ ₋₅	65 ⁺⁷ ₋₅	–

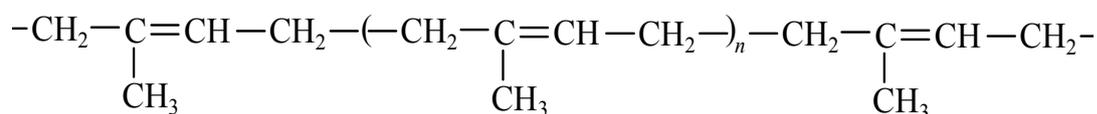
В настоящее время производство ТСНК составляет более 60% от общего производства НК (в некоторых странах-производителях до 90%).

2.2. Состав, строение и физико-химическая характеристика натурального каучука

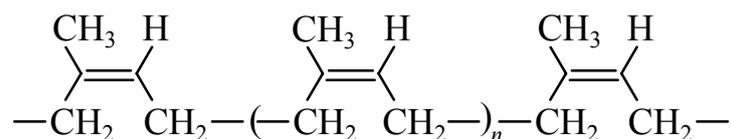
В состав каучука входят: углеводород каучука (основная часть), влага, вещества ацетонового экстракта, азотсодержащие вещества (главным образом протеины), зола (неорганические вещества). Содержание этих веществ в каучуках зависит от способа приготовления каучука.

Состав очищенного НК (по данным элементного анализа) соответствует эмпирической формуле C_5H_8 . Однако этой формулы недостаточно для молекулярной характеристики каучука. И молекулярная масса каучука, и характер его физико-химических и физико-механических свойств, в частности его эластичность, коллоидный характер его растворов, а также ряд других свойств указывают на большой размер молекул каучука и сложность его строения.

С учетом различных экспериментальных данных строение НК может быть представлено следующим образом:



Данные рентгеновского анализа показывают, что метиленовые группы НК находятся по одну сторону от двойной связи, т. е. по своей структуре НК является цис-1,4-полиизопреном:



При этом содержание цис-1,4-звеньев составляет 98–100%. Непределённость каучука – 95–98% от теоретической [2].

Непределённость характеризует достаточно высокую реакционную способность НК. НК вступает в реакцию с кислородом и озоном воздуха, водородом, хлористым водородом, а при температуре вулканизации – с серой и другими вулканизирующими агентами.

Макромолекулы НК содержат небольшое количество кислородсодержащих групп (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные), образующихся в результате окисления каучука кислородом воздуха. В местах нахождения этих групп между полимерными цепями возникает межмолекулярное взаимодействие полярного характера, что приводит к увеличению вязкости каучука (по Муни) и когезионной прочности, а также к образованию нерастворимой гель-фракции. Введение монофункциональных аминов (например, гидроксиламина) на стадии латекса позволяет исключить процесс структурирования и образования дополнительного количества микрогеля и таким образом увеличить стабильность каучука при хранении.

В любом образце НК содержатся молекулы различного размера, т. е. отличающиеся по значению и форме изопрена $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. По этой причине для характеристики каучука пользуются средней молекулярной массой, которая составляет для НК $1,3 \cdot 10^6$.

Молекулярная масса каучуков является важной характеристикой высокомолекулярных соединений. С увеличением молекулярной массы повышается прочность и эластичность каучуков, ухудшаются растворимость и технологические свойства.

Некаучуковые компоненты в техническом НК оказывают существенное влияние на его свойства. Например, смолы, в состав которых входит олеиновая, стеариновая, линоленовая кислоты и другие вещества, переходящие в ацетоновый экстракт, играют роль активаторов вулканизации НК, являются пластификаторами. В ацетоновом экстракте содержатся каротин и некоторые вещества основного характера, которые защищают каучук от светового старения.

Азотсодержащие вещества – это в основном аминокислоты. Белки ускоряют вулканизацию каучука, защищают его от старе-

ния, повышают набухание резин в воде, резко снижая при этом диэлектрические свойства.

В состав золы, который зависит от способа выделения каучука, входят соединения натрия, калия, кальция, магния, фосфора, а также следы металлов переменной валентности – железа, меди, марганца, являющихся сильными катализаторами процесса окисления каучука.

Свежеприготовленный НК представляет собой аморфный эластичный полимер, но в процессе длительного хранения (более года) при температуре 10°C и ниже НК кристаллизуется.

Наиболее быстро (в течение нескольких часов) процесс кристаллизации идет при температуре –25°C. Плавление кристаллической фазы в НК происходит при 40°C и выше. При комнатной температуре НК также кристаллизуется, но при растяжении образцов более чем на 70%, а его вулканизатов более чем на 200%. Способность к кристаллизации является свойством не только НК, но также и ряда синтетических каучуков, имеющих регулярное строение.

Плотность НК составляет 910–930 кг/м³, температура стеклования – от –70 до –72°C.

НК является хорошим диэлектриком, характеризуется низкой теплопроводностью и газопроницаемостью. Каучук растворим в алифатических и ароматических углеводородах, хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде [2].

2.3. Подготовка натурального каучука к процессу изготовления резиновых смесей

Натуральный каучук из-за высокой температуры кристаллизации при нормальной температуре находится в замороженном состоянии, а поэтому перед смешиванием с ингредиентами его подвергают декристаллизации («распарке»), а затем пластикация для снижения жесткости НК, обусловленной его высокой молекулярной массой. Проведение этих процессов для НК перед изготовлением резиновых смесей является совершенно необходимым во избежание поломки смесительного оборудования и для обеспечения требуемой технологичности смесей.

Декристаллизация и пластикация НК, а также растаривание и резка каучука характеризуют подготовку НК к процессу смешения. Декристаллизация НК осуществляется в распарочных камерах

периодического или непрерывного действия в среде горячего воздуха по определенным режимам. Обычно температура распарки составляет 60–90°C в течение 12–70 ч. Конкретный режим декристаллизации зависит от степени кристалличности НК, размеров его кусков, времени года, способа распарки. Возможна также декристаллизация НК токами высокой частоты, однако этот способ практически не используется из-за сложности устройства установки, нежелательного воздействия высокочастотного излучения на обслуживающий персонал и по другим причинам.

Высокая молекулярная масса НК затрудняет и даже препятствует проведению процессов смешения и других технологических операций из-за высоких эластических свойств НК и резиновых смесей на его основе.

Эластичные свойства каучука являются ценными в резиновых изделиях, но при изготовлении резиновых смесей и проведении других технологических процессов они оказывают отрицательное влияние, так как механические усилия затрачиваются непроизводительно на обратимые, т. е. на эластические, деформации. По этой причине после декристаллизации НК подвергают пластикации, сущность которой заключается в уменьшении молекулярной массы каучука из-за разрыва его макромолекул с образованием макрорадикалов каучука (Ca°). Технологический процесс и само явление, при котором повышается пластичность каучука, снижается его вязкость и эластическое восстановление, называются **пластикацией**. Пластикация, оказывая положительное влияние на технологические свойства НК и смеси на его основе, в то же время ухудшает такие физико-механические свойства резин, как условная прочность при растяжении, сопротивление раздиру и износостойкость.

НК может подвергаться предварительной механической пластикации на вальцах (при 40–70°C) или термоокислительной деструкции в резиносмесителях либо специальных червячных пластикаторах (при 100–105°C) [4].

Образующиеся при пластикации радикалы могут стабилизироваться, рекомбинировать друг с другом, а также взаимодействовать с соседними молекулами с образованием разветвленных цепей. Последние две реакции снижают эффективность пластикации. В современной технологии для повышения эффективности пластикации в НК вводят ускорители пластикации, которые играют роль акцепторов свободных радикалов. Введение ускорителей пластикации, к числу которых относятся ароматические меркап-

таны (RSH), их соли, дисульфиды и др. в количестве 0,1–0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, позволяет уменьшить время пластикации в 1,5–2,0 раза. Наибольшую активность ускорители пластикации проявляют при температуре выше 80°C.

Из НК изготавливают пластикаты:

П-1 (однократный пластикат) – пластичность 0,2–0,3;

П-2 (двукратный пластикат) – пластичность 0,31–0,40;

П-3 (трехкратный пластикат) – пластичность 0,41–0,50;

П-4 (четырёхкратный пластикат) – пластичность 0,51–0,55.

Установлено, что пластикация НК наиболее эффективно осуществляется в первые 8–12 мин процесса (или 4–6 мин в присутствии ускорителей пластикации). В связи с этим пластикат П-2 получают повторной пластикацией охлажденного до 30–40°C пластиката П-1 и т. д.

После изготовления соответствующего пластиката НК осуществляется процесс изготовления резиновых смесей по строго определенным рецептам с использованием оборудования и режимов, указанных в технологических регламентах. НК без затруднений совмещается с другими каучуками и ингредиентами, а полученные резиновые смеси характеризуются высокими технологическими свойствами: хорошей каландруемостью, шприцуемостью, малой усадкой, каркасностью, что определяется высокой когезионной прочностью и клейкостью НК. По клейкости НК превосходит все синтетические каучуки.

Резиновые смеси на основе НК имеют склонность к подвулканизации из-за большого содержания в его макромолекулах двойных связей. Этот технологический недостаток корректируется введением в рецептуру замедлителей подвулканизации, к числу которых относят органические кислоты (например, бензойная и салициловая), ангидриды кислот (фталевый ангидрид) и N-циклогексилтиофталимид (Сантогард РVI). В резиновых смесях, содержащих активный техуглерод, кислоты и фталевый ангидрид малоэффективны.

2.4. Вулканизация натурального каучука

Вулканизация НК осуществляется главным образом серными вулканизирующими системами, содержащими серу в качестве вулканизирующего агента, ускорители серной вулканизации и активаторы вулканизации. В зависимости от требований, предъявляемых

к резиновым изделиям, возможно использование и других вулканизирующих агентов: органических пероксидов, алкилфенолформальдегидных смол и др. В современных рецептурах для повышения температуры вулканизации используют полуэффективные и эффективные вулканизирующие системы. Вулканизирующим агентом данных систем является дитиодиморфолин (ДТДМ).

Содержание серы в серных вулканизирующих системах 1–3 мас. ч. В качестве ускорителей в основном используются ускорители класса тиозолов, сульфенамидов и тиурамсульфидов в количестве 0,7–1,5 мас. ч. В качестве активаторов вулканизации для всех каучуков, в том числе и для НК, используются цинковые белила ZnO в количестве 5 мас. ч. (в ряде случаев до 3 мас. ч.) и жирные кислоты, чаще всего стеариновая кислота (C₁₇H₃₅COOH), дозировка которой для НК составляет 0,5–1,0 мас. ч.

Качество каучука оценивают по свойствам вулканизатов стандартных резиновых смесей (табл. 4) [1].

Таблица 4

Рецептуры стандартных ненаполненной и наполненной резиновых смесей на основе НК

Наименование ингредиентов	Содержание, мас. ч.	
	Ненаполненная смесь	Наполненная смесь
НК	100,00	100,00
Сера техническая	3,00	2,25
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	0,70	–
Сантокур TBBS (трет-бутил-2-бензтиазолилсульфенамид)	–	0,70
Оксид цинка	5,00	5,00
Стеариновая кислота	0,50	2,00
Техуглерод типа N330	–	35,00

Температура вулканизации при использовании серных вулканизирующих систем не должна быть выше 150°C. Использование для НК, так же как и для синтетических изопреновых каучуков, более высоких температур приводит к ярко выраженной реверсии вулканизации, под которой понимают уменьшение прочности резины после достижения при определенной температуре и времени вулканизации его максимального значения.

Реверсия вулканизации объясняется распадом и перегруппировкой поперечных связей, образующихся при вулканизации, а

также деструкцией молекулярных цепей каучука. Для осуществления вулканизации НК при более высоких температурах (сокращается время вулканизации и повышается производительность вулканизирующего оборудования) применяют полуэффективные и эффективные вулканизирующие системы, обеспечивающие более высокую стойкость резин из НК (СКИ) к реверсии, так как при этом образуются более прочные поперечные связи, чем при использовании серных вулканизирующих систем.

2.5. Свойства и области применения вулканизатов

Склонность НК к кристаллизации при температурах, близких к нормальной, обуславливают высокую прочность при растяжении как ненаполненных резин из НК, так и резин на его основе, содержащих неактивные наполнители. При введении активных наполнителей значительно повышаются напряжения при удлинениях, твердость и сопротивление истиранию резины. Резины характеризуются высокой эластичностью, морозостойкостью, хорошими динамическими свойствами, износостойкостью, но обладают малой стойкостью к воздействию агрессивных сред, сильно набухают в углеводородах и вследствие высокой неопределенности быстро подвергаются старению.

Сочетание хороших технологических свойств резиновых смесей с комплексом ценных технических свойств вулканизатов обусловило широкое применение НК как самостоятельно, так и в комбинации с другими каучуками для производства шин и разнообразных резиновых технических изделий (амортизаторов, прокладок, уплотнителей и других деталей). На основе НК изготавливают клеи, эбониты, губчатые изделия. Важные области применения НК – резиновые изделия санитарного, медицинского, пищевого, бытового и спортивного назначения.

2.6. Модифицированные типы натурального каучука

2.6.1. Эпоксидированный натуральный каучук (ЭНК)

Эпоксидированный натуральный каучук получают путем обработки латекса разбавленной пероксикислотой. ЭНК характеризуется статистическим распределением эпоксидных групп при сохранении высокого (исходного) уровня стереорегулярности.

Малайзийской фирмой Kumpulan Guthrie Berhad и тайландской Muang Mai Guthrie Public Co. Ltd. выпускаются 2 типа каучука, эпоксидированных на 25 и 50%. Они получили названия Эпоксипрен 25 и Эпоксипрен 50.

ЭНК стабильны при нормальных условиях хранения. Они характеризуются пониженной скоростью кристаллизации при низких температурах. Эпоксипрен 50 пластицируется быстрее, чем Эпоксипрен 25. В связи с повышенной скоростью пластикации даже для каучуков с высокой исходной вязкостью не требуется предварительной пластикации. В них легко распределяются наполнители, смешение требует меньших затрат энергии. Повышенная липкость к валкам вальцов преодолевается соответствующим подбором температуры валков или (и) применением технологических добавок (Структола А60).

ЭНК характеризуются повышенной скоростью вулканизации и склонностью к подвулканизации из-за активирующего влияния эпоксидных групп.

Вследствие ухудшенного сопротивления старению вулканизатов при вулканизации ЭНК предпочтительно использовать полупрозрачные или эффективные серные вулканизирующие системы, доноры серы или бессерные системы. Рекомендуемое содержание серы в смесях – 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и менее.

В кислых средах проявляется тенденция к раскрытию эпоксидных циклов и дополнительному образованию поперечных связей как у простых эфиров, при этом повышается опасность подвулканизации. Кислые среды могут возникать и в процессе старения вулканизатов вследствие окисления серных, особенно полисульфидных, поперечных связей, что также вызывает ужесточение вулканизатов по аналогичному механизму. В связи с этим в смеси с ЭНК обычно вводят компоненты основного характера, поглощающие кислоты, предпочтительно стеарат кальция, в количестве 3–5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Это существенно повышает стойкость смесей к подвулканизации и улучшает сопротивление вулканизатов старению. В сочетании с этими компонентами эффективны обычные замедлители подвулканизации, например N-циклогексилтиофталимид.

Благодаря наличию эпоксидных групп возможно наполнение ЭНК большим количеством кремнекислотных наполнителей без дополнительного введения связывающих агентов.

Эпоксидирование уменьшает теплообразование при повышенных температурах, увеличивает износостойкость и улучшает

сцепные свойства резин, содержащих активные наполнители, особенно кремнекислотные.

Каучук ЭНК-25 представляет интерес для применения в протекторных шинных резинах. Результаты испытаний шин с восстановленным протектором на основе ЭНК-25 показали улучшение таких характеристик, как сопротивление качению, износостойкость и сцепные свойства.

Каучук ЭНК-50 по воздухопроницаемости приближается к бутилкаучуку, что допускает его применение взамен БК в камерах. При испытании его в рецептуре герметизирующего слоя в комбинации с НК также были получены благоприятные результаты [3].

2.6.2. Маслонаполненный натуральный каучук (МННК)

Маслонаполненный натуральный каучук представляет интерес для применения в протекторных резинах зимних и всепогодных шин.

МННК получают путем введения эмульсии масла в латекс с последующей коагуляцией или добавлением масла к горячей сырой крошке каучука с последующим смешением на вальцах. Возможно соединение наполнения маслом с процессом изготовления смесей в резиносмесителе, при этом используется непластицированный НК.

Нафтенческие масла хорошо совмещаются с НК и практически не влияют на его стабильность при тепловой обработке. Ароматические масла совмещаются хуже и снижают термостабильность каучука. Вязкость по Муни каучука снижается на 18 единиц на каждые 10% введенного масла. Вязкость маслонаполненного НК при хранении возрастает в меньшей степени, чем ненаполненного.

МННК не требует предварительной пластикации. Замена им маслонаполненного БСК позволяет снизить температуру и потребление энергии при смешении, уменьшить вязкость смесей по Муни, улучшить внешний вид шприцованных протекторных заготовок и увеличить выход при шприцевании. Улучшение характеристик смешения: снижение температуры смесей при выгрузке из резиносмесителя, уменьшение потребления энергии, улучшение распределения теуглерода, понижение вязкости смесей – наблюдается и при применении МННК взамен ненаполненного НК + масло. Одновременно улучшаются усталостные свойства резин.

Испытания МННК в протекторе зимних шин проводились неоднократно. Замена маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука

(МНБСК) на МННК позволяет улучшить сцепление шин со льдом и снегом и уменьшить сопротивление шин качению. Сцепление со льдом неошипованных шин с протектором, содержащим МННК, превосходит сцепление шин с шипами на основе МНБСК [3].

2.6.3. Натуральный каучук, наполненный техуглеродом (ТННК)

Фирма Cabot Corporation запатентовала способ получения ТННК СЕС-композиции (Cabot Elastomer Composite) в непрерывном процессе путем совмещения латекса каучука с дисперсией техуглерода при высоких скоростях в турбулентном потоке в специально сконструированном смесителе. Дисперсию техуглерода в воде получают путем его механического диспергирования без добавления поверхностно-активных веществ. Дисперсию с очень большой скоростью впрыскивают в смеситель, где она непрерывно смешивается с потоком латекса. В условиях турбулентности и сильного энергетического воздействия происходят смешение и механическая коагуляция полимера совместно с наполнителем. Процесс проводится при комнатной температуре и завершается за 0,1 с без введения каких-либо коагулянтов. После обезвоживания коагулюма в экструдере материал непрерывно подают в сушилку, где его влажность уменьшается до уровня менее 1%. Время пребывания в сушилке составляет от 30 до 60 с, при этом в течение 5–10 с материал находится при температуре 140–150°C. За столь короткое время деструкции НК практически не происходит. В сушилку вводят небольшие количества антиоксидантов, предотвращающих деструкцию полимера при хранении. На этой стадии возможно также введение некоторых других ингредиентов, таких как оксид цинка, стеариновая кислота, антиозонанты, воск. Полученные композиции затем листуют, измельчают или гранулируют, формуют прессованием в рыхлые брикеты массой 16 кг и упаковывают в мешки из легкоплавкого материала. Выпускают также композиции в гранулированном виде.

Полученный каучук характеризуется лучшим сохранением исходной молекулярной массы, более равномерным распределением техуглерода. Существенно возрастает эффективность и производительность смешения. В резинах с применением ТННК менее выражен эффект Пейна, связанный с разрушением техуглеродных структур, они отличаются меньшими гистерезисными потерями и лучшими износостойкостью, сопротивлением росту трещин, выкрошиванию и скалыванию [3].

2.6.4. Натуральный каучук с кремнекислотным наполнителем (ККН)

Укрепившееся в последние годы в мире осознание необходимости улучшения экологии окружающей среды, сбережения природных ресурсов, а также высокие цены на нефть и продукты ее переработки привели к расширяющемуся применению в рецептуре шинных, и прежде всего протекторных, резин кремнекислотных наполнителей, позволяющих существенно снизить уровень сопротивления шин качению и расход топлива.

В связи с технологическими трудностями введения лиофобного наполнителя в резиновые смеси и достижения высокой степени дисперсности при сухом смешении в смесительном оборудовании возникло направление по созданию каучуков, в том числе НК, наполненных кремнекислотными наполнителями (ККН).

Разработаны два основных способа производства таких каучуков:
– введение водной дисперсии ККН в латекс НК с последующим диспергированием и коагуляцией (способ мокрого смешения);
– получение ККН *insitu* в латексе НК с последующей коагуляцией (золь-гель процесс).

Способ мокрого смешения. Процесс получения кремненаполненного каучука состоит из двух стадий.

На первой стадии получают водную суспензию ККН, обработанного сшивающим агентом [бис(3-триэтоксисилилпропил)-тетрасульфидом] (ТЭСПТ). Для этого при интенсивном перемешивании изготавливают водный раствор ТЭСПТ в присутствии изопропанола и небольшого количества ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре, водную суспензию ККН, а затем вводят в суспензию ККН раствор ТЭСПТ при $\text{pH} = 7,5\text{--}8,0$ в присутствии 25%-ного раствора NaOH. Полученную суспензию нагревают в течение 4 ч при температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$, после чего охлаждают до 60°C .

На второй стадии полученную суспензию ККН при интенсивном перемешивании вводят в латекс НК, заправленный фенольным антиоксидантом. Полученную смесь перемешивают в течение 30 мин при 60°C и коагулируют раствором серной кислоты при $\text{pH} = 4$. В каучук входит 98–99% ККН от первоначально загруженного.

Обработанный подобным образом ККН хорошо распределяется в каучуке, что позволяет получать вулканизаты с улучшенными прочностными свойствами. Полученный путем совместной коагуляции латекса НК и водной суспензии ККН наполненный каучук характеризуется пониженными значениями тангенса угла механи-

ческих потерь ($tg\delta$) при повышенных температурах, что благоприятствует снижению сопротивления качению.

Золь-гель процесс. Один из вариантов способа основан на реакциях гидролиза и конденсации органооксисиланов (тетраэтоксисилана – ТЭОС). Реакцию проводят в матрице каучука:



Протекание и направление реакции зависит от pH, концентрации реагентов, вида катализатора и температуры. Максимальное содержание ККН в каучуке 19%. Смеси на основе полученного каучука быстрее вулканизируются, вулканизаты имеют повышенный модуль упругости по сравнению со смесями и вулканизатами, полученными при сухом смешении. Применение в качестве катализатора *n*-гексил-амин в золь-гель реакции ТЭОС в матрице НК позволило получить каучук, содержащий 71 мас. ч. ККН в виде сферических частиц размером 46 нм, равномерно распределенных в массе каучука. КННК имел пониженные гистерезисные потери по сравнению с аналогичным каучуком, полученным при сухом смешении.

Другой метод получения КННК золь-гель процессом *insitu* был предложен индийскими учеными. В отфильтрованный и содержащий неионный стабилизатор концентрированный (60%) латекс вводили необходимое количество 60%-ного силиката натрия, перемешивали смесь в течение 1 ч и оставляли на ночь. Затем добавляли насыщенный раствор NH_4Cl для осаждения кремнекислоты в матрице каучука. Полученный латекс коагулировали 2%-ной уксусной кислотой. Коагулом в виде крошки промывали водой, отжимали воду и сушили. Далее КННК смешивали на вальцах с ненаполненным натуральным каучуком в количестве, необходимом для достижения требуемого наполнения. Полученный КННК характеризовался более высокой степенью дисперсности ККН и более однородным его распределением по сравнению с вариантом сухого смешения и более высоким содержанием связанного каучука в геле. При содержании ККН 20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука содержание связанного каучука составляло 99,4%. Вулканизаты имели более высокий модуль упругости и сопротивление раздиру. Для получения КННК *insitu* использовали эпоксицированный НК (ЭНК), полагая, что наличие эпоксидных групп улучшит взаимодействие каучука с кремнекислотным наполнителем. Был получен кремненаполненный каучук с размерами частиц ККН в матрице каучука в пределах 15–100 нм. Каучук имел более высокие модуль упругости и прочность по сравнению с ненаполненным НК [3].

3. СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ЦИС-1,4-ИЗОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКИ)

3.1. Получение СКИ

Синтетические стереорегулярные изопреновые каучуки получают стереоспецифической полимеризацией изопрена в среде инертного растворителя с использованием литиевых, литийорганических катализаторов и катализаторов Циглера – Натта. Применение литиевых катализаторов дает возможность получать каучуки типа СКИЛ со средним содержанием цис-1,4-звеньев, использование комплексных катализаторов на основе производных титана и алюминия – каучуки типа СКИ-3 с высоким содержанием цис-1,4-звеньев, а наиболее совершенная структура СКИ-5 получается при использовании лактаноидных катализаторов (табл. 5). Температура полимеризации 0–10°C.

Таблица 5

Структура и химический состав изопреновых каучуков

Показатель	СКИЛ	СКИ-3	СКИ-5
Содержание звеньев, %:			
цис-1,4	65–94	92–98	97–99
транс-1,4	0–25	0–4	–
1,2	0–3	0–2	–
3,4	5–7	1–3	1–2,5
Непредельность, %	95–98	94–98	больше 96
Средневязкостная масса	800 000– 3 000 000	350 000– 1 300 000	200 000– 1 000 000
Содержание, %:			
зола, не более	0,1	0,6	0,5
летучих веществ, не более	0,5	0,6	–
железа, не более	0,002	0,005	0,004
меди, не более	0,0003	0,0001	–
титана, не более	–	0,017	–
стабилизатора, не менее	0,15	0,15	0,15

Для защиты каучуков от старения при хранении и переработке их заправляют противостарителями (стабилизаторами): неокрашиваю-

щими (например, 2,6-дитретбутил-4-метилфенол) или окрашивающими (фенил- β -нафтиламин или дифенил-*n*-фенилендиамин). Марка каучука, заправленного неокрашивающим противостарителем, – СКИ-3С. СКИ выпускаются в форме брикетов массой около 30 кг, упакованных в полиэтиленовую пленку, а затем в четырехслойные бумажные мешки. Упаковочная пленка не снимается с каучука, а перерабатывается вместе с ним, так как при температуре смешения в резиносмесителе пленка размягчается и хорошо смешивается с СКИ [2].

Оформление технологического процесса получения изопреновых каучуков с использованием различных каталитических систем не имеет принципиальных отличий.

Процесс полимеризации проводится в среде инертного растворителя – изопентана, который обеспечивает отвод реакционного тепла и выделение полученного каучука и состоит из следующих стадий:

- приготовление каталитического комплекса в виде суспензии тетрахлорида титана и триизобутилалюминия в толуоле в атмосфере азота;

- полимеризация изопрена в растворе изопентана при температуре 20–40°C в атмосфере азота в течение 2–6 ч;

- дезактивация катализатора путем разрушения каталитического комплекса действием метанола (стоппер) и стабилизация полимеризата. В качестве стабилизатора используется раствор в метаноле фенил-*p*-нафтиламина (неозон);

- промывка полимеризата водой для удаления метанола и разрушенного каталитического комплекса;

- выделение каучука из полимеризата и удаление остатка мономера горячей водой (водная дегазация);

- обезвоживание и сушка пульпы каучука, упаковка каучука.

Строение и свойства цис-1,4-полиизопрена и скорость полимеризации зависят от состава катализатора и содержащихся в нем примесей, наличия примесей в изопрене-ректификате и в растворителе, а также от температуры полимеризации и условий выделения каучука из полимеризата.

Приготовление каталитического комплекса является одной из важнейших стадий процесса, в значительной степени определяющей скорость полимеризации и структуру получаемого каучука. Образование комплекса протекает с высокой скоростью, связано с выделением большого количества теплоты и сопровождается рядом побочных процессов.

Под влиянием каталитического комплекса в присутствии регулятора молекулярной массы происходит полимеризация изопрена. При значительном увеличении концентрации катализатора и относительно высоком использовании мономеров эффективность катализатора снижается, так как при этом повышается роль процесса его дезактивации, а при существенном увеличении вязкости среды – и роль диффузии мономеров. Уменьшение вязкости сополимеров связано главным образом с передачей цепи через металлоорганическое соединение. С увеличением температуры сополимеризации константа реакции роста увеличивается. В то же время возрастает скорость дезактивации катализатора. Поэтому изменение температуры неодинаковым образом сказывается при полимеризации на разных каталитических системах. С повышением температуры сополимеризации выход сополимера и вязкость его уменьшается; состав не изменяется.

Температура и концентрация мономера в растворе влияют также на молекулярную массу получаемого полимера: с понижением температуры реакции и повышением концентрации мономера молекулярная масса каучука повышается.

Дезактивация катализатора имеет целью обрыв реакции полимеризации и превращение компонентов катализатора в соединения, не вызывающие при дальнейшей обработке полимеризата структурирования или деструкции полимера. Для дезактивации катализатора применяются соединения, реагирующие с компонентами катализатора с образованием водорастворимых комплексов. К таким соединениям, в частности, относятся алифатические спирты, кислоты, амины и др.

Смешение полимеризата с дезактиватором (стоппером) осуществляется в интенсивном смесителе. Для обеспечения полной конверсии активных компонентов катализатора стоппер подается в значительном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

Частично отмытый от продуктов дезактивации полимеризат направляется в интенсивный смеситель, куда подается умягченная вода. Смесь расслаивается в отстойнике. Отмытый полимеризат подается на смешение со стабилизатором (в виде углеводородного раствора или водной суспензии) и направляется на дегазацию.

На стадии дегазации из раствора полимера происходит удаление растворителя и остаточного мономера. В системе водной дегазации для предотвращения слипания крошки каучука применяется стеарат кальция. Из дегазатора паровая фаза направляется на конденсацию, а водная пульпа каучука откачивается в отделение

выделения, сушки и упаковки каучука. Углеводородная часть конденсата поступает на регенерацию растворителя и изопрена, а водная часть – на очистку от органических примесей.

Одной из нежелательных побочных реакций при полимеризации изопрена на комплексных катализаторах Циглера – Натта является образование высококипящих олигомеров, которые практически невозможно полностью удалить из полимеризата принятыми в настоящее время методами дегазации. Оставаясь в каучуках, олигомеры придают им неприятный запах и ухудшают физико-механические свойства вулканизатов. Выход олигомеров возрастает с повышением температуры полимеризации.

Производство каучука СКИ-5 в отличие от процесса получения каучука СКИ-3 характеризуется экологической чистотой. Катализатор при этом представляет собой комплекс, который готовится на основе хлорида неодима и триизобутилалюминия.

Особенность производства неодимого цис-1,4-полиизопрена состоит в полном отсутствии продуктов олигомеризации изопрена и органических реагентов, вводимых с титановым каталитическим комплексом, а также в меньшем количестве сточных вод.

В настоящее время широко используется способ получения цис-1,4-изопренового каучука, при осуществлении которого по окончании процесса полимеризации в полимеризат или на других последующих стадиях в каучук вводят О,О-бис-эфир-*n*-хинондоксим и 2,4,6-три-третбутилфенол. В результате продукты полимеризации обладают пониженной пластичностью и хладотекучестью, высокими физико-механическими показателями. Этот способ получения высокостереорегулярного цис-1,4-изопренового каучука обладает существенным преимуществом перед другими известными способами в плане управления пластичностью и хладотекучестью эластомеров на различных стадиях технологического процесса, что позволяет легко исправлять эти показатели в случае получения некондиционной продукции на стадии полимеризации.

Для получения цис-1,4-изопреновых каучуков с узким молекулярно-массовым распределением и высокими физико-механическими показателями вулканизатов используют способ получения диенового каучука полимеризацией диена в среде ароматического растворителя в батарее последовательно соединенных более чем трех реакторов с использованием в качестве катализатора Циглера – Натта соединений на основе редкоземельных элементов из ряда лантаноидов с последующим стоппированием, отмывкой, дега-

зацией и обезвоживанием полимера, отличающийся тем, что всю шихту – раствор изопрена в ароматическом растворителе – подают мелко в первые два по ходу реактора с подачей в первый реактор 10–90 мас. % шихты или в первые три реактора с подачей ее в каждый из трех реакторов 10–80% шихты от ее количества, при этом катализатор подают в первый по ходу реактор или в первый и второй реакторы с подачей его в первый реактор в количестве 10–90% от общего количества лантаноида [5].

3.2. Строение и физико-химическая характеристика СКИ

По степени регулярности микроструктуры, в значительной степени определяющей свойства изопреновых каучуков, они могут быть подразделены на два класса.

I. Изопреновые каучуки с очень высоким содержанием звеньев 1,4-цис (96–99%). Получаются с помощью комплексных катализаторов. В России выпускаются, в основном, под маркой СКИ-3 (табл. 6), за рубежом – под марками Натсин, Нипол IR и др. (табл. 7).

Таблица 6

Синтетические изопреновые каучуки российского производства

Марка	Содержание звеньев 1,4-цис, %, не менее	Пластичность	Эластическое восстановление, мм, не более	Вязкость по Муни, МБ (1+4), 100°С	ГОСТ, ТУ производитель	Основные области применения
1	2	3	4	5	6	7
СКИ-3					ГОСТ 14925-79 НКНХ, СтСК, ТСК, ВлСК	Шины, РТИ и др.
1-я группа	96	0,30–0,35	2,0	75–85		
2-я группа	96	0,36–0,41	1,9	65–74		
3-я группа	96	0,42–0,48	1,6	55–64		
СКИ-3А	96	0,35–0,40	1,5	68–75	ТУ38.103522-82 НКНХ	Авиацины
СКИ-3Ш	96	0,33–0,39	1,6	68–76	ТУ 38.103588-85 НКНХ	Радиальные шины
СКИ-3-01					ТУ 38.103433-90 ТСК, НКНХ	Радиальные шины
1-я группа	96	0,32–0,42	1,9	н/б 85		
2-я группа	96	0,43–0,51	1,7	н/б 70		

1	2	3	4	5	6	7
СКИ-ЗКП					ТУ 2294-082-00151963-2002	РТИ, шины
1-я группа	96	–	2,0	75–85	СтСК	
2-я группа	96	–	1,8	65–74		
СКИ-5					ТУ 2294-054-16810126-2003	Шины, РТИ и др.
1-я группа	96	–	1,8	75–85	СтСК	
2-я группа	96	–	1,7	65–74		
3-я группа	96	–	1,5	55–64		
СКИ-ВМ	96	–	–	55–79	ТУ 38.40311-93	Шины, РТИ и др.
СКИ-ВМА	96	–	–	70–110	ВфНИИСК	

Обозначения производителей: НКНХ – «Нижекамскнефтехим»; СтСК – «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак; ТСК – «Тольяттикаучук»; ВлСК – «Волжский каучук».

Таблица 7

Синтетические изопреновые каучуки производства зарубежных фирм

Марка	Содержание звеньев 1,4-цис, %	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°С	Масло		Фирма	Страна
			тип	содержание, мас. ч.		
Natsyn 2200	98	82	–	–	GT, CP	США, Франция
2205	98	82	–	–	GT	США
2210	98	60	–	–	GT	
JSR IR 2200	98	82	–	–	JSR	Япония
IR 2200J	98	82	–	–	JSR	
Nipol IR 2200	98	82	–	–	NZ	
IR 2205	98	75	–	–	NZ	
Kuraprene IR-10	98	83	–	–	KR	
Cariflex IR305	92	55	–	–	SN	Нидерланды
IR 307	92	50–55	–	–	SN	
IR 309	92	50–55	–	–	SN	
IR 310	92	40–45	–	–	SN	
IR 500	92	40–45	Н	25	SN	
Ameripol SN 600	97	86	–	–	GG	США
Europrene IP 80	97	80	–	–	A	Италия
Coral	91–94	–	–	–	F	США

Обозначения фирм: GT – Goodyear Tire and Rubber Co.; CP – Compagnie du Polyisoprene Synthetique; JSR – Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.; NZ – Nippon Zeon Co., Ltd.; KR – Kuraray Co., Ltd.; SN – Shell Nederland Chemie N. V.; GG – Goodrich-Gulf Chemicals Inc.; A – Anich – в настоящее время вошла в состав Polimeri Europa; F – Firestone Synthetic Rubber and Latex Co.

Н – нефтяное масло.

II. Изопреновые каучуки с высоким содержанием звеньев 1,4-цис (90–94%). Получаются с помощью литийорганических катализаторов (инициаторов). В России производились под марками СКИ и СКИЛ. За рубежом выпускаются под маркой Карифлекс IR [1].

Синтетические изопреновые каучуки по сравнению с НК характеризуются повышенной чистотой и стандартностью состава (табл. 8) [3].

Таблица 8

Химический состав СКИ в сравнении с НК

Показатели	Содержание, мас. %		
	СКИЛ	СКИ-3	RSS 1
Посторонние включения размером < 45 мкм	отсутствуют	отсутствуют	<0,03
Летучие вещества при 105°C	<0,4	<0,6	<0,8
Зола	<0,1	<0,5	<0,5
Азотсодержащие вещества (азот)	отсутствуют	отсутствуют	<0,6
Ацетоновый экстракт	<2	<2	1,5–3,5
Железо	<0,002	<0,004	<0,01
Медь	<0,0001	<0,0001	<0,0008
Титан	–	<0,06	–
Стеариновая кислота	–	0,5–1,4	–
Антиоксидант	0,15–0,50	0,15–0,90	0,30–1,00
Углеводород каучука	>95	>94	91–96

СКИ не содержат азотсодержащих веществ и естественных стабилизаторов. Поэтому перед выделением из раствора в них вводят антиоксиданты. Для стабилизации СКИ-3 используются дифенил-*n*-фенилендиамин, N-(1,3-диметилбутил)-*n*-фенилендиамин и другие антиоксиданты. Каучуки зарубежных фирм стабилизированы антиоксидантами фенольного типа. Благодаря применению более эффективных антиоксидантов каучук СКИ-3 характеризуется лучшей стабильностью по сравнению с зарубежными аналогами (табл. 9) [3].

Синтетические изопреновые каучуки отличаются от НК менее регулярной структурой полимера, меньшим содержанием некаучуковых компонентов, а также отсутствием функциональных групп в молекулярных цепях полимера. Синтетические изопреновые каучуки литиевой полимеризации имеют узкое молекулярно-массовое распределение ММР ($M_w / M_n = 1,2$). Каучук СКИ-3 содержит до 30% гель-фракции и характеризуется широким ММР. Каучук СКИ-5 также характеризуется широким ММР и не содержит гель-фракции.

**Стабильность каучука СКИ-3 по сравнению
с зарубежными аналогами**

Показатели	Содержание, мас. %			
	СКИ-3	Натсин 2200	Эуропрен IR-80	Курапрен IR-10
Индекс сохранения пластичности, % (140°C, 30 мин)	82	79	65	65
Индекс сохранения характеристической вязкости (после вальцевания 10 мин при 120°C), %	96	89	85	85

Физические свойства СКИ подобны свойствам НК. Изопреновые каучуки кристаллизуются при -25°C , но по сравнению с НК характеризуются меньшей скоростью кристаллизации и меньшей степенью кристаллизации (максимальное содержание кристаллической фазы в СКИЛ – 25%, СКИ-3 – 30%, НК – 30–35%). Это объясняется главным образом меньшей регулярностью молекулярных цепей. Резины на основе СКИ-3 меньше кристаллизуются при растяжении. Температура стеклования СКИ-3 – от -70 до -72°C ; плотность – $910\text{--}930\text{ кг/м}^3$ [2].

3.3. Технологические свойства

Каучуки СКИ-3 выпускают с заданной вязкостью по Муни (при 100°C): I группа – вязкость 71–85 усл. ед. Муни; II группа – 65–74 усл. ед. Муни; III группа – 55–64 усл. ед. Муни. Пластичность колеблется в пределах от 0,1 до 0,5. Регулирование молекулярной массы полиизопренов при синтезе позволяет избежать их пластикации, а меньшая, чем у НК, стереорегулярность цепей СКИ-3 дает возможность обходиться, в основном, без их декристаллизации. Вследствие большой склонности СКИ к деструкции при переработке необходимо строго соблюдать температурные режимы смешения, разогрева и формования.

СКИ-3, так же как и НК, хорошо совмещаются с диеновыми каучуками и со всеми ингредиентами. Для СКИ-3 применяют главным образом те же ингредиенты, что и в рецептуре для НК. Однако имеются и некоторые отличия. Смеси из СКИ-3 хорошо перерабатываются на всех видах оборудования резиновой промышленности, характеризуются хорошей вальцуемостью, шприцуемостью, ка-

ландруемостью, имеют гладкую поверхность, обладают высокой клейкостью, однако она меньше, чем у смесей на основе НК.

Основным недостатком СКИ, связанным с особенностями молекулярной структуры, молекулярно-массового распределением и отсутствием функциональных групп, является **пониженная когезионная прочность** резиновых смесей на их основе. Так, условная прочность при растяжении резиновой смеси на основе НК составляет 1,5–2,0 МПа, а на основе СКИ-3 – только 0,2–0,4 МПа, для смесей на основе СКИЛ эта величина еще меньше. Поэтому при сборке неформовых, клеевых и других изделий (например, на основе СКИ-3) возникают затруднения, связанные с повышенной липкостью смесей и полуфабрикатов, недостаточной каркасностью, текучестью при транспортировке и хранении. Каучуки, полученные с применением литиевых катализаторов, вследствие их повышенного эластического восстановления и низкой когезионной прочности перерабатываются с большим трудом.

Резиновые смеси из СКИ-3, так же как и смеси из НК, склонны к подвулканизации, поэтому необходимо при переработке строгое соблюдение заданной температуры процесса и введение в рецептуру замедлителей преждевременной вулканизации, например фталевого ангидрида и N-циклогексилтиофталимида (Сантогард PVJ). Замедлители подвулканизации иногда называются **антискорчингами**.

При составлении рецептуры резиновых смесей на основе СКИ-3 используют пластификаторы, наполнители и противостарители тех же типов, что и в рецептуре смесей на основе НК.

Выпускаются также каучуки марок [1]:

СКИ-3Д – диэлектрический;

СКИ-3П – пищевой, повышенной чистоты;

СКИ-3С – с нетемнеющим противостарителем (ионол, агидол);

СКИ-3Ш, СКИ-5Ш – для шинной промышленности;

СКИ-3К – модифицирован карбоксильными группами;

СКИ-3М – модифицирован гидроксильными группами;

СКИ-3М-5С-60 – сажемаслонаполненный каучук (в нем содержится 5 мас. ч. масла и 60 мас. ч. технического углерода), его вулканизаты в отличие от вулканизатов на основе СКИ-3 обладают большими прочностью при растяжении, сопротивлением истиранию и образованию трещин, что объясняется меньшей деструкцией данного каучука при переработке.

СКИЛ, получаемый на литиевом (анионном) инициаторе полимеризации, имеет ряд полезных свойств, но уступает по свойствам высокорегулярному СКИ-3, поэтому выпускается ограниченно.

3.4. Вулканизация СКИ

Вследствие высокой неопределенности вулканизацию СКИ-3 можно осуществить с применением вулканизирующих систем, содержащих серу и органические ускорители вулканизации, а также бессерными системами: тиурамом, органическими пероксидами, фенолформальдегидными смолами, производными малеимида и другими веществами. В промышленности применяют серные вулканизирующие системы, а также эффективные и полужффективные вулканизирующие системы.

Вулканизация СКИ протекает практически так же, как и НК. Однако в процессе серной вулканизации синтетических цис-1,4-полиизопренов проявляется более высокая склонность к реверсии, чем при вулканизации НК. Это обстоятельство связывают с каталитическим воздействием примесей при получении СКИ. Для уменьшения реверсии при вулканизации СКИ используют комбинации сульфенамидных ускорителей с альтаксом, тиурамом и другие системы, дающие возможность получить в процессе вулканизации менее сульфидные и тем самым более прочные связи между макромолекулами каучука. В рецептуре резиновой смеси рекомендуется включать 1,5–2,5 мас. ч. серы и 0,7–1,2 мас. ч. ускорителей вулканизации. Применение в рецептуре из СКИ систем ускорителей – одна из особенностей их построения. Температура вулканизации СКИ аналогична температуре вулканизации НК (не более 150°C) при использовании серных вулканизирующих систем.

Качество изопреновых каучуков оценивают по свойствам вулканизатов стандартной резиновой смеси (табл. 10) с малым содержанием серы [1].

Таблица 10

**Рецептура стандартной резиновой смеси
на основе изопренового каучука**

Наименование ингредиента	Дозировка ингредиента, мас. ч. на 100 мас. ч.
Каучук	100,0
Сера	1,0
Дибензтиазолилдисульфид	0,6
Дифенилгуанидин	3,0
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	2,0

Обычно температура вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 с серной вулканизирующей системой равна 133–151°C. Для них характерно наличие оптимума вулканизации по сопротивлению разрыву и небольшое плато вулканизации (более узкое, чем для смесей на основе НК).

3.5. Свойства вулканизатов

Свойства вулканизатов на основе СКИ близки к свойствам вулканизатов аналогичных рецептур на основе НК. Прочность вулканизатов из СКИ и НК при комнатной температуре практически одинакова. Однако при повышенных температурах вулканизаты СКИ имеют более низкую прочность в сравнении с вулканизатами на основе НК. Аналогичная закономерность проявляется также по отношению к таким показателям, как напряжение при определенных удлинениях и сопротивление раздиру. Это различие по температуростойкости уменьшается с увеличением содержания цис-1,4-структуры в СКИ. Как наполненные, так и неполненные техническим углеродом вулканизаты из СКИ обладают высокой эластичностью, сравнимой с эластичностью резин из НК.

Теплообразование в резинах из СКИ-3 при действии многократных деформаций несколько выше, чем в резинах из НК, что также связано с некоторым расхождением в их структуре и более высоким содержанием в СКИ-3 низкомолекулярных фракций. Износостойкость резин из СКИ-3, из-за его меньшей стойкости к термоокислительному воздействию, несколько ниже, чем у резин на основе НК.

В целом по комплексу всех свойств СКИ-3 близок к НК.

Синтетические стереорегулярные цис-1,4-изопреновые каучуки являются каучуками общего назначения и используются для изготовления широкого ассортимента резиновых изделий – шин, транспортных лент, амортизаторов, губчатых изделий, обуви, изделий медицинского и бытового назначения и др. Благодаря отсутствию азотсодержащих веществ и малой зольности СКИ характеризуются хорошей водостойкостью и высокими диэлектрическими показателями.

В рецептуре резиновых изделий СКИ-3 применяется не только в индивидуальном виде, но и в сочетании с другими каучуками, что позволяет модифицировать в зависимости от природы каучука отдельные свойства СКИ-3 [2].

3.6. Модифицированные СКИ

Основным недостатком СКИ является пониженная когезионная прочность смесей. Для повышения когезионной прочности смесей и дальнейшего улучшения свойств резин из СКИ-3, еще большего приближения СКИ по свойствам к НК, проводились интенсивные исследования, направленные на разработку модифицированных каучуков СКИ-3. Был проведен большой объем рецептурных работ по химической и физической модификации СКИ-3 в процессах смешения и вулканизации. При химической модификации СКИ используются химически активные центры молекулярной цепочки 1,4-цис-полиизопрена, которыми являются двойные связи и атомы водорода в α -положении к двойной связи.

Наилучшими по влиянию на перерабатываемость смесей и свойства резин можно считать нитрозоаминоароматическую и ангидридную функциональные группы (табл. 11).

Таблица 11

Влияние химической модификации на свойства наполненных теуглеродом смесей и резин на основе СКИ

Показатели	Функциональная группа					
	нитрозоамино-ароматическая	ангидридная	карбоксильная	хлоргидро-кисильная	бромцикло-карбоксильная	эпоксидная
Свойства смесей						
Когезионная прочность	+	+	+	+	+	+
Обрабатываемость, склонность к подвулканизации	0	0	-	-	-	-
Свойства резин						
Модуль упругости	+	+	+	+	+	+
Гистерезисные потери	+	+	+	-	0	+
Сопротивление раздиру	0	0	+	-	-	0
Стабильность	+	0	+	-	-	+
Усталостная выносливость	+	+	+	-	-	+
Адгезия к корду	0	+	+	0	0	+

+ – положительное влияние;

-- отрицательное влияние;

0 – отсутствие влияния.

Методами оксосинтеза и карбонилирования, гидрокарбоксилирования, присоединения с участием двойных связей С-нитрозо-соединений, малеинового ангидрида и его производных, изоцианатов были получены каучуки, содержащие нитроксоаминоароматические (СКИ-3-01), (СКИ-3Э), ангидридные (малеинового ангидрида) (СКИ-3МА), сульфохлоризоцианатные (СКИ-ВМ) группы. Также были получены и испытаны каучуки, модифицированные бинарными системами *n*-нитрозодифениламин (ПНДФА) + арилсульфокислота (СКИ-3-08), ПНДФА + аддукты фуранового соединения с малеиновым ангидридом (СКИ-3МАБ). В табл. 12 представлены результаты исследований свойств каучуков и вулканизатов на их основе, модифицированных различными соединениями [3].

Таблица 12

Свойства каучуков и резин на их основе, модифицированных различными системами

Показатели	НК	СКИ-3	СКИ-3К	СКИ-3М	СКИ-3МА
Резиновые смеси					
Напряжение, МПа:					
при удлинении 100%	0,33	0,21	0,49	0,37	0,32
при удлинении 300%	0,71	0,20	1,22	0,95	0,32
Прочность при растяжении, МПа	1,58	0,19	3,5	2,63	1,49
Вулканизаты					
Напряжение при удлинении 300%, МПа	19,0	13,5	15,8	17,3	17,0
Прочность при растяжении, МПа:					
при 20°С	33,0	32,5	30,0	34,0	31,0
при 100°С	22,0	21,0	21,0	22,6	20,6
Относительное удлинение, %	440	490	460	470	455
Сопротивление раздиру, кН/м:					
при 20°С	122	89	–	72	92
при 100°С	60	51	–	55	52
Эластичность по отскоку, %:					
при 20°С	52	53	56	58	–
при 100°С	70	72	66	78	75
Теплообразование по Гудричу, °С	57	56	62	53	52

3.6.1. Каучук СКИ-3-01

Каучук СКИ-3-01 получают путем введения в полимеризационную массу по окончании процесса полимеризации небольшого количества *n*-нитрозодифениламина в виде водно-метанольного раствора его натриевой соли с последующим выделением и сушкой каучука.

Каучук СКИ-3-01 быстрее, чем СКИ-3, смешивается с техуглеродом. Смеси СКИ-3-01 с активным техуглеродом характеризуются повышенным содержанием связанного каучука в каучук-техуглеродном геле (близким к НК) и повышенной когезионной прочностью, что связано с образованием лабильных сетчатых структур, образующихся вследствие взаимодействия функциональных групп каучука с активными группами на поверхности частиц техуглерода.

Особенностью каучука СКИ-3-01 является его недостаточная стабильность при хранении, связанная с продолжающимися процессами сшивания вследствие взаимодействия с каучуком нитрозоаминных групп и проявляющаяся в изменении структуры, пластоэластических и других свойств каучука: увеличении содержания гель-фракции, повышении вязкости, снижении пластичности и когезионной прочности. Определенную роль в этих процессах могут играть присутствующие в каучуке олигоизопрены с концевыми высокореакционноспособными нитрозоаминными группами. Необратимые процессы изменения пластичности и вязкости при хранении СКИ-3-01 связаны, прежде всего, с действием остатков парамагнитного продукта присоединения ПНДФА к твердофазной компоненте катализатора, имеющего анион-радикальное строение семихинонового типа.

Активность нитрозоаминных групп может быть подавлена путем добавления соединений с подвижным атомом водорода. Эффективными соединениями такого рода являются N-нитрозодифениламин и диэтилгидроксиламин (ДЭГА) в количестве 0,5 мас. %.

Введение соединений, способных дезактивировать как радикальные, так и катионные частицы, приводит к получению полимера, сохраняющего свои свойства при хранении. С применением бинарных систем модификаторов (с ПНДФА) был разработан и выпущен каучук СКИ-3-01-КГШ (СКИ-3-011), отличавшийся повышенной однородностью и стабильностью при хранении, повышенной когезионной прочностью, высоким уровнем прочностных и усталостных свойств резин [3].

3.6.2. Эпоксидированные СКИ

В отличие от НК эпоксидирование СКИ проводится в органических растворителях. При применении надкислот в этом случае возникают проблемы, связанные с их плохой растворимостью и возможностью протекания вторичных реакций, в том числе рас-

крытия цикла с образованием гликоля, изомеризации в альдегиды, кетоны, ненасыщенные спирты и т. д. Используют реакции с образованием надкислоты *insitu*, например при взаимодействии органической кислоты и H_2O_2 . Перспективным считается применение для этой цели органических гидропероксидов (третбутилгидропероксида) в присутствии металлов переменной валентности, которые вызывают гетеролиз связи O–O в сравнительно мягких условиях. Эпоксидирование СКИ повышает когезионную прочность смесей и их склонность к подвулканизации (табл. 13).

Таблица 13

**Когезионная прочность наполненных смесей на основе
эпоксидированного каучука СКИ-3Э в сравнении
со смесями из СКИ-3 и НК**

Показатели	СКИ-3Э	СКИ-3	НК
Напряжение при удлинении 300%, МПа	0,29	0,20	0,71
Прочность при растяжении, МПа	0,92	0,19	1,58
Относительное удлинение при разрыве, %	1370	1600	630

При малых степенях эпоксидирования (10 мол. %) улучшается износостойкость резин, а при больших, как и при эпоксидировании НК, получают резины, близкие по воздухопроницаемости к бутилкаучуку [3].

4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ 1,4-ЦИС-БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

4.1. Получение, марки выпускаемых каучуков

К стереорегулярным цис-1,4-бутадиеновым каучукам обычно относят полибутадиены, в макромолекулах которых содержится не менее 85% мономерных звеньев бутадиена, соединенных в положение 1,4. В зависимости от состава каталитического комплекса СКД могут существенно различаться по структуре и свойствам. Синтетические 1,4-цис-бутадиеновые каучуки производят в растворе с применением комплексных катализаторов на основе соединений Ti, Co, Ni и Nd и литийорганических инициаторов (табл. 14).

Таблица 14

Типичные каталитические системы для получения СКД

Каталитическая система	Состав каталитической системы	Типичный пример	Содержание звеньев, %		
			1,4-цис	1,4-транс	1,2
Титановая	TiG ₄ + AlAlk ₃ (или AlAlk ₂ G)	TiI ₂ Cl ₂ + Al(i-Bu) ₃	90–93	2–3	5–7
Кобальтовая	CoR ₂ + + AlAlk ₂ Cl + H ₂ O	Октоат кобальта + + Al(i-Bu) ₂ Cl + H ₂ O	98	1	1
Никелевая	NiR ₂ + AlAlk ₃ + + BF ₃ OR ₂	Нафтенат никеля + + AlEt ₃ + BF ₃ OEt ₂	98	1	1
Неодимовая	NdR ₃ + AlAlk ₂ Cl + + AlAlk ₃	Неодеканоат неодима + + Al(Et) ₂ Cl + Al(i-Bu) ₃	97–99	1,0–2,5	0–1
Литиевая	LiAlk	LiBu	34–38	50–56	8–12

В табл. 15 приведены марки бутадиеновых каучуков российского производства.

По степени регулярности микроструктуры, в значительной степени определяющей свойства бутадиеновых каучуков, они могут быть подразделены на 3 класса.

I. Бутадиеновые каучуки с очень высоким содержанием звеньев 1,4-цис (94–99%). Получают с помощью кобальтового, никелевого и неодимового катализаторов. В России кобальтовые каучуки имеют обозначения СКД-II, СКД-2, СКДК; никелевые – СКД-III, СКД-3, СКД-5; неодимовые – СКД-6, СКД-7, СКД-НД, СКД-Н.

1,4-Цис-бутадиеновые каучуки российского производства

Марка	Содержание звеньев 1,4-цис, %	Вязкость по Муни ¹ , усл. ед. Муни	ГОСТ, ТУ	Производитель ²
СКД марка 1	87–93	30–45 ³	ГОСТ 14924-75	ЕЗСК ВЗСК
марка 2	87–93	40–50 ⁴	ГОСТ 14924-75	
марка 3	87–93	51–60 ⁵	ТУ 38.03.1.019-90	ВЗСК
СКДМ-25 ⁵	87–93	4050	ТУ 38.103150-82	ЕЗСК
СКД-6	>97	63 ± 5	ТУ 38.303-02-93-98	
СКД-6-М-15	>97	45 ± 5		
СКД-6-М-30	>97	45 ± 5		
СКД-7	>97	44 ± 5		
СКД-НД 2-я группа	>96	40–48	ТУ 38.303-03-071-2002	ВЗСК
3-я группа	>96	50–59		
4-я группа	>96	60–70		
СКД-Н (Кама-прен Б-цис) 1-я группа	>96	40–49	ТУ 2294-100-05766801-2003	НКНХ
2-я группа	>96	50–59		
3-я группа	>96	60–70		
СКДЛ-34	37–40	31–37	ТУ 38.303-02-84-98	ЕЗСК
СКДЛ-45	37–40	41–48		
СКДЛ-56	37–40	53–59		

¹ МБ(1+4), 100°С.

² Производители: ЕЗСК – Ефремовский завод синтетического каучука; ВЗСК – «Воронежсинтезкаучук»; НКНХ – «Нижекамскнефтехим».

³ Вальцуемость стандартной смеси ($d_{кр}$) > 0,5 мм.

⁴ Вальцуемость стандартной смеси < 0,5 мм.

⁵ Маслонаполненный каучук, содержит 25 мас. ч. масла на 100 мас. ч. полимера.

За рубежом выпускается широкий ассортимент каучуков этого класса. В качестве типичных зарубежных марок кобальтовых каучуков могут быть названы Карифлекс BR 1203 и 1220, Буна СВ 10, Тактен 1203 и 1220, Нипол BR 1220; никелевых каучуков – JSRBR 01; неодимовых каучуков – Буна СВ 24, Эуропрен Неоцис BR 40 (табл. 16).

Таблица 16

**Некоторые марки 1,4-цис-бутадиеновых каучуков,
выпускаемых за рубежом**

Марка	Тип катализатора	Содержание звеньев, %		Стабилизатор	Вязкость по Муни	Масло		Фирма	Страна
		1,4-цис	1,2			тип	содержание, мас. ч.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Каучуки с очень высоким содержанием звеньев 1,4-цис									
Austrapol BR 1202	Co	96,5	–	HO	37	–	–	AU	Австралия
BR 1202B	Co	96,5	–	HO	65	–	–		
BR 1220	Co	96–98	–	HO	45	–	–		
BR 1220A	Co	98	–	HO	48	–	–		
BR 1252	Co	96–98	–	O	35	BA	37,5		
Budene 1207	Ni	97–98	–	HO	55	–	–	GT	США
1208	Ni	97–98	–	HO	45	–	–		
1254	Ni	97–98	–	O	45	BA	25		
Buna CB 10	Co	н/м 95	1	HO	42–50	–	–	L	Германия
CB 22	Nd	н/м 96	<1	HO	60–66	–	–		
CB 23	Nd	н/м 96	<1	HO	48–54	–	–		
CB 29 MES	Nd	н/м 96	<1		32–42	A	37,5		
Buna cis 132	Ni	96	2	HO	45	–	–	BS	
Cariflex BR 1202B	Co	96,5	2	HO	32	–	–	SF	Франция
BR 1202C	Co	96,5	2	HO	39	–	–		
Cisamer 1202	Co	97	1,5	HO	37	–	–	IPC	Индия
1220	Co	97	1,5	HO	45	–	–		
Diene 600	Co	96	–	HO	54	–	–	F	США
635	Co	96	–	HO	35	–	–		
645	Co	96	–	HO	45	–	–		
660	Co	96	–	HO	60	–	–		
II. Каучуки с высоким содержанием звеньев 1,4-цис									
Cisamer 1203	Ti	93	–	HO	45	–	–	IP	Индия
Cisden 1203	Ti	93	–	HO	45	–	–	AS	США
Petkaucuk 1203	Ti	93	–	HO	45	–	–	PK	Турция

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
III. Каучуки со средним содержанием звеньев 1,4-цис									
Afdene BR 35	Li	36	16	HO	35	–	–	КС	ЮАР
BR 45	Li	36	16	HO	45	–	–		
BR OE	Li	36	16	O	40	A	37,5		
Asaden 1350	Li	35	13	HO	35	–	–	АС	Япония
Asapren 255	Li	33	18	HO	55	–	–	JA	
720 A	Li	33	18	HO	40	–	–		
730 A	Li	33	18	HO	47	–	–		
Budene 1209	Li	35	10	HO	49	–	–	GT	США
Buna CB 4510	Li	38	10	HO	45	–	–	L	Германия
100	Li	38	10	O	35–45	A	37,5		
Calprene 248	Li	38	–	HO	48	–	–	CA	Испания
277	Li	38	–	O	40	BA	37,5		
Coperflex CF 35	Li	36	–	HO	35	–	–	CO	Бразилия
EOA 65/40	Li	36	–	O	65	BA	40		
EOB 65/40	Li	36	–	HO	65	H	40		

Обозначения: Ti, Co, Ni, Nd – соответственно титановый, кобальтовый, никелевый и неодимовый комплексные катализаторы; Li – литийорганический инициатор; HO – неокрашивающий стабилизатор; O – окрашивающий стабилизатор; BA – высокоароматическое масло; A – ароматическое масло; H – нафтенное масло;

AU – Australian Synthetic Rubber Co. (Австралия); AS – American Synthetic Rubber Corp. (США); BS – Buna A. G. (Германия); L – Lanxess Deutschland GmbH, ранее Bayer AO (Германия); SF – Shell Chimie S. A. (Франция); AC – Asahi Chemical Ind. Co. (Япония); PK – PetkimPetrokimya S. A. (Турция); F – Firestone Synthetic Rubber and Latex Co. (США); CA – Calatrava, Empresa para la Industria Petroquímica, SA (Испания); CO – Companhia Pembrucana de Borracha Coperbo Sintetica – COPERBO (Бразилия); IP – India Petrochemicals Co. (Индия); KC – Karbochetn (ЮАР); KO – Korea Kumbo Petrochemical Co. (Южная Корея).

II. Бутадиеновые каучуки с высоким содержанием звеньев 1,4-цис (87–93%). Получают с помощью титанового катализатора. В России выпускаются под маркой СКД, за рубежом – под марками Эуропренсис, Буна СВ 11 и др.

III. Бутадиеновые каучуки со средним содержанием звеньев 1,4-цис (32–52%). Получают с помощью литийорганического катализатора.

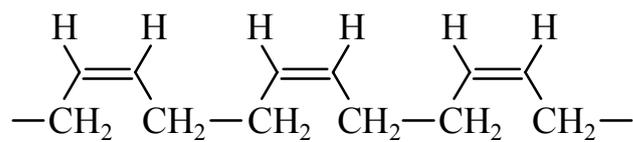
В России имеют обозначение СКДЛ. За рубежом выпускаются под марками Диен 45NF, Интен 50, Буна СВ 45 NF, Асаден 35 NFR и др.

Мировые мощности по производству 1,4-цис-бутадиеновых каучуков в настоящее время составляют более 3 млн. т. По объемам мирового производства данные каучуки находятся на втором месте после БСК. Более 70% потребляемого каучука используется в производстве шин [1].

Доля 1,4-цис-бутадиеновых каучуков на титановой каталитической системе в начале 1960-х годов составляла более 50%, в настоящее время – менее 15%. Одна из причин этого изменения – повышение требований к экологической безопасности [1].

4.2. Строение и физико-химическая характеристика каучуков

СКД имеет регулярное строение, по своей структуре это главным образом цис-1,4-полибутадиен:



Стереорегулярные цис-1,4-бутадиеновые каучуки имеют самые низкие (–105...–110°C) температуры стеклования из всех полидиенов. Но чрезмерное количество 1,4-звеньев снижает морозостойкость полибутадиенов из-за образования кристаллической фазы. Цис-1,4-полибутадиен начинает кристаллизоваться при содержании цис-1,4-звеньев 80% и более, а степень кристалличности его в среднем доходит до 55%, достигая максимумов 40% у СКД-1 и 60% у СКД-2. Степень кристалличности транс-1,4-полибутадиена составляет 70–80%. Полибутадиены более газопроницаемы, чем полиизопрены, бутадиен-стирольные каучуки (БСК) и другие каучуки вследствие повышенной гибкости, подвижности своих цепей. Большинство полибутадиенов имеют повышенную хладотекучесть.

Химические свойства полибутадиенов определяются микроструктурой цепей, так как с увеличением доли 1,4-звеньев каучуки становятся химически более активными. Благодаря наличию С=С-связей в цепи каучуки хорошо взаимодействуют с хлором, бромом, галогенсодержащими соединениями, кислородом, водородом и пр. Полибутадиены окисляются медленнее полиизопренов и в

отличие от них склонны к структурированию при старении, особенно при повышенных температурах. Уменьшение доли 1,4-звеньев снижает химическую активность бутадиеновых каучуков.

Полибутадиены растворимы в нефтепродуктах, неполярных растворителях, устойчивы к действию полярных растворителей, растворов кислот и щелочей.

4.3. Вальцуемость

Характерной особенностью смесей на основе СКД и других цис-бутадиеновых каучуков с активными наполнителями является шубление на вальцах и полное отставание от поверхности валков. Это явление зависит от величины зазора между валками, температуры, скорости вращения валков и фрикции.

Основной количественной характеристикой технологических свойств смесей из СКД, определяющей их поведение при переработке, является показатель величины критического зазора $d_{кр}$ вальцов, при котором определенным образом обрабатываемая стандартная смесь самопроизвольно сходит с валков (табл. 17) [3].

Таблица 17

Классификация каучука СКД по группам и технологические свойства стандартной смеси на основе СКД различных групп

Показатели	Группа ¹		
	1	2	3
Вязкость по Муни каучука МБ (1+4), 100°С	25–45	25–50	25–60
Пластичность каучука	0,35–0,65	0,35–0,65	0,35–0,65
Вальцуемость смеси, $d_{кр}$, мм	>2,5	>0,5–2,5	<0,5
Шприцуемость смеси, баллы	1–2	3–7	8–10
Минимальная добавка до 100 мас. ч. каучука, мас. ч. ² :			
НК (СКИ-3)	–	10–30	>30
СК(М)С-30 АРКМ-15	–	10–50	>50

¹ Таблица составлена по экспериментальным данным.

² Добавка, необходимая для достижения вальцуемости смеси (в стандартном рецепте) 2,5 мм.

В действующем в настоящее время на каучук СКД ГОСТ 14924–75 1-я и 2-я группы объединены под маркой 1, 3-я группа

названа маркой 2. Вязкость по Муни установлена для марки 1 – 30–45 усл. ед. Муни; для марки 2 – 40–50 усл. ед. Муни. Показатель вальцуемости смеси для марки 2 отсутствует, так как она заведомо меньше 0,5 мм (фактически < 0,2 мм).

Метод оценки вальцуемости смесей по величине критического зазора вошел в ГОСТ на стереорегулярные бутадиеновые каучуки и послужил основой для классификации СКД по технологическим свойствам стандартной смеси. Он предусматривает определение $d_{кр}$ на вальцах 160×320 мм при скорости вращения переднего вала 23,0–27,5 об/мин, фрикции 1 : (1,24 + 1,27) и температуре поверхности валков 75–85°С [3].

При изменении ММР каучука и состава смесей в достаточно широких пределах поведение смесей на вальцах не может быть предсказано по показателям вязкости по Муни каучука или смесей.

Обычным путем улучшения вальцуемости стереорегулярных бутадиеновых каучуков является совмещение их с изопреновыми, бутадиен-стирольными каучуками и маслами-пластификаторами. По эффективности они располагаются в следующий ряд:

масло ПН-6 > НК и СКИ-3 > БСК-1712 > БСК 1500.

Вальцуемость смесей СКД с изопреновыми и бутадиен-стирольными каучуками, изготовленных в резиносмесителе, лучше, чем при изготовлении на вальцах, что связано с дополнительным эффектом пластикации изопреновых и бутадиен-стирольных каучуков (табл. 18) [3].

Таблица 18

Зависимость вальцуемости смесей, содержащих СКД, от способа их изготовления

Способ изготовления смеси	Вальцуемость ($d_{кр}$, мм) смесей на основе		
	СКД (100%)	СКД + НК (70 : 30)	СКД + СКС (50 : 50)
На вальцах	0,20	1,30	1,20
В резиносмесителе в один цикл	0,20	1,90	1,85
В резиносмесителе в два цикла	0,20	3,50	2,50

По вальцуемости смесей стандартного состава (табл. 19) различные СКД располагаются в следующий ряд (в порядке уменьшения показателя $d_{кр}$):

неодимовый > никелевый > кобальтовый > титановый > литиевый.

**Вальцуемость смесей стандартного состава
на основе различных СКД**

Тип СКД	Марка каучука	$d_{кр}$, мм
Титановый	СКД	<0,2
	Эуропрен-цис	<0,2
	Буна СВ-11	<0,2
	Буден 501	<0,2
Неодимовый	СКД-6	0,2–1,5
	Буна СВ-24	0,9
Кобальтовый	Буна СВ-10	<0,2
	Карифлекс BR-11	0,20–0,55
	Нипол 1220	<0,2
Никелевый	BR01	0,35–1,10
Литиевый	Асаден 35NF	<0,2
	Асаден 35NF	<0,1
	Интен 35	<0,1
	Солпрен 200	<0,2

4.4. Технологические свойства

СКД обладает плохими технологическими свойствами из-за узкого ММР, низкой адгезии к металлу, высокого эластического восстановления (особенно при повышенных температурах).

Резиновые смеси на основе СКД трудно вальцуются, шприцуются, каландруются, имеют высокую усадку, низкую клейкость, шероховатую поверхность и низкую когезионную прочность, что обеспечивает низкую каркасность. Добавление мягчителей, например в каучуке СКДМ-25, наполнителей улучшает перерабатываемость СКД, но не доводит ее до уровня самостоятельного использования каучука. Смешение СКД с ингредиентами затруднено.

Нестереорегулярные каучуки типа СКДСР, СКДЛ обладают лучшими технологическими свойствами и могут применяться самостоятельно.

Следует отметить, что СКД, в отличие от НК и СКИ, практически не пластицируется при обработке на промышленном оборудовании при температурах 130–140°C. При более высоких температурах эффект пластикации возрастает, одновременно наблюдается структурирование каучука.

Из-за плохих технологических свойств стереорегулярные бутадиеновые каучуки обычно применяют в смеси с НК, СКИ или

бутадиен-стирольными каучуками. Максимальное количество СКД 2-й группы, применяемого в смеси с другими каучуками, составляет 30–40 мас. ч., а СКД 1-й группы – 40–50 мас. ч.

Технический углерод марок ПМ-75 (П-324, N339), ПМ-100 (П-234, N220, N330) улучшает свойства резиновых смесей и вулканизатов с СКД: в частности, уменьшается усадка заготовок и шероховатость поверхности, кроме того, повышаются такие механические свойства вулканизатов, как сопротивление раздиру, проколам, разрастанию трещин и т. д. Дозировка технического углерода обычно 50–60 мас. ч., в некоторых рецептурах до 100 мас. ч. [2].

4.5. Вулканизация

По скорости вулканизации бутадиеновые каучуки лишь немного уступают НК и СКИ. Они вулканизируются в присутствии серы и обычно применяемых ускорителей вулканизации. Наиболее эффективны в смесях с бутадиеновыми каучуками сульфенамидные ускорители. Скорость сшивания несколько ниже, чем полиизопренов, но максимальная температура вулканизации их резиновых смесей допустима до 160–170°C.

Дозировка серы обычно ниже 1,5–2,0 мас. ч., а дозировка ускорителей выше, чем в смесях на основе НК, что объясняется несколько меньшей скоростью вулканизации СКД в сравнении с НК. Что касается температуры вулканизации, то она выбирается с учетом природы каучука, применяемого в сочетании с СКД, а также состава вулканизирующей системы и может составлять в производственных условиях 150–170°C.

Таблица 20

**Рецептура стандартной резиновой смеси
на основе бутадиеновых каучуков**

Наименование ингредиента	Дозировка ингредиента, мас. ч. на 100 мас. ч.
Каучук	100,0
Сера	2,0
Сульфенамид Ц	0,7
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	2,0
Рубракс	5,0
Технический углерод П-324	50,0

Так как вулканизаты бутадиеновых каучуков не способны кристаллизоваться при деформации, то без усиливающих наполнителей они имеют низкие показатели механических свойств, поэтому в рецептурах стандартных смесей содержится в качестве усиливающего наполнителя технический углерод (табл. 20) [2].

4.6. Свойства вулканизатов. Некоторые особенности применения СКД в шинах

Резины на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков СКД и СКДЛ отличаются рядом ценных свойств и прежде всего высокой эластичностью, морозостойкостью и износостойкостью. В зависимости от условий испытания резины на основе СКД превосходят по износостойкости резины на основе НК, СКИ-3 и БСК в 1,5–2,0 раза. Однако следует учитывать, что для резин на основе СКД характерен низкий коэффициент трения. Совмещение СКД с другими каучуками приводит к получению резин с высокой динамической выносливостью и износостойкостью. Такие резины находят широкое применение в шинной промышленности, а также в производстве конвейерных лент, клиновых ремней, изоляции кабелей и ряда других изделий технического назначения. Небольшие добавки СКД применяют в резинах на основе полярных каучуков для придания им морозостойкости. СКД, как и изопреновые каучуки, являются каучуками общего назначения. Бутадиеновые каучуки имеют невысокую стоимость [2].

Применение СКД в шинах позволило получить ряд ценных, уникальных преимуществ, обеспечивающих высокую работоспособность шин. Значение СКД возросло в связи с переходом на шины радиальной конструкции. Благодаря этому они заняли прочное место в рецептуре шинных резин. К таким преимуществам относятся:

- повышение износостойкости протектора;
- повышение работоспособности боковины;
- улучшение морозостойкости, в частности снижение температуры хрупкости покровных резин и улучшение сцепных свойств при низких температурах;
- снижение теплообразования шинных резин, способствующее снижению сопротивления шин качению;
- возможность повышенного наполнения резиновых смесей маслом и техуглеродом, что позволило повысить экономичность рецептуры без ухудшения качества резин.

В рецептуре шинных резин СКД применяются в комбинации с изопреновыми и (или) бутадиен-стирольными каучуками. Это позволяет, с одной стороны, преодолеть их недостаточно хорошие технологические свойства, а с другой стороны – улучшить стабильность смесей в процессах переработки. Комбинирование с изопреновыми каучуками и БСК повышает коэффициент трения резин с СКД и позволяет получить протекторные резины с приемлемым уровнем сцепных свойств. Максимальное содержание СКД в протекторных резинах составляет 40–50 мас. ч., в боковине – 50 мас. ч., в обкладочных резинах – от 20–30 до 100 мас. ч. каучука.

На основании исследовательских работ было установлено, что износостойкость протекторных резин на основе НК + СКД (в соотношении 80 : 20) возрастает в следующем ряду СКД:

титановый < кобальтовый (Буна СВ 10) < неодимовый
(Буна СВ 24 с вязкостью по Муни 44 усл. ед.) < неодимовый
(Буна СВ 22 с вязкостью по Муни 63 усл. ед.).

Для резин боковины на основе НК + СКД при применении неодимовых каучуков также были получены лучшие показатели износостойкости, гистерезисных потерь, сопротивления раздиру и усталостной выносливости.

Протекторы шин с высокорегулярными СКД характеризуются повышенным сопротивлением растрескиванию. По имеющимся литературным данным ряда работ растрескивание протектора в зависимости от состава смеси каучуков (СКД + НК) изменяется по кривой с минимумом, приходящимся на соотношение от 50 : 50 до 30 : 70, что согласуется с лабораторными данными, свидетельствующими о наличии экстремума на кривой зависимости сопротивления росту трещин от состава смеси каучуков (СКД + НК). Применение неодимового СКД в боковине шин улучшает сопротивление растрескиванию и разрушению [3].

4.7. Сополимеры с изопреном (каучук СКДИ)

Эффективным путем получения экологически чистых СКД с высокими показателями технических свойств и хорошими низкотемпературными характеристиками является сополимеризация бутадиена с небольшими количествами изопрена под действием высокоактивных комплексных катализаторов.

Известно большое количество координационно-ионных каталитических систем для сополимеризации бутадиена с изопреном. Каталитические системы на основе лантанидов обеспечивают близкие значения констант сополимеризации этих мономеров и открывают возможности получения статистических цис-сополимеров бутадиена с изопреном (СКДИ) различного состава без образования олигомерных продуктов. Резины с применением сополимеров изопрена и бутадиена обладают низким теплообразованием и высоким сцеплением с влажной поверхностью.

СКДИ – стереорегулярный статистический сополимер бутадиена с 15% изопрена, получаемый с применением неодимовой каталитической системы.

Содержание 1,4-цис-звеньев в сополимере составляет 96–99%, он характеризуется высокой линейностью цепей, более широким по сравнению с СКД молекулярно-массовым распределением ($M_w / M_n = 5-9$, для СКД $M_w / M_n = 2,5-4,5$). При одинаковой с СКД вязкости по Муни содержание низкомолекулярных (менее 30 000) и высокомолекулярных (более 1 000 000) фракций в СКДИ в 1,5–2,0 раза выше, чем в СКД. По хладотекучести СКДИ близок к СКД. Благодаря более широкому ММР смеси на основе СКДИ имеют лучшую вальцуемость ($d_{кр} = 0,3-1,0$ мм, для смесей на основе СКД $d_{кр} < 0,2$ мм). По скорости вулканизации смесей СКДИ близок к СКД.

При изготовлении шинных резин, содержащих комбинацию с изопреновым каучуком, возможна как прямая замена СКД на СКДИ в том же количестве, так и замена с учетом доли изопренового компонента в СКДИ.

При прямой замене шинные резины с применением СКДИ по комплексу прочностных и динамических свойств, морозостойкости, сопротивлению истиранию и сцеплению с мокрым дорожным покрытием близки к резинам с СКД. Увеличение относительного содержания СКДИ с учетом имеющегося в нем изопрена ведет к некоторому улучшению динамических, низкотемпературных свойств и износостойкости резин.

Особенностью резин с СКДИ является их повышенная усталостная выносливость, в частности сопротивление росту трещин, особенно для резин типа боковины радиальных шин. В то время как большинство механических свойств резин на основе комбинаций цис-бутадиенового и изопренового каучуков характеризуются промежуточными значениями показателей по сравнению со свойствами

резин на основе исходных каучуков, усталостные свойства и сопротивление росту трещин резин в зависимости от состава комбинации каучуков изменяются по кривым с максимумом, величина и положение которого определяются структурой каучуков, режимом и условиями деформации, составом рецепта, степенью вулканизации, способом изготовления смесей.

Резины с СКДИ представляют собой микронеоднородные системы, в которых в зависимости от способа смешения и соотношения каучуков образуются две взаимопроникающие полимерные сетки или один каучук распределяется в среде другого в виде отдельных частиц размером 0,3–0,5 мкм. Механические свойства таких резин обусловлены степенью их микронеоднородности и морфологией образующейся микронеоднородной структуры, величиной диффузного граничного слоя и степенью молекулярного смешения каучуков, характером распределения наполнителей, компонентов вулканизирующей группы и других ингредиентов и их локализацией в комбинации каучуков, концентрацией и структурой поперечных связей между молекулярными цепями различных каучуков. Усталостные свойства таких резин в значительной степени определяются прочностью диффузного слоя, образующегося на границе раздела микрообъемов различных каучуков, а прорастающая трещина в определенной степени следует поверхности их раздела, что приводит к многократному изменению ее направления, увеличению пути раздира и числа циклов до разрушения. Этому способствует образование прочных связей между частицами теуглерода и цепями цис-полибутадиена с одной стороны и повышенное межмолекулярное (ориентационное, кристаллизационное) взаимодействие полиизопреновых цепей – с другой стороны.

Максимум выносливости резин с СКДИ на несколько порядков выше, чем резин с СКД, что, по-видимому, связано с лучшей совместимостью и совулканизацией СКДИ с полиизопреном, способствующими упрочнению граничного диффузного слоя.

Производство каучуков СКДИ организовано на ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» (СКДИ-Nd-10 и СКДИ-Ш-15 с 10 и 15% звеньев изопрена соответственно (табл. 21)) и на ОАО «Нижекамскнефтехим» (Камапрены БИ-цис с содержанием звеньев изопрена 15 и 24%).

Некристаллизующийся каучук СКДИ-24 содержит 21–27% звеньев изопрена.

**Характеристика каучуков СКДИ ОАО «Ефремовский завод
синтетического каучука»**

Показатели	СКДИ-Nd-10	СКДИ-Ш-15
Массовая доля изопрена, %	9,0–12,0	13,5–16,0
Содержание звеньев 1,4-цис, %, не менее	97	97
Потеря массы при 105°C, %, не более	0,5	0,5
Массовая доля золы, %, не более	0,3	0,3
Вязкость по Муни МБ(1+4), 100°C	45 ± 5	45 ± 5
Свойства вулканизатов (145°C, 35 мин)		
Напряжение при 300% удлинения, МПа	9,0 ± 1,5	9,0 ± 1,5
Прочность при растяжении, МПа, не менее	14,5	14,5
Относительное удлинение, %, не менее	380	380

На Ефремовском заводе синтетического каучука с целью улучшения технологических свойств и повышения морозостойкости выпущены опытные партии маслонаполненного неодиомового полибутадиена (СКД-6М-20). Вязкость по Муни для СКД-6М – 20–42 усл. ед. Муни, для СКД-6 – 47 усл. ед. Муни, для СКД – 45 усл. ед. Муни. Когезионная прочность смеси из маслонаполненного СКД-6 несколько ниже, чем у смеси из ненаполненного каучука, но существенно выше, чем у смеси из СКД. По прочности, износостойкости, гистерезисным и сцепным свойствам резина из СКД-6М-20 превосходит резину из СКД [3].

4.8. Кремниевые СКД (СКДКН)

Кремненаполненные каучуки представляют интерес для применения в рецептуре «зеленых шин», предусматривающей использование высокодисперсных кремнекислотных наполнителей (ККН).

Запатентованы два основных способа получения таких каучуков:

- путем смешения углеводородной дисперсии ККН с раствором каучука;
- путем золь-гель процесса.

4.8.1. Способ смешения дисперсии ККН с раствором каучука

Способ состоит:

- а) в смешении ККН (гранулированного, порошкообразного), имеющего размер частиц 20–200 (30–100) мкм, с органическим растворителем и получении дисперсии;

б) обработке дисперсии в аппарате для измельчения с целью уменьшения размера частиц ККН до 1–20 (1–10) мкм;

в) смешении дисперсии с раствором полимера в другом растворителе;

г) выделении наполненного каучука.

Эластомер может содержать функциональные концевые группы, способные реагировать с ККН. Содержание ККН в наполненном каучуке составляет 10–120 (20–85) мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. На стадиях (а), (б) и (в) в растворитель могут быть добавлены связывающий агент, ПАВ, теууглерод и другие наполнители и эластомеры. ККН может быть предварительно обработан связующим агентом. Оптимальное содержание его в смеси – 2–15% от массы ККН. Дисперсия ККН может изготавливаться с использованием раствора каучука, в том числе в присутствии низкомолекулярного каучука с функциональными (алкоксисильными) концевыми группами [3].

4.8.2. Золь-гель процесс

Способ состоит в получении кремненаполненного каучука непосредственно в матрице полимера путем совмещения его раствора с прекурсором ККН (тетраэтоксисиланом или др.) и проведении реакции конденсации *in situ* в массе полимера в отсутствие или в присутствии силановых связывающих агентов. Производство включает следующие стадии:

а) совмещение раствора эластомера (5–35 мас. %) с раствором тетраэтоксисилана (ТЭОС) (0,5–30,0 мас. %), каталитическим количеством промотора реакции конденсации (изобутиламином или др.) и водой, облегчающей конденсацию;

б) проведение конденсации;

в) прибавление до окончания конденсации раствора (0,5–20,0 мас. %) другого органосилана (бис(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфида, диэтоксидибутенилсилана или др.);

г) выделение композита.

Процесс приводит к получению нанодисперсии наполнителя в каучуке и мономодальному распределению частиц. Вулканизаты наполненных таким образом каучуков имеют улучшенные механические свойства. Отмечено положительное влияние на свойства силановых связывающих агентов (меркаптосилана, аминсилана, бис(3-три-этоксисилилпропил)-тетрасульфида) [3].

5. НЕСТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКБ)

5.1. Получение, строение СКБ

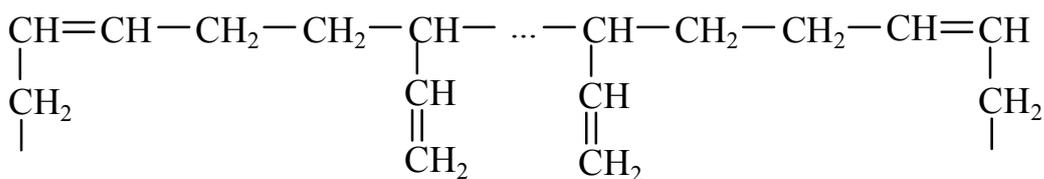
К этому типу каучуков относится натрий бутадиеновый каучук (СКБ), полученный по способу С. В. Лебедева. СКБ является первым синтетическим каучуком, промышленное производство которого было организовано в 1932 году в СССР. Долгое время он был основным каучуком общего назначения и наряду с НК применялся для изготовления разнообразных резиновых изделий.

СКБ получают полимеризацией бутадиена в массе (в блоке) в присутствии металлического натрия. Полимеризация длится несколько часов при 50–60°C при определенном давлении (не более 0,9 МПа), т. е. процесс получения СКБ является периодическим.

При использовании в качестве катализатора калия получают каучук СКВ, характеризующийся повышенной морозостойкостью, а в присутствии лития – каучук СКБМ, который имеет еще большую морозостойкость, чем СКВ.

Пластичность выпускаемых СКБ измеряется в пределах от 0,20 до 0,66 с интервалом 0,05 ед. Соответственно марки этих каучуков записывают следующим образом: СКБ-20, СКБ-40, СКБ-60 и т. д., т. е. цифра обозначает увеличенное в 100 раз значение пластичности.

Строение СКБ может быть представлено следующим образом:



Таким образом, молекулярные цепи этих каучуков построены нерегулярно и содержат как структуру 1,4, так и структуру 1,2, в отличие от СКД, где преобладающей является структура цис-1,4. Чередование звеньев 1,2 и 1,4 при равных условиях проведения процесса полимеризации зависит от типа катализатора и оказывает влияние на свойства каучуков.

Молекулярная масса СКБ составляет примерно 85 000–250 000 (зависит от времени полимеризации) и оказывает непосред-

ственное влияние на пластичность каучука и физико-механические показатели его вулканизатов. ММР у СКБ более широкое, чем у СКД, содержание низкомолекулярных звеньев выше, что и определяет его хорошие технологические свойства.

В СКБ преобладающей структурой является структура 1,2 (66%), что снижает неупругость каучука и тем самым повышает его стойкость к термоокислительному воздействию. С увеличением структуры 1,4 неупругость возрастает из-за увеличения двойных связей в основной цепи, кроме того, наблюдается существенное снижение температуры стеклования [6].

5.2. Технологические свойства. Вулканизация

СКБ не требует специальной подготовки к процессу изготовления резиновых смесей и имеет хорошие технологические свойства. Смешение СКБ с другими каучуками и ингредиентами происходит без сравнительных затруднений, а получаемые смеси хорошо шприцуются, каландруются, имеют гладкую поверхность, но характеризуются низкой клейкостью, которая при необходимости может быть повышена за счет введения таких ингредиентов, как канифоль, инден-кумароновые и другие смолы.

При изготовлении резиновых смесей из СКБ необходимо введение активных наполнителей, так как ненаполненные вулканизаты из СКБ имеют низкую прочность (1,0–2,0 МПа), обусловленную тем, что СКБ не способен кристаллизоваться вследствие нерегулярности строения.

Резиновые смеси из СКБ вулканизуют серными вулканизирующими системами при 150–170°C с использованием в них обычных ускорителей вулканизации (меркаптобензтиазола, дибензтиазолилдисульфида, дифинилгуанидина и др.) [6].

5.3. Свойства вулканизатов и их применение

Прочность резин на основе СКБ при введении в них активных наполнителей примерно 13,0–18,0 МПа, что существенно ниже, чем у резин на основе таких каучуков общего назначения, как НК, СКИ-3, бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки, содержащих аналогичные наполнители и в тех же дозировках.

Резины из СКБ, в отличие от резин на основе НК и СКИ-3, обладают высокой стойкостью к тепловому старению и стойкостью к действию ряда агрессивных сред, что объясняется особенностью их строения. Морозостойкость резин на основе СКБ существенно ниже, чем у резин на основе СКД. По газо- и водонепроницаемости СКБ не уступает НК.

Нестереорегулярные бутадиеновые каучуки были разработаны как каучуки общего назначения. Они имели также большое значение для производства изделий, применяемых в пищевой и медицинской промышленности. Однако с организацией производства бутадиен-стирольных каучуков и стереорегулярных каучуков их производство резко снизилось, поэтому СКБ потеряли свое назначение и используются в настоящее время только в специальных целях. Причина этого состоит в том, что другие каучуки общего назначения обеспечивают получение резиновых изделий с более ценными технологическими свойствами и производятся по непрерывной схеме при меньших затратах ручного труда [6].

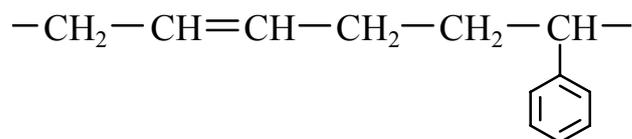
6. БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ И БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ (БСК), ПОЛУЧЕННЫЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ (СК(М)С) И ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ (ДССК)

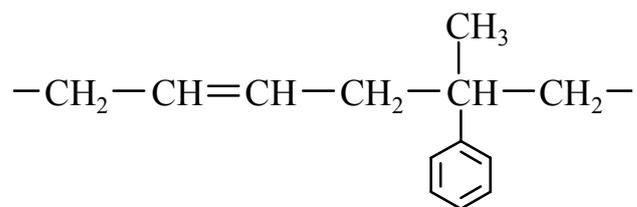
Наиболее распространенными и экономичными каучуками общего назначения являются бутадиен-стирольные (бутадиен-метилстирольные) каучуки (БСК), выпускаемые в широком ассортименте и большом объеме, что объясняется относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирола), высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого полимера, а также освоенной технологией производства.

6.1. Бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки, полученные эмульсионной полимеризацией (СК(М)С)

6.1.1. Получение, строение, марки выпускаемых каучуков
Основная масса БСК получается эмульсионной сополимеризацией бутадиена и стирола или α -метилстирола. Общее обозначение каучуков российских производителей – СК(М)С (E-SBR).

Каучуки получают радикальной сополимеризацией названных мономеров в водных эмульсиях при определенной температуре. Установлено, что СКС и СКМС имеют нерегулярное строение: распределение звеньев бутадиена и стирола (α -метилстирола) беспорядочное, статистическое:





Бутадиеновая часть макромолекул содержит цис-1,4- и 1,2-звенья.

Различные типы СКС и СКМС отличаются друг от друга:

- 1) соотношением исходных мономеров;
- 2) температурой полимеризации;
- 3) молекулярной массой;
- 4) типом эмульгатора и типом антиоксиданта (окрашивающий и неокрашивающий);
- 5) содержанием и типом наполнителей (масла, смол и технического углерода).

Каучуки выпускают с содержанием связного стирола или α -метилстирола, равным 10, 30 или 50%. Наиболее широко используются каучуки, содержащие 30% стирола. При одинаковом процентном содержании стирола или α -метилстирола СКС или СКМС, а также вулканизаты на их основе имеют практически равноценные свойства. Эмульсионную полимеризацию проводят при высокой (50°C – «горячая» полимеризация) и при пониженной (5°C – «холодная» полимеризация) температуре.

Снижение температуры полимеризации приводит к уменьшению содержания в каучуке низкомолекулярных фракций, снижению степени разветвленности и увеличению регулярности структуры полимера. Структура полимеров, полученных при различной температуре, представлена в табл. 22.

Таблица 22

Структура полимеров в зависимости от условий полимеризации

Содержание, %	Температура 50°C	Температура 5°C
Цис-1,4	14,0–18,3	7,0–12,3
Транс-1,4	62,0–65,3	71,8–72,0
1,2	16,3–23,0	15,8–21,0

Можно получить полимер заданной средней молекулярной массы, которую регулируют в процессе полимеризации введением регуляторов, осуществляющих передачу цепи. С увеличением содержания регуляторов молекулярная масса полимера понижается.

В качестве эмульгаторов применяют натриевые или калиевые мыла синтетических жирных кислот (парафинаты), диспропорционированной или гидрированной канифоли, а также соли сульфокислот или алкилсульфонатов (часть эмульгатора остается в каучуке при коагуляции). Основные типы бутадиен-стирольных и бутадиен-метилстирольных каучуков, полученных эмульсионной полимеризацией, представлены в табл. 23.

Таблица 23

Основные типы СК(М)С

Тип каучука	Жесткость по Дефо, Н	Вязкость по Муни, усл. ед.
1. Каучуки СК(М)С, содержащие 10% стирола или α -метилстирола		
СК(М)С-10К	20,0–30,0	>100
СК(М)С-10РП	5,0–7,0	35–60
2. Каучуки СК(М)С, содержащие 30% стирола или α -метилстирола <i>Немаслонаполненные</i>		
СК(М)С-30С	20,0–30,0	>100
СК(М)С-30РП	4,0–6,0	30–40
СК(М)С-30АРК	5,0–8,0	35–60
СК(М)С-30АРПД	6,0–8,0	35–60
СК(М)С-30АРКПН	6,0–8,0	35–60
<i>Маслонаполненные</i>		
СК(М)С-30АРКМ-15	6,0–8,0	35–58
СК(М)С-30АРКМ-27	6,0–8,0	35–58
СКС-10-МЭГ-АРКМ-15	5,0–8,0	45–52
3. Каучуки СК(М)С, содержащие 50% стирола или α -метилстирола		
СК(М)С-50П	20,0–30,0	>100
СК(М)С-50РП	6,0–8,0	35–60

Обозначения в таблице:

– цифра после названия каучука указывает на содержание стирола или α -метилстирола в 100 мас. ч. полимера;

– буква А указывает на низкотемпературную полимеризацию (табл. 24);

– буква Р означает, что полимеризация проводилась в присутствии регулятора степени полимеризации, в этом случае молекулярная масса получаемых каучуков меньше, чем у нерегулированных каучуков; жесткость регулированных каучуков, как следует из таблицы, не превышает 10,0 Н, обычно это 6,0–8,0 Н, в связи с чем такие каучуки не требуют предварительной пластикации, в отличие от нерегулярных каучуков, жесткость которых 20,0–30,0 Н;

– буква К означает, что эмульгатором при полимеризации являются соли диспропорционированной или гидрированной канифоли;

– буква П означает, что в качестве эмульгатора используются при полимеризации парафинаты (натриевые и калиевые мыла синтетических жирных кислот);

– буква С указывает на то, что в качестве эмульгатора используются алкилсульфонаты;

– буква Д в марке каучука обозначает, что он предназначен для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами;

– буква Н указывает на то, что каучук заправлен неокрашивающим антиоксидантом;

– буква М – каучук наполнен маслом.

Таблица 24

Основные характеристики БСК низкотемпературной полимеризации

Марка каучука	Содержание связанного стирола (α -метилстирола), мас. %	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°C	Эмульгатор	Стабилизатор	Коагулянт	Производитель
1	2	3	4	5	6	7
СКС-30АРК: сорт 1	22,5–24,5	47–56	Мыло канифоли и жирных кислот	ВТС-150 ВТС-150Б ВС-30А Агидол-2 ПФ-23 АО-6 Фосфит НФ	Соль/полиаминный коагулянт + кислота	ВСК СтСК
сорт 2	22–25	46–57				
СКМС-30АРК: сорт 1	22,5–24,5	47–56				
сорт 2	22–25	46–57				
СКМС-30АРК для спец-изделий	21,5–23,5	47–52		ВТС-150	Полиаминный коагулянт + кислота	ОСК
СКС-30 АРКПН: 1-я группа	22–25	27–37		Агидол-2 ВС-30А Фосфит НФ ПФ-23 АО-6	Соль/полиаминный коагулянт + кислота	ВСК СтСК
2-я группа	22–25	38–47				
3-я группа	22–25	48–58				

1	2	3	4	5	6	7		
СКМС-30 АРКПН: 1-я группа	22–25	27–37	Мыло ка- нифоли и жир- ных кис- лот	АО-6 Фосфит НФ ВС-30А	Полиамин- ный коагу- лянт + кис- лота	ОСК		
	2-я группа	22–25				38–47	Соль + кис- лота	СтСК
	3-я группа	22–25				48–58		
СКС-30 АРКП 1-я группа	22–25	38–47		ВС-30А	Соль/полиа- минный коа- гулянт + ки- слота	ВСК		
	2-я группа	22–25					48–58	
СКС-30 АКО	22–25	21,5– 36,3		Агидол-2 Фосфит НФ	Полиамин- ный коагу- лянт + кис- лота	ВСК В. ф. НИИСК		
СКС-30 АРПД марка 1	22–25	43–54	Мыло жи- рных кислот	ВС-30А Агидол-2 Фосфит НФ ВТС-150	Алюмокали- евые квас- цы	ВСК В. ф. НИИСК		
		55–64						
БСК1502	21–24	45–57	Мыло ка- нифоли и жир- ных кис- лот	ВС-1 Фосфит НФ Сантфлекс- 134 Вингстей Т Фосфит НФ	Соль + кис- лота	ТСК		
						БСК 1904	43–48	58–62
Резиласт 2-1	16–20	45–55	Мыло та- ловых ки- слот	Агидол-1 Агидол-2 ВС-30А ВТС-150		ВСК		
Резиласт 2-2	16–20	45–55						

Обозначения: ВСК – «Воронежсинтезкаучук», ОСК – Омский завод синтетического каучука, СтСК – «Синтез-Каучук», В. ф. НИИСК – Воронежский филиал ФГУП «НИИ синтетического каучука», ТСК – «Тольяттикаучук».

Номенклатура торговых марок зарубежных БСК представлена в табл. 25.

Для унификации типов и марок каучуков после названия торговой марки ставятся числа, которые расшифровывают основные условия получения каучуков:

1000–1099 – каучуки высокотемпературной полимеризации;

1500–1599 – каучуки низкотемпературной полимеризации;

1600–1699 – наполненные техуглеродом каучуки низкотемпературной полимеризации;

1700–1799 – маслонаполненные каучуки низкотемпературной полимеризации;

1800–1899 – маслонаполненные и наполненные техуглеродом каучуки низкотемпературной полимеризации.

Таблица 25

Торговые марки эмульсионных БСК, выпускаемые зарубежными фирмами

Страна	Торговая марка
США	Америкпол, Синпол, Филтрен
Канада	Крилен, Полисар
Великобритания	Интол
Италия	Европрен
Япония	Нипол
Германия	Буна, Бунатекс, Дуранит
Франция, Голландия	Карифлекс
Бразилия	Петролекс
Австралия	Аустрипол
Индия	Синалрен
Польша	Кер

Каучук СКС-30 по этой классификации соответствует типу 1000, СКС-30АРК – типу 1500, СК(М)С-30АРКМ27 – типу 1712 и т. д.

В табл. 26 приведена характеристика некоторых марок БСК, производимых за рубежом.

Таблица 26

Основная характеристика некоторых марок бутадиен-стирольных каучуков зарубежных производителей

Марка каучука	Содержание связанного стирола, мас. %	Эмульгатор	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°С	Коагулянт	Антиоксидант	Производитель
1	2	3	4	5	6	7
1500	23,5	Канифольное мыло	52	Соль + кислота	Окрашивающий	BST Elastomers Company Limited; Таиланд
1502		Смесь мыл канифоли и жирных кислот			Неокрашивающий	

Продолжение табл. 26

1	2	3	4	5	6	7
1500	22,5–24,5	Канифольное мыло	46–58	–	Неокрашивающий	CAROM S. A.; Румыния
1502	22,5–24,6	Мыло жирных кислот			Неокрашивающий	
1507	22,5–24,7	–		Соль + кислота	–	
1508	22,5–24,8	–	30–40	Кислота	–	
1500	23,5	Канифольное мыло	46–58	Кислота	Окрашивающий	Dow Chemical Company; США
1502	23,5	Смесь мыл канифоли и жирных кислот	50	Кислота	Неокрашивающий	
1500		Канифольное мыло	47–55	Кислота / соль алюминия	Неокрашивающий	
1502	22,5–24,5	Мыло модифицированных кислот	46–56			
1509			30–40			
1509						
1573	42–45		–			
1500	23,5	Канифольное мыло	51	Кислота	Окрашивающий	DSM Copolymer Inc.; США
1502		Смесь мыл канифоли и жирных кислот			Неокрашивающий	
1505	9,5	Канифольное мыло	40			
1507	23,5	Смесь мыл канифоли и жирных кислот	35	Соль + кислота	Окрашивающий	Dwory S. A.; Польша
1500			50			
1502					Окрашивающий	
1505	10		45			
1507	23,5	Мыло жирных кислот	38		Неокрашивающий	
1508			50			

1	2	3	4	5	6	7
1570	23,5	Смесь мыл канифоли и жирных кислот	127	Соль + кислота	Неокрашивающий	Dwory S. A.; Польша
1500		Канифольное мыло	52	Кислота или соль + кислота	Окрашивающий	Goodyear Chemical; США
1502		Смесь мыл канифоли и жирных кислот	50			
1502			33			
1507		Канифольное мыло		52	Соль / кислота	Окрашивающий
1500		Смесь мыл канифоли и жирных кислот	35		Неокрашивающий	
1500						

Марки некоторых российских бутадиен-стирольных каучуков приведены в табл. 27.

Таблица 27

Основная характеристика некоторых марок бутадиен-стирольных каучуков российских производителей

Марка каучука	Содержание связанного стирола, мас. %	Эмульгатор	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°C	Коагулянт	Антиоксидант	Производитель
1	2	3	4	5	6	7
1500	23,5	Канифольное мыло	45–55	Соль + кислота	Окрашивающий	Омский завод СК, Россия
1502		Смесь мыл канифоли и жирных кислот			Неокрашивающий	
1500*		Канифольное мыло			Окрашивающий	СИБУР; Россия
1502*		Смесь мыл канифоли и жирных кислот			Неокрашивающий	

1	2	3	4	5	6	7
1500*	23,5	Канифольное мыло	45–55	Соль + кислота	Неокрашивающий	СИБУР; Россия
1500*		Смесь мыл канифоли и жирных кислот			Окрашивающий	
1500		Мыло жирных кислот	75–90	Кислота + соль алюминия	Неокрашивающий	
1502		Смесь мыл канифоли и жирных кислот	45–55			
1509						

6.1.2. Физико-химические свойства БСК

В зависимости от условий получения средняя молекулярная масса эмульсионных каучуков колеблется от 200 000 до 400 000 при широком ММР и достаточно большой разветвленности цепей. Растворные каучуки имеют очень узкое ММР.

Все БСК являются полностью аморфными полимерами. Свойства полимеров различаются в зависимости от содержания в полимере связанного стирола (табл. 28).

Таблица 28

Влияние содержания связанного стирола на некоторые физические свойства СК(М)С

Свойства	Тип каучука		
	СКС-10	СКС-30	СКС-50
Плотность, кг/м ³	900–910	920–930	980–990
Температура стеклования, °С	–72...–74	–52...–56	–13...–14

С повышением содержания в полимере присоединенного стирола увеличивается плотность, температура стеклования (снижается морозостойкость) и улучшаются диэлектрические свойства.

Непредельность СК(М)С меньше чем у СКИ, что объясняется их строением и определяет их меньшую химическую активность, т. е. с меньшей скоростью протекает реакция с кислородом воздуха из-за меньшей непредельности СК(М)С и меньшей растворимости

в нем кислорода. Процесс окисления сопровождается заметным структурированием, что объясняется окислением боковых винильных групп в структуре каучуков. Введение антиоксидантов в СК(М)С при их получении обеспечивает сохранение свойств СК(М)С в условиях складского хранения.

СК(М)С растворяются в ароматических, алифатических и галогенсодержащих углеводородах, в бензине, они не стойки к действию различных нефтепродуктов, но достаточно стойки к действию разбавленных и концентрированных кислот, кетонов, спиртов, имеют высокую газо- и водонепроницаемость [2].

6.1.3. Технологические свойства

Бутадиен-стирольные каучуки, полученные эмульсионной полимеризацией при малом содержании регулятора (нерегулированные), характеризуются высокими жесткостью (жесткость по Дефо 20–35 Н), вязкостью по Муни (выше 100 усл. ед.) и эластическим восстановлением (эластическое восстановление по Дефо 4–5 мм). Такие каучуки с трудом поддаются обработке. Для снижения вязкости и улучшения обрабатываемости они подвергаются термоокислительной деструкции в воздушной среде при 130–140°С под давлением 0,30–0,33 МПа в течение 35–40 мин. При этом их жесткость падает до 3,0–4,5 Н.

В настоящее время основную массу СК(М)С составляют регулированные каучуки, которые в зависимости от требований можно получить с различной жесткостью и вязкостью. Обычно их вязкость по Муни составляет 30–60 усл. ед., а жесткость по Дефо 4–8 Н, причем по вязкости или жесткости они подразделяются на группы. Например, каучук СКС-30АРК 1-й группы имеет вязкость по Муни 44–52, а каучук 2-й группы – 50–58. У регулированных каучуков несколько пониженное, чем у нерегулированных, эластическое восстановление (2,2–3,5 мм) за счет меньшей разветвленности молекулярных цепей.

В основном нерегулированные СК(М)С хорошо обрабатываются на обычном оборудовании, применяемом при производстве различных резиновых изделий. Их особенностью, по сравнению с изопреновыми каучуками, является повышенное теплообразование и большой расход энергии при смешении, что объясняется межмолекулярными взаимодействиями молекулярных цепей. Повышенное эластическое восстановление смесей определяет относительно большую усадку заготовок при формовании.

Полученные заготовки, вследствие большой термопластичности каучука, хорошо сохраняют форму (смеси имеют хорошую «каркасность»).

В рецептуре резиновых смесей из СК(М)С в качестве наполнителей используется технический углерод в дозировке до 70 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, предпочтительно введение активного технического углерода в количестве 40–60 мас. ч. Могут использоваться также минеральные наполнители. Их введение улучшает технологические свойства (например, уменьшается усадка) и позволяет получить резины с требуемыми технологическими свойствами. В качестве пластификаторов наилучшими для СК(М)С являются высокоароматические нефтяные масла (масло мягчитель ПН-6, пластар 20К и др.), которые, улучшая технологические свойства, в наименьшей степени снижают физико-механические показатели резин. Наряду с ароматическими маслами применяют пластификаторы, повышающие клейкость (канифоль, инденкумароновые, инденстирольные и другие смолы), а также пластификаторы, способствующие диспергированию технического углерода и других ингредиентов резиновых смесей (например, стеариновая и олеиновая кислоты, являющиеся также активаторами вулканизации). При изготовлении резиновых смесей вводятся и противостарители, преимущественно полифункционального действия, защищающие резиновые изделия от различного вида старения и утомления.

6.1.4. Маслонаполненные каучуки

Резины, полученные на основе высокомолекулярных каучуков, превосходят резины на основе низкомолекулярных каучуков по динамической выносливости и износостойкости, характеризуются меньшим теплообразованием. Однако они обладают высокой жесткостью (и вязкостью) и трудно обрабатываются. Для понижения вязкости высокомолекулярного каучука в него на стадии латекса до или в процессе коагуляции вводятся нефтяные масла. Наилучшим комплексом свойств обладают каучуки, наполненные высокоароматическими маслами типа ПН-6.

В России выпускаются каучуки марок СК(М)С-30АРКМ-15 и СК(М)С-30АРКМ-27, содержащие соответственно 15 и 27% масла. Молекулярная масса (жесткость) исходных полимеров должна быть тем больше, чем выше содержание масла в товарном каучуке (табл. 29).

Таблица 29

**Некоторые свойства маслонаполненных
бутадиен-стирольных каучуков**

Наименование показателя	Значение показателя		
Содержание масла на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.	0	20–25	37,5
Среднемассовая молекулярная масса исходного полимера	$2,13 \cdot 10^5$	$2,76 \cdot 10^5$	$3,31 \cdot 10^5$
Жесткость по Дефо исходного полимера, Н	6–8	9–10	20

В табл. 30–32 приведена основная характеристика некоторых марок маслонаполненных бутадиен-стирольных каучуков российских и зарубежных производителей (обозначение производителей – см. табл. 14).

Таблица 30

**Основная характеристика некоторых марок маслонаполненных
бутадиен-стирольных каучуков российских производителей**

Марка каучука	Содержание связанного стирола α -метилстирола), мас. %	Содержание масла, мас. %	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°C	Эмульгатор	Стабилизатор	Коагулянт	Производитель
1	2	3	4	5	6	7	8
СКС-30 АРКМ-15: 1-я группа 2-я группа	22–25	14,5–17,0 14,0–17,0	36–44 45–54	Мыло ка- нифоли и жир- ных ки- слот	ВС-1 Агидол-2 ПФ-23 ВС-30А ВТС-150	Соль / по- лиамин- ный коа- гулянт + кислота	ВСК
СКМС-30 АРКМ-15: сорт 1 сорт 2	21–24	14,5–17,0 14–17	36–43 45–54		ВС-1	Соль / по- лиамин- ный коа- гулянт + кислота	ОСК ТСК СтСК
СКМС-30 АРКМ-15П: 1-я группа 2-я группа 3-я группа	21–24	13–18 14–17 13–18	33–44 40–48 45–54		ВС-1	Соль + кислота	ТСК

1	2	3	4	5	6	7	8
СКС-30 АРКМ-27	22–25	26–29	45–57	Мыло ка- нифоли и жир- ных ки- слот	ВТС-150 ВТС-150Б ВС-1	Соль + кислота	ВСК СтСК
СКМС-30 АРКМ-27 сорт 1	22–25	26–29	47–57		ВТС-150 ВТС-150Б ВС-1	Полиа- минный к о а г у- лянт + кислота	ОСК
сорт 2			46–58				
Резиласт 2М	16–20	11–14	40–50	Мыло та- ловых ки- слот		Агидол-1 Агидол-2 ВС-30А ВТС-150	Соль + кислота
Резиласт М	17–21	11–14	40–50				

Таблица 31

**Основная характеристика марок маслonaполненных
бутадиен-стирольных каучуков некоторых зарубежных производителей**

Ком- пози- ция	Содержание связанного стирола, %	Эмульгатор	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°С	Масло		Коагулянт	Антиоксидант	Производитель	
				тип	мас. ч.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1712	23,5	Смесь мыл ка- нифоли и жир- ных ки- слот	51	Высоко- аромати- ческое	37,5	Кислота	Окраши- вающий	DSM Co- polymer, Inc.; США	
1721	40,5		52						
1778	23,5		50	Нафте- новое		Соль + кислота	Окраши- вающий		Dwory S. A.; Польша
1712									
1712			42–50	MES					
1712	48		Высоко- аромати- ческое	Кислота или соль + кисло- та		Goodyear Chemical; США			
1712	36								

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1778	23,5	Смесь мыл ка- нифоли и жир- ных ки- слот	48	Нафтеное	37,5	Кислота или соль + кисло- та	Неокра- шиваю- щий	Goodyear Chemical; США
1713			41	Нафтеное	50			
1721	40,5		54	Высоко- аромати- ческое	37,5		Окраши- вающий	
1721	39,5		55	TRAX	50	Соль + кислота	Неокра- шиваю- щий	JSR Corpora- tion; Япо- ния
1778	23,5		52	Нафтеное			Окраши- вающий	
1712	35		47	Высоко- аромати- ческое	37,5	Соль + кислота	Неокра- шиваю- щий	
1714			52	Нафтеное	50		Окраши- вающий	
1778			55	Нафтеное	37,5		Неокра- шиваю- щий	
1778			46	Нафтеное	37,5		Неокра- шиваю- щий	
1779			51	Нафтеное	37,5		Неокра- шиваю- щий	

Таблица 32

**Основная характеристика некоторых марок маслонаполненных
бутадиен-стирольных каучуков российских производителей**

Компо- зиция	Содержание связанного стирола, %	Эмульгатор	Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°С	Масло		Коагулянт	Антиоксидант	Производитель
				тип	мас. ч.			
1706	23,5	Смесь мыл ка- нифоли и жир- ных ки- слот	45–55	Высоко- аромати- ческое	15	Соль + кислота	Окраши- вающий	Омский завод син- тетическо го каучу- ка, Россия
1712					37,5			
1706					15			
1712					37,5			
1706					15			

Замена части полимера более дешевым маслом при улучшении технологических свойств каучуков и сохранении на высоком уровне технических свойств резин на их основе дает значительный экономический эффект [2].

Установлено, что с увеличением содержания масла в каучуке увеличивается скорость шприцевания, уменьшается усадка шприцованных образцов и улучшается их внешний вид.

Стандартной до настоящего времени технологией производства ароматических масел для резиновой промышленности являлась технология дистиллированного ароматического экстракта (DAE).

Однако при многих достоинствах ароматических масел, получаемых по технологии DAE, этот тип масел обладает существенным недостатком, поскольку данные масла относятся к потенциально канцерогенным продуктам. Европейское законодательство квалифицирует масла ароматического типа из-за присутствия значительных количеств полициклических ароматических углеводов как канцерогеноопасные и присваивает таким маслам маркировку опасных веществ «R45».

Согласно директиве EU2005/69/EC, высокоароматические масла, которые используются в резиновой промышленности, начиная с 01.01.2010, должны удовлетворять двум критериям:

– содержание полиароматических углеводов (ПАУ) в маслах не должно превышать 10 мг/кг (метод экстракции DMSO) или 3% (по методу IP346);

– содержание ПАУ в шинах, в том числе импортных, на рынках стран Европейского союза при использовании экстракционного метода ISO или метода IP346 при анализе резин не должно превышать 0,35%.

Европейская (BLIC) и японская (JATMA) организации резиновой промышленности предложили две альтернативные технологии производства, позволяющие получать ароматические пластификаторы с содержанием менее 3% полициклических углеводов: обработанный ароматический экстракт (TDAE) и мягко экстрагированный сольват (MES). В качестве экологически безопасных, отвечающих требованиям ЕС по содержанию ПАУ, для бутадиенстирольных каучуков растворной полимеризации могут рассматриваться нефтяные масла [7].

Благодаря более эффективному снижению вязкости, улучшению обрабатываемости смесей, а также уменьшению плотности резин применение нефтяных масел для наполнения БСК и

БМСК казалось бы более предпочтительным. Однако нефтяные масла существенно снижают температуру стеклования каучука и одновременно увеличивают эластичность резин (табл. 33). Повышение эластичности желательнее в том случае, когда от резин требуются высокие динамические характеристики, но высокая эластичность обычно связана с плохим сцеплением с влажным дорожным покрытием – показателем, особенно важным для протекторных резин. Корректировка эластичности в этом случае (ее доведение до уровня резин из БСК и БМСК, наполненных ароматическим маслом) может быть достигнута путем увеличения в каучуке связанного стирола и применением техуглерода с более высокой площадью поверхности частиц.

Таблица 33

Сравнительная характеристика масел

Наименование показателя	ASTM	DAE	Nytex 8450	Nytex 5450	Nytex 51150	NAP4
Кинематическая вязкость при 40°C, сСт	D445	840	450	450	1,150	727
Кинематическая вязкость при 100°C, сСт	D445	21	16,4	13,8	22,6	19,3
Плотность при 15°C, кг/м ³	D4052	1,010	945	950	957	961
Температура вспышки, °C	D93	230	220	220	222	220
Содержание ароматики, %	D2140	41	15	17	17	25
Анилиновая точка, °C	D611	22	81	74	77	66
Температура стеклования, °C	E1356	-36	-48	-46	-38	-44

В промышленности синтетического каучука и резинотехнических изделий в течение продолжительного времени использовали ароматические масла с достаточно высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов: ПН-6К для наполнения каучуков на стадии коагуляции и ПН-6Ш для резиновых смесей, применяемых в производстве шин и резинотехнических изделий. Однако было установлено, что углеводороды подобного типа обладают выраженными канцерогенными свойствами. Поэтому промышленность синтетического каучука и РТИ была переориентирована на использование масел типа Норман-346 с минимальным содержанием полициклических ароматических соединений (табл. 34). Эти масла получают путем селективной очистки экстрактов масляной фракции нефти.

Характеристика масел

Показатель	Масло				
	Ароматическое	Парафиновое	Норман-346	ПН-6К	ПН-6Ш
Содержание, мас. %:					
ароматических углеводородов	38	4	–	78	81
нафтеновых углеводородов	24	32	<14	<14	<14
парафиновых углеводородов	38	64	–	–	–
смола	–	–	<8,0	<8,0	<8,0
диметилсульфоксидного экстракта полициклических ароматических соединений, не более	–	–	3,0	–	–
серы, не более	1,2	0,12	3,0	–	–
железа, не более	–	–	0,02	–	–
фенола, не более	–	–	–	0,01	0,01
воды	–	–	0	0	0
механических примесей	–	–	0	0	0
Средняя молекулярная масса	500	430	–	–	–
Плотность, кг/м ³ :					
при 15°C	989	878	–	–	–
при 20°C	–	–	940–990	950–970	960–980
Кинематическая вязкость, мм ² /с:					
при 40°C	1280	60	<650	–	–
при 100°C	27,3	10,3	25–35	30–35	35–40
Вязкостно-весовая константа	0,94	0,82	0,85–0,90	–	–
Показатель преломления при 50°C	1,5597	1,4829	1,521–1,535	1,520–1,535	1,525–1,540
Приведенный индекс рефракции	1,067	1,045	–	–	–
Анилиновая точка, °C	–	–	62–72	55–67	55–65
Температура стеклования, °C	–35...–37	–70...–72	–43...–49	–	–
Температура застывания, °C	–	–	28–36	<36	<36
Температура вспышки в открытом тигле, °C, не ниже	–	–	200	230	230
Потери массы при испарении (120°C/120 мин), мас. %	–	–	0,5–2,5	–	–

6.1.5. Вулканизация

Благодаря неопределенности бутадиен-стирольных каучуков резиновые смеси на их основе хорошо вулканизируются серой в при-

сутствии органических ускорителей. Меньшее содержание двойных связей по сравнению с их содержанием в изопреновых и бутадиеновых каучуках, а также относительно высокое содержание органических кислот в эмульсионных бутадиен-стирольных каучуках обуславливают их более замедленную вулканизацию и меньшую склонность к подвулканизации.

Наиболее эффективными для СК(М)С являются ускорители из класса сульфенамидов, благодаря которым резиновые смеси в начальный период вулканизации имеют индукционный период, что позволяет увеличить время пребывания резиновых смесей в вязкотекучем состоянии при их формовании и тем самым улучшить монолитность и качество изделий. Достаточной активностью обладают комбинации таких ускорителей, как дибензтиазолилдисульфид и дифенилгуанидин, меркаптобензтиазол и тетраметилтиурамдисульфид и др.

Для каждого типа ускорителей имеется определенная оптимальная дозировка, которой соответствует наиболее благоприятная кинетика вулканизации резиновой смеси и максимальная прочность вулканизата. Дозировка ускорителей определяется опытным путем. Что касается дозировки серы, то она составляет 1,0–2,5 мас. ч., чаще до 2 мас. ч.; содержание активаторов вулканизации – общепринятое.

Возможна вулканизация бутадиен-стирольных каучуков фенолформальдегидными смолами, органическими пероксидами и некоторыми другими вулканизирующими агентами. Качество каучуков оценивается по стандартным резиновым смесям (табл. 35).

Таблица 35

Рецептура стандартных резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч.			
	СК(М)С-30АРК	СК(М)С-30АРКМ-15	СК(М)С-30АРКМ-27	СК(М)С-30АРКМ-27
СК(М)С-30АРК	100	–	–	–
СК(М)С-30АРКМ-15	–	100	–	–
СК(М)С-30АРКМ-27	–	–	100	–
СК(М)С-30АРКМ-27	–	–	–	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0
Дибензтиазолилдисульфид	3,0	1,5	2,75	1,75
Дифенилгуанидин	–	0,3	–	–
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,5	2,0	–	–
Технический углерод К-354	40,0	50,0	40,0	40,0

Температура вулканизации в пределах 150–170°C. Возможна вулканизация бутадиен-стирольных каучуков фенолформальдегидными смолами, органическими пероксидами и некоторыми другими вулканизирующими агентами. Так как бутадиен-стирольные каучуки не кристаллизуются при деформации, для получения вулканизатов с высокими механическими свойствами необходимо вводить в каучук усиливающие наполнители.

6.1.6. Свойства вулканизатов

Резины на основе БСК при введении в них активных наполнителей характеризуются высокой механической прочностью и хорошей износостойкостью. Они уступают вулканизатам на основе изопреновых каучуков по эластическим свойствам, сохранению прочностных свойств при повышенных температурах, динамической выносливости и имеют большее теплообразование, а вулканизатам на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков они уступают по теплостойкости и износостойкости. Маслонаполненные резины имеют несколько пониженную эластичность и меньшую прочность по сравнению с ненаполненными маслом, но сохраняют эти свойства на достаточно высоком уровне.

При увеличении в полимере связного стирола прочностные свойства и износостойкость резин увеличиваются, но существенно снижаются эластичность, динамические свойства и морозостойкость.

Бутадиен-стирольные каучуки очень широко используются в шинной промышленности и РТИ, особенно при производстве легковых шин, конвейерных лент и рукавов, резиновой обуви, подошв и каблучков, в кабельной промышленности.

Каучуки с небольшим содержанием связного стирола (типа СК(М)С-10) применяются при производстве морозостойких изделий, а каучуки с повышенным содержанием стирола – для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами, стойких к агрессивным средам, а также при производстве эбонитов. Широкий ассортимент торговых марок и невысокая стоимость позволяют выбирать каучук, наиболее пригодный для конкретных целей.

В отечественной шинной промышленности наибольшее применение нашел каучук, содержащий 15 мас. % масла (СК(М)С-30АРКМ15). Ведущие зарубежные шинные фирмы используют маслонаполненный БСК, содержащий 27 мас. % масла (типа SBR 1712). Российский аналог – СК(М)С-30АРКМ27, в основном,

соответствует нормам на SBR 1712 по спецификации фирмы Goodyear Tire and Rubber, правда, в отличие от SBR 1712 резины на его основе имеют более низкие реометрические и физико-механические показатели [8].

Небольшие объемы потребления СК(М)С-30АРКМ27 по сравнению с СК(М)С-30АРКМ15 в шинной промышленности связаны, видимо, с нестабильностью его качественных показателей из-за малых и нерегулярных объемов выпуска, более узким молекулярно-массовым распределением при большей молекулярной массе, необходимостью его комбинирования с другими марками БСК и некоторой инертностью потребителей.

Условия эксплуатации оказывают неодинаковое влияние на износостойкость и сцепление с дорогой шин с протекторными резинами из различных полимеров. В связи с этим в зависимости от температуры, характера дорожного покрытия и жесткости испытаний наблюдается инверсия относительной износостойкости и относительного сцепления протекторных резин на основе полиизопрена (СКИ), полибутадиена (СКД) и бутадиен-стирольного каучука (БСК).

При эксплуатации шин на дорогах с усовершенствованным покрытием при умеренных температурах протекторные резины (табл. 36) по износостойкости располагаются в ряд:

$$\text{СКД} > \text{СКИ} > \text{БСК}.$$

С увеличением интенсивности работы трения (скорости, нагрузки) преимущество относительной износостойкости резин с применением СКД возрастает, а резины из БСК превосходят резины из СКИ:

$$\text{СКД} > \text{БСК} > \text{СКИ}.$$

При повышенных температурах резины из БСК также превосходят резины из СКИ и приближаются к резинам с применением СКД:

$$\text{СКД} > \text{БСК} > \text{СКИ}.$$

На дорогах с неусовершенствованным покрытием шины с протекторными резинами с применением СКД уступают по износостойкости шинам с резинами из БСК и СКИ:

$$\text{СКИ} > \text{БСК} > \text{СКД},$$

причем преимущество резин из БСК и СКИ возрастает по мере повышения жесткости условий и температуры. В этих условиях

резины из БСК по износостойкости превосходят резины из СКИ:

БСК > СКИ > СКД.

Таблица 36

**Ранжирование протекторных резин на основе каучуков
общего назначения по влиянию на технологические
и технические свойства**

Показатели	НК	1,4-поли- изопрен СКИ-3	БСК без масла	БСК с 37,5 мас. ч. масла	Цис-1,4- полибута- диен СКД
Стойкость к подвулканизации	1-2	2	4	4-5	1-2
Скорость вулканизации	5	4	1	2	4
Стойкость к реверсии	2	1	4-5	4-5	4
Шприцуемость	4	3-4	4-5	5	1
Вальцуемость	4-5	3-4	4-5	5	1
Температура стеклования	4	4	2	1	5
Тангенс угла механических потерь (tg δ): при 60°C	1	1	4	5	1-2
при 0°C	3	3	4	5	1
Коэффициент трения по мокрой поверхности	4	3-4	4-5	5	1
Коэффициент трения по льду: при -5-0°C	5	4-5	3-4	4	1-2
при -20°C	3	3-4	2	1-2	5
Усталостная выносливость: – при малых базах утомления	5	4-5	4	3-4	2
– при больших базах утомления	2	2-3	3-4	3	5
Износостойкость: – в «мягких» условиях эксплуатации шин	5	4	4	3-4	3-4
– в условиях высокой интенсивности работы трения	2	1	3	3-4	5
– в условиях повышенной температуры окружающей среды	3	2-3	4-5	5	4

Примечание. 1 – минимальное значение; 5 – максимальное значение.

По сцеплению с мокрой дорогой при умеренных и повышенных температурах протекторные резины располагаются в ряд:

БСК > СКИ > СКД.

В области пониженных температур (0–5°C) шины с протектором из СКИ по сцеплению превосходят шины с протектором из БСК:

СКИ > БСК > СКД,

а при низких температурах (ниже –10°C) резины с применением СКД обеспечивают лучшее сцепление со льдом и заснеженными дорогами, т. е. резины по сцеплению располагаются в ряд, обратный их температуре испытания:

СКД > СКИ > БСК.

Резины на основе НК, синтетического цис-1,4-изопренового каучука (СКИ-3) и цис-1,4-полибутадиена (СКД) характеризуются сравнительно с резинами из бутадиен-стирольных каучуков низкими гистерезисными потерями при 50–60°C. Наибольшие гистерезисные потери ($tg\delta$) наблюдаются у маслонаполненного БСК с 37,5 мас. ч. масла (СКМС-30АРМК27, SBR-1712), т. е. по гистерезисным потерям резины располагаются в ряд:

СКИ < СКД < БСК < БСК маслонаполненный.

6.1.7. Модифицированные бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной сополимеризации

Работы по эмульсионным БСК в последние годы были направлены на создание экологически чистых марок каучука и модификацию каучука сополимеризацией с третьим мономером с целью усовершенствования его свойств в нужном направлении.

Модификация бутадиен-стирольного каучука при эмульсионной сополимеризации происходит, главным образом, за счет использования третьего мономера, содержащего функциональные группы, реакционноспособные по отношению к компонентам резиновой смеси. Выбор третьего мономера обусловлен не только типом функциональной группы, но и возможностями синтеза таких мономеров, а также процесса их сополимеризации с бутадиеном и стиролом. Кроме того, некоторые мономеры способны одновременно выполнять функции стабилизаторов, дезактиваторов, необходимые при получении каучуков.

Зарубежные фирмы (Nippon Zeon, Yokohama Rubber, Goodyear) разработали в 1990-х годах модифицированные каучуки, применив

в качестве третьего сомомера акриламид, аминоалкил- и аминоарил(мет)акриламиды, алкилзамещенные аминоалкил(мет)акрилаты, оксиалкил(мет)акрилаты, алкилзамещенные аминотириролы и винилпиридины, аллиламины, амиды и замещенные фенолы. Использование таких каучуков в протекторных резинах, наполненных белой сажей или ее комбинацией с техуглеродом, обеспечивало хорошие технологические свойства, низкое теплообразование, высокую прочность и износостойкость шин.

В филиале НИИСК также был разработан большой ассортимент каучуков, модифицированных нитрилом акриловой кислоты (резиласт М), метилметакрилатом (резиласт 2М), гидроксиметилметакрилатом (СКС-30АРК-МЭГ, СКС-10РК-МЭГ), гидроксипропилметакрилатом (СКС-30АРК-амид), диметиламиноэталметакрилатом (СКС-30АРК-МФ-1), аллиламином, бутоксиметакриламидом (СКС-30АРК-МФ-3). Введение в полимерную цепь эмульсионного БСК нитрильных и эфирных групп путем сополимеризации бутадиена и стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом позволяет повысить скорость вулканизации, износостойкость и усталостную выносливость резин (табл. 37).

Таблица 37

**Физико-механические показатели резин на основе каучуков
Резиласт М и Резиласт 2М**

Показатель	СКС-30АРК-М15	Резиласт М15	Резиласт 2М15
Пластичность, усл. ед.	0,35	0,32	0,38
Восстанавливаемость, мм	1,10	1,15	0,95
Вязкость по Муни МБ (1+4) 100°С, усл. ед.	62	67	65
Условная напряжение при удлинении 300%, МПа	11,5	11,2	10,0
Условная прочность при растяжении, МПа	21,5	22,5	21,5
Относительное удлинение, %	495	510	490
Соппротивление раздиру, кН/м	60	63	60
Твердость при 20°С, усл. ед.	65	65	65
Гистерезисные потери, К/Е: 20°С	0,59	0,59	0,55
100°С	0,37	0,39	0,37
Коэффициент трения по мокрому асфальту	0,60	0,60	0,60
Усталостная выносливость при растяжении, $\epsilon = 100\%$, тыс. циклов	8,0	14,0	14,0

Установлено, что одинаковая с эталоном степень вулканизации резин на основе Резиласта М достигается при более низком (на 25–30%) содержании серы и (на 5%) ускорителя. Резины с Резиластом 2М имеют лучшие технологические свойства и несколько выше показатели эластичности и коэффициента трения, чем резины с Резиластом М.

Эфирные метакрилатные группы облегчают также взаимодействие каучука с кремнекислотными наполнителями и уменьшают гистерезисные потери.

Представляют интерес модифицированные БСК, полученные введением небольших количеств (20%) гидроксильных (МЭГ) и гидроксиамидных (амид) групп. Резины на основе СКС-30АРК-МЭГ и СКС-30АРК-амид превосходят эталонные по озоносостойкости, твердости, износостойкости и коэффициенту сцепления с мокрой дорогой (табл. 38).

Таблица 38

Свойства стандартных резин на основе модифицированных эмульсионных БСК

Показатели	СКС-30АРКМ15	Резиласт М15	Резиласт 2М15
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C), усл. ед.: каучука	56	64	48
смеси	76	84	80
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	10,0	10,4	9,2
Условная прочность при растяжении, МПа	21,3	22,3	20,8
Относительное удлинение, %	640	618	645
Сопротивление раздиру, кН/м	48	51	52
Твердость, при 20°C, усл. ед.	57	59	58
Эластичность, %:			
н. у.	46	48	50
100°C	59	57	58
Гистерезисные потери, К/Е:			
20°C	0,38	0,35	0,40
100°C	0,31	0,31	0,32
Истираемость на приборе Шоппер-Шлобах, см ³ /м · 10 ⁻³	2,34	1,89	1,95
Коэффициент трения по мокрому асфальту	0,65	0,73	0,68

Исследование свойств резин на основе модифицированных эмульсионных БСК, наполненных кремнекислотой (табл. 39), пока-

зало, что введение в каучук гидроксильных и аминных групп увеличивает долю связанного каучука, скорость вулканизации, условное напряжение при удлинении 300% и существенно снижает тангенс потерь по сравнению с немодифицированным каучуком.

Таблица 39

Влияние функциональной группы третьего мономера на свойства стандартных смесей и вулканизатов на основе БСК, наполненных 50 мас. ч. кремнекислоты (относительно немодифицированного СКС-30АРК)

Состав третьего мономера	Гидроксиэтил-метакрилат (МЭГ)	β -оксиэтил-метакриламид (амид)	Аллиламид	Диметилэтилметакрилат (МФ-1)	2-оксипропил-метилметакрилат (ОПМ)	Метилметакрилат (Резиласт 2М)
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C), ед.	76	89	113	91	80	102
Доля связанного каучука	191	113	244	169	186	139
Тангенс потерь (tg δ)	64	87	105	84	84	92
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	120	107	120	160	124	111
Условная прочность при растяжении, МПа	108	114	107	121	119	112

Это позволяет снизить содержание дорогостоящих силанов в рецептуре резин, наполненных кремнекислотой, или использовать традиционные промоторы взаимодействия каучука с наполнителем [8].

6.2. Бутадиен-стирольные каучуки, полученные растворной полимеризацией (ДССК)

6.2.1. Получение и торговые марки каучуков

Одним из путей совершенствования качества протекторных резин радиальных шин является замена эмульсионного СК(М)С

каучука растворным бутадиен-стирольным каучуком (ДССК) с повышенным содержанием 1,2-звеньев бутадиена.

В России в опытном или опытно-промышленном масштабе выпускаются растворные статистические бутадиен-стирольные каучуки с низким (ДССК-18), средним (ДССК-2525) и высоким (ДССК-10, ДССК-1845, ДССК-2545, ДССК-2560) содержанием 1,2-звеньев. Содержание стирола в них варьируется от 10 до 25%. Каучуки выпускаются в обычном и маслonaполненном вариантах (табл. 40) [9].

Таблица 40

Химический состав и микроструктура ДССК

Каучуки	Содержание, %					
	бутадиен	стирол	1,4-цис-звенья	1,4-транс-звенья	1,2-звенья	3,4-звенья
ДССК-18	82	18	47	40	13	–
ДССК-2525	75	25	35	40	25	–
ДССК-10	90	10	20	30	50	–
ДССК-1845	82	18	20	30	50	–
ДССК-2545	75	25	20	30	50	–
ДССК-2560	75	25	20	20	60	–

Растворные бутадиен-стирольные каучуки (S-SBR) выпускаются во всех регионах мира (табл. 41).

Таблица 41

Торговые марки растворных БСК, выпускаемые зарубежными фирмами

Торговая марка	Технология фирмы	Страна
Buna	Firestone, Bayer	Германия, Франция,
Europrene	Enichem	Великобритания, Италия
Solflex	Goodyear Tire and Rubber	США
Duradene (Stereon)	Firestone, JSR	США
JSR SL	Japan Synthetic Rubber	Япония
Nipol NS	Nippon Zeon	Япония
Tufden	Asahi Chemical Industry	Япония

Для улучшения технологических свойств растворного каучука ДССК-18 была разработана новая технология получения, предусматривающая применение модифицированного инициатора полимеризации и разветвляющего агента. В качестве инициатора полимеризации применен амид лития, вследствие чего на концах

полимерной цепи содержатся полярные группы $-N(C_2H_5)_2$. Проводимая далее реакция сшивания полимерных цепей по их «живым» концам (с помощью тетраэтоксисилана) приводит к разветвлению полимерных цепей и расширению ММР каучука (коэффициент полидисперсности возрастает с 1,3 до 2,4).

На концах полимерной цепи находятся функциональные группы. Это оказывает положительное влияние на технологические свойства каучука и резиновых смесей на его основе, а наличие функциональных групп в макромолекулах каучука приводит к усилению его взаимодействия с техническим углеродом. Такой модифицированный каучук выпускают под названием ДССК-18Ф, он характеризуется лучшими технологическими свойствами и более высокой прочностью вулканизатов (примерно на 20% по сравнению с ДССК-18).

ДССК-18 и ДССК-18Ф, содержащие 18% статистически распределенных стирольных звеньев и 10% 1,2-звеньев в бутадиеновой части, при всех своих достоинствах не могут обеспечить выполнения современных требований к высокоскоростным шинам. Для обеспечения низких потерь на качение при сохранении высокого сцепления с мокрой дорогой растворный бутадиен-стирольный каучук должен содержать 45–50% 1,2-звеньев. Такими каучуками являются ДССК-1845 (линейный) и ДССК-1845Ф (разветвленный), которые содержат в бутадиеновой части $(50 \pm 5)\%$ винильных звеньев.

На ОАО «Воронежсинтезкаучук» совместно с Воронежским филиалом ФГУП «НИИСК» освоен промышленный процесс получения статистического бутадиен-стирольного маслonaполненного каучука ДССК-2545М27 на основе каталитической системы *n*-бутиллитий – алкоксид натрия. С использованием данной иницирующей системы выпущено более 20 000 т каучука ДССК-2545М27, технология переработки которого освоена на Ярославском шинном заводе [9].

Наряду с уже освоенной маркой ДССК-2545М27 (45–50% 1,2-звеньев) выпущены промышленные партии ДССК-2560М27 (с содержанием 1,2-звеньев до 65%) [9].

6.2.2. Особенности технологических и технических свойств композиций на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков

Бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации (ДССК, S-SBR) из-за узкого ММР обладают худшими технологи-

ческими свойствами по сравнению с эмульсионными. Они имеют малую когезионную прочность, недостаточную клейкость, узкий температурный интервал каландрования и шприцевания.

Недостатки технологических свойств ДССК (повышенное теплообразование при смешении, невысокая клейкость смесей) в значительной степени устраняется путем правильного выбора рецептуры – добавление НК или СКИ, пластификаторов, повышающих клейкость.

Вследствие большего содержания полимера и меньшего содержания низкомолекулярных фракций в ДССК можно вводить большие количества наполнителей и пластификаторов по сравнению с эмульсионными с сохранением высоких показателей физико-механических свойств резин. Это дает возможность снизить стоимость резиновых смесей.

Из-за отсутствия в составе ДССК органических кислот они вулканизируются с большей скоростью. Возможна вулканизация бутадиен-стирольных каучуков фенолформальдегидными смолами, органическими пероксидами и некоторыми другими вулканизирующими агентами.

Резины на основе ДССК по сравнению с резинами на основе эмульсионных каучуков имеют более высокие эластичность и износостойкость и приближаются по этим показателям к резинам на основе бутадиеновых каучуков [2].

Результаты испытаний шин на дорогах с асфальтовым покрытием показали, что применение в протекторных резинах ДССК с 10% стирола и 40–50% 1,2-звеньев бутадиена позволяет повысить их износостойкость на 15%, уменьшить потери на качение и обеспечить достаточно высокое сцепление с дорожным покрытием [8].

В шинной промышленности России используют растворный бутадиен-стирольный каучук ДССК-18, содержащий около 13% 1,2-звеньев бутадиена и 16,5–19,5% статистически распределенного стирола. По сравнению с эмульсионным БСК он характеризуется большей чистотой (более высоким содержанием каучукового вещества), меньшим содержанием стирола и звеньев 1,4-транс и 1,2, более узким ММР. Смеси на основе ДССК-18 из-за узкого ММР перерабатываются хуже, но резины имеют лучшие динамические и низкотемпературные свойства, более высокую износостойкость. По комплексу свойств ДССК-18 занимает промежуточное положение между эмульсионным БСК и СКД.

Свойства резин с использованием высоковинильных растворных БСК и высокодисперсного диоксида кремния и силанов соответствуют требованиям «магического» треугольника: хорошее сцепление с сухим и влажным дорожным покрытием, высокие показатели сопротивления качению, низкий износ протектора шины. Использование высокодисперсного диоксида кремния с большой удельной поверхностью приводит к почти 40%-ному снижению сопротивления качению и $\approx 30\%$ -ному снижению теплообразования в процессе эксплуатации шин. Применение одного диоксида кремния или в сочетании с техническим углеродом в технологии производства шин выдвигает на первый план проблему оптимизации технологических и технических свойств резин. Для ее решения наиболее пригодны растворные бутадиен-стирольные каучуки ДССК.

Высокое содержание 1,2-звеньев (60%) обуславливает низкую эластичность по отскоку вулканизатов при температуре 20°C, что улучшает сцепление шин из таких резин с мокрым дорожным покрытием [9].

6.2.3. Функционализированные бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации

Уникальной особенностью способа анионной полимеризации является образование «живущего полимера», один из концов (или оба конца при билиитиевой полимеризации) цепи которого имеет повышенную реакционную способность. На первом этапе работ в области получения каучуков анионной полимеризации «живую» концевую группу дезактивировали перед выделением каучука. Затем такой расточительный подход сменился на более рациональный – использование «живых» концевых групп для функционализации каучуков [7].

S-SBR, функционализированные «оловом». В работах японских исследователей, выполненных в 1980–90-х годах, было показано, что каучуки с концевыми оловосодержащими группами обладают способностью взаимодействовать в процессах изготовления наполненных резиновых смесей с техническим углеродом с образованием прочных химических связей (каучук – Sn – технический углерод). Эти работы положили начало целому направлению в химии каучуков анионной полимеризации и в последние 15 лет являются предметом постоянного интереса со стороны как производителей, так и потребителей синтетических каучуков.

Применение каучуков, функционализированных оловом, в наполненных техническим углеродом резинах приводит к снижению эффекта Пейна и концентрации неактивных свободных концевых групп макромолекул и в целом к снижению гистерезисных потерь в резинах.

Каучуки, функционализированные оловом, получают посредством обменных реакций «живых» концов макромолекул с оловосодержащими модификаторами. Сравнительные свойства резин на основе нефункционализированного и функционализированного каучука представлены в табл. 42.

Таблица 42

Влияние функционализации S-SBR – SnCl₄ на структуру и свойства наполненных резин

Наименование показателя	Контрольный S-SBR	Опытный S-SBR – SnCl ₄
Концентрация Sn:		
в исходном каучуке	–	200 ppm
в связанном каучуке	–	694 ppm
в золе каучука	–	53 ppm
Содержание связанного каучука, %	19,8	41,2
Вязкость по Муни, усл. ед.	87	65
Условная прочность, МПа	20,5	24,0
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	4,0	4,2
Тангенс угла механических потерь tgδ, 60°C	0,14	0,102
Индекс «мокрого» сцепления, %	103	104
Индекс износостойкости, %	95	115

* Рецептура, мас. ч.: каучук – 100,0; технический углерод – 50,0; ZnO – 3,0; стеариновая кислота – 2,0; антиоксидант – 1,8; ускоритель – 1,8; сера – 1,5.

В дальнейшем разработчики системы модификации S-SBR тетрахлоридом олова столкнулись с фактором неравномерной активности линейных макромолекул, образующихся при распаде «звездчатых» структур, по отношению к техническому углероду. Было установлено, что основной вклад в улучшение гистерезисных свойств резин вносят те макромолекулы, на концах которых оставался образующий «звезду» атом олова.

Возможности включения оловосодержащих функциональных групп в полимер методом обрыва «живой» цепи соответствующим стоппером ограничиваются также тем, что не все цепи удается сохранить «живыми» до конца процесса [7].

В связи с этим разработаны комбинированные методы функционализации каучуков оловоорганическими соединениями как применением билитиевых инициаторов полимеризации или литиевых инициаторов, содержащих функциональные группы, так и использованием в качестве стопперов тетра-, ди- и монофункциональных оловосодержащих модификаторов.

Типичные данные по свойствам растворных бутадиенстирольных каучуков, полученных с разными инициаторами полимеризации и разными системами обрыва «живой» цепи, представлены в табл. 43.

Результаты испытаний резин на основе каучуков, полученных с применением в качестве инициатора литийбутила, а в качестве стоппера трибутилоловохлорида, показали значительное снижение $tg\delta$ при 65°C по сравнению с обычным немодифицированным каучуком.

Таблица 43

**Влияние типа инициатора и стоппера
(спирт или Bu_3SnCl) на свойства резин на основе
функционализированных каучуков***

Показатель	Инициатор								
	Литийбутил		Тибол		Литийбутил		Тибол		
	Спирт	Bu_3SnCl	Спирт	Bu_3SnCl	Спирт	Bu_3SnCl	Спирт	Bu_3SnCl	
Содержание стирола, %	28	28	30	30	26	26	28	28	
Содержание винила, %	49	49	37	37	30	30	31	31	
Условная прочность при растяжении, МПа	17,8	17,1	17,0	20,6	21,7	25,2	23,3	24,3	
Удлинение при разрыве, %	290	297	277	298	352	347	276	277	
Эластичность, %	32,8	35,2	48,0	49,8	45,6	49,2	54,3	54,6	
$tg\delta$	24 $^\circ\text{C}$	0,194	0,176	0,13	0,129	0,195	0,156	0,117	0,108
	65 $^\circ\text{C}$	0,138	0,125	0,088	0,072	0,159	0,108	0,094	0,073

* Доклад «Bridgestone/Fairstone» Research Inc. «Новые содержащие олово эластомеры с пониженными гистерезисными потерями» на заседании Международного института производителей синтетического каучука (май, 1994, США).

Рецептура, мас. ч.: каучук – 100,0; технический углерод N339 – 50,0; ZnO – 3,0; стеариновая кислота – 2,0; антиоксидант – 1,0; ускоритель – 1,0; сера – 1,5. Вулканизацию резин проводили при 150°C в течение 30 мин.

Трибутилоловохлорид, не вызывая изменения молекулярной массы, приводит к появлению на «живом» конце цепи функциональной группы Bu_3Sn . Тетрахлорид олова реагирует с четырьмя цепями полимера и создает крестообразное разветвление («звездчатое») с атомом олова в центре. Диизобутилоловодихлорид реагирует только с двумя молекулами полимера и приводит к линейному удлинению с атомом олова в центре. При обрыве «живой» цепи триизобутилоловохлоридом полимер имеет самое высокое содержание олова, а при использовании для этой цели тетрахлорида олова – наименьшее.

Максимальное снижение значения $\text{tg}\delta$ при 65°C наблюдалось в резинах, изготовленных на основе каучуков, полученных с применением в качестве инициатора полимеризации «Тибола» BuSn_4Li , а в качестве стоппера – трибутилоловохлорида. В этом случае происходило двукратное уменьшение гистерезисных потерь по сравнению с немодифицированным S-SBR. В табл. 44 представлены результаты сравнения свойств резин, полученных на основе промышленных образцов S-SBR, изготовленных с применением алкиллития, и функционализированных SnCl_4 (Japan Synthetic Rubber) (контрольный образец), а также на основе двух опытных образцов каучуков, полученных с применением оловолитиевого инициатора (А) и функционализированных SnCl_4 (В).

Таблица 44

**Сравнительные свойства резин*
на основе модифицированных каучуков**

Показатель	Контрольная	Опытные	
		А	В
Условное напряжение при удлинении 300%, мм	16,8	20,6	19,5
Условная прочность при растяжении, МПа	22,9	22,9	22,0
Относительное удлинение при разрыве, %	431	370	376
$\text{tg}\delta$	23°C	0,124	0,109
	50°C	0,09	0,074

* Рецепт, мас. ч.: каучук – 100,0; технический углерод N351 – 55,0; ароматическое масло – 10,0; ZnO – 3,0; воск – 2,0; стеариновая кислота – 2,0; антиоксидант – 1,0; ускоритель – 1,8; сера – 1,5.

Каучук, поставляемый на рынок фирмой «Japan Synthetic Rubber», получен с применением стандартного бутиллитиевого катализатора и стоппера SnCl_4 . Применение в резинах S-SBR,

полученных с использованием в качестве инициатора Тибола, по сравнению с торговым образцом фирмы «Japan Synthetic Rubber» обеспечивает дальнейшее значительное снижение гистерезисных потерь.

Результаты сравнительных испытаний шин с протектором, изготовленным на основе каучуков, полученных с применением в качестве инициатора Тибола и стопперов – оловосодержащих модификаторов, представлены в табл. 45. Контрольные протекторные резины изготавливали на основе промышленного S-SBR (SnCl_4).

Таблица 45

Результаты сравнительных испытаний протекторных резин и шин

Наименование показателя		Контрольная*	Опытные	
Инициатор		Литийалкил	Тибол	
Стоппер		SnCl_4	$\text{Bu}_3\text{SnCl}/\text{SnCl}_4$	Bu_2SnCl_2
Свойства резин				
Условная прочность при растяжении, МПа		17,6	22,8	22,8
Относительное удлинение при разрыве, %		537	472	425
Индекс истирания (Пико)		100	128	120
tg δ	0°C	0,25	0,208	0,224
	50°C	0,154	0,094	0,08
Результаты испытания шин				
Индексы испытания шин:				
потери на качение		100	107	116
износостойкость		100	140	106
сцепление с дорогой		100	97	104

* Рецептура, мас. ч.: каучук – 100,0; технический углерод N351 – 55,0; ароматическое масло – 10,0; ZnO – 3,0; воск – 2,0; стеариновая кислота – 2,0; антиоксидант – 1,0; ускоритель – 1,8; сера – 1,5.

Из данных следует, что опытные протекторные резины обеспечивают снижение гистерезисных потерь и лучшее сопротивление истиранию по сравнению с контрольной резиной при близком к контрольному значению показателя сцепления с дорожным покрытием.

В целом резины на основе функционализированных оловоорганическими соединениями бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации, наполненные техническим углеродом, являются хорошей альтернативой протекторным резинам для так называемых «зеленых» легковых шин на основе S-SBR и системы усиливающих наполнителей « SiO_2 /бифункциональные силаны».

Основными держателями патентов на способы получения и применения функционализированных оловосодержащими инициаторами полимеризации и стопперами каучуков являются «Japan Synthetic Rubber», «Bridgestone», «Bridgestone / Firestone», «Nippon Zeon», «Asahi Chemical», «Sumitomo Chemical», «Sumitomo Rubber», «Yokohama Rubber», «Michelin» и «Goodyear Tire and Rubber».

S-SBR, функционализированные силанольными группами. Фирмы «Ube», «Sumitomo Rubber» и «Michelin» в 1990-х годах разработали методы введения в S-SBR силоксановых, хлорсилановых и силанольных групп по концам «живущего полимера».

Значительный интерес для использования в протекторных резинах, наполненных кремнекислотными наполнителями, представляют S-SBR, модифицированные силанольными группами, в том числе в комбинациях изопрен-бутадиенового каучука с оловоразветвляющим агентом. В качестве опытных каучуков использовали S-SBR-T0595, функционализированный силанольными группами, и сополимер изопрена и бутадиена (IBR) с содержанием изопрена 30% с оловоразветвляющим агентом.

Результаты показали, что применение функционализованного силанольными группами S-SBRT0595 в комбинации с сополимером изопрена и бутадиена (30% изопрена) с оловоразветвляющим агентом позволяет:

- уменьшить содержание силана;
- снизить тангенс угла механических потерь;
- повысить износостойкость.

S-SBR, функционализированные системой «Sn – TEOS». Функционализация S-SBR комбинированными системами модификаторов – тетрахлоридом олова и тетраэтоксисиланом (TEOS) – позволяет в сочетании с другими рецептурными факторами добиться снижения количества выделяемых летучих органических соединений (этилового спирта), повысить перерабатываемость резиновых смесей и в целом улучшить комплекс свойств протекторных резин, в которых используется комбинация кремнекислотных наполнителей и бифункциональных силанов.

Полученный каучук характеризовался следующим свойством: степень модификации концевых цепей – 74,5%; 45% концевых цепей содержали октилтриэтоксисилан (OTES) и 35% – олово.

Из числа известных органических оснований, катализирующих процесс силанизации кремнекислотных наполнителей, был выбран дифенилгуанидин, являющийся также и вторичным уско-

рителем серной вулканизации. При этом исходили из того, что ДФГ – сильное органическое основание – при адсорбции на поверхности кремнекислотных наполнителей, наряду с ускорением процессов силанизации, будет препятствовать адсорбции на наполнителе первичного ускорителя вулканизации и цинковых солей жирных кислот. В качестве технологически активной добавки использовали сорбитан моноолеат (SMO) – AlkamulSMO.

Во второй серии экспериментов октилтриэтоксисилан (OTES) применялся в сочетании с 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом (MS) при соотношении OTES : MS = 1,0 : (0,10–0,15).

По совокупности свойств резины на основе комбинации Sn-TEOS-S-SBR и НК при замене 3,0 мас. ч. Si69 на 3,0 мас. ч. OTES/MS (1 : 0,067) при введении 0,5 мас. ч. ДФГ в первую стадию процесса имеют следующие преимущества:

- увеличение времени до начала подвулканизации;
- рост упруго-прочностных показателей;
- снижение эффекта Пейна;
- снижение гистерезисных потерь при повышенных температурах;
- рост гистерезисных потерь при 0°C (косвенное указание на улучшение сцепных характеристик резин);
- значительное сокращение выделения летучих органических соединений в процессе изготовления резиновых смесей [7].

Функционализация S-SBR в процессах смешения. Модификация S-SBR реакционноспособными соединениями в процессах смешения представляет собой еще одно перспективное направление введения функциональных групп в полимерную матрицу, прежде всего с целью улучшения взаимодействия с наполнителями.

Для усиления взаимодействия бутадиен-стирольного каучука с техническим углеродом предложено применять азодикарбонамид. Высокотемпературное смешение каучука с техническим углеродом при 160°C в течение 3–5 мин в резиносмесителе в присутствии азодикарбонамида обеспечивает усиление взаимодействия каучука с наполнителем с соответствующим снижением гистерезисных потерь вулканизатов.

Модификация S-SBR глицидилметакрилатом для усиления взаимодействия с кремнекислотными наполнителями позволяет получать резины, характеризующиеся высоким комплексом свойств.

Гидрированные S-SBR. Селективное гидрирование винильных звеньев в бутадиен-стирольных каучуках со средним и

высоким содержанием винильных звеньев является весьма эффективным методом расширения уровня их потребительских свойств и областей применения. Предложенная техника селективного гидрирования приводила к изменению только одного из параметров микроструктуры и не затрагивала другие, в том числе не приводила к разрушению связи «олово – углерод» при селективном гидрировании оловосодержащего S-SBR.

Результаты испытания показали, что резины на основе опытного каучука по сравнению с резинами на основе контрольных каучуков характеризуются повышенными значениями $\text{tg}\delta$ при 0°C (улучшение характеристик сцепления) и пониженными значениями $\text{tg}\delta$ при 70°C (снижение потерь на качение). Показатели вязкости, вулканизационные характеристики, упруго-прочностные свойства и истираемость опытных и контрольных резин оказались практически на одном уровне.

S-SBR с высоким содержанием 1,4-транс-звеньев. Разработанные каталитические системы и условия проведения процесса полимеризации позволяют в широких пределах варьировать содержание 1,4-транс-звеньев в S-SBR. S-SBR с высоким содержанием 1,4-транс-звеньев ($>75\%$) (НТ) являются каучуками, проявляющими высокую склонность к кристаллизации при деформациях растяжения.

Высокая склонность к кристаллизации НТ-S-SBR при деформациях растяжения объясняет высокий уровень каркасности (напряжение при удлинении 300%) и когезионной прочности резиновых смесей на его основе, наполненных техническим углеродом. С ростом содержания 1,4-транс-структур в НТ-S-SBR когезионная прочность резиновых смесей монотонно увеличивается.

Клейкость (аутогезионная прочность) зависит от содержания 1,4-транс-звеньев в НТ-S-SBR. Аутогезионная прочность каучуков определяется сегментальной подвижностью, которая в свою очередь для НТ-S-SBR зависит от степени кристалличности и температуры плавления кристаллитов. Аутогезионная прочность, определяемая при нормальных условиях, достигает максимального значения при содержании 1,4-транс-звеньев $\approx 84\%$ и при температурах плавления кристаллитов $\approx 18^\circ\text{C}$.

В типовых протекторных резинах применение НТ-S-SBR обеспечивает повышение износостойкости в сравнении с резинами на основе S-SBR и комбинации E-SBR/цис-полибутадиен [7].

6.3. Сополимеры бутадиена, стирола и изопрена

Каждый из так называемых каучуков общего назначения, к числу которых относятся полиизопрен (натуральный и синтетический), бутадиеновый, бутадиен-стирольный каучуки, характеризуются определенным набором свойств. Это позволяет при помощи их комбинирования получать резины с комплексом технологических и технических свойств, удовлетворяющих самые разные требования, предъявляемые к различным деталям шин, к разнообразной продукции резиновой и резинотехнической промышленности.

В связи с возрастающими требованиями автомобильной промышленности к снижению гистерезисных потерь с одновременным улучшением сцепных характеристик легковых и грузовых шин получила распространение концепция «интегрального каучука», который мог бы обеспечивать получение резин с высокими значениям $\text{tg}\delta$ при низких температурах и низкими значениями $\text{tg}\delta$ при высоких температурах.

Тройной сополимер бутадиена (34%), стирола (30%) и изопрена (36%), разработанный в Воронежском филиале ФГУП «НИИ синтетического каучука», выпускается в опытном масштабе на ОАО «Омский каучук» по техническим условиям «Каучук синтетический – Триэласт» (ТУ 38.403110, 2004 г.) и является примером такого «интегрального» каучука, который по совокупности потребительских свойств имеет ряд преимуществ перед традиционным бутадиен-стирольным каучуком эмульсионной полимеризации и может рассматриваться как достойная ему замена.

В процессе отработки синтеза каучука «Триэласт» для обеспечения требуемой потребителями перерабатываемости и технических свойств резин на его основе решались задачи регулирования реологических свойств каучука и показателей его композиционной однородности.

Результаты испытания (в стандартном наполненном рецепте) каучука «Триэласт» в сравнении с серийным бутадиен-стирольным каучуком показывают следующие преимущества нового каучука:

- более высокую скорость вулканизации при сохранении скорости подвулканизации на уровне эталона;
- лучшие упруго-прочностные свойства;
- пониженные гистерезисные потери при относительно высоких температурах, отвечающих условиям эксплуатации шин и РТИ;

– превосходные характеристики износостойкости при более высоких характеристиках коэффициентов трения по мокрому асфальту по сравнению с эталоном.

При прямой замене каучука СКС-30АРКМ-15 на каучук «Триэласт» в рецептуре протекторных резин для легко-грузовых шин на основе тройной комбинации каучуков СКС – СКИ-3 – СКД (50 : 30 : 20) опытные резины характеризуются существенно более высоким уровнем упруго-прочностных свойств, значительным снижением гистерезисных потерь при 100°С и улучшенной износостойкостью при близкой к эталону твердости резин, а также более высоким коэффициентом трения по «мокрому» асфальту.

По совокупности потребительских свойств каучук «Триэласт» предназначен в основном для замены двойных и тройных комбинаций каучуков общего назначения (БСК – СКД; БСК – СКИ-3 – СКД) в массовых резинах для шинной промышленности, промышленности РТИ и производства обуви (табл. 46).

Таблица 46

Свойства стандартных резин на основе каучука «Триэласт»

Показатели	СКС-30 АРК	Триэласт
Соотношение мономеров в каучуке «Триэласт», %:		
бутадиена	–	34,0
изопрена	–	36,0
стирола	–	30,0
Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°С, усл. ед.	53	82
Оптимальное время вулканизации (t_{90}), мин	15,9	10,0
Условное напряжение, МПа:		
при удлинении 100%	2,4	2,7
при удлинении 300%	14,1	19,7
Условная прочность при растяжении, МПа	27,8	29,1
Относительное удлинение, %	506	400
Истираемость на приборе Шоппер-Шлобах, $\text{см}^3/\text{м} \cdot 10^{-3}$	1,52	1,27
Коэффициент трения по мокрому асфальту	0,52	0,57

Сравнительные свойства тройных сополимеров растворной полимеризации (Sibrflex 2525, фирма «Goodyear Tire and Rubber») и эмульсионной полимеризации («Триэласт») показали, что уровень свойств резины на основе каучука «Триэласт» по всем показателям (кроме эластичности при 20°С и, следовательно, сцепления с мокрой поверхностью) более предпочтителен (табл. 47).

**Сравнительные испытания стандартных резин на основе
тройных сополимеров растворной и эмульсионной полимеризации**

Показатели	Sibrflex 2525	Триэласт
Вязкость по Муни МБ (1+4), 100°С, усл. ед.: каучука	97	87
смеси	108	86
Эластическое восстановление, мм	0,88	1,52
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	17,0	20,8
Условная прочность при растяжении, МПа	23,5	27,0
Относительное удлинение, %	400	400
Сопротивление раздиру, кН/м	85	75
Твердость при 20°С, усл. ед.	66	65
Истираемость на приборе Шоппер-Шлобах, см ³ /м · 10 ⁻³	2,51	1,04
Температура хрупкости, °С	-24	-50

Технология производства каучука «Триэласт» вписывается в требования экотехнологии:

– при его производстве достигается практически полная конверсия мономеров;

– при выделении используется бессолевая коагуляция;

– при применении в производстве шин и РТИ достигается снижение гистерезисных потерь при сохранении или улучшении других технических показателей.

Для наиболее полной реализации ресурсных возможностей нового каучука в конкретных производственных условиях требуется уточнение технологического процесса производства резиновых смесей, в частности оптимизации коэффициентов заполнения камеры смесителя, порядка введения ингредиентов и температуры выгрузки маточных резиновых смесей, возможного использования приема «пластикация» каучука в смесителе, совмещенного с процессом изготовления маточных резиновых смесей.

При использовании «Триэласта» в конкретных резиновых смесях у потребителей открываются дополнительные возможности решения разнообразных технико-экономических проблем, связанные со следующими апробированными рецептурными приемами:

– использование менее активных марок технического углерода для дополнительного улучшения гистерезисных свойств и усталостных характеристик при сохранении или улучшении других технических характеристик;

– использование бимодальных марок технического углерода или специально подобранных комбинаций активных и полуактивных марок технического углерода для дополнительного снижения гистерезисных потерь и улучшения динамических характеристик резин;

– применение 5–10 мас. ч. тонкодисперсного шунгитового порошка для улучшения показателей перерабатываемости резиновых смесей, снижения гистерезисных потерь и низкотемпературных характеристик резин;

– использование повышенных дозировок наполнителей и пластификаторов при сохранении приемлемого уровня технических свойств резин.

Новый каучук обладает перспективным балансом потребительских свойств: благоприятной температурной зависимостью гистерезисных свойств, высоким значением коэффициента трения при хорошей износостойкости, высокой скоростью вулканизации при удовлетворительной склонности к вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / под ред. П. И. Захарченко [и др.]. – М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. – Ч. 1. – 744 с.

2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Ис-тек», 2009. – 500 с.

3. Куперман, Ф. Е. Новые каучуки для шин: приоритетные требования: методы оценки / Ф. Е. Куперман. – М.: НИИШП, 2005. – 329 с.

4. Шейн, В. О. Основные процессы резинового производства / В. О. Шейн, Ю. Ф. Шутилин, А. П. Гриб. – Л.: Химия, 1988. – 160 с.

5. Химия и технология синтетических каучуков / Л. А. Аверко-Антонович [и др.]. – М.: Химия, КолосС, 2008. – 357 с.

6. Борзенкова, А. Я. Каучуки общего и специального назначения: тексты лекций по дисциплине «Технология эластомеров» для студентов специальности Т.15.02.00 (специализация Т.15.02.07) / А. Я. Борзенкова. – Минск: БГТУ, 1997. – 106 с.

7. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 ч. / Б. С. Гришин. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. – Ч. 1. – 506 с.

8. Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А. М. Пичугин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.

9. Технология производства каучуков растворной полимеризации / В. А. Седых [и др.]. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2010. – 308 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Основные типы промышленных каучуков и их классификация.....	4
2. Натуральный каучук.....	7
2.1. Основные типы натурального каучука.....	7
2.2. Состав, строение и физико-химическая характеристика натурального каучука	13
2.3. Подготовка натурального каучука к процессу изготовления резиновых смесей.....	15
2.4. Вулканизация натурального каучука.....	17
2.5. Свойства и области применения вулканизатов	19
2.6. Модифицированные типы натурального каучука.....	19
2.6.1. Эпоксидированный натуральный каучук (ЭНК).....	19
2.6.2. Маслонаполненный натуральный каучук (МННК)	21
2.6.3. Натуральный каучук, наполненный техуглеродом (ТННК)	22
2.6.4. Натуральный каучук с кремнекислотным наполнителем (ККН)	23
3. Стереорегулярные цис-1,4-изопреновые каучуки (СКИ)....	25
3.1. Получение СКИ.....	25
3.2. Строение и физико-химическая характеристика СКИ	29
3.3. Технологические свойства	32
3.4. Вулканизация СКИ	34
3.5. Свойства вулканизатов.....	35
3.6. Модифицированные СКИ	36
3.6.1. Каучук СКИ-3-01	37
3.6.2. Эпоксидированные СКИ.....	38
4. Синтетические 1,4-цис-бутадиеновые каучуки	40
4.1. Получение, марки выпускаемых каучуков	40
4.2. Строение и физико-химическая характеристика каучуков	44
4.3. Вальцуемость.....	45
4.4. Технологические свойства	47
4.5. Вулканизация	48
4.6. Свойства вулканизатов. Некоторые особенности применения СКД в шинах.....	49

4.7. Сополимеры с изопреном (каучук СКДИ)	50
4.8. Кремниевые скд (СКДКН)	53
4.8.1. Способ смешения дисперсии ККН с раствором каучука	53
4.8.2. Золь-гель процесс	54
5. Нестереорегулярные бутадиеновые каучуки (СКБ).....	55
5.1. Получение, строение СКБ.....	55
5.2. Технологические свойства. Вулканизация.....	56
5.3. Свойства вулканизатов и их применение.....	56
6. Бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки (БСК), полученные эмульсионной полимеризацией (СК(М)С) и полимеризацией в растворе (ДССК).....	58
6.1. Бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки, полученные эмульсионной полимеризацией (СК(М)С).....	58
6.1.1. Получение, строение, марки выпускаемых каучуков.....	58
6.1.2. Физико-химические свойства БСК	66
6.1.3. Технологические свойства.....	67
6.1.4. Маслонаполненные каучуки	68
6.1.5. Вулканизация	74
6.1.6. Свойства вулканизатов	76
6.1.7. Модифицированные бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной сополимеризации.....	79
6.2. Бутадиен-стирольные каучуки, полученные растворной полимеризацией (ДССК)	82
6.2.1. Получение и торговые марки каучуков	82
6.2.2. Особенности технологических и технических свойств композиций на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков	84
6.2.3. Функционализированные бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации	86
6.3. Сополимеры бутадиена, стирола и изопрена.....	94
Литература.....	98

Учебное издание

Шашок Жанна Станиславовна
Вишневский Константин Викторович

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 05.05.2014. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,9. Уч.-изд. л. 6,1.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.