

## Лекція 9.

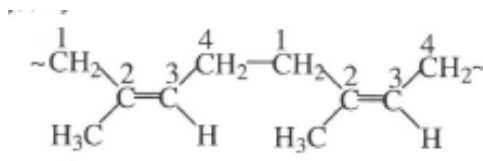
**Тема.** Типи, структура та властивості деяких хлорвмісних каучуків

**План.**

1. Хлорований каучук
2. Хлорпреновий каучук

### 1. Хлорований каучук

Молекула натурального каучуку являє собою поліізопрен, що утворився внаслідок біохімічного синтезу. Ступінь полімеризації його перевищує 2000, молекулярна маса становить 136000-340000. Характерною особливістю натурального каучуку є надзвичайна регулярність його будови. Елементарні ланки ізопрену в макромолекулі натурального каучуку з'єднані зв'язками тільки у положенні 1-4, причому макромолекула на усіх ділянках має цис-будову:



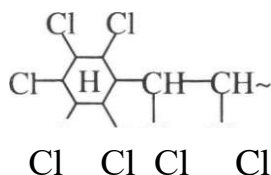
Завдяки такій будові натурального каучуку одержані з нього гумові вироби характеризуються високою механічною міцністю та еластичністю в широкому інтервалі температур.

Натуральний каучук – м'який еластичний матеріал густиною 0,91- 0,94 г/см. Він добре розчиняється в органічних розчинниках (бензині, бензолі, хлороформі та ін.). Натуральний каучук зазвичай знаходиться в аморфному стані. При тривалому зберіганні можлива його кристалізація. Деформація розтягуванням натурального каучуку викликає його кристалізацію. Виникнення кристалічної фази збільшує міцність каучуку. При температурі -70 ° С натуральний каучук втрачає еластичність і стає крихким. Нагрівання натурального каучуку вище 70 ° С робить його пластичним, а при температурі вище 200 ° С він розкладається. Гуми на основі натурального каучуку мають високу міцність і еластичність, високі електроізоляційні властивості.

Перетворення каучуків у гуми здійснюється **вулканізацією** – утворенням нових поперечних зв'язків (найчастіше ковалентних) між полімерними макромолекулами за допомогою, як правило сірки, а також пероксидів, азосполук тощо). Гуми, на відміну від каучуків, не розчиняються в органічних розчинниках, проявляють меншу еластичність та більшу механічну міцність.

Хлорування натурального каучуку здійснюють для покращення деяких його властивостей. Внаслідок хлорування каучуку відбуваються реакції заміни атомів водню хлором, приєднання хлору до подвійних зв'язків, а також циклізація.

Треба зауважити, що не всі подвійні зв'язки у молекулі каучуку реагують однаково. Тільки до окремих можуть приєднуватися атоми хлору. Припускають, що після повного хлорування переважають такі фрагменти молекули



Встановлено, що молекулярна маса хлоркаучуку коливається в межах 100000-400000. За меншої молекулярної маси каучуку притаманна достатньо низька в'язкість. Хлорований каучук з невисокою молекулярною масою застосовують для одержання лаків. Для цього каучук перед початком хлорування піддають контрольованій деструкції за допомогою механічної обробки або окиснення.

Хлорування каучуку здійснюють газоподібним хлором у присутності вільно-радикальних ініціаторів або йонних каталізаторів. Для хлорування також можна застосовувати хлористий сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , використовуючи вільнорадикальні ініціювальні системи. Розчином для хлорування слугує чотирьоххлористий вуглець. Концентрація вихідного каучуку у розчиннику становить 4-7 %. Початкові стадії хлорування проходять з виділенням тепла. На кінцевих реакційну суміш необхідно нагрівати. Після закінчення хлорування розчинник відганяють за атмосферного тиску, а отриманий каучук висушують. Крім каучуку, хлорують латекс, що містить каучук. Вміст хлору у модифікованому каучуку може сягати 40-60 %.

Наявність атомів хлору в молекулі каучуку спричиняє його нестабільність, особливо під впливом світла. Для стабілізації молекул каучуку використовують стабілізатори, переважно основного характеру, здатні зв'язувати хлористий водень, що виділяється під час експлуатації виробу з хлорованого каучуку. Як стабілізатори хлорованого каучуку застосовують оксиди цинку, магнію, барію, анілін, карбамід тощо. Непогані стабілізуювальні властивості проявляють епоксидні сполуки. Наявність стабілізатора погіршує експлуатаційні властивості виробів на основі хлорованого каучуку, зокрема прозорість.

Хлоровані каучуки, які сьогодні випускає промисловість, містять 65-69 % хлору. Це, порівняно з натуральним каучуком, білі порошки без смаку і запаху розчинні у естерах, циклогексані, діоксані, нітробензолі, ароматичних вуглеводнях,

хлорованих вуглеводнях. Вони нерозчинні у воді, етерах, бензині, спиртах тощо. Густина хлорованого каучуку лежить у межах 1630-1650 кг/м<sup>3</sup>.

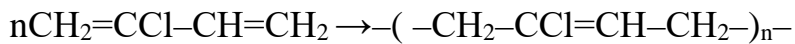
Під впливом води вони здатні повільно гідролізуватися.

Теплоємність каучуків залежить від ступеня хлорування і є максимальною за вмісту хлору 65-70 %. Хлоровані каучуки проявляють непогану стійкість до дії хімічних реагентів. Для хлорованих каучуків характерна невисока теплопровідність і дуже добрі електроізоляційні властивості. Діелектрична проникність хлоркаучуку становить 4, а питомий об'єм при 25 °С –  $7 \cdot 10^{15}$  Ом·см/см<sup>2</sup>.

Хлоровані каучуки застосовують як компоненти захисних лакових композицій, які наносять на метал, бетон, дерево тощо.

## 2. Хлорпреновий каучук

Синтетичні каучуки – продукти полімеризації спряжених дієнів. Хлоропреновий каучук (найрит, неопрен) являє собою продукт емульсійної полімеризації хлоропрену:



Хлоропреновий каучук – один з перших промислових синтетичних еластомерів. Він зберігає своє значення і до сьогодні, що зумовлено специфічними властивостями гуми на його основі: вогнестійкістю, високою стійкістю до різних видів старіння, в тому числі озонного та атмосферного, задовільною стійкістю до дії нафтових продуктів та деяких агресивних середовищ, чудовою адгезією до багатьох поверхонь, доброю сумісністю з різними еластомерами та ін. і забезпечують високу атомну витривалість та зносостійкість гум. Хлоропренові каучуки володіють високими міцнісними властивостями.

Основні споживачі хлоропренових каучуків – це виробництва гумових технічних виробів (ГТВ) і електротехнічна промисловість, які споживають більше 75% всього каучуку. Їх застосовують при виготовленні гум для шлангів, прокладок, захисних оболонок кабельних виробів.

Асортимент хлоропренових каучуків досить широкий. Випускаються каучуки, які відрізняються один від одного стабільністю при зберіганні, здатністю до кристалізації, можливістю виготовлення гум відповідного забарвлення, в'язкістю, технологічними властивостями та ін., що зумовлено умовами полімеризації, природою та складом застосованих регуляторів та стабілізаторів, природою та вмістом комономерів, складом кополімерів. До промислових типів хлоропренових

каучуків відносяться також кополімери хлоропрену з іншими мономерами: дихлорбутадієном, нітрилом акрилової кислоти (НАК), діізопропілбензолом та ін.

Маркування каучуків прийняте різне, але в основі його лежить вказування способу регулювання ММ, здатності до кристалізації, в'язкості та інших особливостей полімеру.

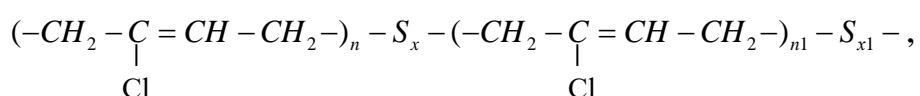
Всі типи каучуків прийнято ділити відповідно до їх призначення та способом регулювання молекулярної маси (ММ) на групи. За будовою та властивостями розрізняються каучуки загального призначення, регульовані сіркою чи меркаптанами, та каучуки спеціального призначення.

Найбільш широко використовуються розділення на 4 групи:

- 1 – каучуки загального призначення, модифіковані сіркою з регулюванням молекулярної маси (ММ) за допомогою тіурамдісульфідів;
- 2 – каучуки загального призначення, які не містять сірки; регульовані меркаптанами;
- 3 – каучуки спеціального призначення, які використовуються тільки для приготування адгезивів;
- 4 – каучуки спеціального призначення з відповідними особливими властивостями.

При полімеризації хлоропрена  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  застосовуються два типи регуляторів, які принципово відрізняються за механізмом дії: сірка в поєднанні з тетраетил- (ТЕТД) або тетраметилтіурамдісульфідом  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}-\text{S}-\text{S}-\text{CN}-(\text{CH}_3)_2$  і меркаптани, зокрема, додецилмеркаптан  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{HS}$ .

Сірка безпосередньо бере участь у процесі спільної полімеризації з хлоропреном з утворенням фрагментів поліхлоропрену, зв'язаних між собою ди- і полісульфідними зв'язками, тобто остання входить до складу полімеру, який, за даними Мошеля та Клебанського з співробітниками, можна представити у вигляді своєрідного кополімеру:



де  $n=80-110$ , а  $x=2-6$

При полімеризації хлоропрену сірка вступає в ланцюги полімеру в співвідношенні 1 атом сірки на 100 структурних одиниць хлоропрену. Під дією регулятора ММ тіурамдісульфіда на стадії лужного дозрівання відбувається розщеплення зв'язків за сіркою, в результаті чого пластичність одержуваного полімеру зростає. Тіурамдісульфід є також стабілізатором готового каучуку.

Присутність у макромолекулі каучуку хлору (37%) надає йому полярності. Внаслідок полярності найрит виявляє високу стійкість до аліфатичних і ароматичних вуглеводнів, нафтових мастил, бензину, а також до кисню, озону та інших окиснювачів.

Хлоропренові каучуки отримують методом емульсійної полімеризації хлоропрену.

Вихідними продуктами для синтезу хлоропрену є ацетилен і хлороводень. Ацетилен виробляють з карбїду кальцію або з природного газу. Переробка ацетилену в хлоропрен включає в себе наступні стадії: отримання моновінілацетилену з допомогою каталітичної полімеризації ацетилену; отримання хлоропрену гідрохлоруванням моновінілацетилену. Газоподібний хлороводень, необхідний для гідрохлорування моновінілацетилену, отримують одним із таких способів: сульфатним (розкладання кухонної солі сірчаною кислотою) або спалюванням хлору в струмені водню. Сучаснішим вважається метод одержання хлоропрену з 1,3-бутадієну. Попередньо хлорований дивініл перетворюють ізомеризацією в 3,4-дихлоро-1-бутен, який далі дегідрохлорують.

Основними факторами, що визначають структуру і властивості полімерів хлоропрену (пластичність, розчинність, стійкість і ін), є умови полімеризації (температура процесу, вид та вміст регулятора ММ, ініціатора полімеризації та емульгатора, наявність домішок в хлоропрені, ступінь конверсії) та процеси виділення та наступної обробки полімеру. Зокрема, було встановлено, що з підвищенням температури полімеризації відбувається зниження регулярності структури полімерів і зменшення їх середньої молекулярної маси. Одночасно з підвищенням температури полімеризації зменшується швидкість кристалізації. При знижених температурах полімеризації тенденція до кристалізації зберігається в вулканізатах, викликаючи збільшення їх твердості і зменшення еластичності. На підставі даних про вплив температури на властивості полімерів хлоропрену була прийнята в якості оптимальної температура полімеризації 40° С.

### **Структура хлоропренових каучуків.**

Молекулярна структура еластомеру змінюється залежно від типу застосованого регулятора, умов полімеризації, а також від складу та співвідношення мономерів в випадку кополімеризації.

Перші роботи по визначенню будови хлоропренового каучуку були проведені Карозерсом та Клебанським з їхніми співробітниками. Було показано, що можуть існувати три форми поліхлоропрену:  $\alpha$ ,  $\mu$  та  $\omega$ .  $\alpha$ -Полімер – лінійний, розчинний поліхлоропрен,  $\omega$ -полімер представляє собою жорсткий, нерозчинний, сильно

структурований поліхлоропрен, а  $\mu$ -форма має рідку сітку, яка не обмежує гнучкості полімерних ланцюгів.

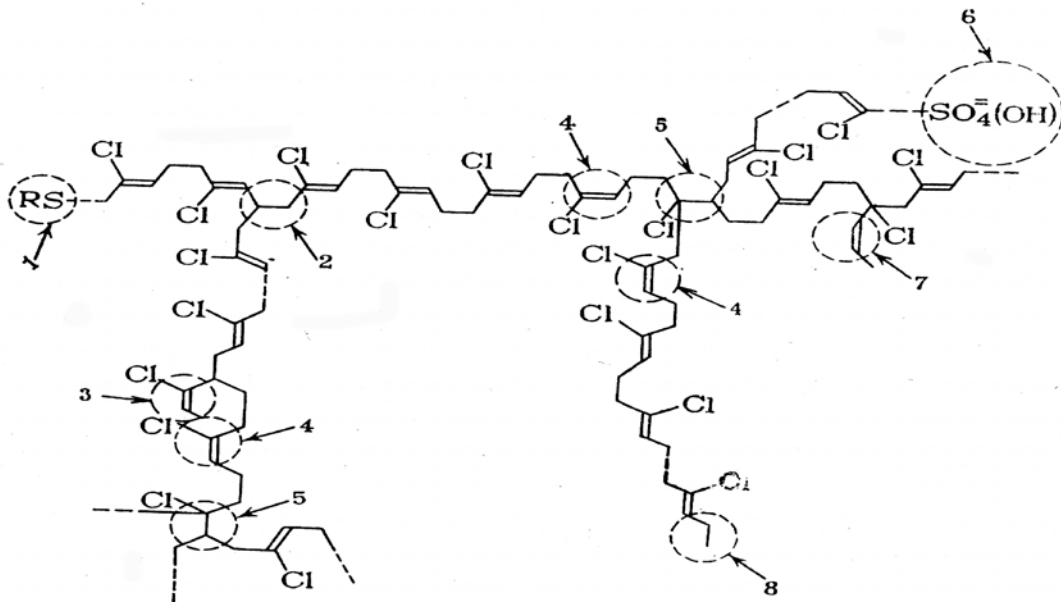


Рис.1. Схема з'єднання елементів структури в молекулі хлоропренового каучуку при регулюванні процесу полімеризації меркаптанами:

1 – приєднання фрагментів регулятора; 2 – розгалуження у  $\alpha$ -вуглецевого атома; 3 – ланки 3,4; 4 – ланки цис-1,4; 5 – розгалуження по подвійному зв'язку; 6 – приєднання фрагментів ініціатора; 7 – ланки 1,2; 8 – кінець молекули.

Внаслідок кристалізації в хлоропренових каучуках реалізуються практично всі типи надмолекулярних структур. Каучуки, які одержані полімеризацією при достатньо високих температурах (338K) та рахуються раніше аморфними, складаються з малих кристалічних областей розміром порядку  $10^{-3}$  мкм. Хлоропренові каучуки, які регульовані сіркою, мають розміри кристалічних областей більші, ніж меркаптани при рівних температурах полімеризації. Здатність до кристалізації грає дуже велику роль в поведінці каучуку при зберіганні та переробці. Тому деякі виробники хлоропренового каучуку віддзеркалюють його її при маркуванні. Структура кристалічних утворень хлоропренового каучуку, як, в принципі, і інших еластомерів, достатньо складна і в теперішній час ще далека від вияснення.

### **Вулканізація хлоропренових каучуків.**

Ефективний процес вулканізації хлоропренових каучуків в принципі можна здійснити за допомогою досить широкого набору речовин. Хлоропренові каучуки в принципі можуть бути вулканізовані будь-якими сполуками, які здатні реагувати з полімером за місцем активного хлору та мають не менше двох функціональних груп (пероксиди, альдегіди, поліаміни, смоли (анілінформальдегідні, алкілфеноламініні,

алкілфенолформальдегідні). Проте в промисловості в основному застосовують обмежене число речовин, серед яких головну роль відіграють оксиди металів (внаслідок цінного комплексу властивостей та доброго співвідношення структурних параметрів).

Хлоропреновий каучук здатний до структурування при нагріванні за відсутності будь-яких вулканізуючих речовин, тобто він здатний до термовулканізації. Було показано, що хлоропренові каучуки здатні утворювати термовулканізати більш енергійно і при значно нижчих температурах, ніж БСК (бутадієнстирольні каучуки) чи СКБ (бутандієнові каучуки).

Ще Карозерсом з співробітниками було показано, що в процесі зберігання при 300 К  $\alpha$ -полімер втрачає свої пластичні властивості та відбувається повне його перетворення в еластичний  $\mu$ -полімер впродовж 2 діб; при 403 К це перетворення здійснюється за 5 хвилин.

Було відмічено, що структурування прискорюється оксидом цинку та хлоридами металів, а сповільнюється вторинними ароматичними амінами.

Цей процес прискорюється введенням оксидів цинку і магнію. Для каучуків, регульованих сіркою, в більшості випадків використовують тільки ці вулканізуючі агенти. Проте для каучуків, регульованих меркаптанами, необхідна ще домішка додаткових компонентів – прискорювачів вулканізації. Різниця між двома основними типами хлоропренових каучуків загального призначення (регульовані сіркою та меркаптанами) полягає в тому, що швидкість та ступінь вулканізації досягнутий тільки в присутності оксидів металів недостатні.

Рецепти гумових сумішей на основі хлоропренових каучуків складаються на основі загальних принципів та потреб. Проте вибір інгредієнтів залежить від їх поведінки при переробці (особливо при вулканізації) гумових сумішей, обумовленого специфічними властивостями каучуку.

Вулканізація в присутності оксидів металів вперше була виконана Карозерсом. Пізніше це явище досить детально вивчалось різними вченими. Досліджені оксиди можна розділити за впливом на швидкість вулканізації поліхлоропрену в присутності сірки на чотири групи:

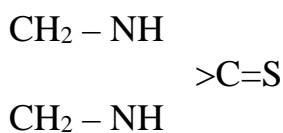
- високої активності – оксиди магнію, цинку, ртуті та кальцію.
- середньої активності – оксиди сурми, барію, кадмію, алюмінію, свинцю, мангану, заліза та берилію.
- нейтральні – оксиди міді, хрому, ванадію, вольфраму та титану.
- сповільнюючі вулканізацію – оксиди миш'яку та молібдену.

Оксиди металів впливають також на властивості гум, особливо сильно вони впливають на кислотостійкість та міцність кріплення до металу. Ще в перших роботах для одержання практично цінних гум застосовували оксиди цинку та магнію і особливо їх комбінації. В подальшому вивчалось вплив доз, співвідношення та випускної форми оксидів цинку та магнію на процес вулканізації хлоропренових каучуків. В теперішній час вони вважаються необхідними практично для всіх гумових сумішей на основі будь-якого типу хлоропренового каучуку.

В комбінації оксид цинку – оксид магнію перший являється акцептором  $\text{Cl}^-$  та забезпечує необхідну швидкість зшивання та широке плато вулканізації, але в той же час збільшує схильність сумішей до підвулканізації. Оксид магнію використовується з ціллю зв'язування іонів хлору, які виділяються в процесі зшивання; він підвищує пластичність суміші, а також збільшує стійкість її до підвулканізації при зберіганні чи обробці. Тепер достатньо докладно доказано, що при температурах вулканізації оксид магнію суттєво сповільнює дегідрохлорування каучуку.

Вулканізація в присутності оксидів металів хлоропренових каучуків, регульованих сіркою, протікає з достатньою швидкістю.

Для підвищення швидкості та ступеня вулканізації каучуків, регульованих меркаптанами, необхідно застосовувати прийняти спеціальні речовини. Вони відносяться до різних класів органічних сполук, але більшість з них є гетероциклічними, містять атоми азоту чи сірки. Найбільше промислове значення мають похідні меркаптоімідазоліну, точніше 2-меркаптоімідазолін чи етилентіокарбамід:



**Наповнювачі.** Хлоропренові каучуки як кристалічні полімери забезпечують достатньо високу механічну міцність ненаповнених гум. Проте такі гуми практично застосовуються дуже рідко, що пояснюється не тільки економічною стороною, але й необхідністю підвищення таких важливих властивостей, як умовні напруги, твердість, теплостійкість. Дуже широко застосовуються технічний вуглець та мінеральні наповнювачі. З мінеральних наповнювачів особливо рекомендують колоїдну кремнекислоту та каолін, так як карбонат кальцію сильно погіршує атмосферо- та озоностійкість. Застосування колоїдної кремнекислоти викликає складності: при достатньо високому її вмісті одержуються сухі високов'язкі



складні в обробці суміші. Для покращення обробки додають невелику кількість триетаноламіну, а для зменшення липкості – низькомолекулярний поліетилен. Пропонуються в якості наповнювачів, аналогічних каоліну, каолінові та бентонітові глини та шлакові відходи заводів фосфорних солей.

**Пластифікатори.** Оскільки хлоропренові каучуки відносяться до числа полярних маслостійких полімерів, то в якості пластифікаторів чи технологічних пом'якшувачів можуть бути використані речовини порівняно малого кола. Вибір пластифікаторів, крім того, визначається конкретним призначенням гумового виробу, а також його ціною та дефіцитом.

В гумових сумішах на основі хлоропренових каучуків звичайно в якості пластифікаторів використовують продукти переробки нафти та кам'яного вугілля, складні ефіри, деякі види полімерних вуглеводів. Найбільший практичний інтерес представляють використані в якості технологічних пом'якшувачів продукти нафтопереробки; для підвищення морозостійкості широке розповсюдження одержали деякі види складних ефірів. Для зменшення липкості в якості спеціальних пластифікаторів застосовуються вищі жирні кислоти. Покращення технологічних властивостей, сповільнення кристалізації відбувається при введенні кумаронових, гебаганових, нафтополімерних, стирольно-інденових смол.