

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ  
София

---

**Лидия Ив. Монева, Тодорка Г. Владкова,  
Милчо Ц. Иванов**

---

# **СИНТЕТИЧНИ КАУЧУЦИ И ЛАТЕКСИ**

---



**София, 2005 г.**

©    Лидия Ив. Монева  
      Тодорка Г. Владкова  
      Милчо Ц. Иванов

2005 г.

**ISBN 954-8954-57-5**

## СЪДЪРЖАНИЕ

### ПРЕДГОВОР

|                                                                                 |   |
|---------------------------------------------------------------------------------|---|
| УВОД .....                                                                      | 7 |
| Синтетични каучуци – определение, класификация. ....                            | 7 |
| Исторически стадии в развитието на производството<br>на синтетични каучуци..... | 9 |

### ГЛАВА 1

#### МОНОМЕРИ ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| НА СИНТЕТИЧНИ КАУЧУЦИ.....                                 | 17 |
| 1.1. Бутадиен.....                                         | 20 |
| 1.2. Изопрен .....                                         | 24 |
| 1.3. Хлоропрен.....                                        | 28 |
| 1.4. Етен и пропен .....                                   | 30 |
| 1.5. Изобутен .....                                        | 31 |
| 1.6. Стирен .....                                          | 34 |
| 1.7. Акрилнитрил.....                                      | 36 |
| 1.8. Акрилови мономери.....                                | 38 |
| 1.9. Мономери за производство на флуоркаучуци.....         | 40 |
| 1.10. Мономери за производство на силоксанови каучуци..... | 42 |

### ГЛАВА 2

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| ТЕХНИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ НА ЕЛАСТОМЕРИ .....                             | 45 |
| 2.1. Полимеризация в маса, разтвор, суспензия и емулсия.....                | 45 |
| 2.2. Поликондензация в маса и на<br>междуфазовата гранична повърхност. .... | 51 |
| 2.3. Химична модификация.....                                               | 53 |

### ГЛАВА 3

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА НА СИНТЕТИЧНИТЕ КАУЧУЦИ.....             | 55  |
| 3.1. Синтетични каучуци с общо предназначение.....             | 55  |
| 3.1.1. Бутадиенови каучуци .....                               | 56  |
| 3.1.2. Изопренови каучуци .....                                | 69  |
| 3.1.3. Бутадиенстиренови каучуци .....                         | 75  |
| 3.1.4. Етенпропенови каучуци.....                              | 91  |
| 3.1.5. Бутилкаучуци (изопренизобутенови каучуци) .....         | 96  |
| 3.1.6. Алтерниращи каучуци .....                               | 101 |
| 3.1.7. Полиалкенамери .....                                    | 104 |
| 3.2. Синтетични каучуци със специално предназначение .....     | 106 |
| 3.2.1. Хлоропренови каучуци .....                              | 106 |
| 3.2.2. Бутадиенакрилнитрилови каучуци .....                    | 114 |
| 3.3. Синтетични каучуци с много специално предназначение ..... | 119 |
| 3.3.1. Бутадиенвинилпиридинови каучуци .....                   | 120 |
| 3.3.2. Акрилатни каучуци .....                                 | 123 |
| 3.3.3. Карбоксилатни каучуци.....                              | 127 |
| 3.3.4. Олефиноксидни каучуци .....                             | 132 |
| 3.3.5. Хлорирани полиетени .....                               | 135 |
| 3.3.6. Хлорсулфонирани полиетени.....                          | 137 |
| 3.3.7. Флуоркаучуци.....                                       | 140 |

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.8. Полисулфидни (тиоколови) каучуци .....                                                 | 146 |
| 3.3.9. Уретанови каучуци.....                                                                 | 150 |
| 3.3.10. Силоксанови каучуци .....                                                             | 158 |
| 3.3.11. Нитрозокаучуци.....                                                                   | 167 |
| 3.3.12. Неорганични каучуци .....                                                             | 169 |
| 3.4. Синтетични каучуци, преработващи се по<br>нетрадиционни технологии .....                 | 172 |
| 3.4.1. Термопластични каучуци (термоеластопласти) .....                                       | 172 |
| 3.4.2. Прахообразни каучуци.....                                                              | 178 |
| 3.4.3. Течни каучуци .....                                                                    | 179 |
| <b>ГЛАВА 4</b>                                                                                |     |
| <b>ЛАТЕКСИ</b> .....                                                                          | 185 |
| 4.1. Латекси-определение, класификация.<br>Исторически стадии в латексното производство ..... | 185 |
| 4.1.1. Определение .....                                                                      | 185 |
| 4.1.2. Класификация на латексите .....                                                        | 186 |
| 4.1.3. Исторически стадии в развитието<br>на латексното производство .....                    | 187 |
| 4.2. Основни характеристики на латексите .....                                                | 187 |
| 4.2.1. Форма и размер на частиците. Полидисперсност .....                                     | 187 |
| 4.2.2. Полимерна фаза в латексите .....                                                       | 190 |
| 4.2.3. Водна фаза.....                                                                        | 191 |
| 4.2.4. Междофазова граница полимер-вода .....                                                 | 196 |
| 4.2.5. Устойчивост и дестабилизация на латексите .....                                        | 198 |
| 4.2.6. Реология на латексите.....                                                             | 201 |
| 4.2.7. Технически характеристики на латексите .....                                           | 204 |
| 4.3. Латекси – видове, свойства, типове .....                                                 | 205 |
| 4.3.1. Естествен латекс.....                                                                  | 205 |
| 4.3.2. Синтетични латекси .....                                                               | 207 |
| 4.3.3. Изкуствени латекси.....                                                                | 209 |
| 4.3.4. Модифицирани латекси .....                                                             | 212 |
| 4.4. Преработка на латексите .....                                                            | 214 |
| 4.4.1. Ингредиенти за латексни композиции .....                                               | 214 |
| 4.4.2. Изработване на латексни композиции .....                                               | 217 |
| 4.5. Технологии на латексните производства.....                                               | 221 |
| 4.5.1. Производство на пеногума .....                                                         | 221 |
| 4.5.2. Импрегниране на корд<br>за гумено-текстилни изделия .....                              | 224 |
| 4.5.3. Производство на лепени нетъкани материали.....                                         | 225 |
| 4.5.4. Употреба на латекси в състави за покрития .....                                        | 226 |
| 4.5.5. Употреба на латексите в лепилни състави.....                                           | 227 |
| <b>ГЛАВА 5</b>                                                                                |     |
| <b>ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИЕТО НА<br/>СИНТЕТИЧНИТЕ КАУЧУЦИ И ЛАТЕКСИ</b> .....                     | 230 |
| <b>СИМВОЛИ НА РАЗЛИЧНИТЕ ТИПОВЕ КАУЧУЦИ</b> .....                                             | 234 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....                                                                       | 237 |

## ПРЕДГОВОР

Изминаха тридесет и четири години от първото и двадесет и пет години от последното издаване на учебника по “Синтетичен каучук” на проф. П. Николински – създател и пръв ръководител на катедра “Технология на органичния синтез и високомолекулните съединения”. През този период науката и технологията на полимерите и полимерните материали, в това число на синтетичните каучуци, се развиха много бързо, за да отговорят на все по-голямото потребление и изисквания за високи технологични и механични показатели на материалите. Бяха създадени много нови видове синтетични каучуци, работещи при тежки и екстремни условия. Без тях е невъзможно развитието на такива области на икономиката, като автомобилостроене, машиностроене, самолетостроене, електроника, строителство, рудодобив, ракетна техника, медицина и много други. Остарял уплътнителен пръстен от синтетичен каучук на резервоара за твърдо гориво стана причина за една от най-големите катастрофи в космонавтиката – катастрофата на совалката Чаланджър.

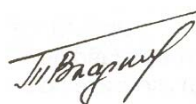
През последните двадесет и пет години многократно се изменяха и учебните специалности, дисциплини и програми. Всичко това налага издаването на нов учебник, съобразен както със съвременните достижения в областта на синтетичните каучуци, така и с утвърдената учебна програма за студентите-бакалаври от избран модул “Технология на каучука” на специалността “Органични химични технологии”. Учебникът може да се ползва и от студентите от избран модул “Полимерно материалознание” на специалността “Материалознание”. В основата на учебника са преработени и осъвременени досегашни лекционни курсове. Авторите се стремят в съвременен вид да представят основните методи за получаване на мономери, каучуци и каучукови латекси, както и техните структури, свойства и търговски типове. Особено внимание се обръща на методите и условията за получаване на различните видове каучуци и каучукови латекси и възникващите при това микроструктури, които са от решаващо значение за свойствата на материалите. Така се показва как условията на синтез и модификация могат да се превърнат в инструмент за получаване на крайни продукти с желани свойства. Предговорът е написан от Л. Монева, уводът и глави от едно до три и пет са написани от Л. Монева и Т. Владкова, а глава четири – от М. Иванов.

Освен от студенти и докторанти учебникът може да се ползва от специалисти от изследователски звена, промишлеността, търговски фирми, инженерингови организации и др., проявяващи интерес към еластомерните материали.

Авторите благодарят на колегите и рецензента, оказали неоценима помощ със своите препоръки и критични бележки.

София, 2005

Авторите:



## УВОД

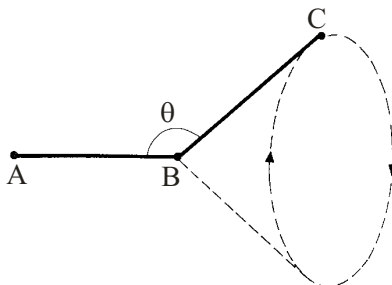
### Синтетични каучуци – определение, класификация

Със своите специфични свойства – висока еластичност в широк температурен диапазон, съчетана с висока якост, добро съпротивление на изтриване, водоустойчивост, добри диелектрични свойства и др. – каучуците са уникален материал, който все още няма заместител.

Всички каучуци спадат към класа на полимерите, т.е. те са с висока молекулна маса ( $10^5$ - $10^6$ ) и молекулите им са изградени от голям брой еднотипни повтарящи се звена. Ако се приеме, че звеното има молекулна маса 50-100, всяка молекула ще съдържа  $10^3$ - $2 \cdot 10^4$  повтарящи се звена. Последните произхождат от нискомолекулни съединения, наричани мономери, от които се синтезират синтетичните каучуци. Химичните реакции, при които се получават полимери от мономери, са полимеризация и поликондензация. Редът на присъединяване на повтарящите се звена е основно линейен. Протичането на реакции, водещи до разклоняване или омережване по време на синтеза, е нежелано.

За да има един полимер каучукоподобни свойства и да може да се използва като каучук, трябва да отговаря на следните условия:

1) Последователността от сегменти, т.е. полимерната верига, трябва да бъде гъвкава, което означава, че при постоянен ъгъл на връзката  $\theta$ , сегментът ВС трябва да може да се върти около сегмента АВ, както е показано на Фиг. 1.



Фиг. 1. Схема, илюстрираща гъвкавостта на полимерната верига

2) Трябва да отсъстват силни взаимодействия между съседните сегменти, както и обемисти заместители, които инхибират сегментното движение.

3) Не трябва да кристализира забележимо в ненапрегнато или слабо напрегнато състояние.

4) Молекулната му маса трябва да бъде достатъчно висока.

5) Трябва да позволява лесно омрежване. Дори ако молекулната маса е много висока, неомреженият каучук ще тече като силно вискозна течност.

По своя произход каучуците се делят на две големи групи: естествен (природен) и синтетични. Естественият каучук е продукт от метаболизма на някои растения, най-важното от които е бразилската хевея. Естественият каучук представлява основно линеен цис-1,4 полиизопрен с висока молекулна маса (макар да не е чисто вещество). Синтетичният каучук е вискоеластичен продукт, произведен от човека от химични съединения с ниска молекулна маса (обикновено под 500) или чрез модификация на други полимери, които нямат каучукоподобни свойства. Например хлорсулфонираният полиетен и пластифицираният поливинилхлорид се разглеждат като синтетични каучуци, получени съответно от полиетен и поливинилхлорид чрез модификация.

Според предназначението им каучуците могат да се разделят на три групи: каучуци с общо предназначение, каучуци със специално и такива с много специално предназначение. Първата група включва основно каучуците, които се използват в производството на технически каучукови изделия и гуми. Към тях се предявява изискване за задоволителни механични показатели при нормална температура и възможност за запазването им в достатъчно дълъг период от време. Молекулите на всички каучуци от тази група са изградени само от С и Н. Втората група каучуци имат и някои специфични свойства като устойчивост на много високи или прекалено ниски температури, устойчивост на действието на масла, агресивни среди и др. Молекулите на каучуците с много специално предназначение освен въглерод и водород съдържат и други елементи, а в някои екзотични видове въглеродът и водородът дори отсъстват. Те имат някои уникални свойства като добра биосъвместимост, много висока якост в екстремни експлоатационни условия, трудна горимост и др., произвеждат се в сравнително малки количества и се използват за задоволяване на специфични потребности.



За начало на производството на каучукови изделия се счита 1839 г., когато Ч. Гудийър (Charles Goodyer) за първи път осъществява вулканизация на естествен каучук със сяра. До 1934 г. основна суровина за каучуковата промишленост остава единствено естественият каучук, но по-късно започва интензивно развитие на производството на синтетични каучуци. Няколко са причините за това:

- стремежът на хората към независимост от продукт, който се получава от природни източници, намиращи се само на определени места по света;
- необходимостта да се посрещне бързо нарастващото търсене на каучук;
- стремежът да се осигурят вискоеластични материали със свойства, които природните продукти не притежават: маслоустойчивост, озоноустойчивост, устойчивост на екстремни температури и др.

### **Исторически стадии**

#### **в развитието на производството на синтетични каучуци**

Историята на производството на синтетични каучуци обикновено се дели на шест етапа:

*Първи етап* (1826-1900 г.) – установяване и изолиране на основното градивно (структурно) звено на естествения каучук – изопренът – и случайни наблюдения на превръщането му отново в каучукоподобен продукт.

Пръв Уилямс (Williams) изолира това съединение от продуктите на деструктивна дестилация на естествен каучук в отсъствие на въздух и показва, че то става вискозно в присъствие на въздух. Но такъв синтез на каучук от изходна суровина пак каучук е безсмислен, поради което започва търсене на други източници за добиване на изопрен. През 1884г. Тилдън (Tilden) получава изопрен чрез пиролиза на терпентин и установява, че течният изопрен се превръща в еластична маса, която вулканизира със сяра, подобно на естествения каучук. Терпентинът обаче е скъп и дефицитен. Ето защо усилията се насочват към методи за синтез, основаващи се на използването на други изходни суровини: продукти от каменновъглен катран, ферментационни алкохоли и нефт. Така Хофман и Келтър (Hofmann, Coulter) предлагат синтез на изопрен от *p*-крезол; при друг метод за получаване на изопрен се тръгва от изоамилов алкохол, получен при ферментация на нишесте; предложено е и халогениране

на изопентен с последващо дехидрохалогениране за получаване на изопрен и т.н.

*Втори етап* (1900-1914 г.) – получаване на първите синтетични диенови мономери; опити за превръщането им в еластични продукти; първи изследвания върху закономерностите на полимеризационния процес.

През 1900 г. Кондаков синтезира каучукоподобна маса при нагряване на 2,3-диметил-1,3-бутадиен с алкохолен разтвор на калиева основа, а една година по-късно съобщава за самопроизволна полимеризация на това съединение до каучуково вещество при продължително престояване в запоена тръба, което насочва работата по получаване на синтетичен каучук по линията на диметил-бутадиена. Така германската фабрика Байер (Bayer) възлага на Хофман (Hofmann) да продължи тези изследвания, като му осигурява много добри условия за работа. По същото време върху получаването на синтетичен каучук на основата на 2,3-диметил-1,3-бутадиен работят и две изследователски групи в САЩ. Този мономер представлява особен интерес, тъй като е получаван лесно чрез редукция на ацетон и последващо дехидратиране.

През 1909 г. Лебедев докладва пред Руското физическо дружество резултати от свои изследвания върху диолефините. Той установил, че по-леснодостъпният от другите диени бутадиен, притежава склонност към полимеризация и това се оказва изключително важно за развитието на съвременното производство на синтетични каучуци, основаващо се главно на бутадиена като изходен мономер.

От този период датира и *първият патент за производство на синтетичен каучук* на Матеус и Стрендж (Matthews, Strange) от 1910 г., отнасящ се до третиране на изопрен с алкален метал. Това откритие е случайно – при опит за сушене на изопрен с алкален метал се оказва, че изопренът полимеризира. Почти едновременно подобно откритие е направено и в Германия от Харис и компанията Байер.

През периода 1911-1913 г. други руски учени разработват метод за получаване на бутадиен от ацетилен, на който се основава развитието на синтетичен каучук в Германия. През 1912 г. в централната лаборатория на Московската фабрика Богатир са предприети опити за получаване на синтетичен каучук от терпентин, а в Санктпетербургската фабрика Треугольник Бизов провежда успешни опити за получаване на бутадиен от нефт.

*Трети етап* (1914-1920 г.) - времето, когато се води Първата световна война; характеризира се със започване на индустриално производство на синтетичен каучук.

По това време Германия, отрязана от източниците на естествен каучук, проявява значителен интерес към синтеза на каучук на основата на 2,3-диметил-1,3-бутадиен и построява набързо фабрика за получаване на синтетичен каучук въз основа на изследванията на Кондаков и Хофман (Hofmann). Като изходен материал се използва ацетон, от който чрез редукция и последващо дехидратиране се получава диметилбутадиен, от който се добиват три вида метил каучук. Този каучук има много недостатъци, но острите военни нужди налагат приложението му за приготвяне на ебонит и технически каучукови изделия.

*Четвърти етап* (годините между двете световни войни 1920-1940 г.) – това е времето, когато се провеждат широки проучвания за промишлено получаване на бутадиен, хлоропрен и други мономери и се развива производството на синтетичен каучук в Германия, бившия СССР и САЩ на основата на катализирана с натрий полимеризация и емулсионна съполимеризация.

След края на Първата световна война естественият каучук отново става достъпен и изследователската работа в областта на синтетичните каучуци позамира. Въпреки това през 1921-1923 г. Остромисленски и Максимов експериментират методите си за получаване на бутадиен от алкохол и ацеталдехид, разработени десетина години по-рано, и получават синтетичен каучук на основата на бутадиен чрез емулсионна полимеризация. Всъщност по това време интересът към 2,3-диметил-1,3-бутадиена постепенно се измества към 1,3-бутадиена, тъй като последният е по-лесно-достъпен мономер и води до получаване на каучук с по-добри свойства. През този период се прави цялостна преоценка на суровините и методите за получаване на синтетичен каучук. Става ясно, че няма голяма разлика между каучука, получен на база изопрен и този на база бутадиен. При това бутадиенът е по-евтин и достъпен за масово производство. В Германия отново се поставя въпросът за производството на каучук на основата на бутадиен, получен от ацетилен, а в току-що възмогналия се след революцията Съветски съюз – на основата на бутадиен, получен от етанол или нефт.

През периода 1926-1928 г. в Германия продължава работата върху полимеризацията с натрий, но се хвърлят и големи сили за усъвършенстване на емулсионната полимеризация. Разработени са две промишлени марки натрийбутадиенов каучук, известни като

синтетични каучуци Буна (Buna), които все още са с незадоволително качество. Въпреки това през 1935 г. започва производство на каучуци Буна с капацитет 25 тона на месец. През 1938 г. са пуснати още два завода за синтетичен каучук – един в Шкопау (Schkopau), използващ като изходна суровина калциев карбид, и още един в Хюлс (Huls), използващ като изходна суровина ацетилен, получен във волтова дъга. Така по време на Втората световна война в Германия работят вече 4 завода за синтетичен каучук с обща производителност 120 хил.тона годишно.

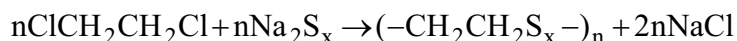
Освен изопреновия и бутадиеновия, друг много важен каучук с общо предназначение е бутадиенстиреновият. Ранните изследвания върху получаването му са проведени през 1930 г. в Германия. След като се убеждават, че най-обещаващите синтетични каучуци на база бутадиен се получават чрез емулсионна полимеризация, немските химици опитват да подобрят допълнително свойствата им чрез съполимеризация с втори мономер. Оказва се, че емулсионните съполимери на бутадиена и стирена действително имат по-добри механични свойства. САЩ, които по това време имат достъп до германските материали и технологии, също проявяват интерес към тези нови каучуци.

Загрижено за осигуряване на страната със собствен каучук, съветското правителство обявява конкурс за организиране на производство на синтетичен каучук. Премирани са две предложения: на Лебедев – за получаване на бутадиен от етанол и полимеризация с натрий, и на Бизов – за получаване на бутадиен чрез пиролиза на нефт и емулсионна полимеризация. Второто обаче било изоставено и през 1931 г. била пусната първата опитна фабрика за производство на синтетичен бутадиенов каучук по метода на Лебедев. След нея изникват още десетки нови заводи за производство на синтетичен бутадиенов каучук. Както показва съвременното развитие на това производство, идеите на Бизов са били по-рационални и перспективни, но навремето са били подценени.

В годините след Първата световна война в САЩ стават две значими събития: 1) започва използване като мономер на бутадиен, получен от етанол и 2) въвежда се нова технология, известна като емулсионна полимеризация, която и до днес не е загубила голямото си значение. 1931 г. е ознаменувана с още едно значимо събитие – въз основа на изследванията на Нюланд и Кародърс (Newland, Carothers) американската фирма Дюпон (Du Pont Company) започва да произвежда нов тип синтетичен каучук, Дюпрен (Duprene), впоследствие преименуван като Неопрен (Neoprene) на основата на

2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен). Този нов синтетичен каучук – хлоропренов – имащ повишена устойчивост на набъбване в масла, повишена топлоустойчивост и озоноустойчивост, всъщност е първият каучук със специално предназначение. По-късно се преминава към емулсионна полимеризация и се създават различни марки неопрен. На основата на американски метод през 1934 г. в Ереван започва производство на хлоропренов каучук под името Совпрен, а по-късно – Севанит. Постепенно се стига и до емулсионния полихлоропренов каучук найрит.

По същото време Патрик (Patrick), САЩ търси възможности за оползотворяване на големите количества газове – олефини (етен и пропен) – отделящи се в рафинериите. От тях той получава дихлориди и случайно открива, че при взаимодействието им с натриеви ди- и полисулфиди се получава каучукоподобен материал:



Всъщност Патрик иска да приготви незамръзващи течности за радиатори на машини, но при опитите му да отдели каучукоподобния материал от радиаторите с петрол установява, че той не се разтваря. Така е открит новият материал тиоколов каучук и неговата голяма устойчивост на разтворители. Няколко години по-късно е открит още един тип синтетичен каучук – съполимерът на бутадиена и акрилонитрила – със забележителни свойства, които го правят един от най-широко използваните досега каучуци със специално предназначение.

*Пети етап* (1940-1946 г.) – времето на Втората световна война, характеризиращо се с бурен подем на производството на синтетичен каучук.

До започване на Втората световна война синтетичен каучук в голям промишлен мащаб се произвежда само в бившия СССР и Германия. По това време САЩ не проявяват голям интерес към синтетичния каучук, но по силата на договорни отношения и концесии между германски и американски концерни, САЩ имат необходимата техническа информация за производството на бутадиенстиренов каучук. Така, когато през 1941 г. Япония слага ръка върху източниците на естествен каучук, САЩ бързо създават промишленост за синтетичен каучук. През 1940 г. американският президент Рузвелт, предугаждайки възможна изолация на страната от източниците на естествен каучук, обявява каучука за стратегически материал и създава специална организация, която да се занимава с

проблемите на синтеза на каучуци. В началото на 1941 г. на водещите каучукови компании Гудрич, Гудиър, Файертон и Юнайтед стейтс Рабър (Goodrich, Goodyear, Fayerton, US Rubber) се предлага да дадат указания и съставят планове за производство на синтетичен каучук, а през 1942 г. вече има проект за неотложно създаване на промишленост за синтетичен каучук. С производството на мономерите и помощните материали се заема химичната индустрия, преди всичко нефтохимичната, а полимеризацията и преработването на каучука се поемат от каучукопреработващите фирми. С голяма бързина се построяват и пускат в действие заводи за синтетичен каучук, финансирани изцяло от държавата. След ликвидиране на военната обстановка държавата ги предоставя при изгодни условия на частни фирми. С това започва следващият, следвоенен период в развитието на производството на синтетичен каучук.

*Шест етап* – обхваща времето след 1946 г. до наши дни.

Всички предвиждания и опасения, че синтетичният каучук е изиграл своята роля като стратегически материал и при мирно-временните условия след войната ще отпадне, не се оправдават. Развитието на производството на синтетичен каучук продължава, но вече се определя от нормални пазарни фактори като търсене и предлагане, цена и наличност на суровини. Влияние върху това развитие оказват още два допълнителни фактора – тенденцията на държавите да създават резерв от основни материали, в това число каучуци, за време на криза и нуждата от каучуци с много специални свойства, които да отговорят на изискванията на новите модерни технологии, като например космическите програми.

Този период се характеризира с развитието на ниско-температурната и стереоспецифичната полимеризация; с разпространение на индустриалното производство на синтетичен каучук в цял свят; с преориентиране почти изцяло към нефта като суровина за производството на мономери; с разработване на нови типове каучуци на недиенова основа и такива с много специално предназначение. Реализира се вековната мечта на химиците за създаване на полидиенови каучуци със стереорегулярна структура и свойства на естествения каучук – цис-1,4-изопренов и цис-1,4-бутадиенов каучук и започва производство на студено полимеризиран бутадиен-стиренов каучук с участието на редукционно-окислителни системи.

По-важните постижения в областта на каучуците с общо предназначение от този период са:

- Получаването на нискотемпературен (температура на полимеризация  $5^{\circ}\text{C}$  вместо  $50^{\circ}\text{C}$ ) емулсионен бутадиенстиренов каучук с използване на нов инициатор (редукционно-окислителна система) и модифициран така, че да може да се преработва като естествения каучук. Част от него се пуска във вид на маслено напълнен и саждено напълнен каучук.

- Считаното за недостатък на емулсионната полимеризация получаване на полимер във вид на латекс, сега се използва за производство на пеногумени изделия от концентриран бутадиенстиренов латекс. Свойствата на каучуковите латекси се подобряват допълнително чрез включване на подходящи модифициращи добавки в състава им;

- Стереоспецифичната полимеризация, считаща се за най-важното откритие от този период и получаването на цис-1,4-полиизопрен (т.е. синтетичен аналог на естествения каучук) и стереорегулярен полибутадиен, за което са развити два метода за полимеризация в разтвор: 1) с катализатор литий или алкиллитий и 2) с катализатор на Циглер-Ната (Ziegler-Natta) – комплекс на органометално съединение и съединение на преходен метал. Тогава изглежда, че тези открития ще доведат до рязък спад в производството на естествен каучук, но това не се случва и до днес, за което решаващи се оказват 3 фактора: 1) рязкото нарастване на цените на петрола и петролните продукти; 2) фактът, че каучуковите дървета са неизчерпаем източник на естествен каучук и 3) че те не замърсяват околната среда.

По-важните постижения в областта на каучуците с много специално предназначение са:

- Разработването на уретанови каучуци първо в бившите ГДР и ФРГ, а по-късно и в други страни;

- Разработването в САЩ от Дюпон (Du Pont Company) на вискоеластичен материал на основата на хлорсулфониран полиетен;

- Производството в сравнително малки количества на някои специални каучуци като флуоркаучук, силоксанов каучук, каучук на епоксидна основа, съполимери на етен и пропен, които подобно на бутиловия каучук показват изключителна устойчивост на топлина, светлина, озон и др.

Три други забележителни открития от този период са: създаването на термопластични каучуци (каучукоподобни материали, които могат да се преработват като термопласти); създаването на

прахообразни каучуци, които лесно се смесват с други ингредиенти и създаването на течни каучуци, които се преработват чрез изливане във форма и последваща вулканизация. Практическо значение от третата група каучуци засега имат летите уретанови каучуци, но идеята за такъв тип еластомери е много интересна и се очаква да получи по-широко развитие.

Твърде интересни са и опитите за получаване на стереорегулярни полидиенови еластомери чрез емулсионна полимеризация с катализатор  $\text{RhCl}_3$ . Досега обаче не е получен еластомер с практическо приложение. Успешното решаване на тази задача би позволило производство на синтетичен аналог на естествения каучуков латекс.

В България са правени опити за синтез на каучук още в предвоенните години, а при тежката военна обстановка през 1942-1946 г. е построена с подръчни средства и пусната в действие от проф. П. Николински малка инсталация за производство на синтетичен каучук във фабрика Каучук (сега фирма Еластик), Световрачене. През 1979 г. в Нефтокомбинат, Бургас (сега фирма Лукойл Нефтохим) е пуснат завод за промишлено производство на бутадиенстиренов каучук, а впоследствие са разработени и няколко негови разновидности – масленонапълнен каучук, концентриран бутадиенстиренов латекс и карбоксилатен латекс.

Важен проблем на съвременното производство на синтетични каучуци в световен мащаб е търсенето на алтернативни на нефта източници за производство на мономери. Най-интересен засега изглежда етанолът, получен при ферментация на захарна тръстика.



## ГЛАВА 1

### МОНОМЕРИ ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО НА СИНТЕТИЧНИ КАУЧУЦИ

Синтетичните каучуци обикновено се получават чрез полимеризация или поликондензация на подходящи мономери. Но приложението на даден мономер в индустриалното производство на синтетични каучуци изисква разработване на икономически изгоден метод за получаването му от достъпни суровини. Понякога за един и същи мономер са разработени различни методи за получаване от една и съща или различни изходни суровини.

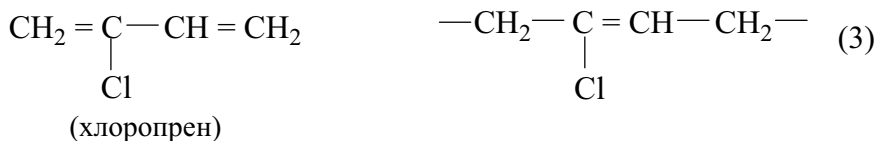
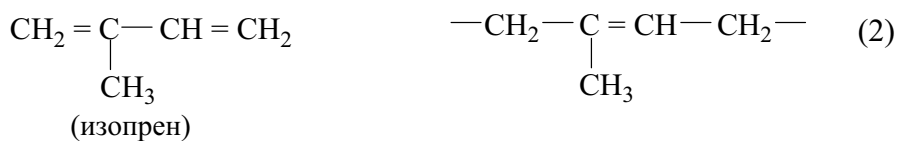
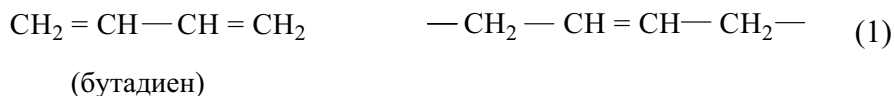
Мономерите за производство на синтетични каучуци най-общо могат да се разделят на две групи:

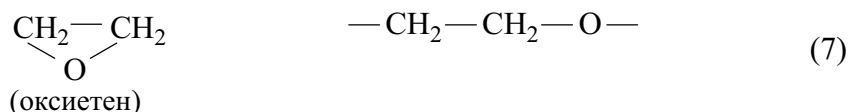
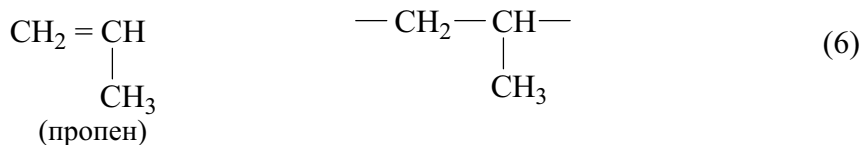
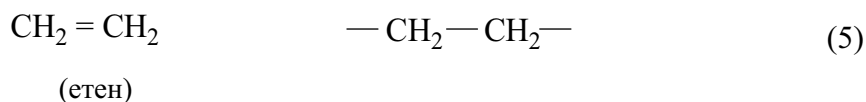
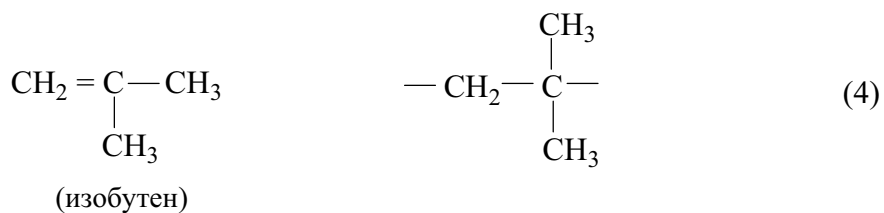
1. Мономери с изолирани или спрегнати двойни връзки, както и циклични съединения, които могат да участват в реакции на верижна полимеризация или съполимеризация. Към тях спадат диени, олефини и олефиноксиди. В зависимост от свойствата, които предават на макромолекулите, се разделят на две групи:

а) мономери, които придават гъвкавост на полимерната верига;

б) мономери, които придават някакви други желани свойства.

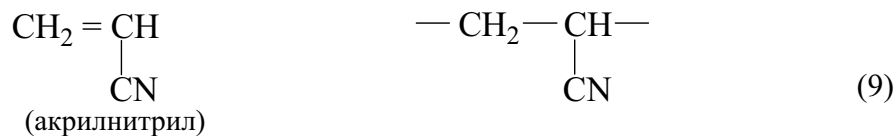
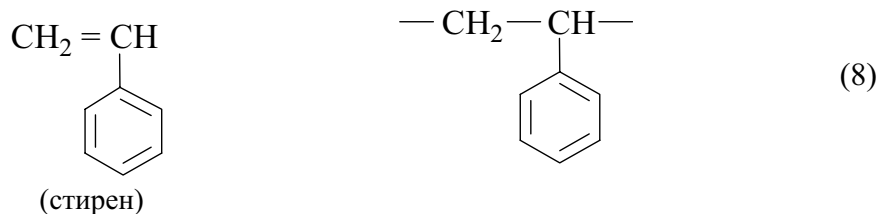
По-долу са представени най-често използваните мономери от група а): бутадиен (1), изопрен (2), хлоропрен (3), изобутен (4), етен (5), пропен (6), оксиетен (7) и съответстващите им елементарни звена в еластомерните макромолекули.





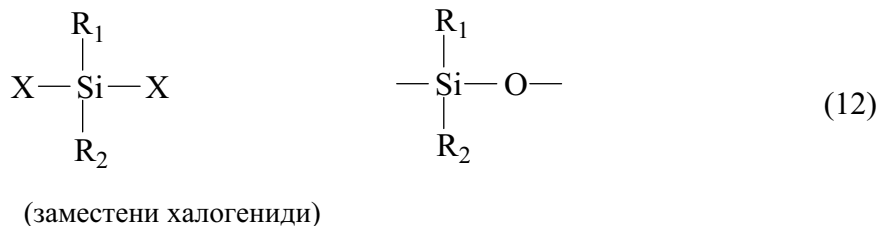
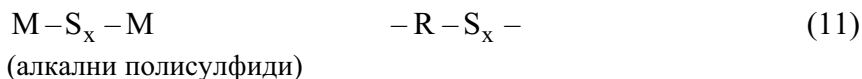
При повечето синтетични каучуци гъвкавостта на основната верига се определя от мономерни звена от типа (1 - 7). Връзката C=C при нормална температура е ротационно твърда (т.е. въртенето около нея е трудно), но ротационната гъвкавост при съседните C-C връзки нараства поради намаления брой на заместителите. Двойната C=C връзка в звена от тип (1-3) често има цис-конфигурация, но при редица синтетични каучуци конфигурацията ѝ е транс.

Най-често използваните мономерни от група б), т.е. непридаващи гъвкавост на еластомерните вериги, а някои други желани свойства, са стиренът (8) и акрилонитрилът (9):



Обемистият ароматен заместител в мономера (8) намалява сегментната подвижност и се включва в съполимери, когато трябва да се наруши подредеността на едно елементарно звено в макроверигата или да се вкарат твърди блокове в каучуковата матрица. Това дава възможност за синтез на каучуци с желани свойства, изменящи се в много широк диапазон, в това число на термоеластопласти. Мономерни звена от тип (9) придават полярност на полимера като цяло и повишават устойчивостта на въглеродороди.

2. Мономери с функционални групи, участващи в реакции на степенен синтез (поликондензация и миграционна полимеризация) – органични халогениди (10), алкални полисулфиди (11), заместени халогенсилани (12), изоцианати (13) и съединения с активен водород (алкохоли, амини и карбоксилни киселини):



В тази глава се разглеждат по-обстойно мономерите, които се използват в масовото производство на синтетични каучуци, а кратки сведения за мономерите на малотонажните специални видове каучуци са представени при разглеждане на получаването на този тип каучуци.

### 1.1. Бутадиен

Молекулата на бутадиена съществува в цис- и транс-форма, но втората е по-устойчива (поради по-малката ѝ свободна енергия) и при стайна температура съдържанието на транс-форма е 93-97 %.

Бутадиенът представлява безцветен газ с характерна миризма, неразтворим във вода, лошо разтворим в метанол и етанол и добре разтворим в бензен, етер, хлороформ и тетрахлорметан. Има висока реактивоспособност, като много характерни за него са реакциите на полимеризация и съполимеризация с диенови и винилови производни – изопрен, стирен, винил- и винилиден хлорид, акрилонитрил и естери на акриловата и метакриловата киселина. При престояване търпи спонтанна полимеризация, водеща до нетехнологични продукти. Тя се стимулира от повишена температура. Взаимодейства с малеинов анхидрид, акролеин, циклопентадиен и др., като се присъединява в 1,4-положение. Реакцията с малеинов анхидрид е един от методите за количествено определяне на бутадиен. Със серен диоксид при температура 80<sup>0</sup>С той образува цикличен сулфон. При нагряване до 125<sup>0</sup>С последният се разлага и така бутадиенът може да се отдели в чист вид от смес от близкookипящи въглеводороди. Бутадиенът лесно присъединява водород, халогени и халогеноводороди.

Съвременните промишлени методи за синтез на бутадиен в зависимост от изходната суровина могат да се разделят на следните групи:

1. *Базираци се на петролни деривати – C4 въглеводороди;*
2. *Базираци се на етилов алкохол като изходна суровина;*
3. *На база ацетилен и формалдехид – Рене процес;*
4. *На база ацеталдехид.*

Най-стар е методът, основан на етилов алкохол. Бутадиен от нефтена суровина се появява през 1939 г., но поради острата нужда от бензин за авиацията по време на Втората световна война, над 50% от бутадиена се произвеждат от етилов алкохол. Тъй като този метод е икономически по-неизгоден от методите, базирани на нефта като изходна суровина, след войната той е изоставен.