

КАУЧУКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.  
СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ И НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ ВОРОНЕЖСКОГО ФИЛИАЛА ФГУП "НИИСК"

*Ю.К. Гусев, В.Н. Папков*

*Воронежский филиал ФГУП "НИИСК"*

*Бутадиен-стирольные (метилстирольные) каучуки (БСК)*

Бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации - крупнейшее производство в мировой структуре синтетических каучуков, их годовой объем выпуска – более 4 млн. тонн, что составляет 32 % мирового производства СК.

Несмотря на значительный рост объемов выпуска растворных БСК их суммарный объем существенно ниже – около 700 тыс. тонн в год. Достоинства эмульсионных БСК – хорошо известны: более низкая, чем у растворных БСК, энергоемкость производства, хорошие технологические свойства, высокие прочностные характеристики, динамические свойства, износостойкость вулканизатов. Главный недостаток – значительное количество сточных вод, однако, работами последнего времени по совершенствованию технологии выделения он успешно преодолевается.

В России бутадиен-стирольные (метилстирольные) каучуки эмульсионной полимеризации производят четыре промышленных предприятия и, в небольшом объеме, опытный завод В.ф. ФГУП "НИИСК" (данные за 2007 год):

	тыс. тонн/год
ОАО "Воронежсинтезкаучук"	- 59,7
ООО "Тольяттикаучук"	- 78,4
ОАО "Синтезкаучук", Стерлитамак	- 59,5
ОАО "Омский каучук"	- 81,8
В.ф. ФГУП "НИИСК"	- 0,02*

\* - это в основном каучук СКМС-10РКП, периодически также СКС-30 АРПД и СКС-30 АКО

Российские предприятия выпускают практически весь ассортимент эмульсионных БСК, произведенных в мире. Отсутствуют лишь производства БСК со светлым маслом-наполнителем (типа БСК-1778), высокостирольный каучук (содержание стирола 40-45%, тип БСК-1721) и саже- и саже-маслонаполненные каучуки.

Технология производства БСК на всех заводах практически идентична, однако имеются отличия в аппаратном оформлении отдельных технологических стадий и уровне автоматизации.

Кроме того, бутадиен-стирольные каучуки производит только ОАО "Воронежсинтезкаучук", а другие заводы – (бутадиен-метилстирольные).

1. Полимеризация проводится с активными иницирующими системами при низкой температуре (3 – 7 °С), инициаторы – гидроперекись (ГП) пинана или диизопропилбензола. Единственное исключение - каучук СКМС-10РКП, который получают высокотемпературной полимеризацией;

2. Конверсия мономеров в полимер  $70 \pm 2$  %;

3. В качестве эмульгатора все промышленные предприятия используют комплексный эмульгатор с торговой маркой "ЭДиСКАН", кроме ОАО "Омский каучук", который применяет смесь мыл диспропорционированной талловой канифоли и небольшого количества стеариновой кислоты.

4. В качестве стоппера используют диэтилгидроксиламин (ДЭГА).

5. Маслонаполненные каучуки получают с антиоксидантом ВС-1. Для стабилизации не содержащих наполнителя каучуков применяют ВТС-150, ВС-30А собственного производства или импортные пространственно-затрудненные фенолы, ароматические фосфиты, изредка, замещенные фенилендиамины.

6. Отгонка непрореагировавших мономеров из латексов производится в ОАО "Воронежсинтезкаучук", ОАО "Синтезкаучук", ОАО "Тольяттикаучук" в прямоточных агрегатах, в ОАО "Омский каучук" - на противоточной колонне.

7. При получении маслonaполненных каучуков используют масло-наполнитель ПН-6к.

8. Наибольшие различия имеются в технологии выделения каучуков из латексов и сушки каучуков. В Воронеже, Омске, и, частично, в Тольятти выделение проводят по каскадной схеме, а обезвоживание – в системе экспеллер – воздушная сушилка в крошке, в Стерлитамаке и Тольятти – выделение на лентоотливочных агрегатах, сушка – в воздушных ленточных сушилках.

9. Коагуляцию латексов в Омске производят по технологии бессолевого выделения, используя в качестве коагулянта продукт, содержащий аминокислоты и неорганическую кислоту, в Воронеже – солями двухвалентных металлов, а Стерлитамаке и Тольятти по традиционной схеме, хлорид натрия + серная кислота.

Подводя итог этого краткого анализа, можно сказать, что в последнее десятилетие на всех заводах СК существенно повысилось качество используемых мономеров (бутадиен, благодаря использованию "Тобольского" продукта, высокой степени очистки, концентрация  $\geq 99\%$ , стирол  $> 99,5\%$ ,  $\alpha$ -метилстирол  $> 99,5\%$ ); значительно улучшилась однородность каучука внутри партий (как правило, в пределах 2 ед. по Муни); повысилось качество выдерживания технологических режимов (температуры полимеризации, сушки, конверсии мономеров в полимер); заметно снизился объем сбрасываемых сточных вод и содержание в них солей (Омск, Воронеж).

Вместе с тем имеется ряд проблем, требующих организационного и научно-технических решений:

- организация противоточной дегазации, как мера снижающая энергозатраты, потери каучука с коагулятом и потери стирола и  $\alpha$ -метилстирола с воздушными выбросами;

- улучшение качества очистки возвратных мономеров и ингибирования термополимеризации – эти мероприятия положительно скажутся как на качестве каучука (за счет снижения примесей бутиленов, винилциклогексена), так и на промышленной безопасности производства;

- полный переход на бессолевое выделение каучуков, как мера повышения экологической безопасности;

- использование новых видов масел-наполнителей, содержащих минимальное количество полициклических углеводородов;

- реализация комплекса мероприятий по повышению и стабилизации скорости вулканизации каучуков;

- расширение ассортимента антиоксидантов;

- разработка и внедрение новых марок БСК – каучуков с улучшенным комплексом потребительских свойств, обеспечивающих получение резин с новым качеством.

На решение этих задач и были направлены работы В.ф. ФГУП "НИИСК" в последнее время.

В результате совместных работ с фирмой "Торговый дом "ОргХим" было организовано производство гидроперекиси пинана и комплексного эмульгатора "ЭДиСКАН".

Внедрение этих продуктов в производство, в сочетании с оптимизированной схемой введения в полимеризацию регулятора молекулярной массы, позволило увеличить конверсию мономеров в полимер с 60 до 70 %, а в результате поднять производительность процесса и повысить качество каучуков. Причем, процесс синтеза гидроперекиси пинана был реализован с повышением конверсии пинана в

гидроперекись на 15 – 20 %. Получаемая гидроперекись – высококачественный продукт, превосходящий по активности гидроперекись изопропилбензола в 1,5 – 1,7 раза при более низкой дозировке (рис. 1).

Эмульгаторы с торговой маркой "ЭДиСКАН" представляют собой водно-щелочную эмульсию, получаемую на основе диспропорционированных канифоли и таллового масла (оригинальная технология диспропорционирования была разработана ранее [1]), и природных жирных кислот. Достоинства эмульгаторов "ЭДиСКАН" (характеристика в таблице 1) состоят в хороших технологических свойствах – продукт не требует высокотемпературного прогрева при выгрузке из транспортной тары, а, следовательно не подвергается при этом нежелательному декарбонизированию, из него легко готовится рабочий раствор эмульгатора; он обеспечивает хорошие стабильность латекса и качество каучуков.

В связи с прекращением производства в России СЖК из нормальных парафинов, жирные кислоты стали приобретаться по импорту. В связи с этим нами, совместно с ООО "Пластнефтехим" был разработан способ синтеза жирных кислот взаимодействием  $\alpha$ -олефинов фракции  $C_{12} - C_{14}$  с малеиновым ангидридом – эмульгатор ЗГС-1214. Это продукт с высокой степенью однородности по фракционному составу ( $C_{12} - 70 \%$ ,  $C_{14} - 30 \%$ ), с хорошими эмульгирующими свойствами. Однако из-за резкого повышения цен на  $\alpha$ -олефины и прекращения производства в г. Новомосковск малеинового ангидрида ЗГС-1214 оказался неконкурентоспособен по цене с зарубежными кислотами. В связи с этим был предложен другой вариант эмульгатора, но близкой природы – тоже мононенасыщенные карбоновые кислоты. Промышленное производство его под торговой маркой "Полинор 1618" будет организовано фирмой "Торговый дом "ОргХим" на заводе в г. Урень, Нижегородской области. Некоторые характеристики продукта приведены в таблице 2, а на рис. 2 – кинетика полимеризации с его использованием.

В настоящее время в производстве эмульсионных БСК в России используется в качестве стоппера единственный продукт – ДЭГА. Он приобретает по импорту. В связи с этим были предприняты попытки поиска заменителей ДЭГА. Нами испытывались импортный стоппер – изопропилгидроксиламин и опытный - продукт алкилирования гидроксиламина окисью пропилена, а также комбинации стопперов. Как видно из таблицы 3, предлагаемый опытный продукт вполне может заменить ДЭГА. Производство его может быть легко организовано, так как не требует сложного оборудования и значительных финансовых средств.

Принципиальное значение для производства эмульсионных БСК имеет решение проблемы замены или утилизации лейканола. В рецепте синтеза каучуков эмульсионной полимеризации осталось два биологически неразлагаемых продукта: лейканол и трилон Б. При этом решение проблемы лейканола – это одновременно и решение проблемы сброса сточных вод, содержащих высокие дозировки неорганических солей. В принципе, проблема лейканола может быть решена двумя способами:

- замена лейканола на биологически разлагаемый продукт;
- проведение выделения каучука из латекса таким образом, чтобы лейканол остался в каучуке и в сточные воды не попал.

К сожалению, на сегодняшний день решения полноценной замены лейканола на другой, биологически разлагаемый диспергатор не найдено, хотя работы в этом направлении активно продолжаются. В связи с этим, на наш взгляд, оптимальным вариантом является организация выделения каучуков из латексов с использованием методов бессолевого выделения, включающего применение четвертичных аммонийных оснований. Одним из первых продуктов такого класса был ОМП [2, 3]. В таблице 4 приводятся результаты сопоставления различных способов выделения бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРКП из латекса. Использование солей двухвалентных металлов снижает содержание неорганических солей в сточной воде

на порядок, однако не решает проблему попадания лейканола в сточную воду. Использование же четвертичных аммонийных солей во-первых, уменьшает на два порядка содержание неорганических солей в сточной воде и во-вторых, в 8 – 20 раз уменьшает содержание лейканола в сточной воде. При этом ХПК серума, поступающего на очистные сооружения в случае применения аминных коагулянтов – на ~ 20 % ниже, то есть в этом случае очистка будет более эффективной.

Как следует из приведенных данных, использование четвертичных аммонийных солей не решает полностью проблему попадания лейканола в сточные воды, а лишь существенно снижает его содержание в сточной воде. В связи с этим кардинальное решение проблемы – замена лейканола на биологически разлагаемый диспергатор.

Очень важной проблемой для каучуков эмульсионной полимеризации является низкая скорость вулканизации. Как правило, шинные и резино-технические рецептуры резиновых смесей строятся с использованием комбинаций каучуков эмульсионной полимеризации с каучуками растворной полимеризации или натурального каучука, которые вулканизируются с более высокой скоростью. Анализ причин, влияющих на скорость вулканизации каучуков эмульсионной полимеризации позволяет выявить следующие факторы:

1. – неудовлетворительная комплектация партий каучука перед выделением (имеет место смешение сильно разнящихся по вязкости по Муни партий каучука);
2. – плохое регулирование молекулярной массы, приводящее к широкому молекулярно-массовому распределению;
3. – к замедлению скорости вулканизации приводит использование солей двухвалентных металлов при выделении каучука из латекса, вследствие снижения свободных органических кислот и перевода их в соли;
4. – применение в качестве антиоксидантов пространственно-затрудненных фенолов или фенол-аминной смолы (BC-1).

Первые две проблемы могут быть легко разрешены административно-техническим регулированием; третья – оптимизацией технологии выделения.

Четвертая же причина для отечественных производителей эмульсионных БСК является принципиально важной. В 70-х годах внедрение антиоксиданта ВС-1 (продукт конденсации *n*-алкилфенола с гексаметилентетраимином) было чрезвычайно важным мероприятием, позволившим заменить Нафтам-2 в производстве маслonaполненных БСК. И сегодня ВС-1 является уникальным продуктом, поскольку он применяется в очень низких дозировках (0,15 – 0,35 % на каучук типа СКС-30АРКМ-15 и 0,5 – 0,7 % на каучук СКС-30АРКМ-27), при этом цена его существенно ниже других антиоксидантов.

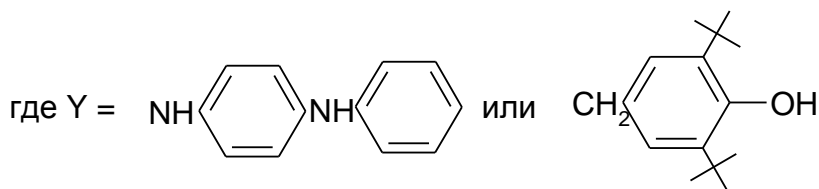
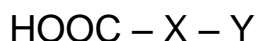
Однако он имеет существенный недостаток – отрицательное влияние на скорость вулканизации.

Современная отечественная промышленность каучуков эмульсионной полимеризации использует ограниченный ассортимент антиоксидантов производства Российской Федерации. Это ВС-1 – стабилизатор маслonaполненных БСК, ВТС-150 – для каучуков типа СКС(МС)-30АРК и ВС-30А – для каучуков типа СКС-30АРКПН. Нами разработаны два новых продукта, предназначенных для стабилизации эмульсионных БСК [4-9]:

"Каскад МК-2000" – производное фенилендиамина (совместно с ООО "Пластнефтехим");

МК-2004Н – производное пространственно-затрудненного фенола (совместно с ОАО "Стерлитамакский нефтехимический завод").

Их общая формула:



Благодаря наличию карбоксильной группы продукты растворимы в водно-щелочных системах, поэтому их растворы устойчивы при хранении без перемешивания, легко смешиваются и идеально растворяются в латексе, а при выделении переходят в нерастворимое состояние и выделяются с каучуком.

Изучена возможность замены масла ПН-6к на наполнитель с низким содержанием полициклических углеводов. В качестве такого масла было выбрано масло "Норман 346" (разработка ООО "Торговый дом "ОргХим"), содержание полициклических углеводов – не более 3 %.

Качественно нового уровня от каучуков эмульсионной полимеризации можно ожидать лишь в случае их химической модификации. Как было показано ранее [10], наиболее эффективным способом модификации является введение в процесс полимеризации небольших количеств мономеров с функциональными группами. В качестве таких мономеров использовали нитрил акриловой кислоты (каучук "Резиласт-1"), метилметакрилат (каучук "Резиласт-2"), N( $\beta$ -оксиэтил)амид метакриловой кислоты (каучук СКС-30АРКП-оксиамид), монометакрилат этиленгликоля (МЭГ) (каучук СКС-30АРКП-МЭГ, СКС-30АРКМ-15МЭГ и СКС-30АРКМ-27МЭГ), диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМ) (каучук СКС-30АРКП-ДЭАЭМ). Показано, что введение полярных мономеров в макромолекулы традиционных БСК позволяет повысить скорость вулканизации на 10 – 15 %, улучшена прочность, динамические характеристики и износостойкость вулканизатов. На рис. 3 показано влияние мономеров с функциональными группами на прочностные свойства вулканизатов ("крашение" резиновых смесей по ГОСТ 23492-83 на каучук СКС-30АРКПН). Наиболее перспективным для промышленной реализации, как это показано совместными работами с ФГУП "НИИШП" и БШК "Белшина", является использование в качестве дополнительного мономера монометакрилата этиленгликоля, в связи с тем, что, во-первых, он используется в очень небольших количествах (1,0 – 1,5 % на основные мономеры); во-вторых,

обеспечивает улучшение большого количества свойств резины (см. рис. 4); в-третьих в составе шинных рецептур, конструируемых по технологии "зеленой шины", благодаря химическому взаимодействию сополимеризованного МЭГ с кремнекислотным наполнителем можно либо вовсе исключить, либо существенно снизить количество дорогих силановых агентов сочетания. Эти данные подтверждаются опубликованными недавно работами исследователей фирмы "Goodyear Tire" [11- 13].

Новое качество бутадиен-стирольным (метилстирольным) каучукам можно придать, заменяя часть бутадиена в рецепте углеводородной шихты на изопрен (каучук "Триэласт"). Некоторые свойства резин из такого каучука приведены в таблице 5. Резина из каучука "Триэласт" превосходит резины из СКМС-30АРКМ-15 и комбинацией каучуков по прочности, истиранию, и имеет более благоприятное сочетание по эластичности при температуре 20 °С и 100 °С. Важно и то, что резина из каучука "Триэласт" может заменить тройную комбинацию каучуков (СКИ – СКД – СКС-30АРКМ-15) в рецептуре шинной резиновой смеси (таблица 6).

#### *Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК)*

Бутадиен-нитрильные каучуки являются наиболее массовыми каучуками специального назначения. Мировой объем их производства – более 600 тыс. тонн в год, это 5,6 % от общего производства СК. В России БНК производится 49,12 тыс. тонн в год (данные 2007 г.) на трех промышленных предприятиях и, в небольшом количестве, на опытном заводе В.ф. ФГУП "НИИСК":

ОАО "Красноярский завод СК"	- 36, 275 тыс. тонн/год;
ОАО "Воронежсинтезкаучук"	- 6, 289 тыс. тонн/год;
ОАО "Омский каучук"	- 6,256 тыс. т/год;
В.ф. ФГУП "НИИСК"	- 0,030 тыс. т/год.

Технология получения каучуков у производителей несколько различается.

В ОАО "Воронежсинтезкаучук", в ОАО "Омский каучук" и В.ф. ФГУП "НИИСК" все каучуки производят методом низкотемпературной полимеризации, в ОАО "Красноярский завод СК" – значительное количество производится высокотемпературным синтезом.

Все четыре производителя имеют разные эмульгирующие системы: ОАО "Воронежсинтезкаучук" – смесь солей жирных и канифолевых кислот, ОАО "Красноярский завод СК" – соли жирных кислот, ОАО "Омский каучук" – смесь солей алкилсульфоната и канифоли, В.ф. ФГУП "НИИСК" – эмульгатор сульфонатного типа.

Все производители стоппирование осуществляют диметилдитиокарбаматом натрия, а отгонку непрореагировавших мономеров – в прямоточных агрегатах.

Выделение каучука из латексов осуществляют по разному: ОАО "Воронежсинтезкаучук" – смесью солей двухвалентных металлов и кислотой, ОАО "Красноярский завод СК" – солями двухвалентных металлов, ОАО "Омский каучук" – методом бессолевого выделения с использованием четвертичных солей аммония, В.ф. ФГУП "НИИСК" – хлоридом натрия в сочетании с синтетическим полиэлектролитом. В соответствии с этим и содержание примесей в каучуках разных производителей различное. Наиболее чистые каучуки производит В.ф. ФГУП "НИИСК" – содержание остатков эмульгатора не более 0,8 % и золы менее 0,3 %.

Стабилизацию каучуков ОАО "Красноярский завод СК" и ОАО "Воронежсинтезкаучук" проводят пространственно-затрудненными фенолами, а ОАО "Омский каучук" и В.ф. ФГУП "НИИСК" – ароматическими диаминами.

Сушку каучуков на всех предприятиях осуществляют в системах экспеллер-воздушная сушилка.

В России производятся все типы БНК, известные за рубежом, за исключением гидрированных БНК (ранее производились в небольшом объеме в виде опытных

образцов на опытном заводе В.ф. ФГУП "НИИСК"), поперечно-сшитых каучуков и наполненных пластификатором на стадии выделения.

Наибольший ассортимент каучуков, включая композиции с поливинилхлоридом, выпускает ОАО "Красноярский завод СК".

Основные научные направления работ по синтезу БНК, проводящиеся в институте:

1. Оптимизация рецептуры и технологии производства с целью снижения себестоимости.
2. Решение экологических проблем, связанных с выбросами в атмосферу и сточными водами.
3. Модификация каучуков третьими мономерами.
4. Повышение качества БНК, в частности увеличения скорости вулканизации.

Специфической особенностью синтеза бутадиен-нитрильных каучуков является образование композиционно-неоднородного сополимера за счет разницы в константах скорости сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК) – неравномерное распределение НАК в полимерных цепях при различных конверсиях мономеров в полимер [14]. Системные исследования этого явления были выполнены в конце 1980-х годов О.В. Сиговым и О.А. Зеленовой [15], которые показали влияние на композиционную однородность БНК иницирующей системы, типа эмульгатора и способа дозирования НАК и бутадиена в полимеризацию. На базе этих работ были внедрены в серийное производство БНК с повышенной композиционной однородностью сначала на опытном заводе В.ф. ФГУП "НИИСК", а затем – в ОАО «Воронежсинтезкаучук». В настоящее время такие работы проводятся для производства БНК в ОАО «Красноярский завод СК».

Дальнейшее развитие производства БНК на российских заводах должно быть связано с приоритетными решениями следующих крупных проблем:

- организация производства карбоксилсодержащих БНК и на их основе – производство ионных термоэластопластов, материала, перерабатываемого по технологии пластиков, а при нормальных условиях, имеющих свойства резин;

- организация производства гидрированных БНК, материала существенно расширяющего эксплуатационные возможности резин из БНК (высокая тепло-, озоностойкость, устойчивость к термоокислительному старению);

- организация производства БНК с химически связанным антиоксидантом;

- организация выпуска БНК, наполненного пластификатором на стадии выделения.

В заключение можно сделать следующие выводы:

- эмульсионные БСК, по-прежнему являются наиболее массовым видом СК;

- БНК – самый распространенный каучук специального назначения, который при этом не может быть получен другими методами;

- свое значение эти каучуки сохраняют и в обозримом будущем, благодаря последним достижениям по совершенствованию технологии выделения и очистки газовых выбросов успешно решается проблема загрязнения окружающей среды, которая была главным недостатком их производства;

- дальнейшее совершенствование качества каучуков эмульсионной полимеризации может быть достигнуто путем создания модифицированных различными способами каучуков.

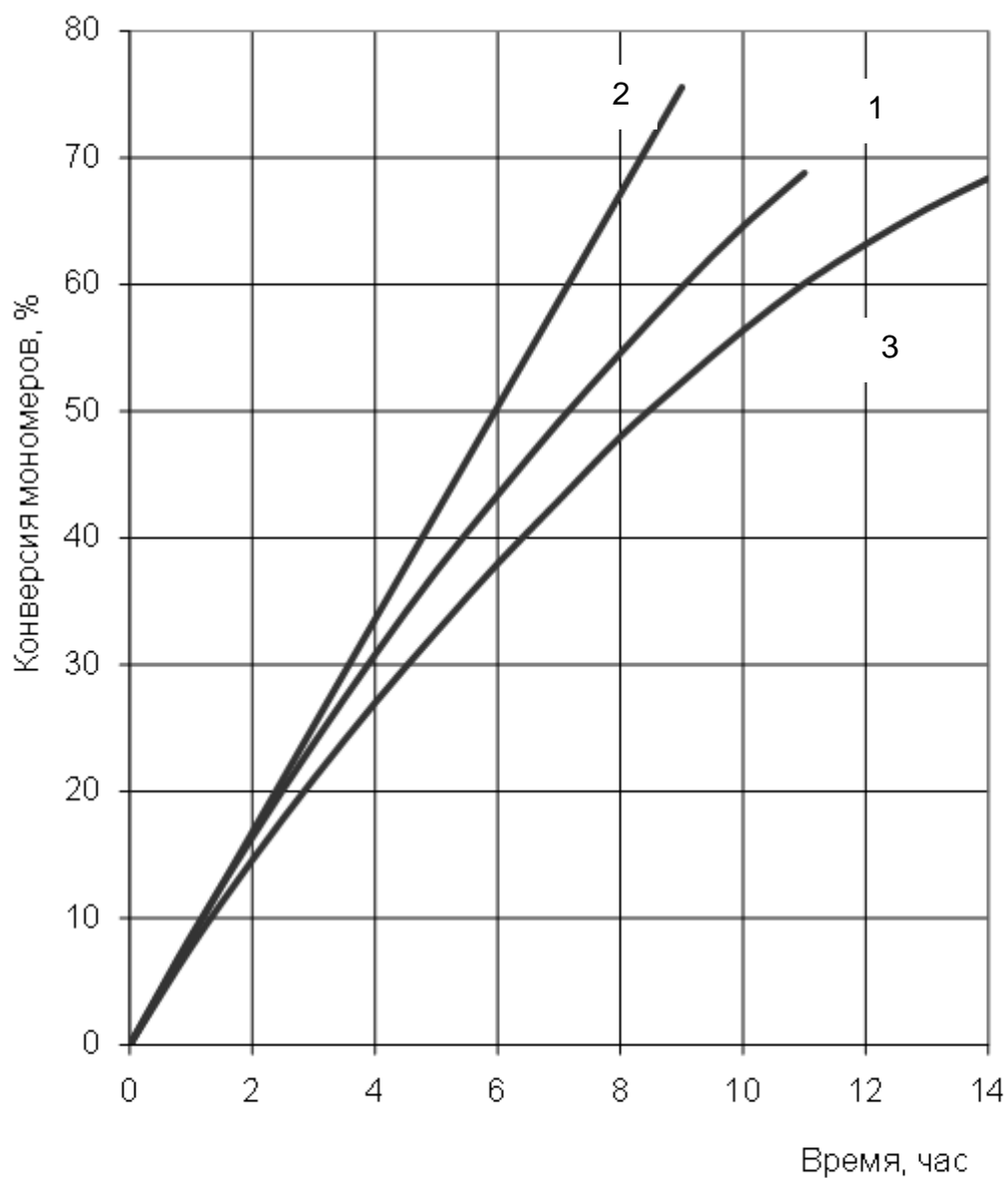


Рис. 1. Кинетика полимеризации бутадиена с метилстиролом с использованием ГП пинана и гипериза (дозировка масс. ч. на 100 масс. ч. мономеров)

1, 2 - ГП-пинана 0,06 и 0,07; ЖТК (по железу) - 0,01; Ронгалит - 0,08.

3 - Гипериз - 0,28; ЖТК (по железу) - 0,03; Ронгалит - 0,11.

(ЖТК – железо-трилоновый комплекс; Гипериз – гидроперекись изопропилбензола.)

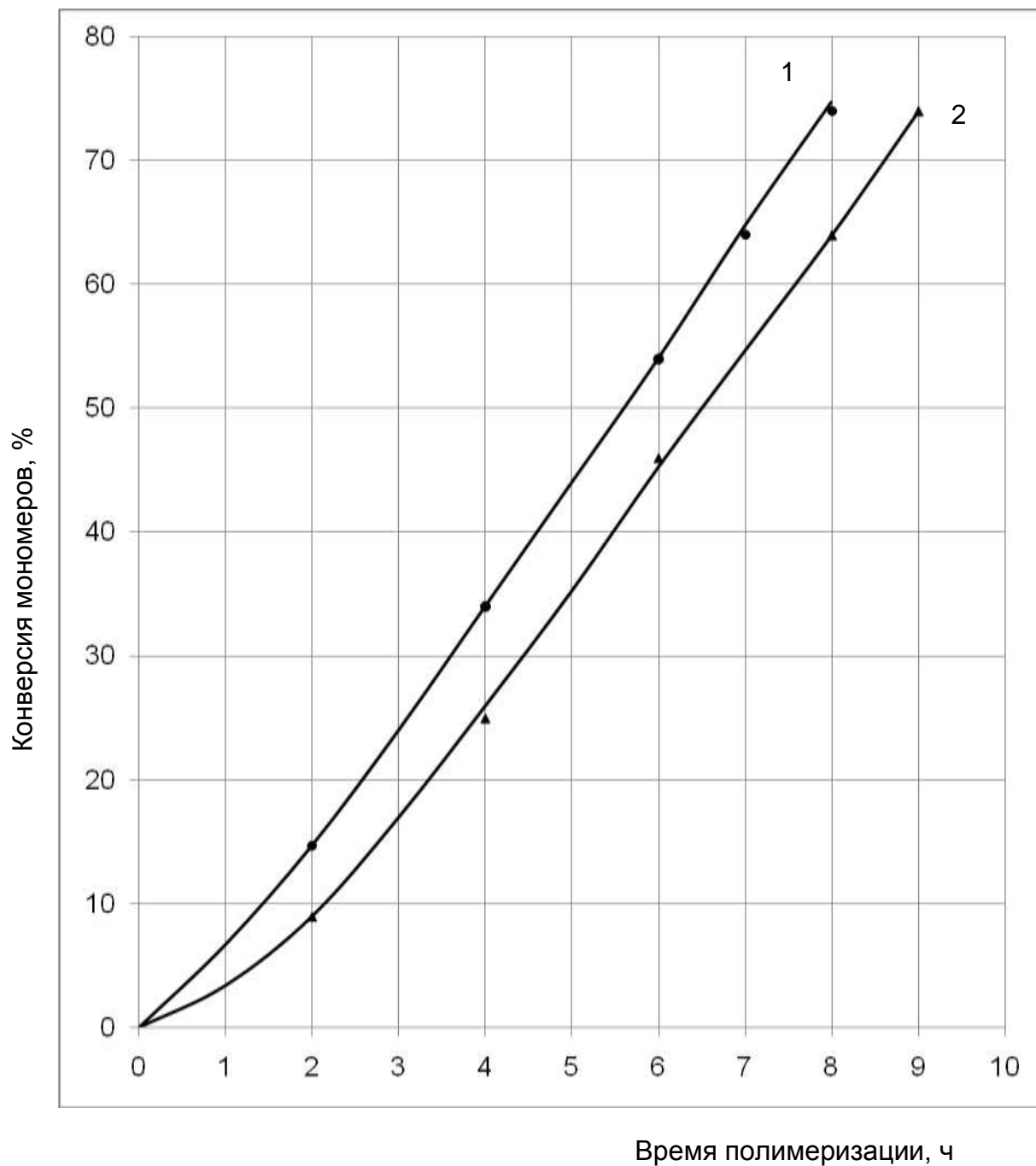


Рис. 2. Кинетика полимеризации бутадиена с НАК при использовании эмульгатора "Полинон-1618" в рецепте синтеза БНКС-28

1. "Полинон-1618"
2. "Полинон-1418" (серийный)

Таблица 1. Характеристика эмульгаторов

Наименование показателя	"ЭДиСКАН 5600"	"ЭДиСКАН 4115"	"ЭДиСКАН 1010"
Содержание сухого остатка, % мас.	30,0÷35,0	30,0÷35,0	30,0÷35,0
Кислотное число продукта до омыления, мг КОН/г, не менее	170,0	170,0	170,0
Водородный показатель pH	10,6÷11,6	10,6÷11,6	10,6÷11,6
Содержание свободной щелочи, % мас., не более	0,1	0,1	0,1
Содержание железа, % мас., не более	0,003	0,003	0,003
Содержание кислот с сопряженными двойными связями, % мас., не более	1,0	1,0	1,0
Содержание смоляных кислот (сумма), % мас.	92,5÷100,0	70,0÷80,0	50,0÷59,0
Содержание дегидроабиети-новой кислоты (в пересчете на сумму смоляных кислот), % мас., не менее	53,0	53,0	53,0
Содержание жирных кислот (сумма), % мас.	-	19,5÷22,5	46,0÷50,0
Состав жирных кислот (в пересчете на их сумму), % масс.*			
Лауриновая C <sub>12</sub>	-	следы	следы
Миристиновая C <sub>14</sub>	-	≤ 3,5	≤ 4,0
Пальмитиновая C <sub>16</sub>	-	15,0÷25,0	15,0÷25,0
Стеариновая C <sub>18</sub>	-	5,0÷15,0	5,0÷15,0
Изомеры C <sub>18</sub>	≤ 0,5	1,38÷1,39	0,01÷0,005
Олеиновая C <sub>18:1</sub>	≤ 2,0	45,0÷65,0	45,0÷65,0
Изомеры C <sub>18:1</sub>	≤ 0,5	10,0÷20,0	10,0÷20,0
Линолевая C <sub>18:2</sub>	≤ 0,5	≤ 0,8	≤ 1,0
Линоленовая C <sub>18:3</sub>	≤ 0,5	≤ 0,7	≤ 1,0

\*Жирные кислоты в канифольном эмульгаторе представлены только для диспропорционированной талловой канифоли

Таблица 2. Характеристика "Полинон 1618"

Наименование показателя	Норма согласно ТУ для "Полинон 1618 М"
Внешний вид	Твердая однородная масса
Содержание механических примесей, % мас., не более	0,04
Кислотное число, мг КОН/г, не менее	195,0
Число омыления, мг КОН/г, не менее	197,0
Йодное число, г <sub>I<sub>2</sub></sub> /100 г. не более	75,0
Температура застывания, °С, в пределах	25 – 35
Содержание неомыляемых веществ. % мас., не более	3,0
Цветность, мг <sub>I<sub>2</sub></sub> /100 см <sup>3</sup> , не более	6,0
Фракционный состав, %	
С <sub>10</sub>	0 – 5,0
С <sub>12</sub>	0 – 5,0
С <sub>14</sub>	10,0 – 28,0
С <sub>18</sub>	0 – 5,0
С <sub>18 I</sub>	70,0 – 90,0
С <sub>18 II</sub>	0 – 1,0
С <sub>10 III</sub>	0 – 1,0
Выше С <sub>18</sub>	0 – 4,0

Таблица 3. Стопперирование полимеризации бутадиена со стиролом производными гидроксилamina<sup>1</sup>

Дозировка стоппера масс. ч. на 100 масс. ч. полимера	Дозировка гидроперекиси пинана, масс. ч.	Эффективность стопперирования
0,06 ДЭГА	0,08	1,0
0,04 ДЭГА	0,08	1,0
0,03 ДЭГА	0,05	1,0
	0,08	1,0
0,02 ДЭГА	0,05	1,0
	0,08	0,8
0,01 ДЭГА	0,05	1,0
	0,08	0,8
0,06 ГОПГА <sup>2</sup>	0,08	0,2
0,10 ГОПГА	0,08	1,0
0,10 ИГА <sup>3</sup>	0,08	0,9
0,12 ИГА	0,08	1,0
0,03 ДЭГА + 0,03 ГОПГА	0,08	1,0
0,02 ДЭГА + 0,02 ГОПГА	0,08	1,0

Примечания:

1 – указаны средние значения для 2 – 3 опытов;

2 – ГОПГА – гидроксипропилгидроксиламин;

3 – ИГА – изопропилгидроксиламин.

Таблица 4. Характеристика параметров коагуляции при использовании различных вариантов выделения каучуков

Показатели	Варианты коагуляции				
	ОМП <sup>1</sup> +Н <sup>+</sup>	ЭПАМ <sup>2</sup> +Н <sup>+</sup>	АПК-46 <sup>3</sup> +Н <sup>+</sup>	Бишофит <sup>4</sup> +Н <sup>+</sup>	NaCl+Н <sup>+</sup>
Расход коагулянта, кг/т каучука	4,0	4,0	4,0	20,0	180-200
рН коагуляции	2,7 – 3,0	2,2 – 2,5	2,5 – 3,0	5,0 – 6,0	3,0 – 4,0
Содержание лейканола в серуме, мг/дм <sup>3</sup>	20,5	60,2	70,0	250,0	270,0
Содержание лейканола в сточной воде, мг/дм <sup>3</sup>	5,5	25,0	35,0	120,0	130
ХПК сточной воды, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	864	860	912	1036	1250
Сумма неорганических солей в сточной воде, мг/дм <sup>3</sup>	350,0	350	350	1200	10000

Примечание:

1 – продукт переаминирования полиэтиленполиамина 2,6-ди-трет-бутил-4-диметиламинометилфенолом [3, 4];

2 – продукт взаимодействия эпихлоргидрина и диметиламина;

3 – природный продукт, содержащий аминокислоты;

4 – смесь солей MgCl<sub>2</sub>+CaCl<sub>2</sub>.

Таблица 5. Свойства протекторных резин для легковых шин на основе серийных и опытных каучуков

Состав/свойства	Серийная	Опытные резины			
Принципиальный состав резин					
ТРИЭЛАСТ	-	-	-	-	100
СКМС-30АРКМ-15	100	-	-	-	-
Buna VSL 5025	-	80	-	80	-
ДССК-2545	-	-	80	-	-
СКД	-	20	20	20	-
ТЕХУГЛЕРОД №220	60	15	15	65	60
Зеосил 1165	-	45	45	-	-
X50S (50 % TESPT)	-	7,0	7,0	-	-
Свойства резиновых смесей					
Вязкость по Муни МБ (1+4) 100 °С, усл. ед.	57	61	75	66	70
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	10,0	10,4	12,0	11,0	13,7
Условная прочность при разрыве, МПа	21,8	17,5	19,8	18,0	24,2
Сопротивление раздиру, кН/м	70	58	58	58	67
Твердость по Шору А, усл. ед.	64	67	70	66	63
Эластичность по отскоку, %:					
при 20 °С	22	17	16	13	29
при 100 °С	32	48	42	36	54
Гистерезисные потери, К/Е при 100 °С	0,43	0,29	0,34	0,38	0,30
Тангенс угла механических потерь, Тg δ					
при 60 °С	0,28	0,16	0,18	0,38	0,14
при 0 °С	0,42	0,44	0,46	0,22	0,28
при -10 °С (Инстрон 8032)	0,46	0,57	0,59	0,53	0,45
Истираемость по Шоппер - Шлобаху, см <sup>3</sup> /м × 10 <sup>-3</sup>	2,10	2,34	2,25	2,20	1,73
Коэффициент трения с мокрым асфальтом на МП-3	0,60	0,60	0,60	0,60	0,58

Таблица 6. Сравнительные свойства протекторных резин для грузовых шин

Наименование показателей	Эталон	ТРИЭЛАСТ	
Краткий состав, масс. ч.			
СКИ-3	40	-	-
СКД	30	-	-
СКС-30АРКМ-15	30	-	-
ТРИЭЛАСТ	-	100	100
Техуглерод П 234	58	58	58
Масло ПН-6ш	13	13	15
Пластичность по Карреру, усл. ед.	0,45	0,25	0,22
Восстанавливаемость, мм	0,65	2,00	2,20
Вязкость по Муни МБ (1+4), 100 °С, усл. ед.	52	72	70
Условное напряжение при 300 %удлинении, МПа	10,1	13,1	13,7
Условная прочность при растяжении, МПа	20,5	25,4	24,2
Относительное удлинение, %	550	530	506
Сопrotивление раздиру, кН/м	74	65	67
Твердость по Шору А, усл. ед.	63	63	63
Эластичность по отскоку, %:			
при 20 °С	34	30	29
при 100 °С	51	54	54
Коэффициент сохранения прочности:			
при 100 °С	0,60	0,49	0,50
после старения при 100 °С, 72 часа	0,74	0,85	0,89
Гистерезисные потери, К/Е:			
при 20 °С	0,46	0,52	0,51
при 100 °С	0,31	0,31	0,30
Коэффициент трения по мокрому асфальту	0,54	0,58	0,58
Истираемость по Шоппер-Шлобаху, см <sup>3</sup> /м × 10 <sup>-3</sup>	1,78	1,77	1,73
Выносливость при многократном растяжении, E=100 %, тыс. циклов	67,5	49,5	45,3
Сопrotивление разрастанию пореза, тыс. циклов	7,1	9,0	7,2

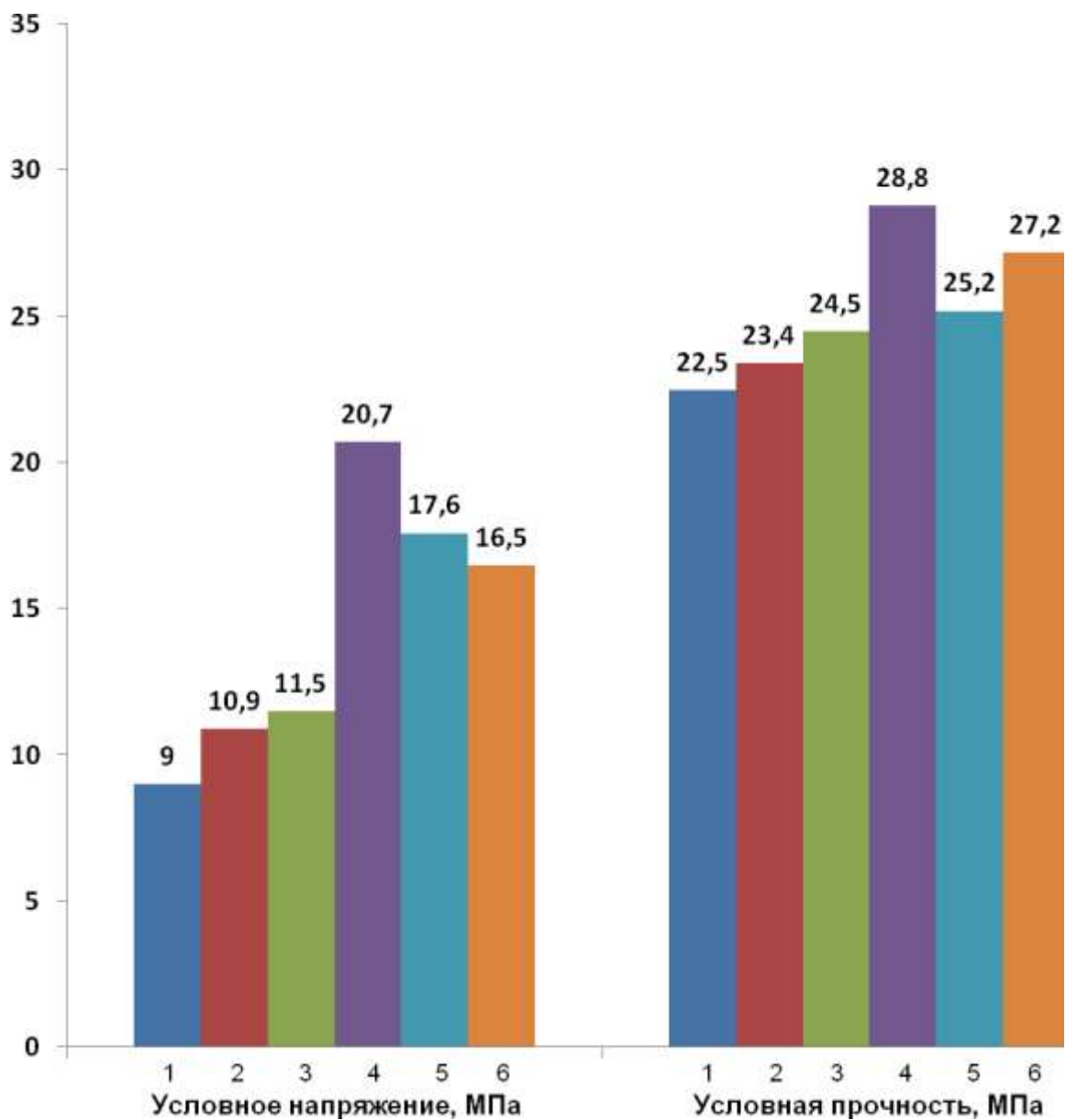


Рис. 3. Физико-механические показатели резин на основе модифицированных каучуков

1 – СКС-30АРКП; 2 – Резиласт-2; 3 – СКС-30АРКП-ДЭАЭМ;  
 4 – Резиласт-1; 5 – СКС-30АРКП-МЭГ; 6 – СКС-30АРКП-оксиамид

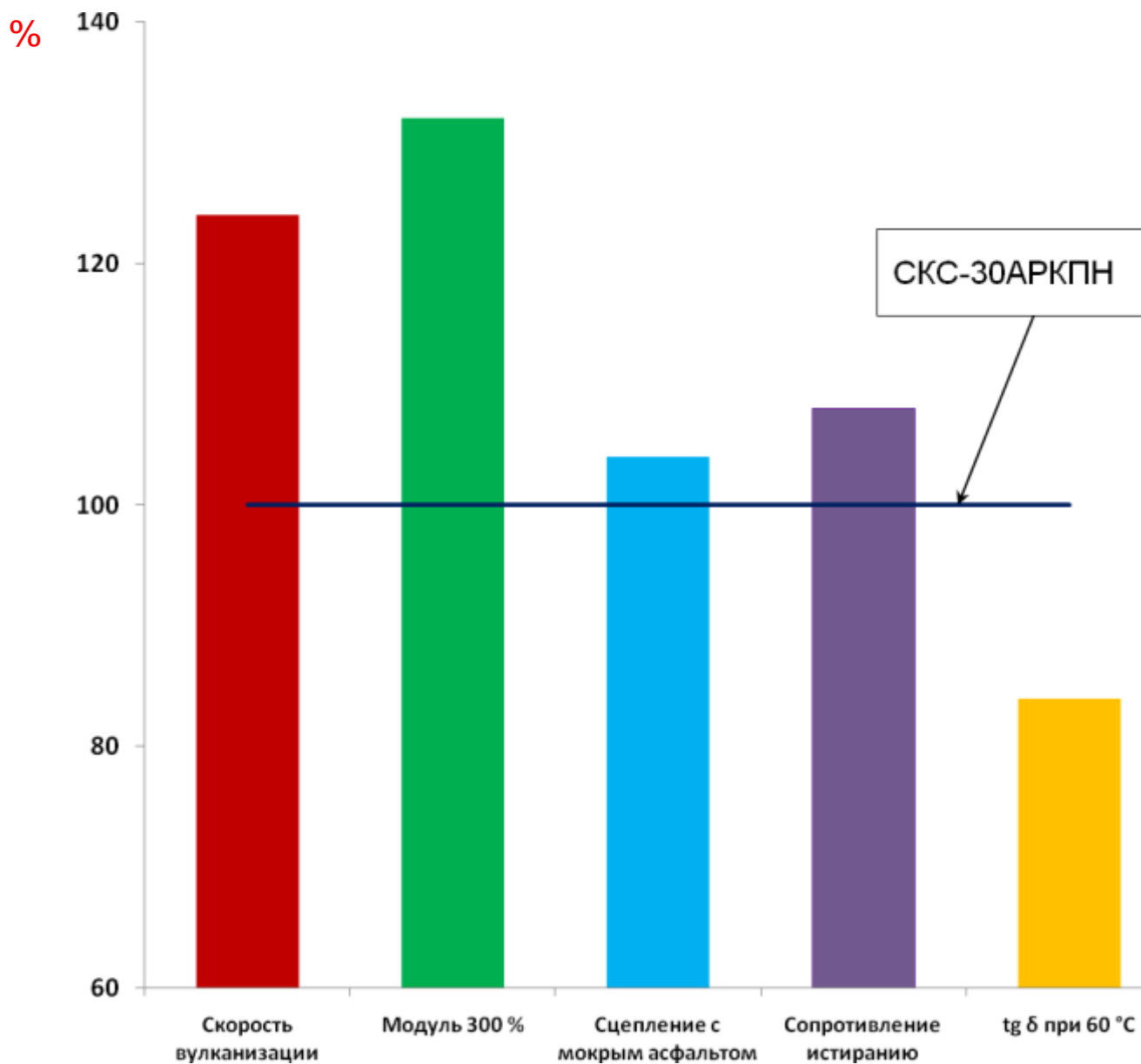


Рис. 4. Свойства резин на основе модифицированного каучука СКС-30АРКП-МЭГ (за 100 % взят уровень показателей серийного каучука СКС-30АРКПН)

## Библиографический список

1. Пат. 2054021 RU, C09F1/04, 1996.02.10., Бюл. № 4
2. А.с. 859377 СССР, C08C2/06, C08C1/14, 1981.08.30., Бюл. № 32
3. А.с. 979390 СССР, C08G73/02, 1982.12.07., Бюл. № 45
4. Пат. 2130013 RU, C07C233/07, C08K5/20, 1999.05.10., Бюл. № 13
5. Пат. 2123015 RU, C08L9/00, C08C19/22, 1998.12.10., Бюл. № 34
6. Пат. 2130033 RU, C08F8/32, C08L9/02, C08L9/06, 1999.05.10., Бюл. 13
7. Заявка 96124190/04 Россия, C08L53/00, опубл. 27.01.1999, Бюл. № 3
8. Заявка 96124191/04 Россия, C08F6/14, C08K5/16, опубл. 27.01.1999, Бюл. № 3
9. Заявка 96124193/04 Россия, C08K5/16, C08K5/13, опубл. 20.01.1999, Бюл. № 2
10. Гусев Ю.К., Герасимова Э.Ф. Модификация каучуков эмульсионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986, 63 С.
11. Thielen G. Kautschuck, Gummi und Kunststoffe. 2008. Juli/August. S. 377
12. Пат. 6455655 US, C08C1/00, C08C1/14, C08L9/00, C08L9/06, C08F220/12, 2002.09.24
13. Пат. 6512053 US, C08C1/00, C08C1/14, C08L9/00, C08L9/06, C08F236/10, 2003.01.28
14. Hofmann W. NITRILKAUTSCHUK, Editions BERLINER UNION STUTTGART. 1965 - 416 pages.
15. Сигов О.В., Зеленева О.А. и др. Материалы конференции "Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения: Синтез, модификация, качество". М.: 1989. С.11