

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Информационный сборник

Выпуск 1

Издаётся с 1984 г.

Москва 2025 г.

Выходит 4 раза в год

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Берлин А.А. академик РАН, проф., ИХФ РАН, г. Москва (Россия)

ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Егоров М.П., акад. РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Резниченко С.В., д.т.н., проф., г. Москва (Россия)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Антипов Е.М., проф., д.х.н., Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва (Россия)

Бермешев М.В., д.х.н., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва (Россия)

Вернигоров К.Б., генеральный директор «СИБУР ПолиЛаб», Москва (Россия)

Золотарев В.Л., к.х.н., научный консультант ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА», г. Москва (Россия)

Казаков Ю.М., проф., д.т.н., ректор ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань (Россия)

Лубош Новак, доктор химических наук, профессор, генеральный директор АО «МЕГА», Чешская Республика

Мовсумзаде Э.М., проф., чл.-корр. РАО, советник по науке УГНТУ, г. Уфа, зам. гл. редактора, (Россия)

Мюллер Р., проф., Европейская инженерная школа химии полимеров и материаловедения, г. Страсбург (Франция)

Новаков И.А., проф., д.х.н., академик РАН, ВолгГТУ, г. Волгоград (Россия)

Пенчек С., проф., чл.-корр. Польской академии наук, Центр молекулярных и макромолекулярных исследований ПАН, г. Лодзь (Польша)

Ремонд И., проф., Страсбургский университет, г. Страсбург (Франция)

Сломковский С., проф., Центр молекулярных и макромолекулярных исследований Польской академии наук, г. Лодзь (Польша)

Стоянов О.В., проф., д.т.н., директор Института полимеров Казанского Национального Исследовательского Технологического Университета, г. Казань (Россия)

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свидетельство о регистрации журнала в СМИ ПИ № ФС77-45451 от 16.06.2011 года. Подписной индекс 10352 в Агентстве "Урал-Пресс".

Журнал входит в международные и российские базы цитирования: Chemical Abstract, РИНЦ, ВИНИТИ.

Журнал включён в перечень ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы научные результаты диссертаций на соискание учёных степеней кандидата и доктора наук

Учредитель:
ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА»

Адрес редакции:
119313, Москва, ул. Гарибальди, д. 4Г
тел.: +7(926)460-88-24
www.elastomery.ru
E-mail: elastomery@rambler.ru

© ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА», 2025

Подписано в печать 24.04.2025 г.
Формат 60x90/8. Тираж 500 экз. Бумага матовая.
Печать офсетная

«Поскольку эластомеры сами по себе не являются конструкционными материалами и становятся ими только после создания сеточной структуры, проблему производства эластомеров и их переработки следует рассматривать как единую проблему».

В.Ф. Евстратов

Содержание

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кавун С.М. Закономерности формирования структуры и состава изопреновых каучуков и рецептур резин для полноценных замен натурального каучука в шинах и резинотехнических изделиях 3

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ

Боголепова О.В., Гринфельд Е.А. Синтез и свойства хлорсодержащих высококарбоксилированных латексов 17

Соколовский А.А., Крупкин Е.А. Метод равновесного термомеханического анализа для количественной оценки структуры и свойств сшитых эластомеров в равновесных напряжённо-деформированных состояниях 22

Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Насыров И.Ш., Мохов А.Н., Кирилова И.И., Свинухов Д.С. Свойства эластомерных композиций на основе синтетических полиизопренов с использованием лактамсодержащих комплексных соединений 30

НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ

Академик Борис Александрович Долгоплоск 37



INDUSTRIAL PRODUCTION AND USE OF ELASTOMERS

Scientific Information Collection

Issue 1

Since 1984

2025

Quarterly

EDITOR-IN-CHIEF

Berlin Alexandr A., Academician of Russian Academy of Sciences, prof., Institute of Chemical Physics RAS, Moscow (Russia)

DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

Egorov M.P., acad. RAS, Moscow (Russia)

Reznichenko Sergey V., prof., Moscow (Russia)

EDITORIAL STAFF

Antipov Evgeniy M., prof., D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow (Russia)

Bermeshev M.V., Dr Sci. (Chem.), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow (Russia)

Vernigorov K.B., General Director of SIBUR PolyLab, Moscow (Russia)

Zolotarev Valentin L., Research consultant for «OBRAKADEMNAUKA», Moscow (Russia)

Kazakov Yu.M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Rector of Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan (Russia)

Luboš Novák, Ing. Ph.D., General director MEGA a.s., Czech Republik

Movsumzade Eldar M., prof., corresponding member of Russian Academy of Education, Deputy Editor-in-Chief, Moscow (Russia)

Muller René, prof., European Engineering School of Chemistry, Polymer and Material Science, Strasbourg (France)

Novakov I.A., prof., Prof., Academician of the Russian Academy of Sciences, Volgograd State Technical University (Russia)

Penczek Stanisław, prof., Corresponding Member of the Polish Academy of Sciences, Department of Polymer Chemistry, Centre of Molecular and Macromolecular Studies of the Polish Academy of Sciences, Łódź (Poland)

Rémond Yves, prof. University of Strasbourg, Department of Mechanics. Strasbourg (France)

Siomkowski Stanisław, prof., Centre of Molecular and Macromolecular Studies of the Polish Academy of Sciences. Łódź (Poland)

Stoyanov Oleg V., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Kazan National Research Technological University, Kazan (Russia)

Founder:

«OBRAKADEMNAUKA» Publishing House, Ltd.

Editorial director — **Shedrina L.A.**

Technical director — **Gládkov A.A.**

Address:

Str. Garibaldi, 4G, Moscow, 119313, Russia

Phone: 8-926-460-88-24

E-mail: elastomery@rambler.ru

Website: www.elastomery.ru

ISSN 2071-8268

«Industrial production and use of elastomers» is included in List of Periodical Scientific and Technical Publication of Russian Federation, what are recommended for Doctoral Degree by VAK, in Abstracting Journal and VINITI Database RAS, is included in Russian Citation Index Database, in the CAS databases (Chemical Abstract).

Signed for printing 24.4.2025 r.

Format is 60x90/8. Printing is 500 copies. Chalk-overlay mat paper. Offset printing

Contents

POLYMER

- Kavun S.M.** Regularities of formation of structure and composition of isoprene rubbers and rubber formulations for full-fledged replacements of natural rubber in tires and rubber goods 3
- Bogolepova O.V., Grinfeld E.A.** Synthesis and properties of chlorinated high-carboxylated latexes 17

TECHNOLOGY AND PROCESSING OF POLYMERS AND COMPOSITES

- Sokolovskii A.A., Krupkin E.A.** Theoretical foundations and capabilities of the equilibrium thermomechanical analysis method for quantitative assessment of the structure and properties of cross-linked elastomers 22
- Puchkov A.F., Spiridonova M.P., Nasyrov I.Sh., Mokhova.N., Kirilova I.I., Svinukhov D.S.** Properties of elastomeric compositions based on synthetic polyisoprenes using lactam-containing complex compounds 30

SCIENTIFIC HERITAGE

- Boris Alexandrovich Dolgoplosk.** On the 120th anniversary of his birth 37



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЦЕПТУР РЕЗИН ДЛЯ ПОЛНОЦЕННЫХ ЗАМЕН НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА В ШИНАХ И РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

КАВУН С.М.

ООО «Кемикал Эр энд Ди», Москва-Новочебоксарск, Россия

Для формулирования закономерностей формирования структуры и состава синтетических полизопренов (СПИ) и рецептур резин с целью полноценных замен натурального каучука (НК) в производстве шин и резинотехнических изделий (РТИ) рассмотрены различия в структуре матрицы НК и СПИ производимых в Российской Федерации (РФ) марок. Критически проанализированы попытки воссоздания структуры НК путем синтеза «островных наноматричных» коллоидных структур, открытых в НК Танака (TSt), путем прививки мономера стирола (Kawahara, S et al., 2022) с включениями гомополимера нано-размеров или «вживления» фосфолипидов, аминокислот или кетонных соединений в макромолекулы СПИ (Патенты КНР, 2023-2024). Дано объяснение причин высокой когезионной прочности (КП) невулканизованных резиновых смесей (РС) на основе НК, благодаря присутствию в нем TSt. Предложен единственный на сегодня промышленно апробированный способ решения проблемы модификации СПИ для достижения замен НК. Способ включает добавление в РС на основе СПИ в закрытом смесителе при температуре $>90^{\circ}\text{C}$ так называемого модификатора НФА на основе 4-нитрозодифениламина (4-НДФА), производства компании ООО «Кемикал Эр энд Ди», инкапсулированного парафином с высокой молекулярной массой, плавящегося и растворимого в РС при смещении. Обоснована токсикологическая безопасность применения НФА, особенно в новой выпускной форме.

Показано отрицательное влияние на свойства резин на основе СПИ отсутствующего в НК антиагломератора крошки СПИ — стеарата кальция, без которого его производство невозможно, в снижении прочности и повышении гистерезиса вулканизатов из СПИ, в сравнении с этими показателями для резин из НК, а также другие отличия в составе НК и СПИ. Дано объяснение механизма влияния этих различий в составе НК и СПИ, и предложены пути их преодоления.

Ключевые слова: натуральный каучук, НК, замена НК, синтетический полизопрен, химическая модификация, 4-нитрозодифениламин, антиагломератор, стеарат кальция, алкилбензолсульфонаты кальция.

Для цитирования: Кавун С.М. Закономерности формирования структуры и состава изопреновых каучуков и рецептур резин для полноценных замен натурального каучука в шинах и резинотехнических изделиях // Промышленное производство и использование эластомеров, 2025, №1, С. 3-16. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-3-16.

Поступила в редакцию 05.03.25.

Принята в печать 29.03.25.

REGULARITIES OF FORMATION OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF ISOPRENE RUBBERS AND RUBBER FORMULATIONS FOR FULL-FLEDGED REPLACEMENTS OF NATURAL RUBBER IN TIRES AND RUBBER GOODS

КАВУН С.М.

Chemical R&D LLC, Moscow, Russia

Abstract. The differences between NR's and Synthetic Polyisoprene's (IR) were analyzed to suggest the reasonable ways of NR's change to IR for production in the Russian Federation Tires and Rubber Goods without logistic problems. Critically are considered the tries of artificially creating of NR as «island nano-matrix» colloid structures of Tanaka (TSt's) et.al by grafting of styrene and another monomers (Kawahara, S et al., 2022) or including Phospholipides or Aminoacides into macromolecules (Chinese patents, 2023, 2024). The explanation of the reasons of high «Green Strength» (GS) of NR Rubber Compounds (RC's) due to the presence of the TSt's, and also the only technologically possible way of the solving of the problem is suggested. This way includes the addition into the RC's at the first stage of mixing in close mixer so called NFA-modifier, of LLC «Chemical R&D» company, based on 4-nitrosodiphenylamine

(4-NDPA), encapsulated with high MW paraffin, being melt and solved in RC at this stage. Grafted to the IR's macromolecules 4-NDPA possesses with specific interaction with the functional groups at the filler surface, that provides to increase GS and improvement of a number of mechanical and dynamic properties of IR vulcanizates, nearing their properties with the same properties in the case of NR.

The differences in the composition of NR and IR include also the presence in IR of solid particles of antiagglomerator — CaSt₂ with MP > 150°C, as well as the presence in the technical grade of IR of the staining antioxidant of p-phenylenediamine type C789. The «tails» of stearic acid in the first case, incompatible with the polydiene matrix, disrupt the orientational crystallization, which leads to a decrease of the strength of vulcanizates, while the sorption of C789 on the active centers of the particles of Carbon Black decrease the polymer-filler interaction.

Keywords: NR, IR, replacement, Synthetic polyisopren, 4-Nirosodiphenyl-amin, chemical modification, antiagglomerators, alkylbensenenesulphonates.

For citation: Kavun S.M. Regularities of Formation of Structure and Composition of Isoprene Rubbers and Rubber Formulations for Full-Fledged Replacements of Natural Rubber in Tires and Rubber Goods. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2025, no. 1, pp. 3-16. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-3-16. (In Russ.).

До начала 2022 г. в РФ импортировалось более 110 т.т натурального каучука (НК) [1], в настоящее время — не более 90 т.т. Основное использование НК в РФ (до 70% импорта), как и во всем мире — производство шин. Из них до 60% объемов в РФ идет в цельнометаллокордные (ЦМК) шины, которыми комплектуются пяти-, шестиосные трейлеры грузоподъемностью около 20 т для перевозки крупных грузов, в том числе контейнерных, с продукцией, получаемой по импорту, сельхоз- и промышленной продукцией с большим плечом перевозок, а также автобусы и троллейбусы. Применение НК в протекторе ЦМК шин обеспечивает максимальный уровень физико-механических показателей (ФМП) и, соответственно, большой пробег при низких потерях на качение, т.е. топливоэкономичность, и высокую работоспособность, недостижимые при замене НК на синтетические полизопрены (СПИ) выпускаемых в РФ марок (СКИ-3, СКИ-5, СКИ-970).

Мощности производства этих шин на двух предприятиях РФ составляют порядка 4 млн шт/г и будут расти. Резина протектора ЦМК шин содержит в среднем 10 кг НК на шину и, таким образом, только для этой детали с содержанием НК в рецептуре более 80 м.ч.* потребность в нем заводов-производителей в РФ составляет более 40 тыс. т в год. Кроме того, в рецептуре менее резиной-мких деталей — боковины, металлокордных каркаса и брекера этих шин, содержится от 50 до 100 м.ч. НК, что добавляет к потребности на весь объем годового выпуска ЦМК шин еще >10 тыс. т НК.

Не менее 10 тыс. т/г НК требуется для производства резиновых смесей каркаса и брекера

других групп массовых шин в РФ радиальной конструкции, в которых уже более 40 лет используются только комбинации СПИ и НК (70-75):(30-25). Без применения НК в этих деталях радиальные шины не производятся, а их выпуск в РФ составляет 35-40 млн шт. в год.

Большое количество НК содержится также в рецептурах протекторов крупногабаритных (КГШ) для тракторов и карьерных самосвалов, сверхкрупногабаритных (СКГШ) шин, сельхоз- (СХ) и авиашин (70-80 м.ч. НК и более). Хотя доля производства этой группы шин значительно меньше.

Таким образом, для обеспечения потребностей производства шин всего ассортимента в РФ на современном уровне технологии при полной загрузке мощностей необходимо 110-130 тыс. т НК. При этом суммарные мощности производства близких НК по микроструктуре СПИ разных марок в РФ составляют более 400 тыс. т в год [1]. До 2022 г. 70-80% объема произведенных СПИ экспортовалось.

Такая ситуация отражает неготовность, либо нежелание технологов-резинщиков РФ к отказу от замены НК в крупнотоннажном производстве шин и РТИ на синтетический полизопрен.

После 2022 г. экспорт российских СПИ резко упал (на 25-30%) из-за санкционных и логистических ограничений, нарушений торговых цепочек, но доля внутреннего потребления СПИ увеличилась незначительно. По тем же причинам упал и импорт НК, и невозможность его замены на отечественные марки СПИ во всех указанных выше позициях производства шин представляет для экономики РФ серьезный ущерб.

Необходимость замены НК, связанная с не- надежностью поставок этого стратегически важного сырья по вышеуказанным причинам, приз-

*Здесь и далее м.ч. указываются из расчета на 100 м.ч. каучуков.

нается и всеми промышленно-развитыми странами мира, условия в которых меняются вследствие различных геополитических событий и состояния экономики.

Ненадежность поставок связана, в частности, и с тем, что в Бразилии, родине гевеи, грибок фитофторы погубил целые плантации [2]. Если этот грибок попадет в Юго-Восточную Азию, где в настоящее время сосредоточен основной объем (>15 млн т в год) мирового производства НК, то оно окажется под угрозой. Кроме того, добыча и переработка НК из гевеи наносит огромный ущерб окружающей среде. Её плантации — серьезная причина обезлесения в связи с вырубкой лесов и истощения почв, что грозит сокращением посевных площадей и потенциальным неурожаем. Уменьшение зависимости от НК — ключевое направление для исследователей в области полимерной науки [3].

Таким образом, проблема замены НК на СПИ, или сближения свойств СПИ в резиновых смесях и резинах до уровня свойств НК является не только российской, но и общемировой.

Ранее считалось, что главная причина различий — недостаточно высокая стереорегулярность и региорегулярность СПИ в сравнении с НК. В настоящее время близкой точки зрения об отсутствии в структурах СПИ должных количеств «зародышей кристаллизации» при дефор-

мировании, придерживаются, например, авторы [1]. Однако выпуск в 2022 г. в ОАО «Синтез-Каучук» (Стерлитамак) СКИ-5 с использованием в каткомплексе гадолиния [4], снявший по существу эти различия в микроструктуре с НК, в отличие от СКИ-3 на титановом каткомплексе (содержание *цис*-1,4-звеньев 99,0–99,5 и 97–98%, соответственно), надежды на замену НК не оправдал.

Главные показатели, по которым синтетические полизопрены (СПИ) уступают НК: когезионная прочность сырых смесей и упруго-прочностные свойства резин (напряжение при 300% удлинении (f_{300}), прочность при растяжении (f_p), сопротивление раздиру, гистерезис и сопротивление истиранию) (рис 1) [5].

В работах японских авторов Танака (*Tanaka*) и его школы [6] показано, что эти отличия вызваны не только особенностями микроструктуры и *регио*-регулярности, сколько наличием в НК функциональных групп (ФГ) природного происхождения фосфолипидных (ФЛ) и полипептидных (ПП), возникающих в процессе биосинтеза (рис. 2). Они присутствуют в НК в виде связанных с макромолекулами в трехмерную сетку фазо-сегрегированных включений наноразмеров (далее — структуры Танака, *TSt*), способных к межмолекулярному взаимодействию внутри *нано*-фазы и с частицами

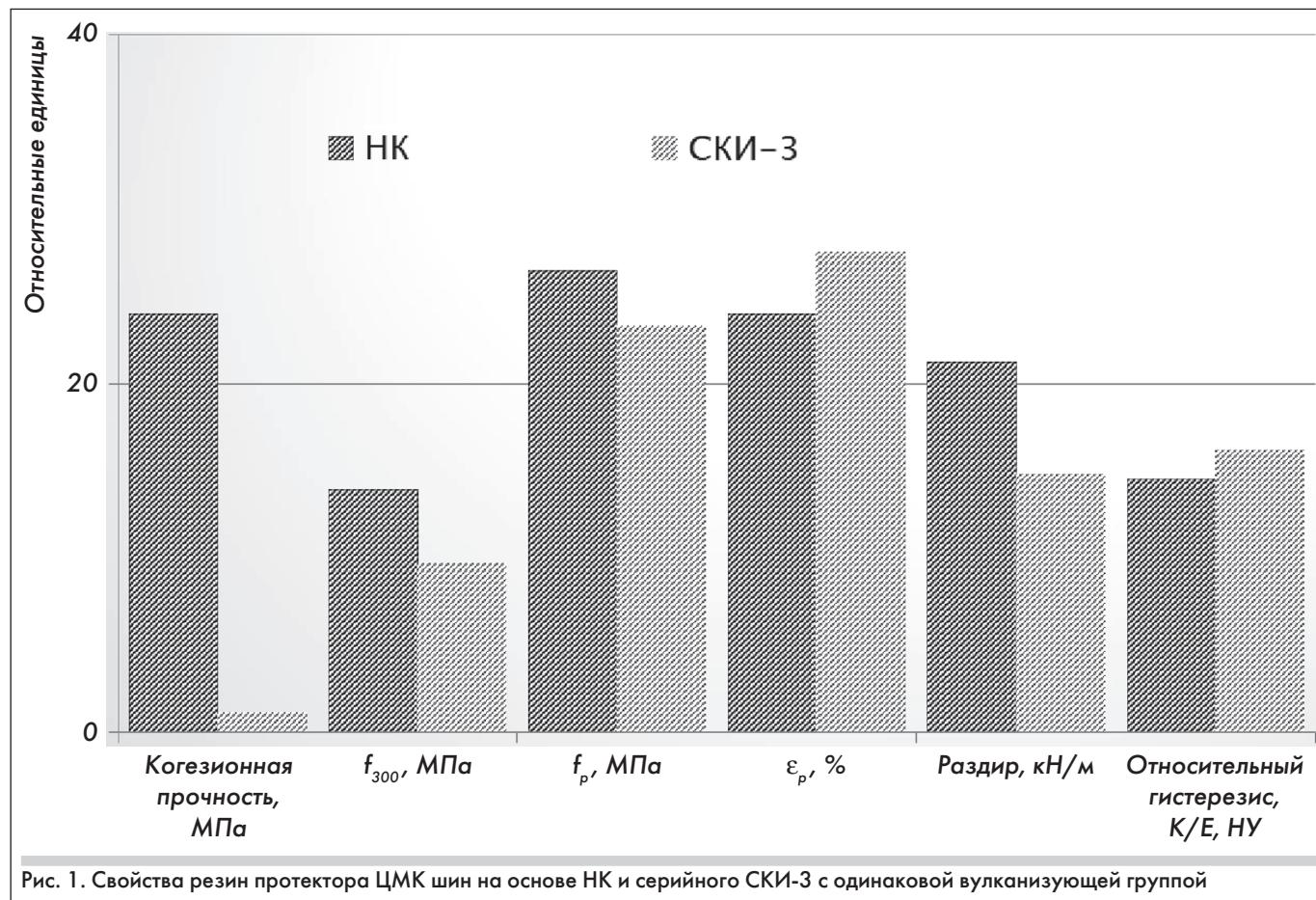


Рис. 1. Свойства резин протектора ЦМК шин на основе НК и серийного СКИ-3 с одинаковой вулканизующей группой

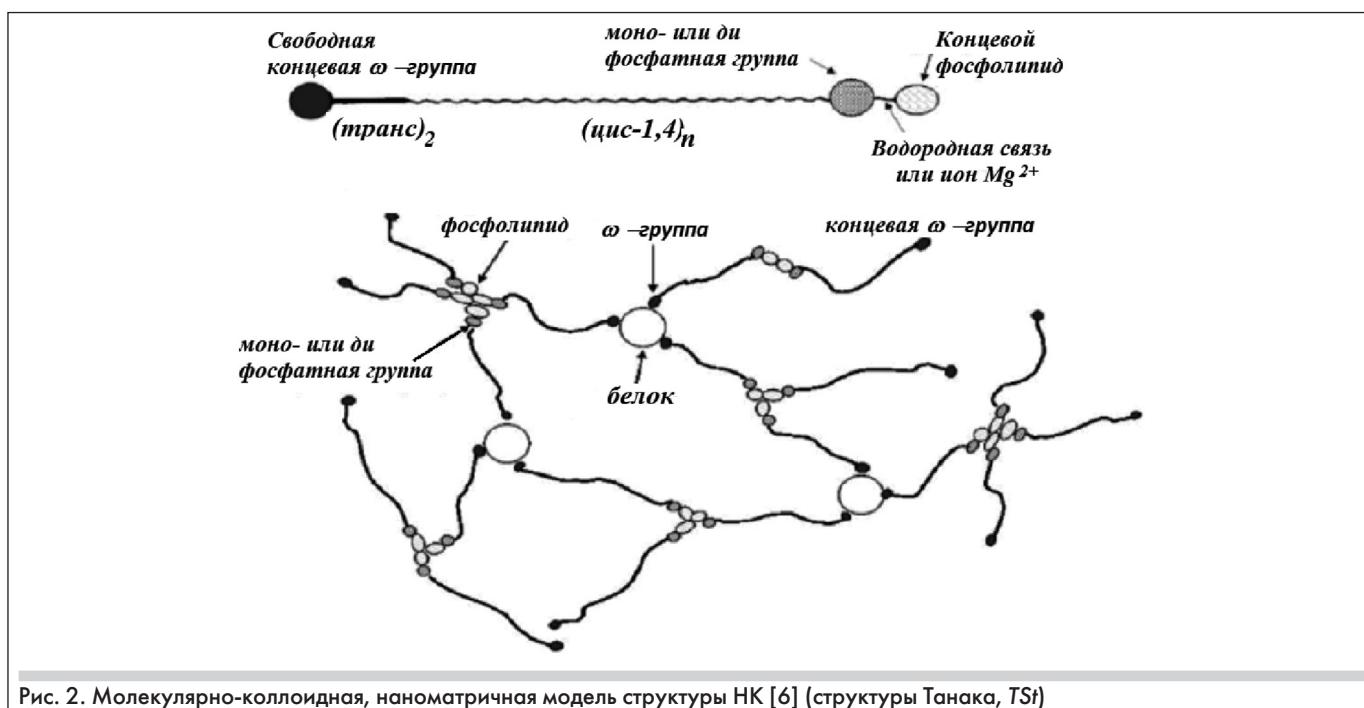


Рис. 2. Молекулярно-коллоидная, наноматричная модель структуры НК [6] (структуры Танака, TSt)

наполнителей в резиновых смесях при их изгото-
влении.

Связи функциональных групп на концах от-
резков макромолекул НК сравнительно невы-
соких ММ $(2\text{-}3)\cdot10^5$ ат.ед. с полипептидными
включениями и/или фосфолипидами, удлиня-
ющими цепи, обязаны слабым полярным взаи-
модействиям магнийсодержащих функциональ-
ных групп на их концах, либо водородным свя-
зями между этими группами. В случае связей с

ПП эти узлы полифункциональны, то есть обра-
зуют сетчатую структуру [6]. Узлы с вклю-
чениями ПП наноразмеров в этой сетчатой структуре
окружены матрицей полизопрена НК микрон-
ных размеров, из-за чего эту модель называют
молекулярно-коллоидной [1].

Строение трехмерной сетки НК в структурах
Танака, TSt, объясняет одну из главных причин
различий НК и всех СПИ в технологии их изго-
тования и переработки — высокую термопла-
стичность НК, что видно на рис. 3 [5], хотя авторы [6], по-видимому, не придали значения этой
причине.

Термопластичность НК обусловлена, очевид-
но, термолабильностью межмолекулярных свя-
зей в узлах сетки структур Танака TSt, обязан-
ной низким энергиями диссоциации этих свя-
зей, прочность которых на полпорядка ниже
(~40 кДж/моль), чем энергии ковалентных свя-
зей С-С между цис-1,4-звеньями в макромолеку-
лах СПИ (200 кДж/моль).

При переработке смесей из НК с повышением
температуры за счет сдвиговых напряжений и
теплообразования в смеси лабильные связи дис-
социируют. Это обеспечивает снижение вязко-
сти смесей на основе НК до уровня, ниже уровня
смесей на основе СПИ (см. рис. 3), что «защищает»
собственно полимерные цепи НК от механо-
химической деструкции при переработке. После
переработки (шприцевания, каландрования)
и остывания полуфабрикатов из наполненных тех-
углеродом шинных резиновых смесей при взаи-
модействии функциональных групп на концах
отрезков цепей НК между собой и с активными
центрами на поверхности частиц наполнителя

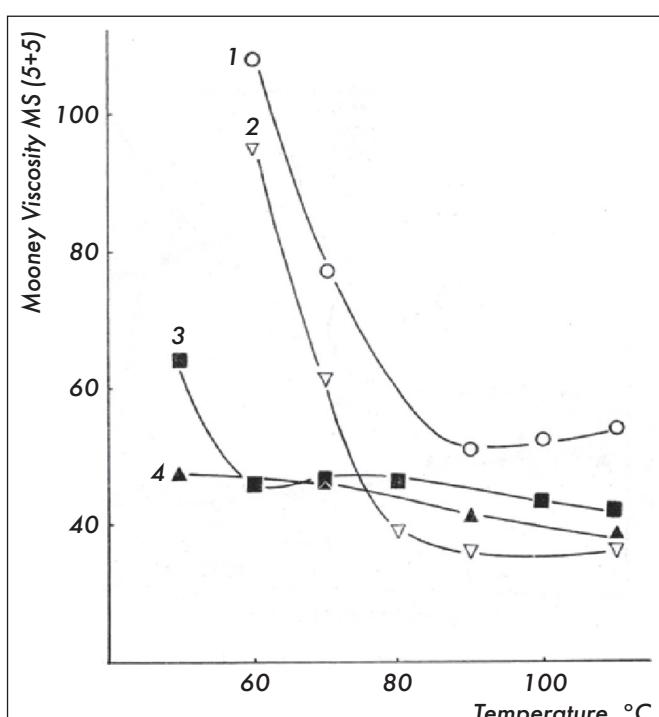


Рис. 3. Зависимость вязкости Муни НК и СПИ
от температуры [5]:
1 — НК, SMR5; 2 — НК, SMR5CV; 3 — цис-1,4-полизопрен высокой
ММ; 4 — цис-1,4-полизопрен низкой ММ

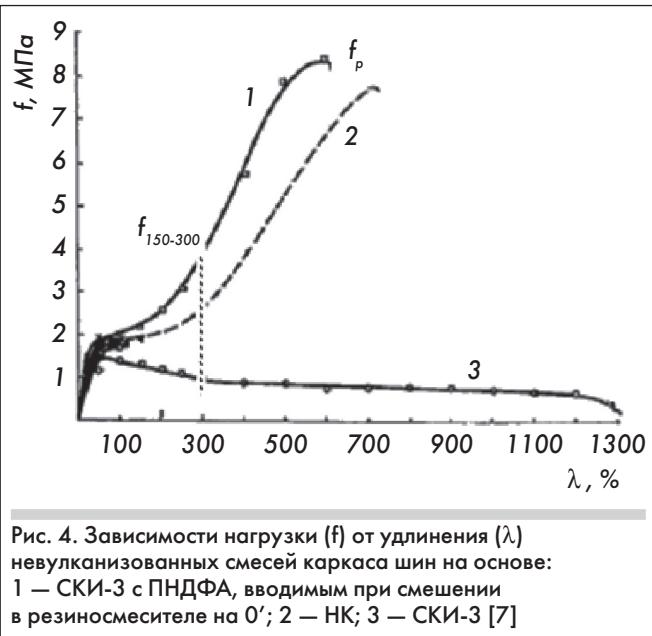


Рис. 4. Зависимости нагрузки (f) от удлинения (λ) невулканизированных смесей каркаса шин на основе:
1 — СКИ-3 с ПНДФА, вводимым при смешении в резиносмесителе на 0'; 2 — НК; 3 — СКИ-3 [7]

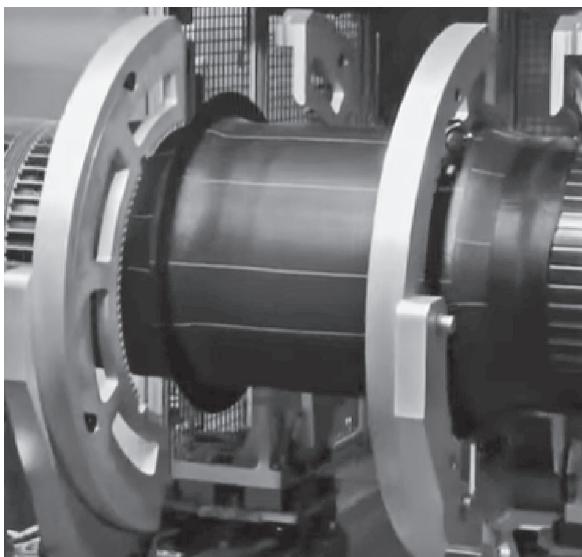
образуются новые связи, что обеспечивает возникновение когезионной прочности (КП) (Green Strength) сырых смесей.

На рис. 4 представлена зависимость нагрузки (f) от удлинения (λ) невулканизированных смесей каркаса шин, где $f_{150-300}$ — предел пластического течения смеси или нагрузка начала второй зоны упругости при ее наличии, f_p — разрывная нагрузка [7]. Необходимая когезионная прочность обеспечивается, если $f_p > f_{300}$.

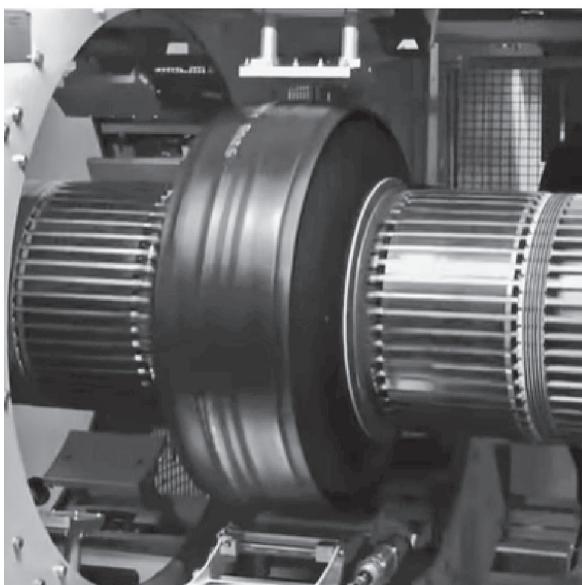
Когезионная прочность (КП) — одно из наиболее востребованных в технологии свойств, особенно в смесях, предназначенных для обрезинивания кордов для внутренних деталей радиальных шин (каркаса, брекера), которые при сборке шин испытывают деформации до 200%, и некоторых РТИ. Низкая КП приводит к дефекту «разряжения между нитями корда» на второй стадии сборки (рис. 5) и к их геометрической неоднородности, изменению размеров полуфабрикатов, что сказывается на эксплуатационном качестве шины [7,8] и затрудняет технологические операции.

Таким образом, отсутствие структур Танака TSt даже в наиболее высоко стереорегулярных неодимовом или гадолиниевом СПИ не позволяет достичь уровня КП смесей в полуфабрикатах, требуемого при сборке шин.

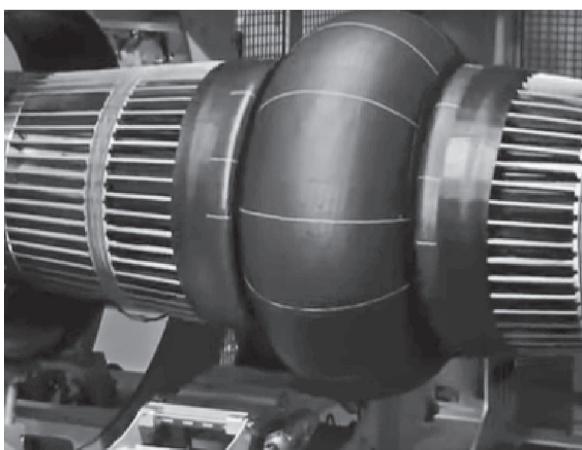
Наличие в НК функциональных групп ФЛ и ПП объясняет также и более высокие (до 40%), чем у резин на основе СПИ, показатели M_{300} при одинаковой дозировке серо-ускорительных вулканизующих систем, более высокие, чем у резин на основе СПИ, степени сшивания (на 25-30%) и показатели сопротивления раздиранию. (см. рис. 1). При этом резины на основе НК, благодаря распаду и возобновлению лабильных межмолекулярных



I стадия: наложение гермослоя



II стадия: наложение каркаса



Экспендиование каркаса на II стадии

Рис. 5. Вид первой и второй стадий сборки радиальной шины на барабане. Белые линии — проекция кордных нитей каркаса. При отсутствии когезионной прочности происходит течение смеси и возникает дефект разрежение между нитями корда в каркасе, ведущий к геометрической неоднородности шины

связей структур Танака *TSt* под действием механических напряжений имеют более высокий, чем резины на основе СПИ, гистерезис. Повышенный гистерезис приводит к диссиpации напряжений в устьях надреза в образцах при раздире, либо в устьях дефектов при много-кратном изгибе образцов с канавкой [9], что объясняет преимущества резин из НК перед резинами из СПИ по этим показателям.

По перечисленным причинам одно лишь совершенствование катализитических систем с целью достижения максимальной стерео- и региорегулярности СПИ не приведёт к сближению технологических свойств смесей на их основе и комплекса ФМП и динамических свойств резин из них со свойствами, достижаемыми в случае НК, если макромолекулы СПИ не будут модифицированы путем прививки к ним функциональных групп тем или иным способом.

В последнее время появились публикации и патенты, в которых предложены способы воссоздания молекулярно-коллоидной структуры НК. Так в работах японских ученых [3] проводилась прививка стирола, возможно, и других мономеров с функциональными группами, например, акриловых, к макромолекулам после превращения растворного СПИ в его латексную форму с заменой растворителя, внесения эмульгатора, свободно-радикального инициатора и др. добавок по механизму эмульсионной полимеризации с параллельным образованием микрогетерофазы гомополимера (схема на рис. 6).

В матрице полимера возникают подобные структурам Танака *TSt* «островки» («island

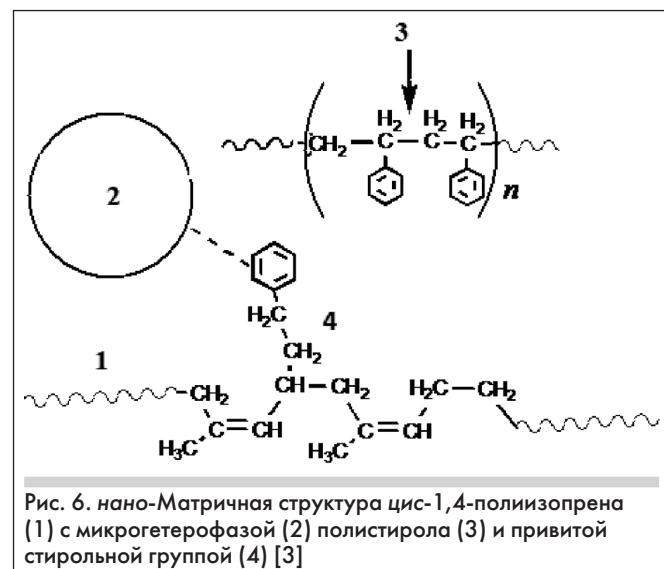


Рис. 6. нано-матричная структура цис-1,4-полиизопрена (1) с микрогетерофазой (2) полистирола (3) и привитой стирольной группой (4) [3]

nano-matrix) наноразмеров — узелки трехмерной сетки с образованием связей между частицами гомополимера и привитыми мономерами, имеющими взаимное сродство. В патентах китайских авторов [10] предлагается «синтетический бионический каучук», в котором молекулы фосфолипидов, аминокислот или кетонных соединений «вживлены» в макромолекулы цис-1,4-СПИ с помощью комплексов этих соединений сmono-, ди- или три-алкил-алюминием, введенных в состав обычного катализатора стереоспецифической полимеризации (схема на рис. 7).

Нет сведений о состоянии промышленного внедрения этих способов. Первый из них — громоздок и дорог, так как по существу является последовательным сочетанием двух производств — растворной полимеризации изопрена

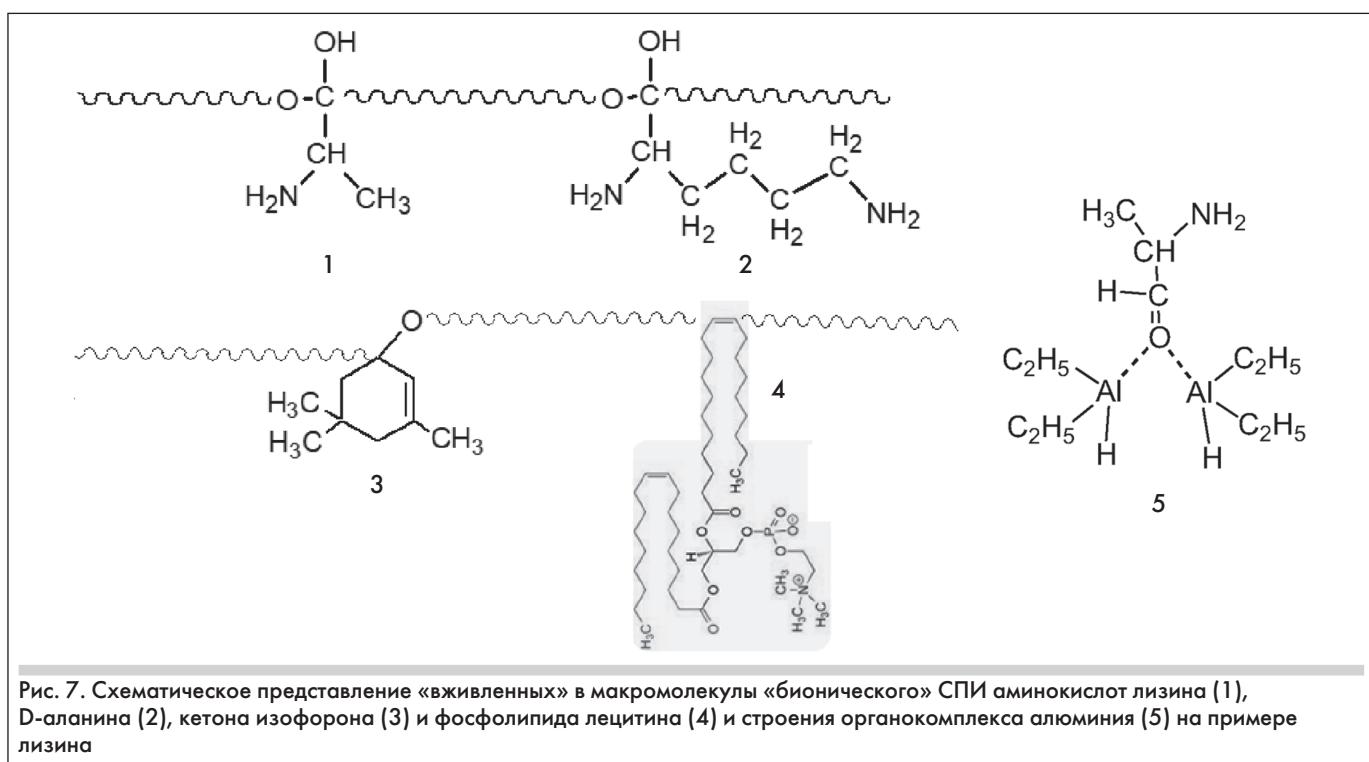


Рис. 7. Схематическое представление «вживленных» в макромолекулы «бионического» СПИ аминокислот лизина (1), D-аланина (2), кетона изофурана (3) и фосфолипида лецитина (4) и строения органокомплекса алюминия (5) на примере лизина

с переводом раствора в эмульсию СПИ и эмульсионной прививки функционализированного мономера. Второй не позволяет сохранить ФГ фосфолипидов и/или аминокислот на стадиях выделения СПИ из раствора при водно-паровой дегазации (100°C , $\text{pH} \geq 12$) из-за их гидролиза и отщепления. «Валковая» дегазация [11] ведёт к механохимической деструкции, а осаждение этанолом, как в патентах КНР [10], и его удаление испарением усложняет технологию и не позволяет отмывать остатки каткомплекса, что отрицательно сказывается на свойствах каучука при хранении.

Еще одно, на первый взгляд, несущественное различие состава НК и СПИ — присутствие в СПИ антиагломератора крошки каучука при его выделении — частиц стеарата кальция $\text{Ca(St}_2)$, вводимого в виде суспензии. Его ИК-спектр виден в области $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ (рис. 8) тонких срезов СПИ [12]. Полосы стеариновой кислоты (1712 см^{-1} , см. рис. 8, г) на этих спектрах нет. Противоречия этих данных с показателями ГОСТ 14925 здесь нет, так как стеариновая кислота определяется по нему опосредовано, после обработки толуол-спиртового экстракта каучука разбавленной серной кислотой, которая вытесняет стеариновую.

Высокоплавкие ($>150^{\circ}\text{C}$) частицы $\text{Ca(St}_2)$ с бахромой «хвостов» стеариновой кислоты предельной структуры, термодинамически несовместимых с полидиеновой матрицей СПИ, препятствуют ориентационной кристаллизации смесей и вулканизатов при деформировании [13]. В составе НК нет аналогов частицам $\text{Ca(St}_2)$, и это еще одна из причин пониженных ФМП резин из СПИ по сравнению с резинами из НК.

Попытки химической модификации макромолекул СПИ на стадии его производства, имевшие место на протяжении полувека с 1973 г. и до настоящего времени, не привели к успеху [1,14,15]. Они не вписываются в условия технологических операций производства СПИ либо из-за гидролиза привитых модификаторов на стадии дегазации крошки с высокой pH циркуляционной воды (~ 12) и температурой в дегазаторе, либо по причине недостаточного времени контакта модификаторов, вводимых в экспандер с отжимаемой крошкой каучука, в зоне температур выше 130°C . Поэтому авторы [15] сделали заключение: «...в России работы по модификации СПИ имеют исключительно исследовательский характер и не претендуют на промышленную реализацию, хотя проблема является злободневной и весьма актуальной в контексте возможности импортозамещения.»

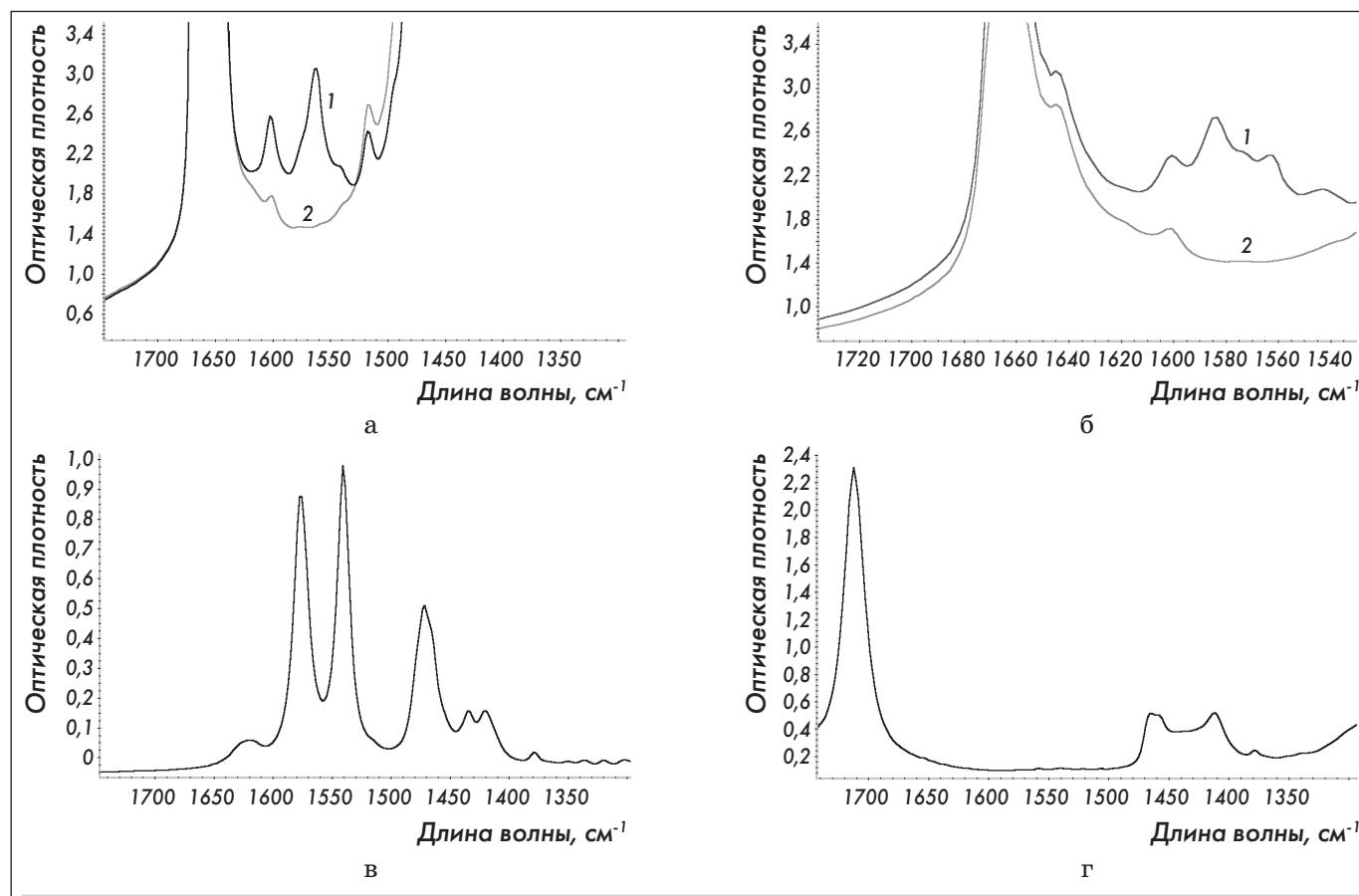
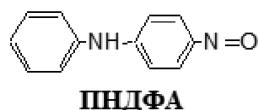


Рис. 8. ИК-спектры: а, б пленок (1 мм) каучуков между стеклами из КBr: а — СКИ-5 серийного (1), с БМ-2Р вместо суспензии $\text{Ca(St}_2)$ (2); б — СКИ-3 серийного (1), с БМ-2Р (2); в — расплава $\text{Ca(St}_2)$ и г — расплава стеариновой кислоты на подложке из КBr

Однако это заключение справедливо только в отношении попыток введения модификатора в полимеризат СПИ на стадии его производства, либо в оборудование отжима и сушки (экспандер).

Последний обзор по причинам различий свойств СПИ и НК [14] и попыткам их преодоления показал, что единственным технологически осуществимым способом решения этой задачи в производстве шин и РТИ является модификация СПИ не на стадии его производства, а на стадии изготовления резиновых смесей путем их обработки 4-нитрозодифенил-амином (ПНДФА).



Прививка ПНДФА к макромолекулам СПИ в начальной стадии изготовления резиновых смесей при $t > 90-100^{\circ}\text{C}$ необратима, и на 70% приводит к образованию связанного с макромолекулами СПИ фрагмента *n*-фенилендиаминовой структуры и примерно на 30% — несвязанного с каучуком продукта восстановления ПНДФА такой же структуры. Этот механизм установлен при исследовании взаимодействия ПНДФА с макромолекулами НК методами УФ-спектроскопии и ЭПР (рис. 9-11) [16, 17].

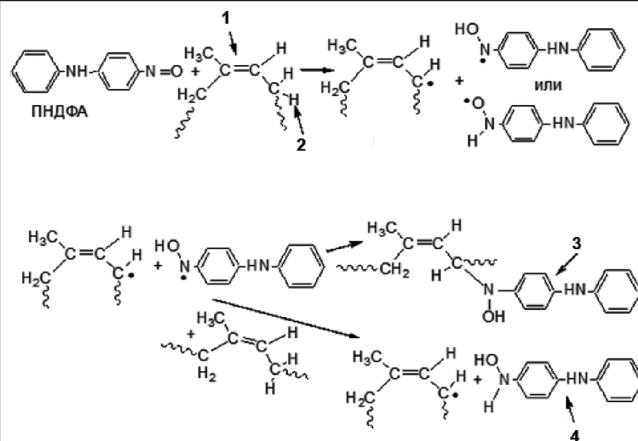


Рис. 10. Схема реакций взаимодействия макромолекул поливинопрена с ПНДФА при обработке смеси выше 100°C [16, 17]:

1 — макромолекула СПИ; 2 — α -метиленовый атом углерода; 3 — связанный с СПИ ПНДФА; 4 — несвязанный с СПИ продукт восстановления ПНДФА

В наполненных техническим углеродом (ТУ) резиновых смесях на основе СПИ ПНДФА присоединяется к макромолекулам по α -метиленовым атомам углерода либо статистически, либо по концам их разрывов при переработке, и образует мостичные связи разной степени прочности с кислородсодержащими электронно-акцепторными центрами на поверхности частиц ТУ за счет специфической адсорбции *n*-фенилендиами-

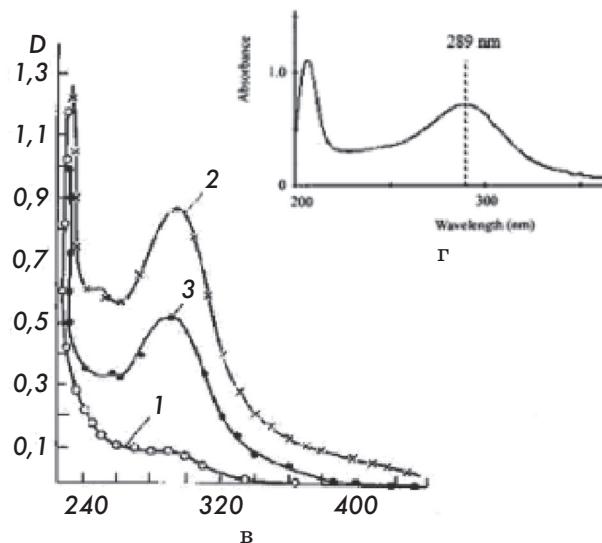
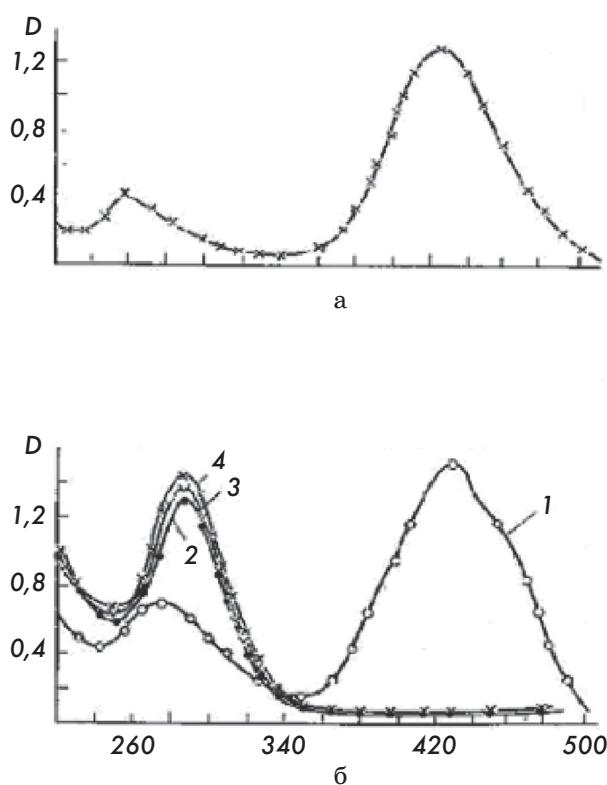
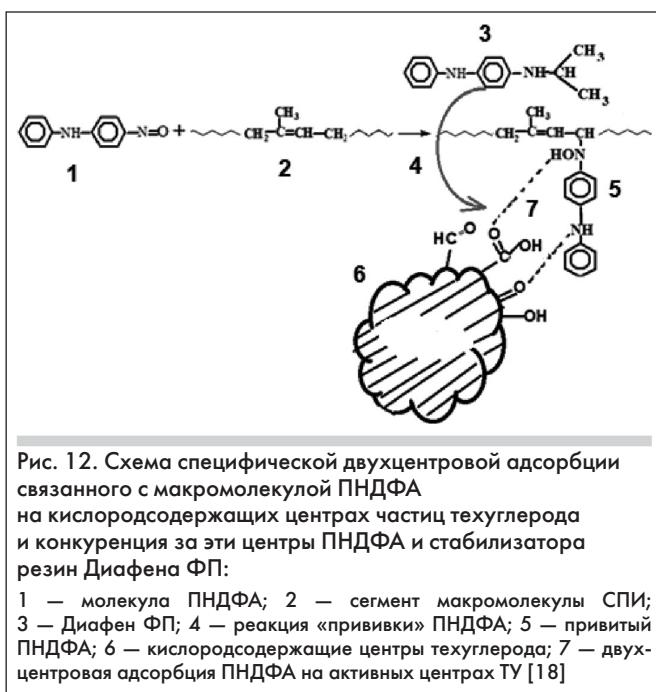


Рис. 9. УФ-спектры [16]:

а — 10^{-2} -ный раствор ПНДФА в этаноле; б — экстрактов в этаноле смесей НК и ПНДФА: 1 — до прогрева, 2, 3, 4 — после прогрева при 143°C в течение 10, 40, 100 мин соответственно; в — растворов в циклогексане: 1 — исходного НК, 2 — смеси НК с 5 м.ч. ПНДФА после прогрева при 143°C в течение 100 мин, 3 — после экстракции этанолом прогретой при 143°C смеси НК с 5 м.ч. ПНДФА; г — 10^{-2} -ный раствор 6PPD в этаноле [16, 17]

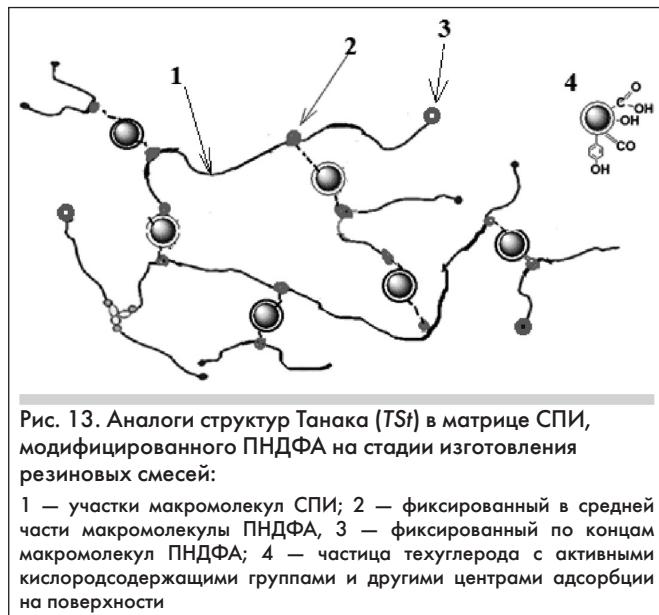


новых структур ПНДФА, что следует из работ [18,19] (рис. 12).

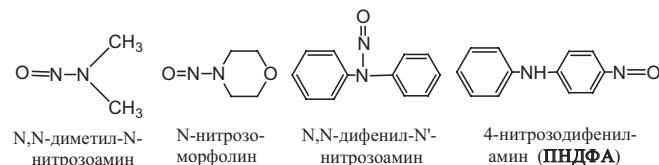


Эти контакты по существу воспроизводят узелковую трехмерную модель НК Танака (рис. 13) и обусловливают рост когезионной прочности у смесей из СПИ (см. рис. 4), улучшение диспергируемости ТУ за счёт «растаскивания» их агрегатов привитым 4-НДФА сдвиговыми напряжениями в матрице при смешении, снижение гидродинамического эффекта от исходных агрегатов ТУ и вязкости смеси, а также снижение гистерезиса и рост упругих свойств резин до уровня смесей из НК.

Применение 4-НДФА введением в резиновые смеси в производстве шин и РТИ, предложенное еще в 1972 г. [7], позднее, начиная с 1980-х гг, сдерживалось до конца 1990-х гг. опасениями канцерогенной опасности нитрозоаминов. Позднее об этом способе в научно-технической литературе РФ перестали упоминать, ввиду закрытия в начале 2000-х гг. производства стабилизатора резин Диафена ФП на Кемеровском ПАО



«Азот», в котором ПНДФА являлся полупродуктом. В 1980-1990-х гг. опасения токсичности ПНДФА явились отчасти причиной прекращения промышленного выпуска каучука СКИ-3-01, в котором ПНДФА вводился в полимеризат на стадии его производства [20]. Действительной причиной, наряду с прекращением выпуска Диафена ФП, было, однако, то, что его максимальная концентрация в каучуке в этой технологии не превышала 0,25%, чего было недостаточно. Кроме того, продукт на стадии водно-паровой дегазации и дезактивации крошки каучука попадал в стоки и не разрушался на биологических очистных сооружениях (БОС). Сам каучук СКИ-3-01 при хранении оказался нестабильным (структуролировался). В отношении же токсичности ПНДФА в 1980-х гг. укоренилось ошибочное отождествление структур действительно опасных ННА на основе низших вторичных алкиламинов (слева) и N и C-нитрозоароматических аминов (справа) [21]:



Было показано, что ННА на основе низших вторичных диалкиламинов, либо гетероциклических аминов образуются при использовании таких прекурсоров, как тиурамы, дитиодиморфолин, сульфенамид М (MOR), запрещенных к применению в западно-европейских странах, но не в Китае и не в РФ.

После 2000 г. ПНДФА исчез из списков REACH (Регламент регистрации, оценки, допуска и ограничения химических веществ ЕЭС) и списков GADLS (Декларируемых в автопромышленности

опасных химикатов), и был признан не требующим декларирования, как опасный продукт, и, следовательно, применимым в промышленности. В публикации [22] приведены количественные оценки факторов канцерогенного потенциала при оральном и ингаляционном воздействиях (SF_o и SF_i) для ПНДФА и N-нитрозоДФА. Они в 5-10 тысяч раз ниже, чем для ННА, образующихся из аминов, выделяющихся при вулканизации с использованием вышеуказанных ускорителей или даже прекурсоров ННА, возникающих от некоторых сочетаний пищевых продуктов. То есть, опасения 1980-х гг. в отношении ПНДФА оказались превышенными и ошибочными.

В настоящее время эти опасения устраниены полностью благодаря новой выпускной форме ПНДФА с торговым названием модификатор НФА-ц. Непосредственно сам ПНДФА имеет точку плавления 141°C, и поэтому слаболетуч. Продукт производится в виде сыпучих, непылящих и неслеживаемых гранул, в которых ПНДФА инкапсулирован в оболочку из химически инертной смеси углеводородов с $T_{пл} \sim 70°C$, плавящейся и растворяющейся в резиновой смеси при ее изготовлении. В такой форме НФА-ц может подаваться к смесительному оборудованию автоматизированными системами «бункер-весы-транспортер» без контакта с людьми.

Как было показано в работах 1980-90 гг. [7] введение модификатора НФА в обкладочные смеси, используемые для обрезинивания текстильного и/или металлокорда, в которых наиболее востребованным свойством является когезионная прочность, приводит к ее росту до уровня смесей на основе НК и/или его смесей с СПИ (см. рис. 4). Ни одна из марок производимых в РФ и в мире СПИ не позволяет получить такие уровни КП в резиновых смесях.

Еще одно условие сближения свойств НК и СПИ – замена в СПИ технического назначения обычно применяемого антиоксиданта (АО) класса N-алкилзамещенных *n*-фенилендиамина (С-789) на АО класса экранированных фенолов. Как и ПНДФА, С789 и применяемым в производстве шинных резин стабилизаторам класса N-алкил-N'-фенилзамещенных *n*-фенилендиамина (замещенные ПФДА) свойственна специфическая адсорбция на активных центрах ТУ [23] (рис. 14).

Конкуренция ПНДФА и замещенных ПФДА за активные центры на поверхности частиц ТУ ведет к снижению в смесях на основе СПИ с этими АО как когезионной прочности, так и некоторых ФМП. Однако эта конкуренция, как показывает опыт промышленного использования модификатора НФА до прекращения его выпуска

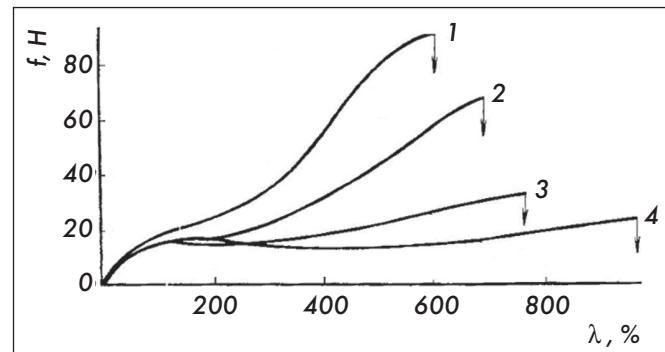


Рис. 14. Влияние Диафена ФП (IPFD) и ПНДФА на когезионную прочность (кривые нагрузка, f , Н – деформация λ , %) резиновых смесей на основе СКИ-3, наполненных 60 м.ч. ПМ-100, содержащих:
1 – 0,5 м.ч. ПНДФА; 2 – 0,5 м.ч. ПНДФА + 1,0 м.ч. IPFD; 3 – без добавок; 4 – 1,0 м.ч. IPFD [18]

в 1990-х гг. мелкими сериями [24], не является препятствием его положительному действию на ряд свойств шинных резин (M_{300} , износостойкость, гистерезис, $tg\delta$), что было показано дорожными испытаниями большой партии (около 250 шт. каждая) серийных и опытных грузовых шин 260R508.

Результаты эксплуатационных испытаний шин 260-508R (1990 г.) (дороги группы А) [24]

Показатель	Шины	
	Опытные*	Эталонные
Количество шин, шт	236	266
Пробег, тыс. км	106	102
Интенсивность износа, мм/1000 км	0,17	0,18
Сдано на восстановление, % (тыс. км)	68 (109)	66 (108)
Износ рисунка протектора, % (тыс. км)	53 (106)	59 (107)
Трещины по рисунку протектора, % (тыс. км)	3 (105)	0,4 (82)
Пробои по протектору, % (тыс. км)	5 (114)	8 (100)
Станочные испытания		
Коэффициент сопротивления качению	0,0089	0,0096
Температура в зоне протектор-брекер, °C	94	99

*В протекторе опытных шин содержится модификатор НФА – 0,5 м.ч. и 2,0 м.ч. озонозащитного воска, в эталонных – 1,5 м.ч. Диафена ФП, 2 м.ч. Ацетонанила Р, 2,0 м.ч. воска.

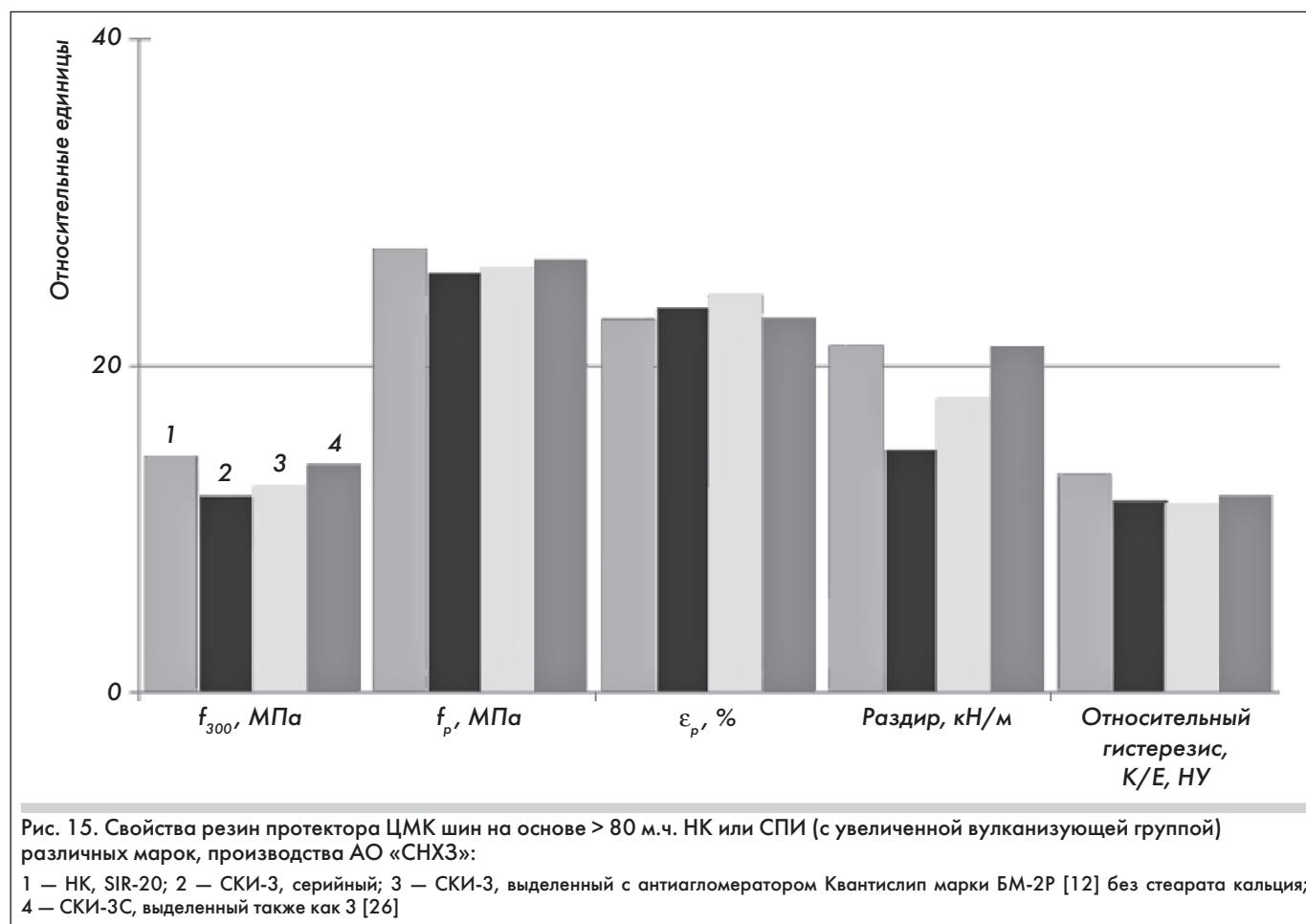
Как видно из данных таблицы, даже исключение из резины протектора стабилизаторов при использовании в ней 0,5 м.ч. ПНДФА и 2 м.ч. озонозащитного воска не сильно сказалось на ее атмосферостойкости в тяжелых условиях эксплуатации в 1990 г. (южная граница СССР, в районе Термеза), при общем пробеге опытных шин на 4% превосходящем серийные, что значимо при столь большой выборке – около 250

шин каждого состава. Только у 3% снятых после пробега опытных шин обнаружены трещины атмосферного старения в канавках почти полностью истертой беговой дорожки, причем 85% этих шин подлежали восстановительному ремонту. Потери на качение в опытных шинах, измеренные при стендовых испытаниях, были существенно ниже, чем у серийных (0,0089 и 0,0096), а температуры при обкатке в зоне протектор-брекер, соответственно 94 и 99°. При этом следует учесть, что в общих потерях на качение тяжелых грузовых шин доля потерь в протекторе составляет в среднем 40% [25]. Это означает, что при использовании в протекторе таких шин, вместо НК СПИ с модификатором НФА достигаются существенно более низкие потери, как за счет перехода на СПИ, так и особенно, с введением модификатора НФА.

С учетом приведенных выше результатов исследований были изготовлены и изучены свойства резин протектора современных тяжелых грузовых ЦМК шин на основе > 80% НК (потребность в котором только по этой позиции составляет в РФ до 50% импорта НК), и таких же резин на основе СПИ разных марок (СКИ-3, СКИ-3С), производства ОАО «Синтез-Каучук» (Стерлитамак), выделенных с использованием Ca(St)_2 и/или с не содержащим Ca(St)_2 антиагло-

мератором, и заправленных С789 и/или фенольными АО. Отметим, что каучук СКИ-3С нетехнического назначения, светлой марки был для этих целей выпущен второй группы, подобно обычно используемому в производстве шин серийному темнеющему СКИ-3 с вязкостью Муни 70 ± 1 , для снижения деструкции при переработке по сравнению каучуками первой группы. Дозировка серо-ускорительной группы в опытных резинах с целью выравнивания показателя M_{300} опытных и эталонных резин была увеличена на 25%, а содержание стабилизатора 6РРД снижено с 2,5 до 1,5 м.ч. По комплексу механических свойств резина протектора ЦМК шин на основе СКИ-3С, выпущенного без использования Ca(St)_2 , вплотную приблизилась к эталону на основе НК, при снижении относительного гистерезиса на 10% [26] (рис. 15).

При этом опытная резина не отличалась или превосходила серийную на основе темнеющего СКИ-3 по уровню сопротивления старению и озоностойкости [13]. Такие же резины на основе серийного СКИ-3 с аминным АО С789, способным сорбироваться на техуглероде, как и резина на основе серийного СКИ-3, выделенная со стеаратом кальция Ca(St)_2 , заметно уступали резине из НК и опытной резине из СКИ-3С без Ca(St)_2 по комплексу ФМП (по M_{300} и прочности



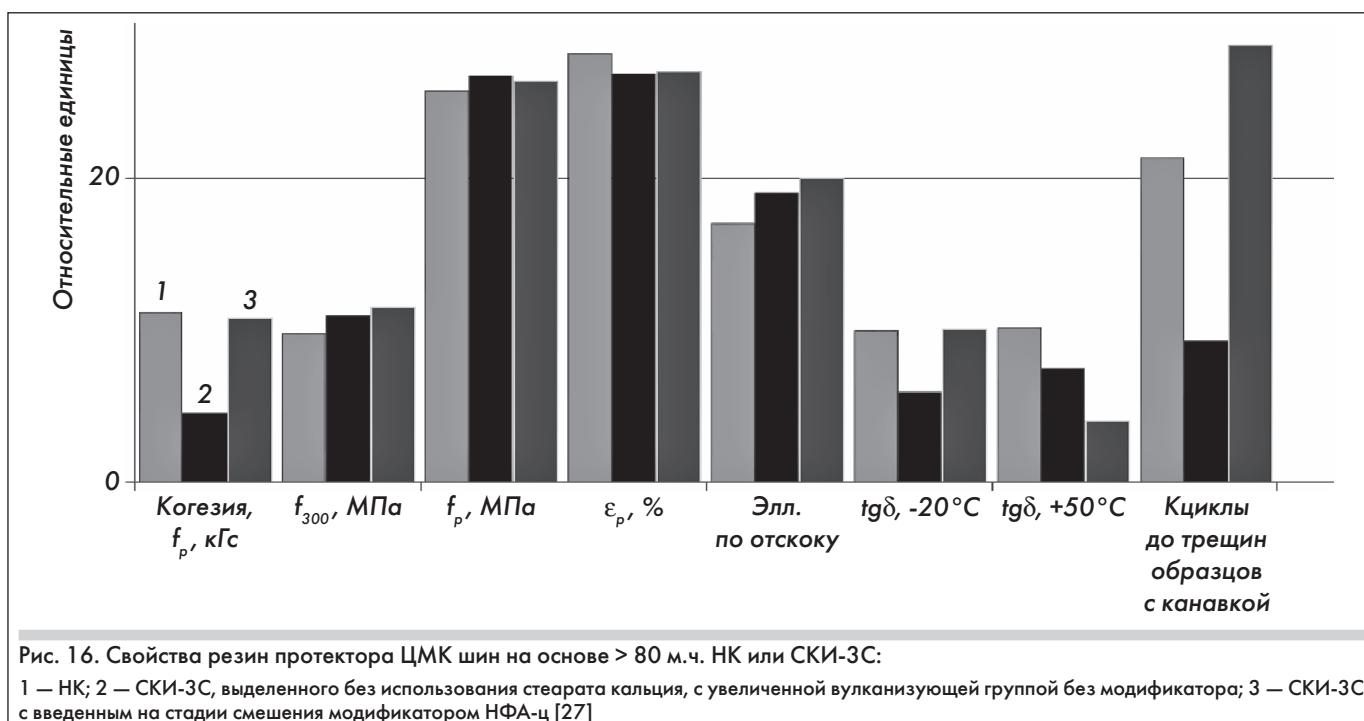


Рис. 16. Свойства резин протектора ЦМК шин на основе > 80 м.ч. НК или СКИ-3С:

1 — НК; 2 — СКИ-3С, выделенного без использования стеарата кальция, с увеличенной вулканизующей группой без модификатора; 3 — СКИ-3С с введенным на стадии смешения модификатором НФА-ц [27]

при растяжении). По сопротивлению образованию и росту трещин при многократном изгибе образцов с канавкой опытная резина все же незначительно уступала серийной на НК [13]. При дополнительном введении в эту резину, разработанную на основе найденных закономерностей, модификатора НФА, появилось дополнительное преимущество — повышение показателя сопротивления образованию трещин при многократном изгибе образцов с канавкой, что необходимо для протектора шин (рис. 16).

Одновременно в опытной резине протектора наблюдалось существенное на 20-40% снижение гистерезиса и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) при температурах от +50 до +60°, что, как указывалось выше [25], позволит существенно снизить потери на качение и повысить топливоэкономичность шины. При этом величина $\text{tg}\delta$ при температурах от 0 до минус 20°C, связанная с уровнем сцепления протектора шины с мокрым и обледенелым дорожным покрытием, в опытной резине не отличалась по этому показателю от серийной на основе НК.

Таким образом, найдены закономерности максимального сближения свойств резиновых смесей и резин на основе отечественных марок СПИ с этими же свойствами для смесей и резин на основе НК, которые включают:

- применение на первой стадии смешения модификатора НФА-ц в безопасной выпускной форме инкапсулированных инертным веществом гранул ПНДФА;
- использование СПИ второй группы пластичности с вязкостью Муни по ГОСТ 14925 70±1 ед., заправленного антиоксидантами класса экран-

нированных фенолов, вместо АО С789 класса N,N'-замещенных ПФДА; каучук должен быть омологирован для технического применения;

- использование при выделении СПИ в качестве антиагломератора, вместо супензии $\text{Ca}(\text{St})_2$, продуктов Антислип КРД, выпускаемых компанией ООО «Кемикал Эр энд Ди», не содержащих в своем составе $\text{Ca}(\text{St})_2$;
- повышение дозировок в смесях на основе СПИ серо-ускорительной группы на 10-25%.

Установленные закономерности, иллюстрированные приведенными примерами, дают основание считать возможным значительное (до 80%) импортозамещение НК для использования в производствах РТИ и шин.

При этом применение НК в изделиях медицинского, пищевого и бытового назначения с потребностями не выше 5-10% от существующего уровня импорта сохранится, пока не будут освоены способы его замен на полимеры других классов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев В.Л., Липатова А.А. К столетию с начала работ в СССР и РФ по замене натурального каучука синтетическим. Часть 2 // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2024, № 2, С. 7-10. DOI: 10.24412/2071-8268-2024-2-3-6.
2. Америк А.Ю., Мартиросян Л.Ю., Мартиросян В.В., Мартиросян Ю.Ц. *Parthenium argentatum* A. Gray, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin и *Scorzonera tau-saghyz* Lipsch. et Bosse как альтернативные источники натурального каучука: нужны ли они нам? (обзор) // Сельскохозяйственная биология, 2022, том 57, № 1, С. 3-26. DOI: 10.15389/agrobiology.2022.1.3rus.
3. Kawahara, S et al. Synthetic Rubber with the Tensile Strength of Natural Rubber // ACS Applied Polymer Materials. 2022 4 (4). P.2323.

4. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Да., Шурупов О.К., Васильев В.А. Натуральный и синтетический *цис*-полиизопрены часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российских торговых марок производства ОАО «Синтез-Каучук» // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2020, № 3-4, С. 46-55. DOI: 10.24412/2071-8268-2020-3-4-45-55.

5. Bristow G.M., Cunneen J.I., Mullins. Comparison Properties and Performance of Natural Rubber and Synthetic Cis-Polyisoprene // NR Technology. — 1973. V. 4. № 2. P. 16.

6. Yasuyuki Tanaka, Lucksanaporn Tarachiwin. Recent advances in structural characterization of Natural Rubber // Rubber Chemistry and Technology. — 2009. — V. 82, № 3, P. 283-314.

7. Кавун С.М., Лыкин А.С., Федорова Т.В., Малев М.Н. Применение *п*-нитрозо-дифениламина для повышения когезионной прочности резиновых смесей и стабилизации резин из СКИ-3 // Каучук и резина. — 1972. — № 9. — С. 44-48.

8. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: ООО «НТИ «НИИШП», 2008. — 332 с.

9. Lake J.R. Mechanical Fatigue // Rubber Chemistry & Technology. — 1972. — V. 5. — P. 249-255.

10. Патенты, СН 113861231 А, 2021; СН113861323В, 2023; СН 113929803А 2024.

11. Золотарев В.Л. Еще раз о безводной дегазации синтетических каучуков растворной полимеризации // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2014. — № 2. — С. 22-24.

12. Кавун С.М., Горячев Ю.В., Меджидовский А.С., Коссо Р.А., Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Соколовский А.А., Литвинова И.А., Гамлицкий Ю.А. О влиянии антиагломераторов (стearat кальция, KVANTISLIP® — BM-2Р) на свойства резин из каучуков СКИ-3, СКИ-5 // Каучук и резина. — 2019. — Т. 78. — № 1. — С. 22-27.

13. Кавун С.М., Королев Н.А., Меджидовский А.С., Соколовский А.А. О различиях прочностных свойств и стойкости к старению резин протектора ЦМК шин на основе НК и различных марок СКИ-3 // Каучук и резина. — 2022. — Т. 81. — № 5. — С. 222-228.

14. Кавун С.М. Перспективы замены НК в шинах синтетическим полизопреном // Каучук и резина. — 2024. — Т. 83. — № 4. — С. 22-227.

15. Ахметов И.Г., Васильев В.А., Насыров И.Ш., Азгамов Р.З. Химическая модификация изопренового каучука // Каучук и резина. — 2023. — Т 82. — №3. — С. 130-139.

16. Кавун С.М., Федорова Т.В., Акиньшина Г.И., Тарасова З.Н., Ходжаева И.В. О взаимодействии *п*-нитрозодифениламина с изопреновым каучуком // Высокомолекулярные соединения. — 1973. — Т. 15А. — № 10. — С. 2378.

17. Кавун С.М., Шанкин С.Н. Исследование свободно-радикальных реакций при модификации полизопрена ПНДФА // Высокомолекулярные соединения. Т.А XXI. — 1979. — № 5. — С. 1026-1029.

18. Токарева М.Ю., Алексеева И.К., Кавун С.М., Лыкин А.С. О причинах изменения эффективности действия *п*-нитрозодифениламина и стабилизаторов класса *п*-фенилендиаминов в наполненных резинах из СКИ-3 // Каучук и резина. — 1980. — № 11. — С. 13.

19. Токарева М.Ю., Кавун С.М., Лыкин А.С. Андреев Л.В. О кинетических закономерностях хемосорбции стабилизаторов производных *п*-фенилендиамина в наполненных техническим углеродом резиновых смесях и вулканизатах // Каучук и резина. — 1984. — № 9. — С. 4-8.

20. Патент USSR 594126, 1976. Способ получения стабилизированного *цис*-1,4-полизопрена.

21. Канцерогенные *N*-нитрозосоединения — действие, синтез, определение. Материалы 1-го Симпозиума. 25 окт. 1973. / Ком. по канцерог. веществам и мерам профилактики при Гл. сан.-эпидемиол. упр. МЗ СССР. Ин-т эксперим. и клинич. медицины МЗ ЭССР. Ред. коллегия: Г.О. Лоогна (отв. ред.) и др. Таллин, 1973. — 91 с.

22. Степанова Н.В., Валеева Э.Р., Фомина С.Ф. Оценка канцерогенного риска для здоровья населения при воздей-

ствии химических веществ. Казань: К(П)ФУ. ИФМиБ. — 2016. — 128 с.

23. Алексеева И.К., Кавун С.М., Лыкин А.С., Токарева М.Ю. Об антагонизме аминных стабилизаторов и С-нитрозо-ароматических аминов при модификации резин из СКИ-3 // Каучук и резина. — 1977. — № 3. — С. 26-31.

24. Королева Т.А., Кавун С.М., Сахновский Н.Л., Ельшевская Е.А., Львова Т.М. Технологические и технические свойства протекторных резин, модифицированных ПНДФА // Каучук и резина. — 1991. — № 12. — С. 5.

25. Сахновский Н.Л., Пичугин А.М., Хромов М.К., Королева Т.А. Зависимость потерь на качение грузовых радиальных шин с металлокордом в каркасе и брекере от упруго-гистерезисных свойств и состава протекторных резин (Сообщение I) // Каучук и резина. — 1992. — № 5. — С. 35-39.

26. Кавун С.М., Королев Н.А., Меджидовский А.С. Сравнение свойств резин протектора грузовых цельнометаллокордных шин на основе НК и различных марок СКИ-3 // Каучук и резина. — 2021. — Т. 80, № 5. — С. 236-240.

27. Кавун С.М. Закономерности формирования структуры и состава изопреновых каучуков и рецептур резин для полноценных замен НК в шинах и РТИ // Материалы докладов XIII Всероссийской конференции «Каучук и Резина-2025: традиции и новации». М: Изд-во «Каучук и резина», 2025. — 200 с.

REFERENCES

1. Zolotarev V.L., Lipatova A.A. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2024, no. 2, pp. 7-10. (In Russ.). DOI: 10.24412/2071-8268-2024-2-3-6.
2. Amerik A.Yu., Martirosyan L.Yu., Martirosyan V.V., Martirosyan Yu.Ts. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*, 2022, vol. 57, no. 1, pp. 3-26. (In Russ.). DOI: 10.15389/agrobiology.2022.1.3rus.
3. Kawahara. S et al. Synthetic Rubber with the Tensile Strength of Natural Rubber. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, 4 (4), p. 2323.
4. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Zhavoronkov D.A., Shurupov O.K., Vasiliev V.A. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2020, no. 3, pp. 46-55. (In Russ.). DOI: 10.24412/2071-8268-2020-3-4-45-55.
5. Bristow G.M., Cunneen J.I., Mullins. Comparison Properties and Performance of Natural Rubber and Synthetic Cis-Polyisoprene. *NR Technology*. 1973, vol. 4, no. 2. p. 16.
6. Yasuyuki Tanaka, Lucksanaporn Tarachiwin. Recent advances in structural characterization of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 2009, vol. 82, no. 3, pp. 283-314.
7. Kavun S.M., Lykin A.S., Fedorova T.V., Malev M.N. Primereniye *p*-nitrozo-difenilamina dlya povysheniya kogezionnoy prochnosti rezinovyykh smesey i stabilizatsii rezin iz SKI-3 [Application of *p*-nitroso-diphenylamine to increase the cohesive strength of rubber compounds and stabilize rubbers from SKI-3]. *Kauchuk i Rezina*. 1972. No. 9. pp. 44-48. (In Russ.).
8. Pichugin A.M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Materials science aspects of tire rubber creation]. Moscow, NTTS NIISHP Publ., 2008, 332 p. (In Russ.).
9. Lake J.R. Mechanical Fatigue. *Rubber Chemistry & Technology*. 1972, vol. 5, pp. 249-255.
10. Pat., СН 113861231 А, 2021; СН113861323В, 2023; СН 113929803А 2024.
11. Zolotarev V.L. Yeshche raz o bezvodnoy degazatsii sinteticheskikh kauchukov rastvornoy polimerizatsii [Once again on anhydrous degassing synthetic rubber solution polymerization]. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2014, no. 2, pp. 22-24. (In Russ.).
12. Kavun S.M., Goryachev Yu.V., Medzhidovskiy A.S., Kosso R.A., Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Sokolovskiy A.A., Litvinova I.A., Gamlitskiy Yu.A. Ovliyanii antiaglomeratorov (stearat kal'tsiya, KVANTISLIP® — BM-2R) na svoystva

- rezin iz kauchukov SKI-3, SKI-5 [Effect of anti-agglomerates (calcium stearate, KVANTISLIP® — BM-2R) on the performance of SKI-3, SKI-5 rubbers]. *Kauchuk i Rezina*. 2019, vol. 78, no. 1, pp. 22-27. (In Russ.).
13. Kavun C., Korolev H., Medjibovsky A. and Sokolovsky A. O razlichiyakh prochnostnykh svoystv i stoykosti k stareniyu rezin protektora TSMK shin na osnove NK i razlichnykh marok SKI-3 [Mechanical properties, Aging and Outdoor Cracking Resistance of Heavy Duty Tread for Truck and Bus Steelcord Radial Tires, Based on NR and on Synthetic Polyisoprenes of Various Brands]. *Kauchuk i Rezina*. 81, 5 (Nov. 2022), 232-238. (In Russ.).
14. Kavun C. Perspektivy замены NK v shinakh sinteticheskim poliizoprenom [The Prospects of Replacement of NR in Tires with Synthetic Polyisoprene]. *Kauchuk i Rezina*. 83, 4 (Aug. 2024), 220-227. (In Russ.).
15. Akhmetov I.G., Vasil'yev V.A., Nasyrov I.SH., Agzamov R.Z. Khimicheskaya modifikatsiya izoprenovogo kauchuka [Chemical Modification of Isoprene Rubber]. *Kauchuk i Rezina*. 2023, vol. 82, no. 3, pp. 130-139. (In Russ.).
16. Kavun S.M., Fedorova T.V., Akin'shina G.I., Tarasova Z.N., Khodzhayeva I.V. O vzaimodeystvii p-nitrozodifenilamina s izoprenovym kauchukom [On the interaction of p-nitrosodiphenylamine with isoprene rubber]. *Polymer Science U.S.S.R.* 1973, vol. 15A, no. 10, pp. 2378. (In Russ.).
17. Kavun S.M., Shankin S.N. Issledovaniye svobodnoradikal'nykh reaktsiy pri modifikatsii poliizoprena PNDFA [Study of free radical reactions during modification of polyisoprene with PNDFA]. *Polymer Science U.S.S.R.* T.A XXI. 1979, no. 5, pp. 1026-1029. (In Russ.).
18. Tokareva M.YU., Alekseyeva I.K., Kavun S.M., Lykin A.S. O prichinakh izmeneniya effektivnosti deystviya p-nitrozodifenilamina i stabilizatorov klassa p-feni-lendiaminov v napolnennykh rezinakh iz SKI-3 [On the causes of changes in the efficiency of p-nitrosodiphenylamine and stabilizers of the p-phenylenediamine class in filled rubbers from SKI-3]. *Kauchuk i Rezina*. 1980, no. 11, pp. 13. (In Russ.).
19. Tokareva M.Yu., Kavun S.M., Lykin A.S. Andreyev L.V. O kineticheskikh zakonomernostyakh khemosorbitsii stabilizatorov proizvodnykh p-fenilendiamina v napolnennykh tekhnicheskikh uglerodom rezinovykh smesyah i vulkanizatakh [On the kinetic laws of chemisorption of stabilizers of p-phenylenediamine derivatives in rubber compounds and vulcanizates filled with technical carbon]. *Kauchuk i Rezina*. 1984, no. 9, pp. 4-8 (In Russ.).
20. Patent USSR 594126, 1976. Sposob polucheniya stabilizirovannogo tsis-1,4-poliiizoprena.
21. Kantserogennyye N-nitrozosoyedineniya — deystviye, sintez, opredeleniye [Carcinogenic N-nitroso compounds — action, synthesis, definition]. In *Proc. of the 1st Symposium*. October 25, 1973. Committee on carcinogenic substances and preventive measures at the Main Sanitary-Epidemiological Department of the USSR Ministry of Health. Institute of Experimental and Clinical Medicine of the Estonian Ministry of Health. Ed. board: G.O. Loogn (responsible editor) et al. Tallinn, 1973. 91 p. (In Russ.).
22. Stepanova N.V., Valeyeva E.R., Fomina S.F. *Otsenka kantserogennogo riska dlya zdorov'ya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv* [Assessment of carcinogenic risk to public health when exposed to chemicals]. Kazan', K(P)FU. IFMiB Publ., 2016, 128 p. (In Russ.).
23. Alekseyeva I.K., Kavun S.M., Lykin A.S., Tokareva M.Yu. Ob antagonizme aminnykh stabilizatorov i S-nitrozoaromaticeskikh aminov pri modifikatsii rezin iz SKI-3 [On the antagonism of amine stabilizers and C-nitrosoaromatic amines when modifying rubber from SKI-3]. *Kauchuk i Rezina*. 1977, no. 3, pp. 26-31. (In Russ.).
24. Koroleva T.A., Kavun S.M., Sakhnovskiy N.L., Yel'shevskaya Ye.A., L'vova T.M. *Tekhnologicheskiye i tekhnicheskkiye svoystva protektornykh rezin, modifitsirovannykh PNDFA* [Technological and technical properties of tread rubbers modified by PNDPA]. *Kauchuk i Rezina*. 1991, no. 12, pp. 5. (In Russ.).
25. Sakhnovskiy N.L., Pichugin A.M., Khromov M.K., Koroleva T.A. *Zavisimost' poter' na kacheniiye gruzovykh radial'nykh shin s metallokordom v karkase i brekere ot uprugo-gisterezisnykh svoystv i sostava protektornykh rezin (Soobshcheniye I)* [Dependence of rolling losses of truck radial tires with metal cord in the carcass and breaker on the elastic-hysteresis properties and composition of tread rubbers (Communication I)]. *Kauchuk i Rezina*. 1992, no. 5, pp. 35-39. (In Russ.).
26. Kavun C., Korolev H. and Medzhibovskiy A. 2021. Comparison of the properties of tread rubber for whole with metal cord heavy-duty tires based on nr and on synthetic polyisoprene SKI-3 of various brands. *Kauchuk i Rezina*. 80, 5 (Oct. 2021), 236-240. (In Russ.). DOI: 10.47664/0022-9466-2021-80-5-236-240.
27. Kavun S.M. *Zakonomernosti formirovaniya struktury i sostava izoprenovykh kauchukov i retseptur rezin dlya polnotsennykh zamen NK v shinakh i RTI* [Patterns of formation of the structure and composition of isoprene rubbers and rubber formulations for full-fledged replacements of NK in tires and rubber products]. in *Proceedings of the reports of the XIII All-Russian conference «Kauchuk i Rezina-2025: traditsii i novatsii»* [Rubber-2025: Traditions and Innovations]. Moscow, Publishing house Kauchuk i rezina, 2025. 200 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Кавун Семен Моисеевич, канд. хим. наук, главный специалист по резино-химикатам ООО «Кемикал Эр энд Ди», Москва-Новочебоксарск, Россия.

ORCID: 0009-0002-1705-8180.

E-mail: kavun05@mail.ru

Kavun Semyon M., Cand.(Chem.)Sci., Chief Specialist in Rubber Chemicals Chemical R&D LLC, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0002-1705-8180.

E-mail: kavun05@mail.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКАРБОКСИЛИРОВАННЫХ ЛАТЕКСОВ

БОГОЛЕПОВА О.В., ГРИНФЕЛЬД Е.А.

Воронежский филиал ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», 394014, г. Воронеж, Россия

Исследование посвящено разработке новых водных дисперсий на основе сополимеров винилиденхлорида (ВДХ), которые могут стать альтернативой импортируемым полихлоропреновым латексам. Описывается процесс получения хлорсодержащих латексов методом эмульсионной затравочной сополимеризации ВДХ с другими мономерами, что позволяет создавать материалы с различными свойствами. Особое внимание уделяется исследованию свойств винилиденхлоридсодержащего латекса, используемого в качестве затравочного для дальнейших стадий синтеза. Представлены результаты анализа состава сополимеров в зависимости от конверсии мономеров, а также данные об изменении коллоидных характеристик латексов при различной степени нейтрализации карбоксильных групп. В присутствии частиц затравочного латекса получены бутадиен-нитрильные и изопрен-нитрильные винилиденхлоридсодержащие гетерополимерные латексы. Полученные результаты показывают перспективность предложенного подхода для создания отечественных материалов, способных конкурировать с зарубежными аналогами.

Ключевые слова: водные дисперсии, винилиденхлорид, эмульсионная сополимеризация, гетерополимерные латексы, карбоксилсодержащие латексы, коллоидная устойчивость, нейтрализация карбоксильных групп.

Для цитирования: Боголепова О.В., Гринфельд Е.А. Синтез и свойства хлорсодержащих высококарбоксилированных латексов // Промышленное производство и использование эластомеров, 2025, № 1, С. 17-21. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-17-21.

Поступила в редакцию 05.02.25.

Принята в печать 29.03.25.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLORINATED HIGH-CARBOXYLATED LATEXES

BOGOLEPOVA O.V., GRINFELD E.Al.

Voronezh Department of the Federal State Budget Enterprise S.V. Lebedev Institute for Synthetic Rubber, 394014, Voronezh, Russia

Abstract. The research is devoted to the development of new aqueous dispersions based on vinylidene chloride copolymers (VDC), which can become an alternative to imported polychloroprene latexes. The process of preparation of chlorinated latexes by emulsion inoculum copolymerization of VDX with other monomers is described, which allows to create materials with different properties. Special attention is paid to the study of properties of vinylidene chloride-containing latex used as an inoculum for further synthesis stages. The results of analysis of copolymer composition depending on monomer conversion and data on changes in colloidal characteristics of latexes at different degree of neutralization of carboxyl groups are presented. Butadiene-nitrile and isoprene-nitrile vinylidene chloride-containing heteropolymer latexes were prepared in the presence of inoculum latex particles. The results obtained show that the proposed approach is promising for the creation of domestic materials capable of competing with foreign analogs.

Key words: aqueous dispersions, vinylidene chloride, emulsion copolymerization, heteropolymer latexes, carboxyl-containing latexes, colloidal stability, neutralization of carboxyl groups.

For citation: Bogolepova O.V., Grinfeld E.Al. Synthesis and properties of chlorinated high-carboxylated latexes. Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov. 2025, no. 1, pp. 17-21. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-17-21. (In Russ.).

Одна из задач импортозамещения — это создание водных дисперсий, способных полностью или частично заменить закупаемые за рубежом полихлоропреновые латексы в различных областях применения. Наиболее доступным отечественным мономером для создания хлорсодержащих эластомерных дисперсий является винилиденхлорид, эмульсионной сополимеризацией

таких применения. Наиболее доступным отечественным мономером для создания хлорсодержащих эластомерных дисперсий является винилиденхлорид, эмульсионной сополимеризацией

которого с другими мономерами можно получить хлорсодержащие латексы с различным комплексом свойств [1-4].

Представляет интерес поиск условий получения водных дисперсий с повышенным содержанием винилиденхлорида на основе ранее разработанной технологии получения ассортимента бутадиен-нитрильных, бутадиен-стирольных и акрилатных карбоксилсодержащих гетерополимерных латексов, частицы которых состоят из разных полимеров и имеют сложную структуру типа «ядро – оболочка» [5].

Увеличенное количество хлора можно получить путем введения винилиденхлорида как при синтезе высококарбоксилированного затравочного сополимера на первой стадии, так и на второй, при получении товарного латекса методом безэмульгаторной затравочной сополимеризации на высококарбоксилированных частицах. Затравочный сополимер должен обладать высокой подвижностью полимерных цепей при полной или частичной нейтрализации карбоксильных групп, максимальной однородностью по составу для обеспечения коллоидной устойчивости полимерно-мономерных частиц в процессе синтеза и частиц готовых дисперсий [6].

Целью работы явилось детальное исследование свойств винилиденхлоридсодержащего затравочного латекса и оценка возможности его использования при синтезе гетерополимерных хлорсодержащих латексов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Получение водной дисперсии затравочного высококарбоксилированного сополимера осуществляли на пилотной установке Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК» с использованием следующих мономеров: бутадиен (Бд), акрилонитрил (НАК), метакриловая кислота (МАК) и винилиденхлорид (ВДХ). Свойства хлорсодержащего затравочного латекса представлены ниже:

Массовая доля сухого вещества (с.о.), %	31,3
pH	3,9
Поверхностное натяжение (σ), мН/м	50,7
Динамическая вязкость (η), мПа·с	15,0
Средний диаметр частиц (d), нм	78,3

Для оценки свойств затравочного и конечных гетерополимерных латексов использовались следующие методы:

- содержание (% масс.) сухого вещества (с.о.) определяли с использованием инфракрасного термогравиметрического влагомера МА35;

- pH латекса определяли с помощью лабораторного ионометра рХ-150МИ;

- поверхностное натяжение (σ) на границе раздела «латекс-воздух» измеряли методом «отрыва кольца» на тензиометре дю Нуи с платино-иридиевым кольцом;

- средний диаметр (d) латексных частиц и их распределение по размерам устанавливали методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического рассеяния света (ДРС)) с помощью лазерного анализатора характеристик частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern;

- динамическую вязкость (η) латекса определяли на вискозиметре Брукфильда;

- устойчивость латекса к механическим воздействиям (м.у.) определяли на приборе Марона при перетирании образца латекса в стальном статоре с фиксированным усилием и скоростью вращения ротора 3000 об/мин в течение 5 мин; за меру устойчивости принимали содержание (в % масс.) образовавшегося коагулюма от общей массы сухого вещества в латексе;

- содержание связанный метакриловой кислоты в сополимере латекса определяли методом растворения полимера латекса в хлороформе с дальнейшим титрованием спиртовым раствором щелочи;

- содержание связанного акрилонитрила определяли методом Кельльдаля;

- содержание связанного винилиденхлорида определяли методом сжигания навески полимера в атмосфере кислорода с поглощением продуктов горения щелочным раствором пероксида водорода и с дальнейшим определением галогенид-ионов меркуриметрическим титрованием;

- реологические свойства полимера латексов оценивались посредством определения жесткости по методу Дефо и вязкости по Муни.

Для оценки однородности по составу сополимера полученного затравочного латекса определяли содержание каждого мономерного звена в его структуре. Исследованию подвергались высушенные образцы сополимера, которые были выделены из латекса, отобранного в процессе синтеза при различной конверсии мономеров. Для предотвращения дальнейшего протекания реакции в отобранные пробы вводили стоппер. В табл. 1 приведена зависимость содержания звеньев МАК, НАК, ВДХ и Бд в составе сополимера затравочного латекса от конверсии мономеров.

Из полученных данных видно, что по сравнению с другими мономерами винилиденхлорид вступает в реакцию сополимеризации намного медленнее, что согласуется со значениями парных констант сополимеризации, рассчитанных по классической схеме Q-е Алфрея-Прайса и приведенных в табл. 2.

Таблица 1

Изменение состава затравочного сополимера в зависимости от конверсии мономеров

Показатель	Содержание мономерных звеньев в сополимере, % масс.			
	МАК	НАК	ВДХ	Бд
	Соотношение мономеров в исходной смеси			
	12,0	18,0	30,0	40,0
Конверсия мономеров, %				
39	19,6	17,2	8,6	54,6
46	16,1	18,0	10,2	55,7
52	15,0	17,2	12,0	55,8
55	14,9	19,1	12,0	54,0
56	14,5	18,8	11,9	54,8
57	14,5	19,0	12,0	54,5
59	14,2	19,1	13,4	53,3
60	14,2	17,5	14,0	54,3
61	14,3	18,8	14,6	52,3
77	12,5	16,4	16,5	54,6

Таблица 2

Константы сополимеризации пар ВДХ (r_1) с основными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2
Акрилонитрил	0,37	0,91
Бутадиен	0,06	2,47
Метакриловая кислота	0,15	3,0

В результате значительная часть незаполимеризованного ВДХ остается при общей конверсии мономеров около 80%. Для доведения процесса до глубокой общей конверсии мономеров с максимальным связыванием ВДХ требуется дробная подача более реакционноспособных мономеров (бутадиена, акрилонитрила), однако при получении затравочного латекса глубокая конверсия мономеров не требуется, поскольку их незаполимеризованная часть расходуется впоследствии на второй стадии синтеза.

Для обеспечения коллоидной устойчивости реакционной системы на второй стадии синтеза сополимер затравочного латекса должен перейти в ионизированную оболочку полимерно-мономерных частиц в результате частичной нейтрализации щелочным агентом карбоксильных групп. В связи с этим представляло интерес исследование изменений основных коллоидно-химических свойств затравочного латекса при различной степени нейтрализации карбоксильных групп сополимера (0–100%). В затравочный латекс при перемешивании вводили водные растворы гидроксида калия и аммиака, при единой концентрации 2,5%.

В процессе нейтрализации карбоксильных групп сначала наблюдается снижение поверх-

ностного натяжения латекса до минимума, соответствующего ионизации звеньев, находящихся на поверхности частиц (рис. 1). Это объясняется вытеснением молекул анионактивного эмульгатора с межфазной поверхности полимер/вода на поверхность латекс/воздух. Дальнейшая нейтрализация карбоксильных групп, находящихся в объеме затравочных частиц, сопровождается загущением латекса (табл. 3). Это объясняется значительным набуханием гидратированных метакрилат-ионов, сопровождающимся образованием ассоциатов из частиц, возникновением дальнего порядка и переходом коллоидной системы из свободно-дисперсного в дисперсно-связанное состояние в результате.

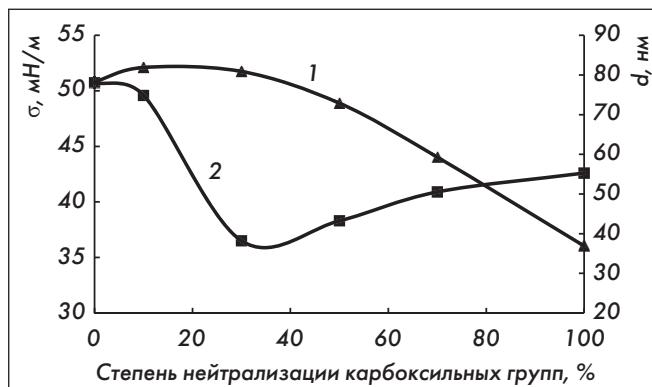


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения и среднего размера частиц хлорсодержащего затравочного латекса при различной степени нейтрализации карбоксильных групп 2,5% раствором гидроксида калия; 1 — средний диаметр частиц (d), 2 — поверхностное натяжение (σ)

Таблица 3

Изменение динамической вязкости хлорсодержащего затравочного латекса при 15%-ной концентрации и различной степени нейтрализации карбоксильных групп 2,5% водным раствором гидроксида калия и аммиака

Степень нейтрализации карбоксильных групп, %	η , мПа·с	
	Раствор аммиака	Раствор гидроксида калия
0	3,5	3,5
10	3,5	3,5
30	3,5	3,5
50	13,5	3,5
70	150	3,5
100	980	3,5

При использовании в качестве нейтрализующего агента сильной щелочи (КОН) в процессе перемешивания вязкость системы снижается, поскольку происходит распад не только ассоциатов, но и исходных частиц в результате внутричастичного электростатического отталкивания. Это сопровождается увеличением общей полимерной поверхности, частичной реадсорбцией



Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения и среднего размера частиц хлорсодержащего затравочного латекса при различной степени нейтрализации карбоксильных групп 2,5% водным раствором аммиака:
1 — поверхностное натяжение (σ), 2 — средний диаметр частиц (d)

на нее молекул эмульгатора и некоторым повышением поверхностного натяжения (см. рис. 1).

При использовании в качестве нейтрализующего агента слабой щелочи (NH_3) плотность заряда метакрилат-ионов недостаточна для распада ассоциатов частиц (даже при разбавлении образца для определения их дисперсности), и высокая вязкость системы сохраняется. (рис. 2).

На частицах исследованного затравочного латекса были синтезированы образцы бутадиен-нитрильного (БНВ-ГК) и изопрен-нитрильного (ИНВ-ГК) винилиденхлоридсодержащих гетерополимерных латексов.

Таблица 4

Свойства гетерополимерных хлорсодержащих латексов

Показатели	Тип латекса	
	БНВ-ГК	ИНВ-ГК
с.о., %	54,0	48,0
pH	8,5	8,5
σ , мН/м	40,9	41,8
м.у., %	0,0	0,0
η , мПа·с	50,0	35,0
d, нм	198,8	178,3
Жесткость по Дефо, Н	14,7	5,4
Вязкость по Муни, усл. ед.	55,0	35,0

Анализы коллоидно-химических свойств полученных гетерополимерных латексов (табл. 4) показывают относительно низкие значения поверхностного натяжения, что говорит о высокой степени стабилизации поверхности частиц ионизированными карбоксилатными группами при минимальном количестве (порядка 0,5%) низкомолекулярного эмульгатора в системе. Это же подтверждается высокими значениями механической устойчивости латексов. Варьирование мономерного состава на второй стадии получения гетерополимерного латекса позволяет получать сополимер различной жесткости и вязкости

ти, что может существенно расширить области применения получаемых гетерополимерных хлорсодержащих латексов.

Выводы

1. Сополимер затравочного латекса неоднороден по составу. Винилиденхлорид проявляет наименьшую активность в смеси с бутадиеном, НАК и МАК. Более интенсивное обогащение сополимера звенями ВДХ наблюдается при достижении общей конверсии свыше 60%.

2. Процесс нейтрализации карбоксильных групп в частицах затравочного латекса проходит через стадию загущения системы. При использовании для нейтрализации сильного щелочного агента в дальнейшем вязкость снижается; при использовании слабого щелочного агента — разгущения системы не происходит.

3. Исследование коллоидно-химических, реологических и структурных характеристик высококарбоксилированного винилиденхлоридсодержащего латекса подтвердило возможность его использования в качестве затравочного при синтезе гетерополимерных хлор- и карбоксилсодержащих латексов с уменьшенным количеством эмульгатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ 2744269, 2021. Дюфис Пьер-Эмманюэль, Шадюк Изабель, Делафренэ Лора и др. Способ получения композита (винилиденхлоридный полимер) / глина, пленки, полученные из него, и их применение.

2. Пат. РФ 2739769, 2020. Пань Яньчжун, Шапото Аньес, Вандервекен Ив. Композиция для покрытия на водной основе.

3. Пат. РФ 2288246, 2006. Кондрашов Г.М., Амочаева В.Ю. Грунтовка.

4. Пат. РФ 2065449, 1996. Щуренкова В.В., Петренко П.И., Шишов А.К. и др. Способ получения латекса сополимера винилиденхлорида.

5. Гринфельд Е.А. Состояние производства и направления исследований Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» в области синтеза и модификации латексов // Каучук и резина. — 2009. — № 2. — С. 20-25. EDN PFHASD.

6. Боголепова О.В., Седых В.А., Гринфельд Е.А. Особенности пленкообразования гетерополимерных малоэмulsionаторных латексов // Инженерные технологии. — 2023. — № 3(3). — С. 59-68.

REFERENS

1. Dufils Pierre-Emmanuel, Chaduc Isabelle, Delafresnaye Laura and etc. Method for producing a composite (vinylidene chloride polymer)/clay, films obtained from it, and their application. Pat. RU 2744269, 2021.

2. Pan Yanzhong, Chapotot Agnes, Vanderveken Yves. Water-based coating composition. Pat. RU 2739769, 2020.

3. Kondrashov G.M., Amochaeva V.Ju. Coating. Pat. RU 2288246, 2006.

4. Shhurenkova V.V., Petrenko P.I., Shishov A.K. and etc. Method of preparing vinylidene chloride copolymer latex. Pat. RU 2065449, 1996.

5. Grinfel'd E.A. Sostoyanie proizvodstva i napravleniya issledovanij Voronezhskogo filiala FGUP «NIISK» v oblasti sinteza i modifikacii lateksov [The state of production and research directions of the Voronezh branch NIISK in the field

of synthesis and modification of latexes]. *Kauchuk i rezina*. 2009, no. 2, pp. 20-25. (In Russ.). EDN PFHASD

6. Bogolepova O.V., Sedykh V.A., Grinfel'd Ye.A. Osobennosti plenkoobrazovaniya geteropolimernykh maloemul'gatornykh

lateksov [Features of film formation of heteropolymer low-emulsifier latexes]. *Inzhenernyye tekhnologii*. 2023, no. 3(3), pp. 59-68. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Боголепова Ольга Владимировна, старший научный сотрудник, Воронежский филиал ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», 394014, Россия, г. Воронеж, ул. Менделеева, д. 3, корпус Б.

ORCID: 0000-0001-5174-5609.

E-mail: helgabogolepova@rambler.ru

Гринфельд Евгений Александрович, канд.хим.наук, заведующий лабораторией, Воронежский филиал ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», 394014, Россия, г. Воронеж, ул. Менделеева, д. 3, корпус Б.

ORCID: 0000-0003-0042-7322.

E-mail: latexes@mail.ru

Bogolepova Olga V., Voronezh Department of the Federal State Budget Enterprise S.V. Lebedev Institute for Synthetic Rubber, 394014, Voronezh, Russia.

ORCID: 0000-0001-5174-5609.

E-mail: helgabogolepova@rambler.ru

Grinfeld Evgeniy Al., Cand.Sci.(Chem.), Voronezh Department of the Federal State Budget Enterprise S.V. Lebedev Institute for Synthetic Rubber, 394014, Voronezh, Russia.

ORCID: 0000-0003-0042-7322.

E-mail: latexes@mail.ru

ЛУЧШАЯ ВЫСТАВКА РОССИИ*

10-13.11.2025

РОССИЯ, МОСКВА,
ВК «ТИМИРЯЗЕВ ЦЕНТР»

60

ПРОВОДИТСЯ С 1965 ГОДА

28-я международная выставка химической промышленности и науки

ХИМИЯ & КИМИЯ

12+ Реклама

При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российского Союза химиков
- Ассоциации «РОСХИМРЕАКТИВ»
- Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- РХТУ им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ

*Согласно Общероссийскому рейтингу выставок. Подробнее – www.exporating.ru

www.chemistry-expo.ru

Организатор

Минпромторг России

Экспоцентр

**МЕТОД РАВНОВЕСНОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В РАВНОВЕСНЫХ
НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ**

СОКОЛОВСКИЙ А.А.¹, КРУПКИН Е.А.²

¹ООО «Маяк-РТИ», 141703, Московская обл., г. Долгопрудный, Россия

²ИП Покатило В.В., 141703, Московская обл., г. Долгопрудный, Россия

Приведены теоретические и экспериментальные результаты, на основе которых заключено, что структура сшитых эластомеров представляет собой по термодинамическим причинам наборы клубков-глобул, состоящих из отрезков цепей одинаковых длин. Деформирование такой системы протекает неаффинно путём последовательного разрушения структурных элементов, обладающих всё более высокими модулями упругости, определяемыми растущими молекулярными массами цепей, составляющих структурные элементы. Рассматриваемый метод равновесного термомеханического анализа (РТМА) применительно для сшитых эластомеров подтверждает существование приведённых структур и позволяет количественно в зависимости от состава (рецептуры) эластомеров и их напряжённо-деформированных равновесных состояний определять ряд физико-химических и эксплуатационных свойств, не определяемых другими методами.

Ключевые слова: структурный элемент, клубки-глобулы, равновесные напряжённо-деформированные состояния, механические модели полимеров, термодинамическая совместимость.

Для цитирования: Соколовский А.А., Крупкин Е.А. Теоретические основы и возможности метода «равновесного термомеханического анализа» для количественной оценки структуры и свойств сшитых эластомеров в равновесных напряжённо-деформированных состояниях // Промышленное производство и использование эластомеров, 2025, № 1, С. 22-29. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-22-29.

Поступила в редакцию 15.12.24.

Принята в печать 24.03.25.

**THEORETICAL FOUNDATIONS AND CAPABILITIES OF THE EQUILIBRIUM
THERMOMECHANICAL ANALYSIS METHOD FOR QUANTITATIVE
ASSESSMENT OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CROSS-LINKED
ELASTOMERS**

SOKOLOVSKII ALEKSANDR Al.¹, KRUPKIN EGOR A.²

¹LLC «Mayak-RTI», 141703, Moscow region, Dolgoprudny, Russia

²Sole proprietor Pokatilo V.V., 141703, Moscow region, Dolgoprudny, Russia

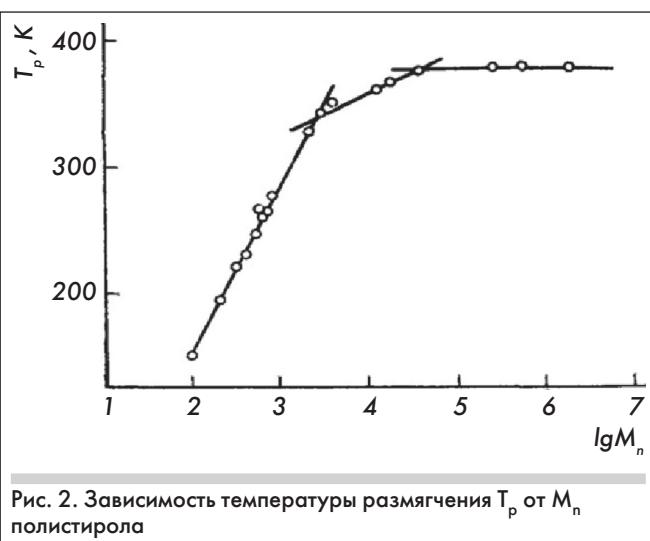
Abstract. Theoretical and experimental results are presented, on the basis of which it is concluded that the structure of cross-linked elastomers is, for thermodynamic reasons, sets of tangles-globules consisting of chain segments of the same lengths. The deformation of such a system proceeds unaffinely by successive destruction of structural elements with increasingly high elastic modules determined by the growing molecular weights of the chains that make up the structural elements. The above method of «Equilibrium Thermomechanical Analysis» (ETMA) for cross-linked elastomers confirms the existence of the above structures and allows quantifying a number of physicochemical and operational properties that are not determined by other methods depending on the compositions (formulations) of elastomers and their stress-strain equilibrium states.

Key words: structural element, tangles-globules, equilibrium stress-strain states, mechanical models of polymers, thermodynamic compatibility.

For citation: Sokolovskii A.A., Krupkin E.A. Theoretical foundations and capabilities of the equilibrium thermomechanical analysis method for quantitative assessment of the structure and properties of cross-linked elastomers. *Prom. Proizvod. Ispol'z. Elastomerov*, 2025, no. 1, pp. 22-29. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-22-29. (In Russ.).

Термомеханический анализ возник как метод исследования состояний полимеров посредством наблюдения их деформации при силовом и тепловом воздействии.

Методом термомеханического анализа, предложенным академиком В.А. Каргиным и Т.И. Соголовой, найдено, что температуры стеклования T_c и начала вязкого течения полизопрена и

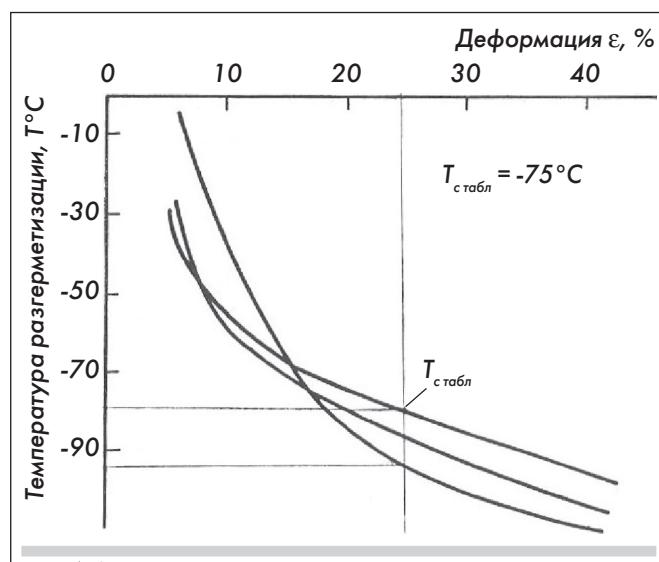
Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_c от M_n полистиролаРис. 2. Зависимость температуры размягчения T_p от M_n полистиролаРис. 3. Схематическая зависимость деформаций сжатия ε от температуры стеклования T_c и температуры начала вязкого течения T_r полимеров (эластомеров) с различной молекулярной массой ($M_1 < M_2 < \dots < M_6$)

полистирола растут с ростом их молекулярных масс M_n (рис. 1-3) [1, 2].

Значения температур стеклования и начала вязкого течения T_r полимеров определяют температурный интервал работоспособности полимерных изделий.

В [3] приведено, что для уплотнителей на основе бутадиен-стирольного спицтого эластомера дилатометрическое значение $T_c = 198^\circ\text{K}$. При росте степеней их сжатия с 5 до 40% и соответствующих напряжений значения температуры

разгерметизации уплотнителей T_p , равной T_c [4], снижаются с 268 до 173-178 К (рис. 4). На основе этих результатов можно полагать, что рост напряжений, прилагаемых к гибкоцепным спицтным эластомерам, имеющим широкие (и неизвестные) молекулярно-массовые распределения, сопровождается деформациями всё более коротких отрезков цепей между химическими узлами.

Рис. 4. Зависимость температуры разгерметизации уплотнителей на основе бутадиен-стирольного каучука $T_p = T_c$ от степени деформации сжатия ε , % [3]

Неприменимость к полимерам обычных уравнений упругости и вязкости привели к разработкам механических моделей полимеров. Множество моделей, начиная с моделей Максвелла, Кельвина-Фойгта и кончая моделями Образцова-Френкеля, Догадкина-Бартенева-Резниковского, Каргина-Слонимского, подробно рассмотрены в [1, 2]. Эти модели основаны на различных видах соединений элементов, состоящих из пружин с различными модулями упругости — $E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_n$ (закон Гука) и соответствующих им вязких элементов — $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3 < \dots < \eta_n$ (закон Ньютона). Последовательное-параллельное соединение этих элементов может описывать механизм релаксационных процессов эластомеров (полимеров) (рис. 5) [2, 5]. На этих основаниях результаты релаксационной спектрометрии [2, 5] позволили полагать, что спицтые эластомеры состоят из неких структурных элементов надмолекулярного характера (НМО) с различными кинетическими характеристиками их разрушения во времени при $T = \text{const}$. Можно полагать, что значения E и η определяются длинами, суммами цепей и числами и энергиями физических связей между ними. Перечисленные характеристики структурных элементов неизвестны.

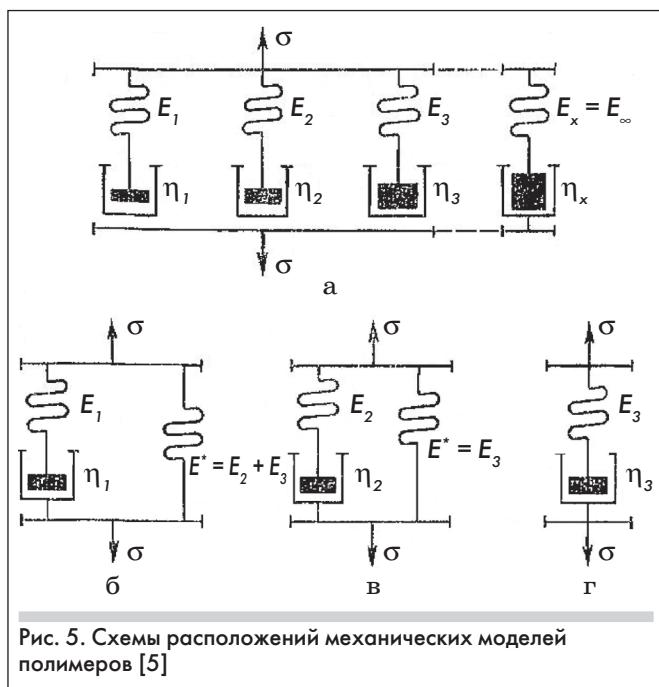


Рис. 5. Схемы расположений механических моделей полимеров [5]

В работе [6] показано, что «в блоке эластомера конформация каждой субцепи в сухом состоянии является сильно сжатой (глобулярной). В результате упругие свойства таких сеток, состоящих из взаимно сегрегированных глобул, оказываются совершенно специфическими». В работе [7] приведено, что одной из причин возникновения НМО является термодинамическая несовместимость полимергомологов, отличающихся по молекулярным массам. В работе [2] отмечено, что в процессе синтеза полимеров образование клубков начинается с длин цепей, содержащих примерно 13 мономерных звеньев. Можно полагать, что при синтезе гибкоцепных эластомеров это число может быть меньше.

Термодинамическая несовместимость цепей разных длин или клубков-глобул, образованных цепями разных длин, подтверждается термодинамическим законом, согласно которому самопроизвольные химические и физические процессы при постоянных внешних условиях протекают только тогда, когда суммы свободных энергий образования исходных продуктов больше свободных энергий образования конечных продуктов или равны [8].

На этих основаниях можно полагать, что структурные образования эластомеров представляют собой ассоциаты взаимопроникающих клубков-глобул, состоящих из цепей одинаковых длин. Согласно [9-14] эти структурные образования в эластомерах непроницаемы для пластификаторов, растворимых вулканизующих агентов, ускорителей вулканизации. Отсюда следует, что химическое сшивание эластомеров приведённой структуры происходит по периферии структурных элементов.

Полагаем что, количество клубков-глобул в структурных элементах и степени их взаимопроникновения должны быть ограничены тем, что в значения свободных энергий их образования входят величины внутренних энергий, зависящие от чисел взаимодействующих клубков и от степеней взаимопроникновения клубков.

В работах [15, 16] обоснованы представления о термодинамически равновесных состояниях полимерных (эластомерных) структур при постоянных внешних условиях. При изменениях внешних условий эти структуры переходят в течение определённого времени в новые термодинамически равновесные состояния.

С целью изучения этих переходов под действием изменений деформаций-напряжений и температур необходимо на базе имеющихся теоретических представлений описать возможные экспериментальные результаты и возможность использования их для описания структуры спищих эластомеров и влияния структуры на их свойства.

Согласно статистической теории высокоэластичности растянутая на величину h нагрузкой f изолированная свободно-сочленённая цепь, имеющая контурную длину $h_{\text{конт}} > h$, удлиняется пропорционально температурной зависимости её конформационной подвижности при охлаждении, стремясь к $h_{\text{конт}}$, а при нагревании сокращается, стремясь, очевидно, к образованию клубка:

$$h = (h_{\text{конт}} \cdot f \cdot l) / (3 \cdot k \cdot T), \quad (1)$$

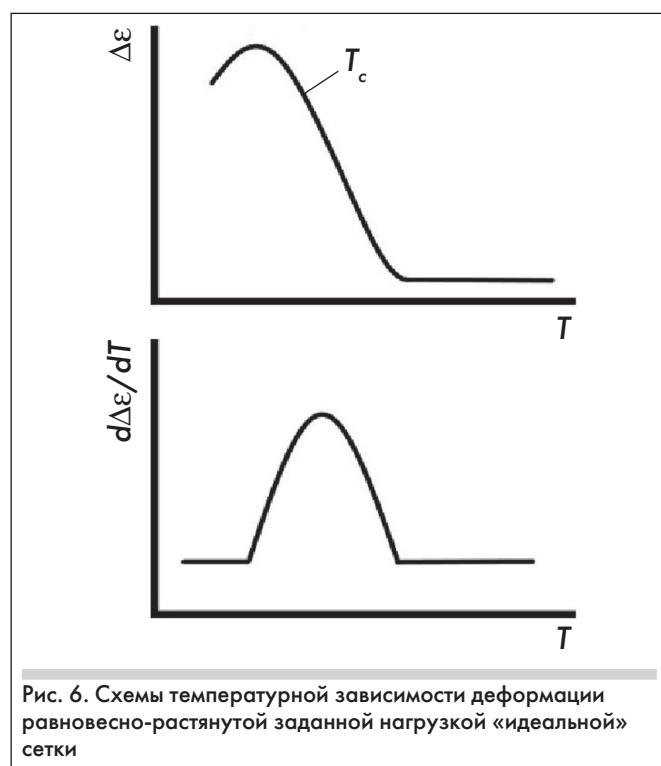
где l — длина сегмента, k — константа Больцмана.

Приведённая в уравнении (1) зависимость представляет собой гиперболу. Рост или уменьшение h , $h_{\text{конт}}$ и f приводит к сдвигу зависимости $h = f(T)$ в области более высоких или более низких температур. Эти результаты указывают на то, что температурные зависимости конформационной подвижности полимерных цепей зависят от их длин и прилагаемых к ним напряжений и, следовательно, равновесных деформаций.

Представим себе идеальный спищий эластомер, в котором все отрезки цепей между химическими узлами имеют одинаковую контурную длину — молекулярная масса отрезков цепей $M_c = \text{const}$. В ненапряжённом состоянии такой эластомер состоит из одинаковых структурных образований, имеющих одинаковые модули упругости E и вязкостные свойства η , определяемые одинаковыми количествами физических связей. Для растяжения такого эластомера при, например, $T = 293^\circ\text{K}$ до некоторой деформации ε_p потребуется нагрузка $\sigma_p > \Sigma E$, при которой за

некоторое время произойдёт разрушение структурных элементов и перестроение физических связей, изменится конформационная подвижность растянутых цепей эластомера. Новое термодинамически равновесное состояние будет достигнуто, когда конформационная подвижность растянутых цепей и числа перестроившихся межмолекулярных связей уравновесятся приложенной нагрузкой σ_p . При этом эластомер достигает при $T = 293^\circ\text{K}$ равновесной деформации ε_p .

Охлаждение равновесно растянутого эластомера будет сопровождаться его удлинением из-за уменьшения конформационной подвижности цепей, осложнённым кинетикой образования дополнительных физических связей, вплоть до перехода растянутых цепей в застеклованное состояние при T_c . При $T < T_c$ будет наблюдаться линейное уменьшение объёма эластомера. При нагреве от $T < T_c$ до T_c будет наблюдаться обратный процесс — линейный рост объёма эластомера. При $T > T_c$ начинается сокращение его длины из-за роста конформационной подвижности растянутых цепей, осложнённое кинетикой распада физических связей. При сокращении цепи в пределе стремится к образованию клубков без физических связей. Для представленной модели эластомера температурные зависимости $\varepsilon_p = f(T)$ и $d\varepsilon_p/dT = f(T)$ будут иметь вид, который приведён на рис. 6.



Реальные сшитые эластомеры обладают широкими и неизвестными молекулярно-массовыми распределениями ММР и, следовательно,

обладают наборами размеров и чисел структурных элементов. В результате можно полагать, что для них зависимости $\varepsilon_p = f(T)$ будут иметь ступенчатый характер, а зависимости $d\varepsilon_p/dT = f(T)$ будут представлять собой наборы пиков, температуры появления которых будут пропорциональны молекулярным массам цепей, составлявших разрушенные структурные элементы. Для проверки приведённых предположений использован метод равновесного термомеханического анализа (РТМА) для эластомеров [17-23]. Схема установки РТМА приведена на рис. 7, на котором показано, что образец спицового эластомера, достигший при $T = 293^\circ\text{K}$ равновесной деформации ε_p под действием груза P (σ , $\text{гс}/\text{см}^2$), помещается в установку РТМА. Среды в установке могут быть различные: вакуум не менее 10^{-3} мм Hg^* , воздух, N_2 , CO , CO_2 , H_2 и другие газы, любая паровая среда**. Заливая в «рубашку» установки жидкый азот N_2liq , можно охладить образец эластомера до $\approx 115^\circ\text{K}$, а затем нагреть его до $500\text{--}600^\circ\text{K}$. Охлаждение и нагрев образца эластомера необходимо проводить с постоянной скоростью, которая определяется размером сечения образца — необходимо, чтобы изменения температуры по всему объёму образца были равномерны и не превышали 3-4 град/мин при сечении образцов от 1×1 мм до 1×2 мм.

При изменениях температуры с интервалом от 1 до 5 градусов (макс) с помощью катетометра КМ-6*** с точностью $\pm 0,005$ мм определяется температурная зависимость изменений длины равновесно-растянутого образца эластомера $\varepsilon_p = f(T)$. Длина равновесно-растянутого при 293°K образца эластомера 90-110 мм.

Основным свойством метода РТМА является то, что при нагреве и охлаждении при любых значениях ε_p - σ_p при 293°K в температурных диапазонах от T_c до $T_t(T_d)$ (где T_t — температура начала вязкого течения, T_d — температура в пределе начала деструкции), зависимости $\varepsilon_p = f(T)$ и $d\varepsilon_p/dT = f(T)$ обратимы. При любых значениях $T = \text{const}$ внутри диапазона от T_c до T_t значения $\varepsilon_p = \text{const}$ в течение не менее 24 час. Таким образом, равновесность структуры сшитых эластомеров при приведённых выше условиях экспериментов сохраняется.

В результате использования метода РТМА для всех типов эластомеров и эластомерных материалов (рис. 8) установлено:

*Основная масса экспериментов (не менее нескольких сотен) проведена авторами с сотрудниками в вакууме.

**В случае паровой среды равновесное состояние образца эластомера должно быть достигнуто в этой среде.

***Любая автоматизированная система измерений $\varepsilon_p = f(T)$ с той же или более высокой точностью будет предпочтительной.

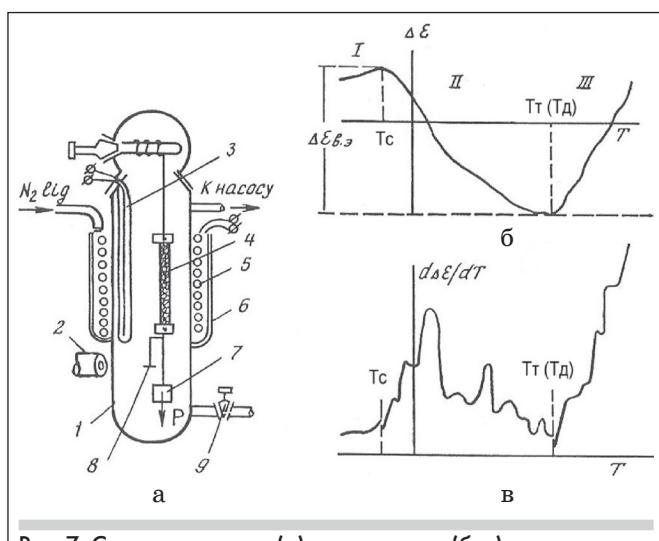


Рис. 7. Схема установки (а) и результаты (б, в), получаемые методом РТМА:

1 — стеклянная ампула; 2 — катетометр типа КМ-6; 3 — термопара; 4 — образец резины; 5 — рубашка для охлаждения и нагрева; 6 — теплоизоляция; 7 — груз Р; 8 — метка; 9 — подача жидкой или газообразной среды;
(б) температурная зависимость деформации равновесно-растянутой резины в интегральной и (в) — дифференциальной форме

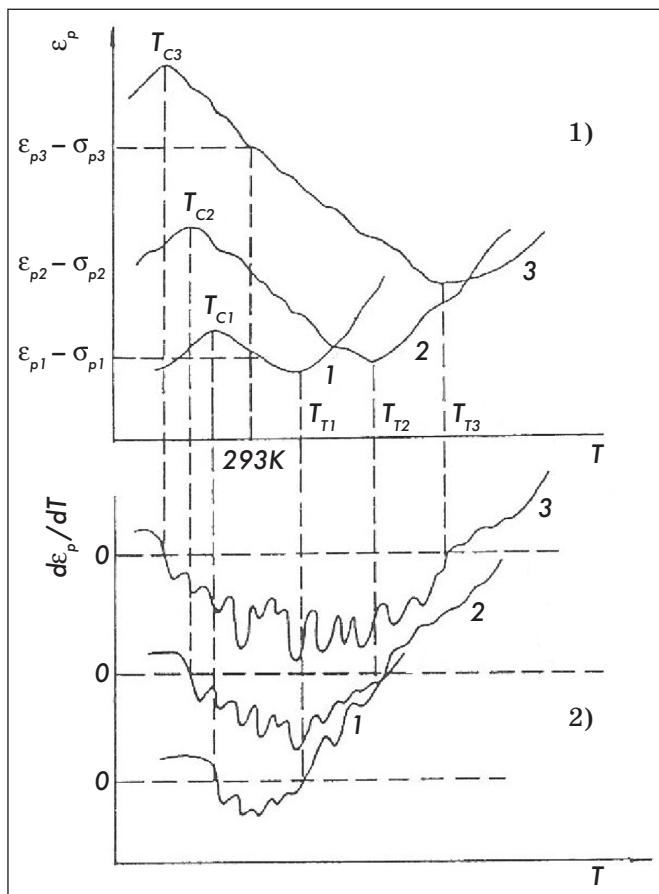


Рис. 8. Кривые РТМА эластомеров при различных нагрузках:
1) в интегральной и 2) дифференциальной формах

- зависимости $\varepsilon_p = f(T)$ негладкие — ступенчатые; в соответствии с этим зависимости $d\Delta\varepsilon_p/dT = f(T)$ представляют собой ряды частично налагающихся пиков;

- с ростом $\varepsilon_p - \sigma_p$ при 293°K числа ступеней и, соответственно, пиков растут с 1-2 до 10-20 и бо-

лее в зависимости от состава (рецептуры) эластомерных материалов;

- одновременно, но неравномерно растут интенсивности I пиков, характеризующих доли разрушенных структурных элементов;

- значения T_c изменяются экстремально — с минимумом; максимальные понижения значений T_c наблюдаются от 5-10° до нескольких десятков градусов в зависимости от типов эластомеров и их составов;

- значения T_t повышаются с $T_t = T_c + 5-10$ до $T_t = T_d$.

На основании равновесности зависимостей $\varepsilon_p = f(T)$ и $d\Delta\varepsilon_p/dT = f(T)$, полученных методом РТМА, в работе [20] показано, что процессы перехода из застеклованного равновесно-растянутого состояния спицых эластомеров в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее (в пределе начала деструкции) представляют собой термодинамические переходы 2-го рода. Отсюда следует, что все переходы сумм равновесно-растянутых цепей одинаковых длин в клубки при нагреве также представляют собой термодинамические переходы 2-го рода из застеклованных равновесно-растянутых в равновесные высокоэластические состояния. Таким образом, в спицом эластомере существует ряд температур стеклования. Самое низкое значение T_c определяется стеклованием сумм самых «коротких» растянутых цепей. В результате спицый эластомер, имеющий широкое ММР отрезков цепей между химическими узлами, представляет собой систему структурных элементов. Каждый из них состоит из сумм отрезков цепей одинаковых длин, определяющих значение T_c , модуль упругости E и вязкостную характеристику η . Распределение напряжений и степеней деформаций сумм цепей одинаковых длин определяется соотношениями чисел различных структурных элементов в эластомере, а деформирование эластомеров происходит неаффинно.

Упомянутое в данной работе влияние физических связей на кинетику высокоэластического сокращения растянутых сумм цепей и их вязкого течения при нагреве требует оценки их энергий E_ϕ и чисел n_ϕ в этих процессах в зависимостях от длин цепей и величин $\varepsilon_p - \sigma_p$. В литературе приводятся лишь широкие диапазоны E_ϕ от 1 до 10 ккал/моль и более, зависящие от полярности мономерных звеньев. В работе [24] приведено, что энергия единичной физической связи $E_{\phi 1} = R \cdot T$, где T — температура, °К, при которой $E_{\phi 1} \rightarrow 0$. Пики на зависимостях $d\Delta\varepsilon_p/dT = f(T)$, получаемые методом РТМА, характеризуют скорости роста конформационной подвижности растянутых сумм цепей одинаковых длин,

на которые влияют скорости разрушения физических связей. Можно сказать, что при температуре пика, то есть при максимальной скорости высокоэластического сокращения, практически все физические связи разрушены. При этом температура пика равна или близка к температуре разрушения единичной физической связи — $E_{\phi 1}$. В результате диапазон энергий единичных физических связей в эластомерах E_{ϕ} колеблется от ≈ 310 кал/моль (при T_c , $\text{min} \approx 160^\circ\text{K}$ для СКИ) до ≈ 1200 кал/моль (при $T_d \approx 600^\circ\text{K}$ для СКФ-26).

Интегрирование индивидуальных зависимостей $d\Delta\epsilon_p/dT = f(T)^*$ дает возможность использования уравнения Аррениуса для расчёта суммарных энергий конформационной подвижности $E_{\text{аконф}}$ и предэкспоненциальных множителей A , характеризующих частоты колебаний сумм растянутых цепей разных длин в зависимостях от степеней их растяжения. Отношение $E_{\text{аконф}}/E_{\phi}$ может характеризовать число разрушающихся межмолекулярных физических связей пф в отдельных структурных элементах.

Таким образом, метод РТМА дает возможность определять свойства эластомеров и эластомерных материалов.

Понятие «высокоэластичность» — качественное и определяется растянутыми цепями эластомера. В связи с неаффинностью деформаций эластомеров степени высокоэластичности, определяемые методом РТМА, равны отношениям степеней суммарного сокращения равновесно-растянутых эластомеров $\Sigma(-\Delta\epsilon_p)$ в диапазонах T_c-T_d к величинам равновесных деформаций ϵ_p (при 293°K).

Определение молекулярно-массового распределения (ММР) равновесно-растянутых цепей эластомеров в зависимости от $\epsilon_p-\sigma_p$ при 293°K возможно при использовании уравнения Уолла-Трелоара:

$$M_c = 3RT(\rho/\sigma)[(\epsilon_p + 1)^2 - (1/(\epsilon_p + 1))], \quad (2)$$

где M_c — молекулярная масса отрезков цепей в атомных единицах массы; T — температура; ρ — плотность вулканизата; σ — истинное напряжение на растянутых отрезках цепей; ϵ_p — равновесная деформация растянутых отрезков цепей.

Расчёты с помощью (2) показали, что значения M_c при заданных значениях $\epsilon_p-\sigma_p$ при 293°K линейно растут с ростом T вплоть до T_d . При росте $\epsilon_p-\sigma_p$ при 293°K значения M_c также увеличиваются, что указывает на то, что значения M_c характеризуют не молекулярную массу рас-

*Их получение возможно в результате разделения частично налагающихся пиков $d\Delta\epsilon_p/dT = f(T)$ на индивидуальные с помощью компьютерной программы.

тянутых цепей, а зависят от расстояния между точками их закреплений или согласно [25] проекциями их длин. При росте $\epsilon_p-\sigma_p$ при 293°K рассчитанные значения M_c приближаются к контурным длинам цепей.

Изменения степеней высокоэластического сокращения $\Sigma(-\Delta\epsilon_p)$ и интенсивностей пиков на зависимостях $d\Delta\epsilon_p/dT = f(T)$ в результате введения в эластомер различных ингредиентов (типов и количеств сшивающих агентов, пластификаторов, наполнителей, технологических добавок и т.п.) позволяют определять изменения ММР сеток, суммарные сорбционные характеристики наполнителей и их сорбционные характеристики по отношению к цепям разных длин, взаимные влияния ингредиентов.

Метод позволяет определять эксплуатационные диапазоны T_c-T_d эластомеров в зависимости от напряжённо-деформированных состояний $\epsilon_p-\sigma_p$ эластомеров и влияния на них рецептурно-технологических факторов.

В заключение отметим, что РТМА применительно к спищим эластомерам позволяет количественно определять их физико-химические параметры в равновесных состояниях, зависящих от величин деформаций-напряжений:

- степени высокоэластичности;
- значения температур стеклования T_c , начала вязкого течения T_t и начала термодеструкции T_d и кинетические параметры этих процессов;
- энергии и количества межмолекулярных физических связей и энергии конформационной подвижности растянутых цепей;
- молекулярно-массовые распределения растянутых цепей.

Высокая чувствительность метода РТМА к изменениям напряжений-деформаций и изменениям составов (рецептур) эластомерных материалов позволяет использовать его для разработки материалов, обладающих существенно более высокой работоспособностью в изделиях с задаваемыми напряжённо-деформированными состояниями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009, 384 с.
2. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров, Л.: Химия, 1990, 432 с.
3. Соколовский А.А., Вайнштейн Э.Ф., Ухова Е.М., Кузьминский А.С. Старение резин в напряжённом состоянии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, вып. 10, 1988, 85 с.
4. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник. Под общ. ред. Голубева А.И., Кондакова Л.А. М.: Машиностроение, 1986, 464 с.
5. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, 288 с.
6. Колева М.К., Нечаев С.К., Хохлов А.Р. Масштабные соображения (теория скейлинга) в физике равновесного

набухания и упругих свойств полимерных сеток // Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 4-8 сентября, 1984. Секция А «Физика и химия каучука и резины». Препринты 3.

7. Липатов Ю.С. Современные представления о структуре и свойствах наполненных вулканизатов // Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 4-8 сентября, 1984. Секция А «Физика и химия каучука и резины». Препринты 2.

8. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.

9. Соколова Л.В. О некоторых особенностях механизма пластификации неполярных эластомеров // Каучук и резина, 1987, №2, С. 25-29.

10. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнёв В.А. // Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 4-8 сентября, 1984. Секция А «Физика и химия каучука и резины». Препринт А38.

11. Соколова Л.В. и др. // Каучук и резина, 1986, № 10, С. 8-11.

12. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Николаева О.А., Шершнёв В.А. // Высокомолекулярные соединения, 1985, сер. А, 27, №2, С. 892-897.

13. Соколова Л.В., Туторский И.А. // Каучук и резина, 1985, № 4, С. 16-19.

14. Соколова Л.В., Чеснокова О.А. // Высокомолекулярные соединения, 1987, сер. А, 29, № 1, С. 147-152.

15. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Термодинамика и морфология фазовых переходов в полимерах // Высокомолекулярные соединения, 1971, Т. XIII, № 2, С. 493-505.

16. Релаксационные явления в полимерах: Сборник статей. Под ред. Г.М. Бартенева, Ю.В. Зеленева. Л.: Химия, 1972, 376 с.

17. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Основы релаксационной термодинамики / Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, С. 229-234.

18. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Термодинамическое описание взаимосвязи структуры и реологических свойств конденсированных полимерных систем / Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, С. 234-240.

19. А.с. 1061048 СССР, 1983. Соколовский А.А., Вайнштейн Э.Ф., Донцов А.А. Способ термомеханического анализа.

20. Соколовский А.А., Вайнштейн Э.Ф., Донцов А.А., Пешехонова О.Б. Метод термомеханического анализа // Каучук и резина, 1987, № 8, С. 23-28.

21. Соколовский А.А., Губеладзе К.М., Вайнштейн Э.Ф., Кузьминский А.С. О взаимосвязи между молекулярной подвижностью и термоокислительной стойкостью резин в напряжённом состоянии // Высокомолекулярные соединения, Т. XXX, № 4, 1988, С. 244-248.

22. Вайнштейн Э.Ф., Соколовский А.А., Ухова Е.М., Бандурина В.А. Стеклование и ползучесть деформированных эластомеров как фазовые термодинамические переходы 2-го рода // Каучук и резина, 1994, № 4, С. 2-5.

23. Vainstein E.F., Sokolovskii A.A., Kuzminskii A.S. The Influence Stress on the Kinetics of Thermal and Thermal Oxidative Processes in Elastomers // Polymer Yearbook, 1992, № 9, pp. 79-100.

24. Vainstein E.F., Sokolovskii A.A. Thermodynamic Analysis of Cross-linked Polymer Thermoresistence // Polymer Yearbook, 1994, № 11, pp. 49-73.

25. Соколовский А.А. Структура и термомеханические свойства реальных эластомеров в состоянии условного равновесия // Каучук и резина, 2015, № 1, С. 26-29.

REFERENCES

1. Askadskiy A.A., Khokhlov A.R. *Vvedeniye v fiziko-khimiyu polimerov* [Introduction to the Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2009, 384 p. (In Russ.).
2. Bartenev G.M., Frenkel' S.Ya. *Fizika polimerov* [Polymer Physics], Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 432 p. (In Russ.).

3. Sokolovskiy A.A., Vaynshteyn E.F., Ukhova Ye.M., Kuz'minskiy A.S. *Starenije rezin v napryazhonnom sostoyanii* [Aging of Rubber in a Stressed State]. Moscow, TSNIITEneftekhim Publ., issue 10, 1988, 85 p. (In Russ.).

4. *Uplotneniya i uplotnitel'naya tekhnika* [Seals and Sealing Technology]. Handbook. Ed. Golubev A.I., Kondakov L.A. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1986, 464 p. (In Russ.).

5. Bartenev G.M. *Struktura i relaksatsionnyye svoystva elastomerov* [Structure and relaxation properties of elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 288 p. (In Russ.).

6. Koleva M.K., Nechayev S.K., Khokhlov A.R. *Masshtabnyye soobrazheniya (teoriya skeylinga) v fizike ravnovesnogo nabukhaniya i uprugikh svoystv polimernykh setok* [Scale considerations (scaling theory) in the physics of equilibrium swelling and elastic properties of polymer networks]. *International Conference of Rubber*, Moscow, September 4-8, 1984. Section A «Physics and Chemistry of Rubber». Preprints 3. (In Russ.).

7. Lipatov Yu.S. Sovremennyye predstavleniya o strukture i svoystvakh napolnennykh vulkanizatov [Modern concepts of the structure and properties of filled vulcanizates]. *International Conference of Rubber*, Moscow, September 4-8, 1984. Section A «Physics and Chemistry of Rubber». Preprints 2. (In Russ.).

8. Prigozhin I., Defey R. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1966, 510 p. (In Russ.).

9. Sokolova L.V. *O nekotorykh osobennostyakh mekhanizma plastifikatsii nepolyarnykh elastomerov* [On Some Features of the Plasticization Mechanism of Non-polar Elastomers]. *Kauchuk i rezina*, 1987, no. 2, pp. 25-29. (In Russ.).

10. Sokolova L.V., Chesnokova O.A., Shershnev V.A. *International Conference of Rubber*, Moscow, September 4-8, 1984. Section A «Physics and Chemistry of Rubber». A38. (In Russ.).

11. Sokolova L.V. et al. *Kauchuk i rezina*, 1986, no. 10, pp. 8-11. (In Russ.).

12. Sokolova L.V., Chesnokova O.A., Nikolayeva O.A., Shershnev V.A. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 1985, ser. A, 27, no. 2, pp. 892-897. (In Russ.).

13. Sokolova L.V., Tutorskiy I.A. *Kauchuk i rezina*, 1985, no. 4, pp. 16-19. (In Russ.).

14. Sokolova L.V., Chesnokova O.A. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 1987, ser. A, 29, no. 1, pp. 147-152. (In Russ.).

15. Frenkel' S.Ya., Yel'yashevich G.K. *Termodinamika i morfologiya fazovykh perekhodov v polimerakh* [Thermodynamics and morphology of phase transitions in polymers]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 1971, vol. XIII, no. 2, pp. 493-505. (In Russ.).

16. *Relaksatsionnyye yavleniya v polimerakh* [Relaxation phenomena in polymers]: Collection of articles. Ed. by G.M. Bartenev, Yu.V. Zelenev. Leningrad, Khimiya Publ., 1972, 376 p. (In Russ.).

17. Frenkel' S.Ya., Yel'yashevich G.K. *Osnovy relaksatsionnoy termodinamiki* [Fundamentals of Relaxation Thermodynamics] In *Relaksatsionnyye yavleniya v polimerakh* [Relaxation phenomena in polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972, pp. 229-234. (In Russ.).

18. Frenkel' S.Ya., Yel'yashevich G.K. *Termodinamicheskoye opisaniye vzaimosvyazi struktury i reologicheskikh svoystv kondensirovannykh polimernykh sistem* [Thermodynamic Description of the Relationship between the Structure and Rheological Properties of Condensed Polymer Systems] In *Relaksatsionnyye yavleniya v polimerakh* [Relaxation phenomena in polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972, pp. 234-240. (In Russ.).

19. А.с. 1061048 СССР, 1983. Соколовский А.А., Вайнштейн Е.Ф., Донцов А.А. *Sposob termomekhanicheskogo analiza* [Thermomechanical Analysis Method].

20. Соколовский А.А., Вайнштейн Е.Ф., Донцов А.А., Пешехонова О.Б. *Metod termomekhanicheskogo analiza* [Method of thermomechanical analysis]. *Kauchuk i rezina*, 1987, no. 8, pp. 23-28. (In Russ.).

21. Sokolovskiy A.A., Gubeladze K.M., Vaynshteyn E.F., Kuz'minskiy A.S. O vzaimosvyazi mezhdu molekulyarnoy podvizhnost'yu i termookislitel'noy stoykost'yu rezin v napryazhonnom sostoyanii [On the relationship between molecular mobility and thermo-oxidative stability of rubbers in a stressed state]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, vol. XXX, no. 4, 1988, pp. 244-248. (In Russ.).
22. Vaynshteyn E.F., Sokolovskiy A.A., Ukhova Ye.M., Bandurina V.A. Steklovaniye i polzuchest' deformirovannykh elastomerov kak fazovyye termodynamicheskiye perekhody 2-go roda [Glass transition and creep of deformed elastomers as second-order thermodynamic phase transitions]. *Kauchuk i rezina*, 1994, no. 4, pp. 2-5. (In Russ.).
23. Vainstein E.F., Sokolovskii A.A., Kuzminskii A.S. The Influence Stress on the Kinetics of Thermal and Thermal Oxidative Processes in Elastomers. *Polymer Yearbook*, 1992, no. 9, pp. 79-100.
24. Vainstein E.F., Sokolovskii A.A. Thermodynamic Analysis of Cross-linked Polymer Thermoresistance. *Polymer Yearbook*, 1994, no. 11, pp. 49-73.
25. Sokolovskiy A.A. Struktura i termomekhanicheskiye svoystva real'nykh elastomerov v sostoyanii uslovnogo ravnovesiya [Structure and thermomechanical properties of real elastomers in a state of conditional equilibrium]. *Kauchuk i rezina*, 2015, no. 1, pp. 26-29 (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Соколовский Александр Александрович, к.т.н., зав. лаборатории ООО «Маяк-РТИ» (Россия, 141703, Московская обл., г. Долгопрудный, ул. Якова Гунина, д. 1).
 ORCID <https://orcid.org/0009-0003-5756-6961>
 E-mail: sokol_1961@mail.ru

Крупкин Егор Алексеевич, инженер-технолог РТИ, ИП Покатило В.В. (Россия, 141703, Московская обл., г. Долгопрудный, ул. Якова Гунина, д. 1)/
 E-mail: krupkin1999@ya.ru

Sokolovskii Aleksandr Al., Candidate of Technical Sciences, Head. laboratory of LLC «Mayak-RTI», (Russia, 141703, Moscow region, Dolgoprudny)/
 ORCID <https://orcid.org/0009-0003-5756-6961>
 E-mail: sokol_1961@mail.ru

Krupkin Egor A., Engineer, Sole proprietor Pokatilo V.V. (Russia, 141703, Moscow region, Dolgoprudny).
 E-mail: krupkin1999@ya.ru



VII РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ (С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ) «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕХИМИИ»

6-10 октября 2025 г., Пятигорск

Глубокоуважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в VII Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии».

Конференция состоится 6-10 октября 2025 года в г. Пятигорск, Пятигорский институт (филиал СКФУ).

Организаторы:

Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук
 Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы
 Научный совет по нефтехимии МААН
 Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
 Пятигорский институт (филиал Северо-Кавказского федерального университета)
 Ассоциация «Российский национальный комитет Мирового нефтяного совета»
 НП «Национальное каталитическое общество»

Тематика конференции

- Нефтехимия, нефтепереработка, промышленная органическая химия
- Альтернативное и возобновляемое сырье
- Переработка угля и полимерных отходов
- Газохимия, утилизация диоксида углерода, получение и транспортировка водорода
- Химия смазочных материалов

Научная программа конференции включает пленарные лекции (45 мин), ключевые доклады (30 мин), устные доклады (15 мин) и стендовые доклады.

*Подробная информация, электронная форма регистрации и загрузка тезисов доступны на сайте
<http://conference.forenewchemistry.ras.ru/>*

*С уважением, Ученый секретарь Объединенного Научного совета РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы
 к.х.н., н.с. ИНХС РАН Захарян Елена Михайловна*

СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИИЗОПРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ПУЧКОВ А.Ф.¹, СПИРИДОНОВА М.П.¹, НАСЫРОВ И.Ш.², МОХОВ А.Н.³,
КИРИЛОВА И.И.³, СВИНУХОВ Д.С.¹

¹Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Волжский, Россия

²АО «Стерлитамакский нефтехимический завод», г. Стерлитамак, Россия

³ОАО «Алтайский шинный комбинат», г. Барнаул, Россия

E-mail: mspiridonova@list.ru

В соответствии с рекомендациями правительства России о проведении научных разработок, способных осуществить замену натурального полиизопрена — НК на синтетические — СКИ-3, СКИ-5, авторы провели апробацию разработанных ими лактамсодержащих комплексных соединений в эластомерных композициях на основе НК, СКИ-3 и СКИ-5. Полученные результаты свидетельствуют о возможности решения проблемы, в частности, при использовании СКИ-5.

Ключевые слова: каучуки, транс ориентация технического углерода, свойства эластомерных композиций

Для цитирования: Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Насыров И.Ш., Мохов А.Н., Кирилова И.И., Свинухов Д.С. Свойства эластомерных композиций на основе синтетических полиизопренов с использованием лактамсодержащих комплексных соединений // Промышленное производство и использование эластомеров, 2025, № 1, С. 30-36. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-30-36.

Поступила в редакцию 25.02.25.

Принята в печать 24.03.25.

*Работа выполнена при поддержке гранта Администрации Волгоградской области.

PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON SYNTHETIC POLYISOPRENES USING LACTAM-CONTAINING COMPLEX COMPOUNDS

PUCHKOV A.F.¹, SPIRIDONNOVA M.P.¹, NASYROV I.Sh.²,
МОХОВА.Н.³, КИРИЛОВА И.И.³, СВИНУХОВ Д.С.¹

¹Volga Polytechnic Institute (branch) of Volgograd State Technical University, Russia

²Sintez-Kauchuk, Sterlitamak, Russia

³Altai tire Factory, Barnaul, Russia

Abstract. In accordance with the recommendations of the Russian government on scientific developments capable of replacing natural polyisoprene – NK with synthetic ones – SKI-3, SKI-5, the authors tested their lactam-containing complex compounds in elastomeric compositions based on NK, SKI-3 and SKI-5. The results obtained indicate the possibility of solving the problem, in particular, when using SKI-5.

Key words: rubbers, carbon black trans-orientation, properties of elastomeric compositions

For citation: Puchkov A.F., Spiridonova M.P., Nasyrov I.Sh., MokhovA.N., Kirilova I.I., Svinukhov D.S. Properties of elastomeric compositions based on synthetic polyisoprenes using lactam-containing complex compounds. *Prom. Proizvod. Ispol'z. Elastomerov*, 2025, no. 1, pp. 30-36. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-30-36. (In Russ.)

Крупнотоннажное производство синтетических полиизопренов СКИ-3 и СКИ-5 может в достаточной степени снизить потребление дорогостоящего зарубежного натурального каучука НК. Эта мотивация исходит из объективной оценки сравнительных эксплуатационных свойств эластомерных композиций на основе НК, СКИ-3 и СКИ-5, обладающих практически одинаковой структурой [1,2].

Авторы статьи в своем решении выдвинули предположение, что некоторые прерогативные свойства эластомерных композиций НК можно отнести на счёт возможного комплексообразования, учитывая присутствие в НК белков, липидов и некоторых оксидов металлов [3]. При этом образование комплексных соединений не может исключать возможность вхождения в лигандную сферу комплекса наночастиц технического

углерода, на поверхности которых содержатся кислородсодержащие группы: карбонильные, гидроксильные и карбоксильные [3]. Исходя из этого, авторы используют вариант исследований, принцип которого состоит в создании лактамсодержащего комплексного соединения (ЛКС) с последующей модификацией техуглерода (ТУ) этим ЛКС. Результат этого процесса — улучшение физико-механических свойств резиновых смесей и вулканизаторов на основе синтетических полизопренов. Для сохранения достигнутых свойств в условиях действия абразивного износа, а также динамических напряжений, авторы статьи рекомендуют совместное использование новых ЛКС — ϵ -KJZnSiTU, а также комплексного соединения ПРС-1NR, обладающего функциями противостарителя и способствующего уменьшению абразивного износа резин. Основная прерогатива использования созданных комплексных соединений ϵ -KJZnSiTU и ПРС-1NR — это учет физической структуры эластомерных композиций, как на основе индивидуальных каучуков, так и их комбинаций. Для индивидуальных каучуков — области с наименее рыхлой упаковкой макромолекул между ленточными надмолекулярными образованиями [ЗЭП], для комбинаций каучуков — межфазные области. Учитывая, что частицы ЛКС не молекулярного уровня, в силу стерических затруднений, вполне вероятно сосредоточение ЛКС в этих двух указанных областях.

Целью исследований явилось определение наиболее существенных положительных изменений физико-механических свойств эластомерных композиций либо на основе СКИ-3, либо — СКИ-5, при использовании ЛКС — ϵ -KJZnSiTU (далее МТУ) и ПРС-1NR.

Экспериментальная часть

Приготовление МТУ осуществляли в керамическом реакторе при $120 \pm 5^\circ\text{C}$. После загрузки в реактор расчетного количества ϵ -капролактама, JPPD и стеариновой кислоты и получения гомогенного расплава, осуществляли порционную загрузку оксида цинка. Это делалось для того, чтобы избежать перетекания вспененного расплава из реактора при выделении паров воды в результате образования стеарата цинка. Эти технологические особенности необходимо учитывать для определения конструктивных параметров производственного реактора, прежде всего — соотношение его диаметра и высоты. После прекращения вспенивания, смешение продолжалось до постоянства значений вязкости по Брукфильду. Готовый продукт в виде расплава сливался в контейнер. После охлаждения при комнатной температуре и приобретения продук-

том консистенции твороженной массы, его подвергали капсулированию в шаровой мельнице. Учитывая более существенное влияние ударных нагрузок со стороны шаров при капсулировании продукта, в производственной шаровой мельнице*, в экспериментах использовались продукты производственного приготовления, в том числе и комплексный противостаритель ПРС-1NR. Технология его лабораторного изготовления подобна МТУ. Рецептура отличается отсутствием оксида цинка и стеариновой кислоты, вместо которой используется канифоль.

Для доказательства возможной *транс*-ориентации частиц ТУ в расплав, при синтезе МТУ, вводили 5% масс. П-234 от общей массы ϵ -капролактама, JPPD, оксида цинка и стеариновой кислоты. Затем так же, как и продукт производственного приготовления, подвергали капсулированию в лабораторной шаровой мельнице.

Определение усталостной выносливости резин при многократном растяжении осуществлялось в соответствии с ГОСТ 261-79, при частоте растяжения 500 в минуту и при амплитуде растяжения 100%. Все остальные методы испытаний эластомерных композиций проводились по соответствующим ГОСТам.

Часть образцов вулканизаторов, приготовленных к испытаниям на абразивный износ, была подвергнута действию озона в озонной камере при концентрации $[\text{O}_3] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ % об}$. Недеформированные образцы закреплялись в струбцинах. Поверхность, подвергаемая абразивному износу, направлялась перпендикулярно к потоку озона.

Приготовление резиновых смесей осуществлялось в лабораторном резиносмесителе Brabender и на лабораторных вальцах 320 160/160.

Загрузка МТУ в смесительное оборудование осуществлялась на той же стадии, характерной для загрузки наполнителя контрольной смеси. Загрузка комплексного противостарителя ПРС-1NR — перед загрузкой вулканизующей системы.

Вулканизация осуществлялась в течение 30 мин при 155°C — для шинных протекторных смесей и при 150°C — для стандартных смесей на основе индивидуальных изопреновых каучуков. Физико-механические показатели определялись согласно ГОСТ 270-75, показатель истирания по ГОСТ 426-77.

Для получения реометрических данных использовался реометр MDR-3000.

*На базе ООО «Эластохим», где осуществляется производственное изготовление, используются мельницы диаметром около 1,2м и длиной — 2,5м; в лаборатории — мельницы объемом 3 дм³.

Обсуждение результатов

После лабораторного приготовления ЛКС (ε -KJZnSiTY (МТУ) и ПРС-1NR), в первую очередь, был апробирован МТУ. Для этого были использованы стандартные рецептуры резиновых смесей на основе НК, СКИ-3 и СКИ-5 [4]. В табл. 1 представлены составы резиновых смесей: контрольные — К1, К2 и К3 без МТУ, и опытные — О1 и О2 с МТУ.

Как следует из представленных в табл. 2 данных физико-механических свойств, опытные

Таблица 1

Составы эластомерных композиций, м.ч.

Ингредиенты	Образцы				
	К1	К2	О1	К3	О2
Каучук СКИ-3	100,0	—	100,0	—	—
Каучук НК	—	100,0	—	—	—
Каучук СКИ-5				100,0	100,0
ТУ П-234	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарин	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ε -KJZnSiTY (МТУ)	—	—	5,0	—	5,0
Сера	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Альтакс	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Дифенил-гуанидин	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

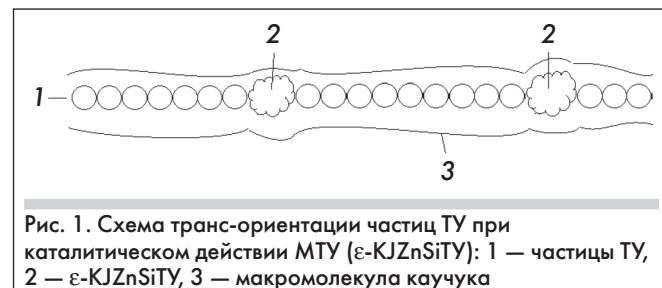
Таблица 2

Свойства вулканизатов эластомерных композиций

Показатели	Образцы				
	К1	К2	О1	К3	О2
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	4,5	7,4	5,2	4,3	4,0
Условная прочность при растяжении, МПа	27,3	29,4	29,7	27,1	28,6
Относительное удлинение, %	700	620	640	700	710
Истираемость, $\text{м}^3/\text{ТДж}$	64,8	33,4	31,0	128,9	45,1
Усталостная выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	66,0	60,0	123	105,0	150,0
Озоностойкость ($\varepsilon = 20\%$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{O}_3] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ % об.}$, ч (ГОСТ 9.026-74))	2	2	4	2	3
Условная прочность при растяжении после термоокислительного старения ($120 \text{ ч} \times 100^\circ\text{C}$), МПа	23,1	20,3	25,1	22,9	26,2

вулканизаты на основе СКИ-3 и СКИ-5 обладают более высокими упруго-прочностными свойствами, чем контрольные, не содержащие МТУ, а также не уступают, практически по всем показателям, вулканизатам на основе НК. Особое внимание необходимо уделить показателям усталостной выносливости, наибольшие значения которых у опытных резин, содержащих МТУ.

По теории Гриффита [5], в формулировке которой техническая прочность твердых тел зависит от дефектов, содержащихся как на поверхности, так и внутри тела, можно представить схему, в которой определена возможная транс-ориентация ТУ (рис. 1). В таком случае, при отсутствии цепочечных структур, дефектами могут быть агломераты ТУ, концентрация перенапряжений на которых приведет к снижению усталостной выносливости.



Возможность транс-ориентации подтверждается данными золь-гель анализа.

После улетучивания ацетона из фильтрата некапсулированного МТУ (ε -KJZnSiTY) на дне чашки Петри видны совершенно бесформенные скопления чёрного цвета (рис. 2 а). Вероятнее всего, это частицы ТУ коллоидных или наноразмеров, способных раствориться в ацетоне и пройти через поры фильтра с синей лентой. Если же предположить, что под действием ударных нагрузок со стороны шаров, наночастицы ТУ координируются комплексообразователем и способствуют образованию цепочечных структур за счет водородных связей между поверхностными карбоксильными группами наночастиц, то можно ожидать эти образования в фильтрате. Действительно, на дне чашек появля-

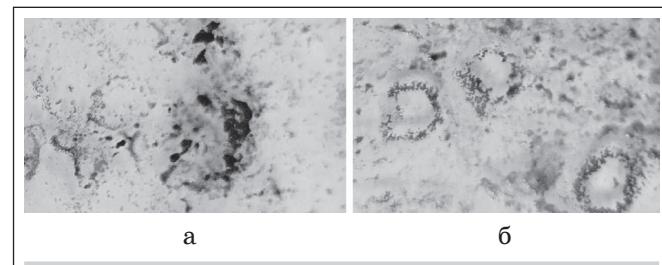


Рис. 2. Фото растворимых частиц в фильтрате, оставшихся на дне чашки Петри, после улетучивания ацетона:
а) некапсулированное ε -KJZnSiTY, б) капсулированное ε -KJZnSiTY

ются цепочечные кольцеобразные структуры (рис. 2 б).

Таким образом, комплексообразователь — цинк, при участии ϵ -капролактама, подобно комплексообразователям процесса полимеризации, как например титану и неодиму, способен организовать цепочечные структуры технического углерода, которые, прежде всего, должны быть ориентированы в областях с наименьшей упаковкой макромолекул. Наибольшая степень формирования цепочечных структур ТУ должна осуществляться в матрице каучука СКИ-5. Прерогативу в этом процессе следует отдать также катализатору, комплексообразователем в котором является неодим. Этот элемент, обладающий, практически, в два раза большим количеством электронных орбит, чем титан, способен передать более значительный энергетический потенциал макромолекулам. В таком случае, можно ожидать образование в полимере надмолекулярных структур (н.с.) в виде лент [6] с относительно плотной упаковкой макромолекул. При этом в областях между лентами возможно уменьшение различного рода макромолекулярных разветвлений, которые могли бы препятствовать образованию цепочечных структур.

Таким образом, при использовании МТУ в процессе приготовления резиновой смеси, возможно, происходит формирование цепочечных структур технического углерода, связанных между собой, как показано на рис. 1, комплексными соединениями.

Исходя из изложенного выше, можно ввести новый термин процесса формирования цепочечных структур — *транс*-ориентация. Можно, также, привести пример, когда в полимере нет условий для процесса *транс*-ориентации частиц ТУ. Вулканизаты эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН стандартной рецептуры без применения МТУ и с его использованием (5 м.ч. на 100 м.ч. каучука), соответственно, имеют условную прочность при разрыве, МПа: 18,8 и 15,6. Возможно, что н.с. в виде «пачек» [6] не способны к организации цепочечных структур частиц ТУ посредством *транс*-ориентации, а при создании цепочечных кольцеобразных структур, располагаемых вокруг ЛКС, не следует ожидать армирующего влияния, как это имеет место при *транс*-ориентации частиц ТУ. Снижение же прочностных свойств вулканизатов может произойти в результате локальных перенапряжений на кольцеобразных структурах. Таким образом, структуры, созданные *транс*-ориентацией, по всей вероятности, способны обладать армирующим действием, в итоге повышая когезионные свой-

ства резиновых смесей, а после вулканизации — повысить прочностные свойства резин.

Транс-ориентация частиц ТУ способна повышать когезионную прочность резиновых смесей на основе синтетических полизопренов. Так, резиновая смесь на основе СКИ-5, в рецептуре которой (см. табл. 1), вместо 30 м.ч. ТУ П-234, было использовано 50 м.ч. ТУ этой же марки, когезионная прочность была 0,33 МПа, в то время как смесь без МТУ — 0,17 МПа.

Как следует из реометрических кривых (рис. 3), возможная *транс*-ориентация частиц ТУ при использовании МТУ, судя об увеличении крутящего момента (кривая 2), приводит к увеличению напряжений в вулканизате при относительно небольших деформациях. Этот факт важен, особенно для «шашек» протектора большегрузных автомобилей, эксплуатируемых в карьерных условиях.

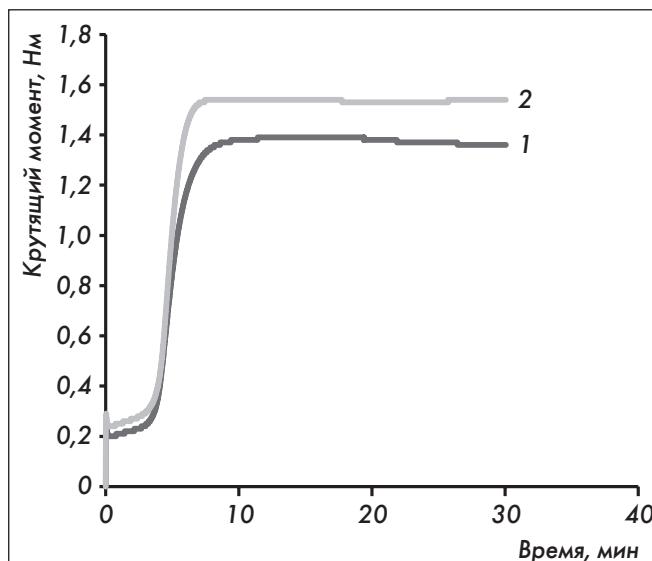


Рис. 3. Реометрические кривые эластомерных композиций на основе СКИ-5:

1 — К3 (без МТУ), 2 — О2 (с МТУ)

Исходя из относительно высокой динамической выносливости опытных вулканизатов СКИ-5, а также большего сохранения прочности в условиях термоокислительного старения, были проведены исследования возможности замены СКИ-3 на СКИ-5 в рецептуре протекторных резиновых смесей, используемых для сельскохозяйственных шин и многих других большегрузных автомобилей. В экспериментах были использованы опытные эластомерные композиции ОП-3 и ОП-5 (табл. 3), составы которых отличались от составов контрольных КП-3 и КП-5 тем, что в них была проведена замена комбинации противостарителей — JPPD и ацетонамила, на ПРС-1NR и МТУ. И, как следует из данных табл. 4, оснований для замены, именно в приведенных

рецептурах резиновых смесей, СКИ-3 на СКИ-5 вполне достаточно.

Таблица 3

Эластомерные композиции протекторов сельскохозяйственных шин, м.ч.

Ингредиенты	Образцы			
	КП-3	ОП-3	КП-5	ОП-5
Каучук СКИ-3	40,0	40,0	—	—
Каучук СКИ-5	—	—	40,0	40,0
Каучук СКД	30,0	30,0	30,0	30,0
Каучук СКМС-30				
АРКМ-15	30,0	30,0	30,0	30,0
ТУ П-234	68,0	68,0	68,0	68,0
Масло ПН-6	18,0	18,0	18,0	18,0
Белила цинковые	3,0	3,0	3,0	3,0
Стеарин	2,0	2,0	2,0	2,0
Канифоль	2,0	2,0	2,0	2,0
Защитный воск	4,0	4,0	4,0	4,0
ПРС-1NR	—	5,0	—	5,0
Ацетонанил Н	2,0	—	2,0	—
IPPD	2,0	—	2,0	—
ε-KJZnSiTU (МТУ)	—	5,0	—	5,0
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфенамид Ц	1,9	1,9	1,9	1,9
Сантогард PVI	0,2	0,2	0,2	0,2

Примечания: расшифровка — КП-3, ОП-3, КП-5, ОП-5; соответственно — контрольная на основе СКИ-3, опытная — СКИ-3; контрольная — СКИ-5, опытная — СКИ-5.

Таблица 4

Свойства вулканизатов эластомерных композиций протекторов сельскохозяйственных шин

Показатели	Вулканизаты			
	КП-3	ОП-3	КП-5	ОП-5
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	8,9	10,3	7,5	11,4
Условная прочность при растяжении, МПа	16,6	17,1	16,1	18,7
Относительное удлинение, %	500	480	520	460
Истираемость, $\text{м}^3/\text{ТДж}$	52	43	59	40
Усталостная выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	60	60	70	92
Озонастойкость ($\varepsilon = 20\%$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{O}_3] = 5 \cdot 10^{-5}\% \text{ об.}$), ч. (ГОСТ 9.026-74)	2	2,5	2	3

Что касается кинетики вулканизации, то использование МТУ и ПРС-1NR не оказывает влияние на величину индукционного периода, увеличивая, несколько, максимальный крутящий момент. На рис. 4 реометрическая кривая контрольной резиновой смеси на основе СКИ-3

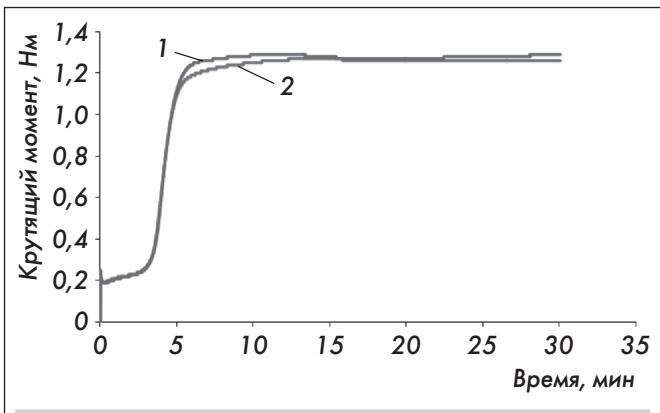


Рис. 4. Реометрические кривые протекторных резиновых смесей сельскохозяйственных шин: 1 — опытная ОП-5; 2 — опытная ОП-3

(без использования МТУ и ПРС-1NR) не приведена, так как она совпадает с кривой — ОП-3.

Значительная часть исследований была посвящена анализу данных абразивного износа. Это было вызвано тем, что вулканизаты шинных протекторных эластомерных композиций, с использованием «классической» системы противостарителей — 2 м.ч. IPPD и 2 м.ч. ацетонанила на 100 м.ч. каучука, только в начальном периоде абразивного износа (табл. 5 — первые 100 оборотов) при испытании образцов на машине типа «Грассели» дают вполне удовлетворительные результаты. Вероятно, это следствие присутствия в поверхностных слоях контрольных образцов миграционной системы противостарителей. Но, уже при действии следующих 100 оборотов все изменяется в пользу опытных вулканизатов на основе СКИ-5. Наконец, при действии 300 оборотов, вулканизаты контрольной резины на «шкурке» оставляет темный след. При этом потеря массы резко снижается, так как часть износа остается на «шкурке». При испытании опытных образцов появление темного следа отмечается к 600 оборотов диска. Таким образом, для опытных вулканизатов, из-за миграционных стерических затруднений ЛКС, в частности — комплексного противостарителя ПРС-1NR, защитные действия от диффузионного кислорода, в поверхностных слоях, несколько меньше. Но, при достижении 700 оборотов, когда поверхностные слои контрольной резины, с относительно большой концентрацией противостарителей, уже износились, как отмечено выше «картина меняется»: Δm вулканизата КП-5 больше Δm вулканизата ОП-5. Впрочем, опытный вулканизат характеризуется и меньшим показателем истираемости (α , $\text{м}^3/\text{ТДж}$).

Можно отметить, что движение грузовых автомобилей по асфальту, особенно при торможении, также, сопровождается образованием темного следа, как это имеет место при испытании образцов их протекторных резин.

Таблица 5

Результаты абразивного износа вулканизатов КП-5 и ОП-5

Количество оборотов абразивного диска	Абразивный износ Δm ; (истираемость, α , $\text{м}^3/\text{ТДж}$) образцов			
	Под действием озона		Без действия озона	
	КП-5	ОП-5	КП-5	ОП-5
100	0,0658; (-)	0,0728; (-)	0,0669; (35)	0,0706; (37)
200	0,0410; (-)	0,0504; (-)	0,1107; (59)	0,0758; (40)
300	0,0202; (-)	0,0338; (-)	0,0131; (-)	0,0776; (41)

На рис. 5 видно, что олигомерные продукты, образующиеся при контакте контрольных резин (КП-5) с острыми гранями абразивной шкурки, приводят к слиянию крупных скаток, по сравнению с образующимися при испытаниях образцов опытных резин (ОП-5), с использованием комплексного противостарителя. Возможно, что в реальных условиях эксплуатации шин, с противостарителями из производных *n*-фенилендиамина в их комбинациях с ацетонанилом, подобные явления могут привести к увеличению тормозного пути.

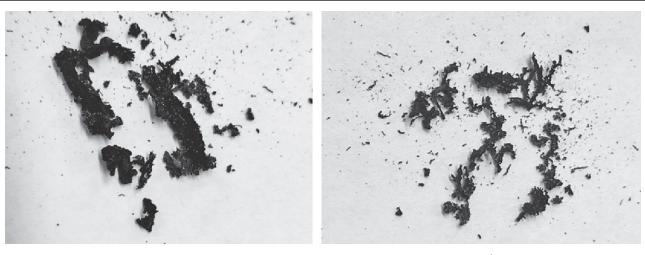


Рис. 5. Скатки олигомерных продуктов резины:
а — контрольной КП-5, б — опытной ОП-5

Авторами было отмечено, что при действии грозовых разрядов, но до начала дождя, тормозной путь более насыщенный и длинный. Действие озона, вследствие образования олигомерных частиц, в наибольшей степени проявляется в образцах контрольных резин.

Часть потери массы (Δm) вулканизатов контрольного состава, подвергнутых действию озона, в результате образования скаток с содержа-

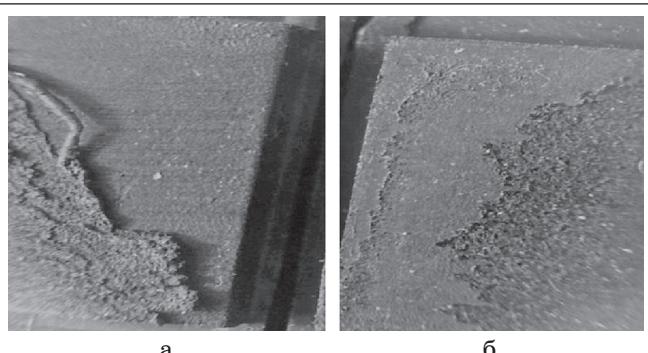


Рис. 6. Поверхность образцов резин после испытания на машине типа «Грассели» при действии озона: а — КП-5, б — ОП-5 после 300 оборотов диска машины

нием олигомеров, способна заполнить рельеф абразива, оставляя на «шкурке» темный след. Другая часть — представленная олигомером, вероятно, с меньшей молекулярной массой, чем в первой части, остается на образце (рис. 6, а). В этом случае, также, нельзя определить объективную потерю массы и, в итоге, показатель истираемости (α).

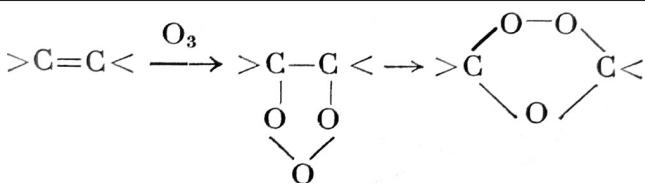


Рис. 7. Действие озона по двойным связям ненасыщенных каучуков с образованием:
а — озонидов; б — изоозонидов

Разрыв изоозонидов (рис. 7, б) в образцах, находящихся в напряженном состоянии приводит к появлению трещин [7]. В первую очередь, чаще всего возникают краевые трещины, где под действием штанцевого ножа уже могут возникнуть микротрещины, далее развивающиеся от действия озона и диссипативных перенапряжений. В образцах, готовых к абразивному износу, но не подвергающихся деформациям, образование изоозонидов происходит, вероятно, за счет диффузионного озона. Причем наибольшая концентрация изоозонидов возможна в областях с наименее плотной упаковкой макромолекул, т.е. в межфазных областях с транс-ориентацией ТУ. Поэтому олигомерные продукты на поверхности опытных образцов, практически, отсутствуют (см. рис. 6, б). Дать объективную оценку показателю истираемости, также, невозможно, так как, хотя и отсутствует на «шкурке», темный след, но на ней остаются разбросанные крупные скатки. Вполне вероятно, что в реальных условиях эксплуатации шин, этот факт не будет способствовать увеличению тормозного пути.

Выводы

Можно отметить некоторые преимущества использования СКИ-5 в протекторных эластомерных композициях при совместном использовании МТУ (ϵ -KJZnSiTU) и ПРС-1NR:

- повышение условных напряжений в резинах беговой части протектора, а также их усталостной выносливости;
- меньшее образование низкомолекулярных продуктов при абразивном износе беговой части протектора, что особенно важно при торможении шин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А. и др. Натуральный и синтетический цис-полиизопрены. Часть 1. Современное состояние и перспективы развития производства // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2020, № 2, С. 34-47.
2. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А. и др. Натуральный и синтетический цис-полиизопрены. Часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российских торговых марок производства ОАО «Синтез-Каучук» // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2020, № 3-4, С.45-55.
3. Кабанов В.А., Акутин М.С., Бакеев Н.Ф. и др. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.3. М.: Советская энциклопедия, 1977, С. 152.
4. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012, 744 с.
5. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
6. Кабанов В.А., Акутин М.С., Бакеев Н.Ф. и др. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.2. М.: Советская энциклопедия, 1977, С. 322-323.
7. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Каблов В.Ф., Казначеева В.А., Светличная В.Б. Дополнительные воззрения на процесс озонного старения резин и приемы защиты, исходя из них // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2011. — № 2. — С.32-35.

REFERENCES

1. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Zhavoronkov D.A. et al. Natural'nyy i sinteticheskiy tsis-poliiizopreny. Chast' 1. Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya proizvodstva [Natural and synthetic cis-polyisoprenes. Part 1. Current state and prospects for production development]. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2020, no.2, pp. 34-47. (In Russ.).
2. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Zhavoronkov D.A. et al. Natural'nyy i sinteticheskiy tsis-poliiizopreny. Chast' 2. Svoystva SKI mirovykh proizvoditeley i rossiyskikh torgovykh marok proizvodstva OAO «Sintez-Kauchuk» [Natural and synthetic cis-polyisoprenes. Part 2. Properties of SKI from world manufacturers and Russian trademarks produced by Sintez-Kauchuk]. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2020, no.3-4, pp. 45-55. (In Russ.).
3. Kabanov V.A., Akutin M.S., Bakeyev N.F. et al. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. In 3 volumes. Vol. 3. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1977, p. 152. (In Russ.).
4. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika*. Ch. 1. Kauchuki i ingrediyenty. [The Great Handbook of the Rubber Manufacturer. Part 1. Rubbers and Ingredients]. Ed. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozov. Moscow, Publishing Center «Tekhinform» MAI», 2012, 744 p. (In Russ.).
5. Volkov A.I., Zharskiy I.M. *Bol'shoy khimicheskiy spravochnik* [The Great Chemical Handbook]. Minsk: Sovremennaya shkola Publ., 2005. 608 p. (In Russ.).
6. Kabanov V.A., Akutin M.S., Bakeyev N.F. et al. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. In 3 volumes. Vol. 2. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1977, pp. 322-323. (In Russ.).
7. Puchkov A.F., Spiridonova M.P., Kablov V.F., Kaznacheyeva V.A., Svetlichnaya V.B. Dopolnitel'nyye vozvreniya na protsess ozonnogo stareniya rezin i priyemy zashchity, iskhodya iz nich [Additional views on the process of ozone aging of rubber and protection methods based on them]. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2011, no. 2, pp. 32-35. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Пучков Александр Федорович, доцент, канд. тех.н. Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета (404121, г. Волжский, Волгоградская обл., ул. Энгельса, 42 а).

E-mail: elastohim@mail.ru

Спиридонова Марина Петровна, профессор, д.т.н., Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета (404121, г. Волжский, Волгоградская обл., ул. Энгельса, 42 а).

E-mail: mspiridonova@list.ru

Насыров Ильдус Шайхитдинович, канд.хим.наук, советник директора по производству АО «Стерлитамакский нефтехимический завод», г. Стерлитамак, Россия.

E-mail: nasyrov.ish@ruschem.ru

Мохов Александр Николаевич, ОАО «Алтайский шинный комбинат», г. Барнаул, Россия.

E-mail: user1625@ashk.ru

Кириллова Инна Ивановна, ОАО «Алтайский шинный комбинат», г. Барнаул, Россия.

E-mail: user1625@ashk.ru

Свищуков Даниил Сергеевич, Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, студент (404121, г. Волжский, Волгоградская обл., ул. Энгельса, 42 а).

E-mail: elastohim@mail.ru

Puchkov Aleksandr F., Cand. Sci.(Tech.), Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia.

E-mail: elastohim@mail.ru

Spiridonova Marina P., Professor, Dr.Sci.(Tech.), Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia.

E-mail: mspiridonova@list.ru

Nasyrov Ildus Sh., Candidate of Chemical Sciences, Sterlitamak Petrochemical Plant JSC, Sterlitamak, Russia.

E-mail: nasyrov.ish@ruschem.ru

Mokhov Aleksandr N., Altai tire Factory, Barnaul, Russia

E-mail: user1625@ashk.ru

Kirilova Inna I., Altai tire Factory, Barnaul, Russia.

E-mail: user1625@ashk.ru

Svinukhov D.S., Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia.

E-mail: elastohim@mail.ru

БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ ДОЛГОПЛОСК. К 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ



Академик Борис Александрович Долгоплоск (1905-1994)

Крупнейшему ученому в области химии высокомолекулярных соединений и металлоорганического катализа в 2025 г. исполняется 120 лет со дня рождения!

В статье публикуются выдержки из книги «Долгоплоск Борис Александрович, 1905-1994», вышедшей в издательстве «Наука» в 1999 г. [1]. Краткий очерк научной и научно-организационной деятельности в этой книге написан д.х.н., профессором Е.И. Тиняковой. Фотографии взяты из статьи д.х.н. В.А. Яковлевы «Исследователь и создатель синтетических каучуков. К 100-летию со дня рождения академика Б.А. Долгоплоска» (Вестник российской академии наук, 2005. Т. 75, № 11, С. 1044) [2].

На протяжении многих лет научные интересы Долгоплоска концентрировались на изучении процессов полимеризации и сополимеризации диенов и сопутствующих им реакций.

Круг задач Бориса Александровича был необычайно широк: это и различные аспекты полимеризации и сополимеризации непредельных

соединений (главным образом диенов) под влиянием радикальных, ионных и ионно-координационных систем; полимеризация под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений; химия металлоорганических соединений щелочных; щелочноземельных и переходных металлов; реакции метатезиса олефинов полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла; разные вопросы гетерогенного катализа [1].

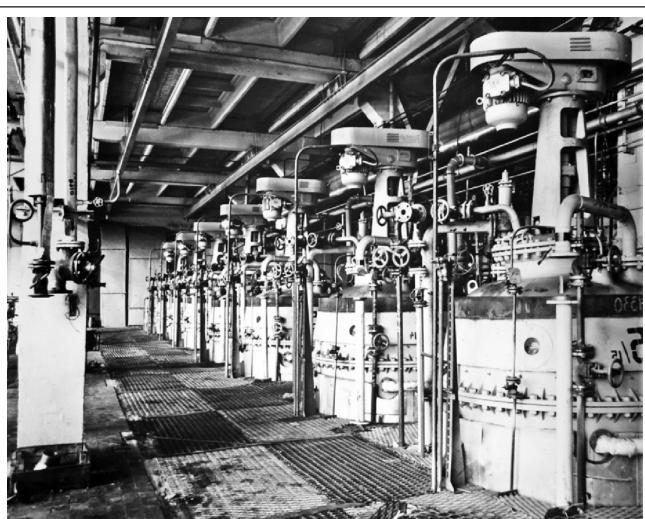
Борис Александрович Долгоплоск родился 12 ноября 1905 г. в Белоруссии, в селе Лукомль Чащничского района Витебской обл.

В начале своей трудовой деятельности работал избачом в селах Витебской области, после переезда в Москву некоторое время исполнял обязанности курьера и экспедитора в Народном комиссариате труда РСФСР.

В 22 года (1927 г.) поступил на химический факультет Московского университета. Учебу на третьем и четвертом курсах Борис Александрович сочетал с работой лаборанта кафедры аналитической химии.

В 1931 г. Долгоплоск окончил университет по специальности «Катализ в органической химии» и был направлен на стажировку в Ленинград на Опытный завод синтетического каучука «литер Б» для ознакомления с процессом синтеза каучука из бутадиена по методу академика С.В. Лебедева.

В марте 1932 г. Борис Александрович начал работать на первом в мире заводе по производству синтетического каучука в Ярославле начальником цеховой, а затем — центральной заводской лаборатории.



Цех Ярославского завода синтетического каучука СК-1

Он занимался вопросами аналитического контроля производства синтетического каучука. Под его руководством были разработаны методы определения концентрации бутадиена в смеси с бутенами, молярного объема бутадиена при различных давлениях, взрывных концентраций газов в производстве синтетического каучука и методы автоматической сигнализации об опасных концентрациях. На Ярославском заводе синтетического каучука *Борис Александрович* усовершенствовал разработанный академиком *С.В. Лебедевым* катализатор синтеза бутадиена из спирта, благодаря чему добился повышения выхода бутадиена на 25%. Усовершенствованный катализатор был внедрен на всех заводах, вырабатывавших бутадиен из спирта.

Борис Александрович вступает в область развивающейся химии высокомолекулярных соединений, основу которой тогда составляли радикальных процессы.

В 1935 г. на Ярославском заводе СК начались работы по получению синтетического латекса путем полимеризации бутадиена в водной эмульсии под влиянием диазоаминонбензола (ДАБ) — по методу профессора *Б.А. Догадкина*. Реакция полимеризации протекала медленно, при высокой температуре (100°C), что отрицательно сказывалось на качестве латекса. Для его улучшения необходимо было ускорить процесс и понизить температуру полимеризации. В 1938 г. к этим работам подключились *Б.А. Долгоплоск* и руководимая им ЦНИЛ завода.

Механизм действия ДАБ еще не был известен, *Борис Александрович* пришел к выводу о радикальной природе его распада и экспериментально доказал это.

Знание сущности биохимических процессов и блестящая химическая интуиция уже в самом начале работ по полимеризации бутадиена под влиянием ДАБ или пероксидов (гидропероксидов) привели *Бориса Александровича* к выводу о необходимости введения в систему для ускорения полимеризации «активаторов». В качестве таковых были использованы углеводы, аскорбиновая кислота, гидрохинон и другие восстановители. Первые опыты блестяще подтвердили правильность научной догадки: применение «активаторов» позволило существенно ускорить процесс и снизить температуру полимеризации. Изучение механизма действия систем ДАБ(пероксид)-восстановитель привело *Б.А. Долгоплоска* к открытию явления окислительно-восстановительного инициирования цепных радикальных процессов (1938-1939). Была доказана радикальная природа реакций между

окислителем и восстановителем, показана возможность управления процессом.

В 1939 г. награжден орденом трудового Красного знамени за образцы стахановской работы и успехи в деле освоения новой техники на заводах и рудниках химической промышленности*.

В 1941 г. *Б.А. Долгоплоску* (совместно с *Б.Д. Догадкиным*) присуждена Государственная премия СССР III степени за разработку метода получения латекса из синтетического каучука.

Позже, уже в 1944 г. *Б.А. Долгоплоск* защитит диссертацию по теме «Исследование в области полимеризации под влиянием диазоаминонбензола». После защиты диссертации, представленной на соискание степени кандидата наук, ему была присуждена степень доктора химических наук.

Применение систем «диазоаминонбензол-гидрохинон» и «гидроперекись-гидрохинон» в 1940 г. на Ярославском заводе синтетического каучука позволило получить полибутадиен, который превосходил по морозостойкости серийный натрий-бутадиеновый каучук СКБ. В годы Великой Отечественной войны морозостойкий каучук ДБ-2 выпускался на Ярославском заводе СК.

Наибольший практический интерес представляют разработанные под руководством *Бориса Александровича* окислительно-восстановительные системы, инициирующие полимеризацию при низких температурах (вплоть до минус 50°C).

В 1942-1943 гг. в ЦНИЛ Ярославского завода СК на основе применения окислительно-восстановительных систем был синтезирован сополимер бутадиена с винилиденхлоридом с целью использования в качестве кожзаменителя в различных изделиях. После подробной технологической проработки во ВНИИСК процесс получения концентрированного латекса ДВХБ-50 был реализован на Казанском заводе СК.

Разработка методов эмульсионной полимеризации явилась поворотным пунктом в решении проблемы синтеза каучуков и привела к созданию гаммы новых каучуков общего и специального назначения. Однако методы радикальной полимеризации не позволяли получать стереорегулярные полимеры диенов. Результаты исследований привели к выводу о том, что соотношение 1,4- и 1,2(3,4)-звеньев при радикальной полимеризации диенов определяется природой мономера, а соотношение *цис*- и *транс*-звеньев — температурой полимеризации.

Огромное практическое значение имеет до сих пор работа *Бориса Александровича*, посвященная изучению ингибирования процессов образо-

*Газета «Правда», 1939, 18 мая.

вания и роста «губчатого» полимера бутадиена. Этот нерастворимый полимер самопроизвольно образовывался и накапливался в трубопроводах и аппаратуре в ходе освоения производства бутадиенового каучука СКБ, что приводило к нарушениям технологического режима и даже авариям на производстве. Долгоплоск доказал радикальную природу этого процесса и нашел пути его ингибиции. Он установил, что образование и рост «губчатого» полимера полностью прекращается в присутствии ингибиторов радикальных процессов, например, пиракатехина, пирогаллола, неполных эфиров полифенолов, входящих в растворимую в бутадиене фракцию древесно-смольного антиоксиданта. С 1943 г. и по сей день древесно-смольный антиоксидант применяется на всех заводах для хранения и транспортировки бутадиена. Такой прием ингибиции эффективен и в производстве хлоропренового каучука для борьбы с образованием со-полимера.

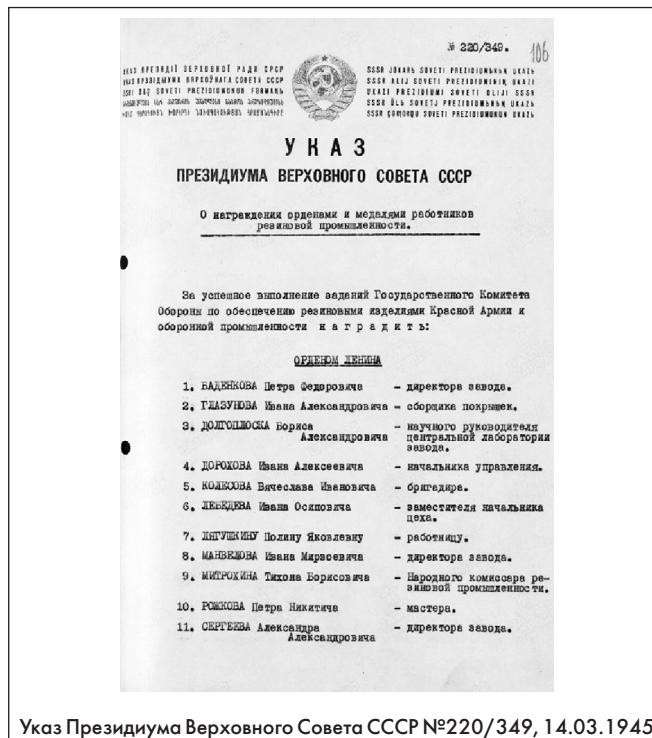
Уже первые результаты работ по изучению процессов структурирования и деструкции полимеров в углеводородных средах под влиянием окислительно-восстановительных систем привели Б.А. Долгоплоска к выводу о возможной роли их в процессах серной вулканизации и необходимости изучения механизма формирования моно-, ди- и полисульфидных связей. Проведенные исследования выявили способность ряда ускорителей серной вулканизации участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, генерирующих свободные радикалы.

Для понимания механизма вулканизации большое значение имел цикл исследований по изучению реакций серы с различными ускорителями вулканизации, в которых было установлено, что эти реакции протекают с большой скоростью через промежуточное образование двусернистого (H_2S_2) и полисернистого (H_2S_n) водорода, разложение которых происходит по цепному механизму и сопровождается образованием радикалов HS^\cdot и HS_n^\cdot , характеризующихся рядом специфических особенностей.

В 1944-1946 гг. Борис Александрович по совместительству заведовал кафедрой органической химии Ярославского технологического института.

В 1945 г. Борис Александрович и ряд сотрудников завода были награждены Орденом Ленина за выполнение заданий Государственного Комитета Обороны по обеспечению резиновыми изделиями Красной Армии и оборонной промышленности.

В 1946 г. награжден медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг.»



Указ Президиума Верховного Совета СССР №220/349, 14.03.1945

С 1946 по 1961 г. Долгоплоск исполнял обязанности заместителя директора по научной работе во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева (ВНИИСК), созданном на основе Опытного завода «литер Б».

Одновременно с 1948 по 1961 гг. Б.А. Долгоплоск заведовал лабораторией механизма полимеризационных процессов в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР.

В 1949 г. присуждена Государственная премия II степени за научные исследования в области полимеризации, опубликованные в 1948 г.*. Задача синтеза стереорегулярных полимеров диенов была успешно решена после открытия катализаторов Циглера-Натта (1954 г.) для полимеризации олефинов. Б.А. Долгоплоск активно включился в исследования в этом направлении почти сразу после публикации первых работ по координационной полимеризации, и уже в 1957 г. им с сотрудниками ВНИИСК были опубликованы две статьи по полимеризации бутадиена и изопрена на системе $TiCl_4-AlR_3$. Эта система при полимеризации изопрена приводит к получению 1,4-циклического изопрена и была впоследствии реализована в промышленном производстве каучука СКИ (циклический изопрен). При полимеризации бутадиена под влиянием системы $TiCl_4-AlR_3$ образуется полимер, содержащий до 98% 1,4-звеньев (смесь цис- и транс-). В дальнейшем в работах, выполненных совместно с В.А. Кролем, было установлено, что замена $TiCl_4$

*Газета «Правда», 1949, 9 апр.



Долгоплоск Б.А., 1949 г.

на TiI_4 или смешанные иодид-хлориды титана приводит к получению полибутидиена, содержащего до 85-90% 1,4-*цис*-звеньев. Были подробно изучены кинетические закономерности полимеризации бутадиена на системах $TiCl_nI_4$ -*n*- AlR_3 , влияние различных факторов на молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера, пути регулирования ММ. Процесс полимеризации на титановой системе осложнялся образованием линейных и циклических димеров и тримеров бутадиена. При изучении влияния различных факторов на эти процессы были найдены условия, позволяющие существенно снизить выход олигомеров.

Результаты лабораторных исследований полимеризации бутадиена на титановой катализитической системе послужили основой для создания промышленного способа получения *цис*-полибутидиена (каучука СКД). Эта работа проводилась большим коллективом, руководимым Б.А. Долгоплоском и состоявшим из химиков и технологов ВНИИСК, а также Ефремовского, Ярославского и Казанского заводов СК. В короткий срок были разработаны оптимальная рецептура и технологическая схема проведения полимеризации в заводских условиях, процессов выделения каучука и регенерации иода, выбраны оптимальные молекулярные параметры каучука СКД. Уже в 1964 г. была выпущена опытная партия каучука СКД на pilotной установке Ефремовского завода СК. В 1966 г. на этом заводе началось промышленное производство каучука СКД, а в 1967 г. — и на Воронежском заводе СК.

Почти одновременно в конце 1950-х годов другой руководимый Борисом Александровичем коллектив, включавший сотрудников ВНИИСК, ИВС и заводов СК (Е.Н. Кропачева, В.Н. Згонник, Б.С. Туров, П.А. Виноградов и др.), начал работы по синтезу *цис*-полибутидиена под влиянием кобальтовых систем. Основные усилия были сосредоточены на системе, состоящей из карбоксилатов кобальта, диалкилалюминий-хлорида и модификатора (главным образом H_2O) и эффективной при высоком соотношении $Al:Co$ [$Al/Co > 100$ (моли)]. Были изучены кинетические закономерности процесса полимеризации и влияние различных факторов на микроструктуру цепи, ММ и ММР полимеров. В этих работах было установлено, что при полимеризации на кобальтовой системе не образуются олигомеры, но процесс осложняется развитием вторичных реакций, протекающих под влиянием катализитической системы и ее катионактивных компонентов, — процессами *цис*, *транс*-изомеризации и миграции двойных связей. Эти реакции приводят к образованию в полимере участков с системой сопряженных двойных связей, которые в той или иной мере участвуют в процессе полимеризации, приводя к появлению разветвленных макромолекул.



Б.А. Долгоплоск на отдыхе, 1958 г.

Позже (в начале 1990-х годов) в лаборатории Б.А. Долгоплоска в ИНХС (в группе О.К. Шареева) совместно с Центральной заводской лабораторией Ефремовского завода СК показана возможность резкого снижения соотношения Al:Со при сохранении низких концентраций соли кобальта. Процесс полимеризации осуществляется на предварительно сформированном катализитическом комплексе $\text{CoX}_2\text{-RnAlCl}_3\text{-n}$ при соотношении Co:Al, равном 1:(10-20) (моли). Определены кинетические параметры полимеризации бутадиена на приготовленном таким образом катализаторе (концентрация активных центров, константы скорости роста цепи и др.).

Выяснение влияния различных условий полимеризации на активность катализатора, микроструктуру и молекулярно-массовые характеристики полимера помогло разработать промышленный способ получения стереорегулярного бутадиенового каучука СКД.

В 1959 г. во ВНИИСК была создана пилотная установка по получению каучука СКД, а в 1960 г. на ней были получены первые 500 кг каучука с применением титановой катализитической системы для всесторонних его испытаний. На основании лабораторных исследований и результатов работы на пилотной установке в конце 1960 г. Гипрокаучуку были выданы данные для разработки первого варианта проектного задания промышленного производства каучука СКД на Ярославском заводе СК [3].

Наряду с широким изучением процессов полимеризации под влиянием цис-регулирующих катализитических систем в лабораториях Бориса Александровича Долгоплоска проводились исследования по синтезу транс-полимеров и сополимеров диенов.

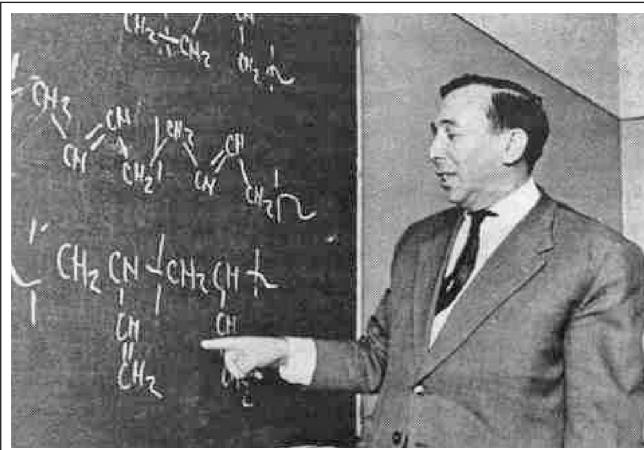
Применение оксидно-хромового катализатора позволило впервые в 1958 г. получить кристаллические 1,4-транс-полимеры бутадиена и изопрена. При сополимеризации бутадиена с изопреном или пипериленом на том же катализаторе был синтезирован широкий набор кристаллических и аморфных транс-сополимеров.

Резины из аморфного транс-сополимера бутадиена с пипериленом, полученного на гетерогенном хромовом катализаторе, характеризовались комплексом ценных свойств. Эти работы открывают возможность рационального использования пиперилена — побочного продукта производства изопрена.

Кристаллические транс-полимеры диенов были получены также при полимеризации под влиянием ванадиевых, никелевых, лантанидных и других систем.

В 1958 г. Долгоплоск был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР.

В 1961 г. по приглашению академика Н.Н. Семенова Борис Александрович переехал в Москву и поступил на работу в Институт химической физики АН СССР. Однако руководство исследованиями по синтезу каучука СКД за ним сохранилось.



Б.А. Долгоплоск выступает на лабораторном семинаре. 1960-е гг.

В 1964 г. была выпущена крупная опытная партия этого каучука на Ефремовском заводе. В 1966 г. на этом же заводе началось многотонажное производство СКД, а в 1967 г. — на Воронежском заводе синтетического каучука. Каучук СКД до сих пор производится в крупном масштабе и, наряду с полизопреном, остается одним из основных стереорегулярных каучуков массового применения в шинной и резинотехнической промышленности.



Б.А. Долгоплоск с учениками, 1960-е гг.

За фундаментальные и прикладные исследования, приведшие к созданию промышленного способа синтеза цис-полибутадиена, Долгоплоску было присвоено звание Героя Социалистического Труда и присуждена премия им. С.В. Лебедева Президиума АН СССР.



Военные химики поздравляют Б.А. Долгоплоска с присуждением ему звания Героя Социалистического труда, 1963 г.

В апреле 1963 г. он перевелся в Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева АН СССР, где работал до конца своих дней.

В 1963-1989 гг. Долгоплоск возглавлял лабораторию металлоорганического катализа, в 1989-1994 гг. был советником при дирекции института, оставаясь научным руководителем лаборатории.

В эти годы впервые была исследована полимеризация диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений многих переходных металлов. Исследованиям, проводившимся в лаборатории Бориса Александровича в ИНХС (Е.И. Тинякова, В.А. Яковлев, И.А. Орешкин, О.К. Шараев, К.Л. Маковецкий, И.Ш. Гузман, О.П. Паренаго и др.) и во ВНИИСК (В.А. Кормер, Б.Д. Бабицкий и др.), предшествовала работа по синтезу металлоорганических соединений общей формулы R_nM и R_nMX_m ($M = Ni, Co, Ti, Cr, Ln, V$ и др.; R — аллил, кротил, пентенил, олигодиенил, бензил, триметил-силил) с π -аллильной и σ -связью С—М и изучению их свойств. Большинство использованных соединений было синтезировано впервые. π -Алкенильные соединения удачно моделируют конец растущей полимерной цепи при полимеризации диенов. Установлено влияние π -алкенильного лиганда на устойчивость металлоорганических соединений, показана высокая стабильность олигодиенильных соединений переходных металлов, обусловленная дополнительной π -координацией двойной связи олигодиенильной цепи с переходным металлом.

Изучены каталитическая активность и стереоспецифичность действия синтезированных соединений при полимеризации диенов, влияние электронодонорных и электроноакцепторных

добавок на эффективность и стереоспецифичность, основные кинетические закономерности процесса полимеризации, оценены концентрация активных центров и другие параметры процесса. Исследованы побочные реакции, протекающие при формировании каталитического комплекса и в процессе полимеризации. В результате проведенных исследований установлено, что на одном и том же металле в зависимости от природы связанных с ним лигандов и степени его окисления с высокой стереоспецифичностью могут быть синтезированы полимеры, состоящие полностью из 1,4-цик-, 1,4-транс-, 1,2- или 3,4-звеньев.

Электронодонорные соединения, способные образовывать комплексы с переходными металлами, как правило, приводят к снижению эффективности металлоорганических соединений при полимеризации и к изменению стереоспецифичности действия — к переходу от 1,4-цик-стереорегулирования к 1,4-транс- и 1,2(3,4)-стереорегулированию подобно тому, как это наблюдается при полимеризации катализаторами Циглера-Натта.

Были выдвинуты экспериментально обоснованные представления о механизме стереорегулирования при полимеризации диенов, согласно которым содержание 1,4-цик- и 1,4-транс-звеньев в полимерной цепи определяется соотношением скоростей роста цепи и анти-, син(цик-, транс)-изомеризации концевого звена в активном центре. Рассмотрен механизм формирования 1,2-звеньев с их синдиотактическим расположением.

Инициирование полимеризации диенов металлоорганическими соединениями переходных металлов однозначно указывает на то, что необходимым условием для проявления каталитической активности является образование связи углерод — переходный металл. Истинным активным центром может являться не индивидуальное металлоорганическое соединение, а его комплекс с алюминийорганическими или другими соединениями.

Полученные результаты позволили сделать вывод о природе активных центров, осуществляющих разные типы стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием катализаторов циглеровского типа с участием соединений Ti, Ni, Co, V, Cr и других металлов.

В 1964 г. Борис Александрович был избран действительным членом Академии наук СССР.

В начале 1960-х годов были открыты неожиданные для химиков реакции полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла и реакции перераспределения двойных связей в ацикли-



Президиум торжественного заседания, посвященного 60-летию Б.А. Долгоплоска:

На переднем плане (слева направо): Б.А. Долгоплоск, его жена В.И. Морозова, член-корреспондент АН СССР Н.С. Наметкин, директор Института нефтехимического синтеза, 1965 г.

ческих олефинах (реакции метатезиса), протекающие в мягких условиях под влиянием соединений W, Mo, Re и Ta в комбинации с алкилирующими агентами (металлоорганические производные Al, Sn, Li и др.). Механизм этих реакций оставался неясным. Высказывались представления о протекании ступенчатого процесса через стадии квазициклогексановых комплексов металлов.

Б.А. Долгоплоск после ознакомления с накопленным к концу 1960-х гг. материалом оценил важность и перспективность этой новой области химии, и с 1969 г. в лаборатории ИНХС начались широкие исследования этих процессов. Борис Александрович сразу обратил внимание на противоречие между предлагавшейся схемой ступенчатого роста цепи и экспериментальными данными, показывавшими, что уже в начальной стадии полимеризации циклоолефинов образуются полимеры очень высокой молекулярной массы. Последнее определенно указывало на цепной характер процесса и наличие высокореакционноспособных и достаточно стабильных активных центров.

Б.А. Долгоплоск сформулировал представление о цепной природе реакции метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов, протекающих с участием активных центров нового типа — карбеновых комплексов переходных металлов. Результаты экспериментальных исследований, проведенных в лаборатории Бориса Александровича, по изучению различных аспектов полимеризации циклоолефинов (циклогептен, циклооктен, циклооктадиен и др.) и метатезиса олефинов блестяще подтвердили правильность выдвинутых им представлений.

Уже в первых работах по полимеризации циклоолефинов с использованием галогенидов вольфрама и алифатических диазосоединений

в качестве источника карбеновых частиц, выполненных в группе К.Л. Маковецкого, были получены экспериментальные подтверждения металл-карбеновой природы активных центров. Дальнейшие исследования показали, что в реальных катализитических системах, используемых для проведения реакции метатезиса, металл-карбеновые активные центры образуются при распаде промежуточных металлоорганических соединений по пути альфа-элиминирования гидрида. Был изучен механизм этих реакций для многих переходных металлов, а также показан общий его характер.

Двойные связи полимеров, образующихся при метатезисной полимеризации циклоолефинов, способны участвовать в дальнейших реакциях перераспределения, что приводит к реализации в системе равновесия линейный полимер-циклоолигомеры.

В работах, проведенных под руководством Б.А. Долгоплоска совместно с Ю.В. Коршаком и Е.Н. Кропачевой, впервые было установлено, что и готовые ненасыщенные полимеры под влиянием катализаторов метатезиса в растворе претерпевают деструкцию с образованием набора ненасыщенных циклических олигомеров. В некоторых случаях, например при полимеризации циклогептена, реализуется и равновесие полимер-мономер, причем положение этого равновесия, как установлено Б.А. Долгоплоском и К.Л. Маковецким, зависит от микроструктуры получаемого полимера: при *цис*-полимеризации циклогептена равновесие значительно сильнее сдвинуто в сторону мономера. Разработанные в лаборатории высокоеффективные катализитические системы позволили синтезировать высокоморозостойкий полимер — *цис*-полигептенамер.

На основе изучения кинетических закономерностей полимеризации циклоолефинов был сделан вывод, что реакции подчиняются обычным закономерностям, характерным для иных процессов радикального и ионного характера. В частности, было показано, что полимеризация циклоолефинов ингибируется малыми количествами винилалкиловых эфиров, винилсульфидов и винилсиланов, что обусловлено переходом от более активных карбеновых комплексов к более стабильным.

В лаборатории Б.А. Долгоплоска, в группе К.Л. Маковецкого, был разработан ряд оригинальных катализаторов метатезиса, впоследствии успешно примененных для синтеза новых полимерных материалов со структурами, которые невозможно получить ранее известными методами полимеризации. Большое развитие приобрели работы по метатезисной полимеризации

би- и полициклических олефинов ряда норборнена. Образующиеся при этом полимеры представляют собой интересные для практического использования материалы — конструкционные пластики (полицикlopентадиен), адгезивы, материалы для мембранный техники (полимеры кремнийсодержащих норборненов) и др. Многие синтезированные полимеры содержат различные функциональные группы, позволяющие проводить дальнейшую модификацию их свойств. Была изучена полимеризация сопряженных циклополиенов с различным числом углеродных атомов в цепи и предложен новый способ синтеза полиацетилена из циклооктатетраена-1,3,5,7 (Коршак Ю.В., Тленкопачев М.А.).

В последние 20 лет своей творческой деятельности *Б.А. Долгоплоск*, катализитик по образованию, обратился к вопросам механизма катализа превращения углеводородов под влиянием соединений переходных металлов, связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Главное внимание он сосредоточил на проблеме химизма элементарных актов в этих реакциях.

В отличие от обычно принятых в гетерогенном катализе представлений о поликентровом механизме *Б.А. Долгоплоск* рассмотрел химизм этих реакций, исходя из участия в них только одного атома металла. Эти представления стирают грань между гомогенным и гетерогенным катализом. Возможность катализитических превращений углеводородов с участием только одного атома металла хорошо коррелирует с работами *Бирда и Фрейзера* (J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. P. 5944) и *Скела* (J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. P. 1320), исследовавших превращения углеводородов на атомах Rh и других металлов в газовой фазе и доказавших образование при этом металлоорганических соединений.

Для научной деятельности *Б.А. Долгоплоска* были характерны тесная связь научных исследований с запросами практики, глубокая разработка теоретических вопросов с последующим внедрением результатов в промышленность. В нем гармонично сочетались ученый-теоретик и ученый-практик. *Б.А. Долгоплоску* были свойственны уникальная химическая интуиция, богатейшая творческая фантазия — воистину он был «вулканом идей». Его скромность, простота в общении с коллегами вызывали к нему искреннюю симпатию и глубокое уважение.

Б.А. Долгоплоск — это ученый с мировым именем. Он много ездил в командировки на конференции и симпозиумы в разные страны мира. Выступал с докладами в Германии, Чехословакии, Бельгии, Франции, Италии, Польше, Венгрии, читал лекции в Китае,

Б.А. Долгоплоск является автором более 500 научных работ и изобретений, 5 монографий. Под его руководством защищено более 50 кандидатских и 10 докторских диссертаций. Его научные заслуги отмечены многими государственными наградами нашей страны.

Б.А. Долгоплоск принимал активное участие в научно-организационной работе. В течение многих лет он был членом научных советов по высокомолекулярным соединениям и нефтехимии ГКНТ и АН СССР, членом Комитета по Ленинским Государственным премиям, членом редколлегии журнала «Высокомолекулярные соединения», председателем эксперной комиссии АН СССР (РАН) по присуждению премии им. С.В. Лебедева, членом экспертной комиссии по присуждению премии им. Д.И. Менделеева.

Борису Александровичу была присуща огромная жажда научной деятельности. До последних месяцев своей жизни он почти каждый день был в лаборатории Института и до самого последнего дня сохранил ясный ум и желание обсуждать текущие и будущие работы со своими учениками и сотрудниками.

Борис Александрович Долгоплоск скончался 18 июля 1994 г., немного не дожив до своего 90-летия.

Борис Александрович Долгоплоск обладал богатой научной фантазией и уникальной интуицией, целеустремленностью в достижении поставленных целей, исключительной преданностью своему делу и огромной работоспособностью. Для его научной деятельности характерно сочетание фундаментальных исследований с использованием их результатов для решения конкретных практических задач. Эти же качества, столь важные для научного работника, он стремился привить и своим ученикам.

Будем достойны памяти академика Б.А. Долгоплоска! Желаем всем молодым ученым такой же жажды исследований и поиска самых фантастических решений!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Долгоплоск Борис Александрович, 1905-1994* / Сост. Г.М. Черненко, С.Б. Гольдштейн, Л.А. Калашникова. Авт. вст.ст. Е.И. Тинякова. — М.: Наука, 1999, 108 с.
2. *Яковлев В.А. Исследователь и создатель синтетических каучуков. К 100-летию со дня рождения академика Б.А. Долгоплоска* // Вестник российской академии наук, 2005, т. 75, № 11, С. 1044.
3. *Гармонов И.В. История науки и промышленности синтетического каучука в СССР 1931-1990 гг.*, 2013, Казань: Издательство КНИТУ.