

Каучук и резина. Агрегатные состояния полимеров. Диены. Синтез каучука

В предыдущем разделе речь шла о синтетических высокомолекулярных веществах, аналогов которых в природе не существует. Однако первые полимеры, которыми стал пользоваться человек, имели природное происхождение. Этот раздел посвящен одному из таких полимеров – каучуку, без которого сложно представить себе современную технику.

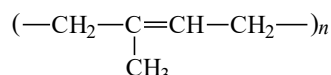
История каучука началась со времен Великих географических открытий. Когда Колумб вернулся в Испанию, он привез из Нового Света множество диковин. Одной из них был эластичный мяч из “древесной смолы”, который отличался удивительной прыгучестью. Индейцы делали такие мячи из белого сока растения гевея, который темнел и затвердевал на воздухе. Сок этот они называли “каучо” – сок млечного дерева. Кроме эластичных мячей, индейцы делали из каучо непромокаемые ткани, обувь, сосуды для воды.

Новый материал из Южной Америки распространился в Европе лишь в XVIII веке, где ему дали название “резина” (от латинского *resina* – смола). После 1823 г., когда шотландец Ч. Макинтош изобрел способ изготовления непромокаемой ткани, начался настоящий резиновый бум. Плащи из прорезиненной ткани получили название “макинтош”. Примерно в то же время в Америке стала очень популярна неуклюжая индейская резиновая обувь – галоши. Ее носили в дождливую погоду поверх башмаков. Однако у плащей-макинтошей и галош был большой недостаток – зимой они твердели, а летом размягчались и неприятно пахли. Чтобы этого избежать, летом их приходилось прятать в прохладный погреб. А когда в США выдалось жаркое лето, наступил кризис – вся продукция превратилась в мерзко пахнущий кисель. Фирмы по производству резины разорились.

И все бы забыли про макинтоши и галоши, если бы не американец Ч. Гудьир, который искренне верил, что из каучука можно создать хороший материал. Он посвятил этой идее несколько лет и потратил все свои сбережения. Современники смеялись над ним: “Если вы увидите человека в резиновом пальто, резиновых ботинках, резиновом цилиндре и с резиновым кошельком, а в кошельке ни единого цента, то можете не сомневаться – это Гудьир”. Однако Гудьир упорно смешивал каучук со всем подряд: с солью, перцем, песком, маслом и даже с супом и в итоге добился своего. Он обнаружил, что, если добавить в каучук немного серы и погреть, то прочность, твердость, эластичность, тепло- и морозоустойчивость его улучшаются. Возникает совершенно новый материал, сейчас именно его принято называть *резиной*, а процесс, открытый Ч. Гудьиром, называют *вулканизацией каучука*.

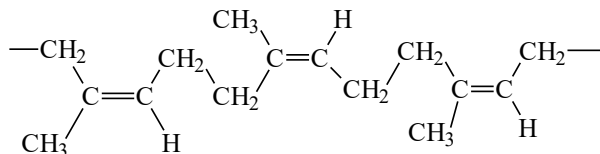
Чтобы понять, в чем причина уникальных свойств каучука и что происходит при его вулканизации, рассмотрим строение этого вещества.

Природный каучук – полимерное соединение со следующей формулой:

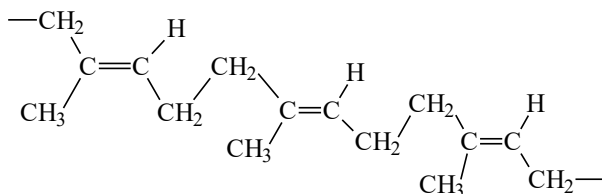


Степень полимеризации природного каучука обычно составляет несколько тысяч. Существует и другой природный полимер, описывающийся такой же формулой, – гуттаперча. Гуттаперча отличается от каучука по своим свойствам, в частности, она обладает намного меньшей эластичностью. Чем же различаются строение каучука и гуттаперчи?

Эти полимеры содержат двойные связи между атомами углерода. В Лекции 11 описан вид изомерии, характерной для соединений с двойными связями – геометрическая (*цис*-*транс*) изомерия. Оказывается, каучук и гуттаперча – геометрические изомеры. Заместители в природном каучуке занимают только *цис*-положения, тогда как гуттаперча – *транс*-изомер:



каучук (*цис*-расположение заместителей относительно цепи)



гуттаперча (*транс*-расположение заместителей относительно цепи)

Различия в пространственном расположении заместителей у каучука и гуттаперчи приводят к тому, что и

форма молекул этих веществ тоже различна. Молекулы каучука закручены в клубки. Если ленту из каучука растягивать, деформировать, то молекулярные клубки будут выпрямляться в направлении, в котором приложена сила, и лента будет удлиняться. Однако молекулам каучука энергетически выгоднее находиться в первоначальном состоянии, поэтому, если натяжение прекратит, молекулы опять свернутся в клубки, и размеры ленты станут прежними. Это и есть *эластичность* – способность к обратимой деформации. Конечно, нельзя увеличивать нагрузку на ленту до бесконечности – рано или поздно деформация будет необратимой: лента порвется.

Молекулы гуттаперчи не закручены в клубки, как каучук. Они вытянуты даже в отсутствие нагрузок. Поэтому гуттаперча обладает намного меньшей эластичностью.

Эластичность – особое свойство некоторых полимеров. Оно характерно для полимеров лишь при определенных значениях температур. При нагревании каучук из эластичного состояния переходит в *вязкотекучее*. Силы взаимодействия между молекулами ослабевают, полимер не сохраняет свою форму. По своему поведению он напоминает очень вязкую жидкость.

Если полимер охладить, то при определенной температуре он переходит в *стеклообразное* состояние, становится похож на твердое тело. Такой полимер не будет легко и обратимо растягиваться, если приложить нагрузку. Он сразу порвется, если нагрузка будет слишком велика. Полимеры в стеклообразном состоянии могут быть хрупкими, их можно сломать или даже разбить. Например, морозной зимой может растрескаться сумка из кожзаменителя.

Стеклообразное и вязкотекучее состояния, похожие на твердое и жидкое агрегатные состояния низкомолекулярных веществ, характерны для всех полимеров. Однако не все полимеры могут находиться в эластичном состоянии. Например, поливинилхлорид при нагревании из стеклообразного сразу переходит в вязкотекучее состояние.

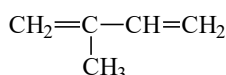
Следует отметить, что для каждого полимера значения температур переходов из одного состояния в другое – величины постоянные, точно так же, как для низкомолекулярных веществ характерны определенные температуры плавления и кипения.

Что же происходит с каучуком при вулканизации? Когда каучук нагревают с серой, макромолекулы каучука “сшиваются” друг с другом серными мостиками. Из отдельных макромолекул каучука образуется единая трехмерная пространственная сетка. Изделие из такого материала – резины прочнее, чем из каучука, и оно сохраняет свою эластичность в более широком интервале температур.

В настоящее время известно много вулканизирующих агентов, однако при производстве резины по-прежнему широко используют серу. Вулканизации обычно подвергают смесь каучука с различными добавками, придающими резине необходимые свойства, и наполнителями, снижающими стоимость резины (сажа, мел). Черный цвет автомобильных покрышек обусловлен тем, что в состав резины, из которой они сделаны, входит сажа.

В начале XX в., когда Г. Форд поставил на поток производство автомобилей, спрос на резину резко увеличился. Стало ясно, что плантации гевеи не смогут обеспечить мировые потребности в каучуке, поэтому химики разных стран занялись созданием синтетического каучука. Впервые в промышленных масштабах его удалось получить в странах, отрезанных от природных источников каучука – в Советском Союзе в 1932 г. и в Германии в 1936 г.

Химикам было известно, что при нагревании без доступа воздуха природный каучук разлагается, образуя 2-метилбутадиен-1,3 (историческое название этого соединения изопрен):



2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Данное соединение относится к классу *алкадиенов* (содержит две двойных связи). Для того чтобы разработать метод получения синтетического каучука, необходимо было изучить свойства таких соединений, которые часто называют просто диенами. Соединения с двумя двойными связями, конечно, вступают во все реакции, характерные для алкенов. Однако диены, у которых двойные связи между атомами углерода разделены одной простой связью (так называемые сопряженные диены) имеют и особые, характерные только для этих соединений, свойства.

Рассмотрим реакцию бутадиена-1,3 с бромом. Пусть на 1 моль диена взят 1 моль брома. Казалось бы, при взаимодействии этих веществ должен получиться только 3,4-дибромбутен-1:



На самом деле образуется смесь продуктов, в которой, кроме продукта этой реакции, присутствует и продукт присоединения брома к первому и четвертому атомам углерода. Двойная связь при этом “перемещается” в середину молекулы:

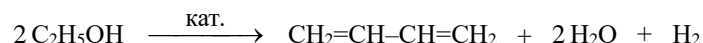


Таким образом, две двойные связи участвуют в реакции присоединения как единое целое. Реакции такого типа называют реакциями *сопряженного присоединения*.

Меняя условия проведения реакций сопряженных диенов (температуру, растворитель, катализатор и т. д.), можно добиться образования продукта только сопряженного или только обычного присоединения.

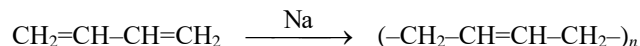
Чтобы получить каучук из диена, нужно провести полимеризацию по типу сопряженного присоединения.

Однако первый каучук получали не из изопрена, а из бутадиена-1,3. Выбор пал на бутадиен-1,3, поскольку был разработан метод получения этого вещества из доступного в то время сырья – этилового спирта:



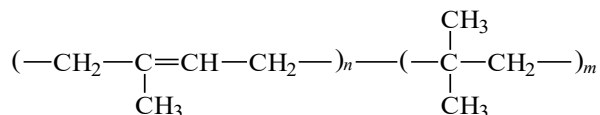
Сейчас бутадиен-1,3 в промышленности получают при каталитическом дегидрировании бутана.

Полимеризацию бутадиена первоначально проводили в присутствии в качестве катализатора металлического натрия. Отсюда и название – натрий-бутадиеновый каучук:



В полученном продукте некоторые фрагменты цепи имели цис-расположение заместителей, другие – транс. Кроме продукта сопряженного присоединения, присутствовал и продукт, полученный в результате обычного присоединения. Поэтому по качеству подобный каучук значительно уступал природному. В настоящее время в промышленности используют такие катализаторы полимеризации, которые позволяют избирательно получать из бутадиена-1,3 и изопрена только продукты сопряженного присоединения с цис-расположением заместителей, схожие по своей структуре с натуральным каучуком. Резину из этих каучуков широко применяют при производстве шин, транспортных лент, обуви и различных бытовых и медицинских резиновых изделий.

Промышленность выпускает очень много видов синтетического каучука (СК), с различными потребительскими свойствами. Для этого проводят сополимеризацию: диен полимеризуют вместе с каким-либо алкеном. Такой полимер состоит из звеньев двух различных типов. Например, бутилкаучук получают сополимеризацией 2-метилбутадиена-1,3 и 2-метилпропена. Он обладает высокой стойкостью к различным воздействиям, поэтому его используют для электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий.



бутилкаучук