

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ  
ДЛЯ АМОРТИЗАТОРОВ ГРУЗОВЫХ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ВАГОНОВ»  
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»  
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студентка группы	<u>ХТб–1201</u>	<u>А. П. Оборина</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Руководитель:	<u>к. х. н., доцент</u>	<u>И. В. Цветкова</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г. И. Остапенко  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) \_\_\_\_\_ (личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » июня 2016 г.

Тольятти 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко  
(подпись) (И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

### ЗАДАНИЕ на выполнение бакалаврской работы

Студентке Обориной Анастасии Павловне.

1. **Тема:** Исследование структуры полимерной композиции для амортизаторов грузовых железнодорожных вагонов.
2. **Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.
3. **Исходные данные к проекту (работе):** производительность 351 т/год
4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть – общие сведения о силиконовых каучуках, их физические свойства, общие сведения об амортизаторах, получение каучука и физико-химические основы процесса на стадии полимеризации. Исследовательская часть – анализ состава каучука неизвестного происхождения. Технологическая часть – характеристики исходного сырья и разработка технологической схемы получения на стадии полимеризации. Расчетная часть – расчет материального и теплового баланса, расчет реактора.
5. **Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)
  - 5.1. Схема получения каучука и механизм полимеризации
  - 5.2. ЯМР, ИК, УФ спектры, таблица с данными спектров
  - 5.3. Технологическая схема получения каучука на стадии полимеризации
  - 5.4. Общий вид реактора
  - 5.5. Общая формула диметилсиликонового каучука и таблица с рецептурой для амортизатора
6. **Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы** 26.02.2016 г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Цветкова И. В.  
Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Оборина А. П.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко  
(подпись) (И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

### КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

#### бакалаврской работы

Студентки: Обориной Анастасии Павловны

по теме: Исследование полимерной композиции для амортизаторов грузовых железнодорожных вагонов

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	Выполнено	
Теоретическая часть	15.03.2016	15.03.2016	Выполнено	
Технологическая и экспериментальная часть	15.04.2016	15.04.2016	Выполнено	
Расчетная часть	25.04.2016	25.04.2016	Выполнено	
Выполнение чертежей	15.05.2016	15.05.2016	Выполнено	
Выполнение плакатов	20.05.2016	20.05.2016	Выполнено	
Заключение	22.05.2016	22.05.2016	Выполнено	
Предварительная защита	20.06.2016	21.06.2016	Выполнено	
Оформление работы	21-26.06.2016	23.06.2016	Выполнено	

Руководитель выпускной квалификационной работы

\_\_\_\_\_ И. В. Цветкова  
(подпись) (И.О. Фамилия)

Задание приняла к исполнению

\_\_\_\_\_ А. П. Оборина  
(подпись) (И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Квалификационная работа бакалавра 53 с., 7 таблиц, 7 рисунков, использовано 35 источников, 5 листов графического материала.

СИЛОКСАНОВЫЙ КАУЧУК, СКТ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ЦИКЛОСИЛОКСАН, АМОТИЗАТОР, ПОЛИМЕР, ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Объектом исследования является образец каучука неизвестного происхождения.

Цель работы – анализ каучука неизвестного происхождения, определение его состава и подбор производства, на котором можно реализовать его получение в России.

В теоретической части приведены основные сведения о силоксановых каучуках, патентные исследования, физические свойства выпускаемых силоксановых каучуков, общие сведения об амортизаторах, физико-химические основы процесса полимеризации.

В исследовательской части описаны методы исследования состава каучука неизвестного происхождения и выводы.

В технологической части описаны характеристики сырья для полимеризации и технологический процесс получения силоксанового каучука СКТ на стадии полимеризации согласно разработанной технологической схеме.

В расчетной части проведены вычисления материального, теплового баланса для полимеризации в двух реакторах, на основе которых рассчитаны параметры используемых реакторов.

Квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе MicrosoftWord2010 и представлена на электронном носителе.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	7
1.1 Общие сведения о силиконовых каучуках.....	7
1.2 Патентные исследования.....	9
1.3 Физические свойства выпускаемых силиконовых каучуков.....	10
1.4 Общие сведения об амортизаторах, применяемых в железнодорожном транспорте.....	14
1.5 Способы получения силиконовых каучуков .....	16
1.6 Физико-химические основы полимеризационного метода получения ..	17
2. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ .....	27
2.1 Качественное определение состава неизвестного каучука .....	27
2.2 ЯМР-спектр образца каучука.....	28
2.3 ИК-спектр образца каучука.....	28
2.4 УФ-спектр образца каучука .....	29
2.5 Определение неопределенности каучука .....	30
2.6 Итоги анализа каучука.....	31
3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	34
3.1 Характеристика исходного сырья .....	34
3.2 Разработка и описание технологической схемы производства.....	35
4. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ .....	38
4.1 Расчет материального баланса.....	38
4.2 Расчет теплового баланса.....	39
4.3 Расчет реактора .....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	45
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	50
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	52
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	53

## ВВЕДЕНИЕ

В России производят многие виды специальных каучуков: уретановые, хлоропреновые, силиконы, натрий-бутадиеновые и др. Особую ценность представляют силиконовые кремнийорганические каучуки.

Первым и единственным в СССР, а теперь и в России, производством кремнийорганических (силоксановых) каучуков является казанский завод синтетического каучука, основанный в 1936 году. Продукция этого завода, а конкретно силоксановый каучук, пользуется спросом, как внутри страны, так и за рубежом. Однако относительно высокая стоимость кремнийорганических каучуков ограничивает их обширное применение, поэтому на территории стран бывшего СССР кроме России такие каучуки производит только Украина на предприятии «Кремнийполимер».

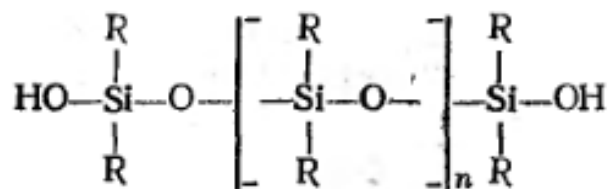
Востребованность кремнийорганических каучуков обусловлена его уникальными свойствами, самым важным из которых является эластичность и работоспособность в широком интервале температур. Это позволяет использовать данные каучуки в производстве амортизаторов транспортных средств, герметиков и компаундов, различных смазок, а также в приготовлении резин и получении из них изделий.

Целью данной работы является анализ полимерной композиции, определение ее состава и поиск производства в России, на котором можно получить эту композицию. Для достижения данной цели поставлены следующие задачи: проведение физико-химических методов анализа для определения структуры каучука, разработка технологической схемы его получения.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Общие сведения о силиконовых каучуках

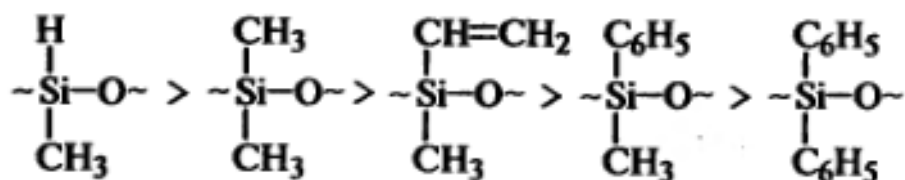
Силоксановые каучуки - высокомолекулярные соединения, не содержащие в своей основной цепи атомов углерода. Таким образом, основная цепь таких кремнийорганических соединений состоит из периодических повторений атомов кремния и кислорода. Каждый атом кремния присоединяет к себе по два органических радикала: один – алкил, алкенил, арил, а второй – водород или алкил. Общий вид силиконовых каучуков [1]:



Высокая энергия (440-495 кДж/моль) и полярная природа силиконовой связи –Si-O- в основной цепи (цепь имеет спиралевидную форму) сильно сказывается на свойствах силиконов, включая термостойкость. Термическая стойкость понижается в соответствии с размером алкильной группы в присутствии кислорода. Хорошую термостойкость имеют силиконовые полимеры с фенильными заместителями [2].

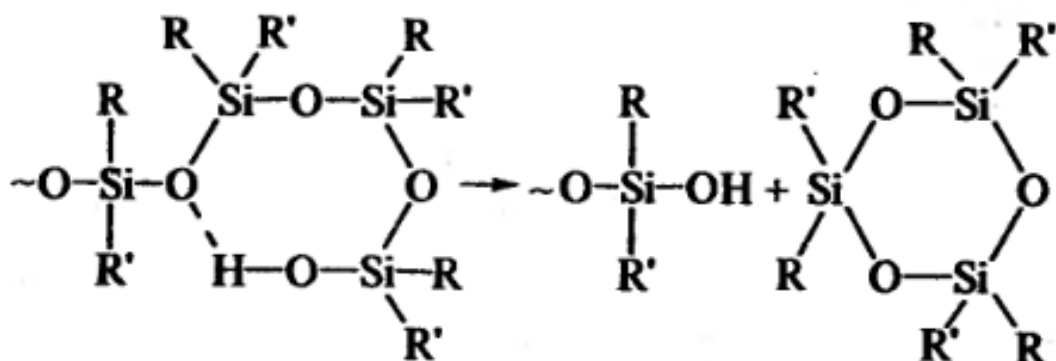
Вращение атомов у связи Si-O, обусловленное большими валентными углами кислорода, который связан с кремнием, определяет подвижность цепи. Вследствие этого силиконовые полимеры стойки к низким температурам, например, температура стеклования диметилсиликонового каучука минус 130 °С, что является самой низкой температурой стеклования у полимеров.

Гибкость полимерных цепей силиконов зависит от типа заместителя. Так, в порядке уменьшения гибкости цепи известные силиконовые звенья располагаются в ряд:



Высокая гибкость цепей в сочетании с симметричным строением обуславливают способность полисилоксанов кристаллизоваться. Так, для полидиметилсилоксана максимальная скорость кристаллизации наблюдается при температуре минус 84 °С, а полупериод кристаллизации в этих условиях составляет 35-40 с. Метилвинилсилоксановые каучуки (содержание винильных звеньев до 0,5 %) кристаллизуются значительно быстрее полидиметилсилоксана. Аналогичное влияние оказывают и небольшие количества других заместителей [3].

Возможность длительной эксплуатации полисилоксанов при высоких температурах определяется их химическим строением и наличием в эластомере примесей, способных привести к деструкции или сшиванию макромолекул. Например, замещение метильных групп у атома кремния на высшие алкилы приводит к снижению термоокислительной стабильности, обратный эффект наблюдается при их замещении фенильными группами. Под действием нуклеофильных и электрофильных агентов наблюдается гетеролитический распад макромолекул с отщеплением циклосилоксанов [4]:





## 1.2 Патентные исследования

Патентные исследования позволяют определить новизну разрабатываемых полимерных композиций для различных изделий, например амортизаторов, а также проанализировать новые тенденции в их применении, оценить основные классы соединений, используемых в полимерных композициях.

Патентный поиск показал, что есть полимерные композиции, применяемые в амортизаторах, на основе различных синтетических каучуков.

Физико-механические характеристики, являются основными, которые определяют эксплуатационные свойства эластомерной композиции, её износостойкость и срок службы. Без внимания не остается и экономический фактор.

Найдена эластомерная композиция на основе силоксанового каучука.

Кремнийорганическая композиция по заявке на патент №94015012 [5] поглощает механическую энергию и содержит в своем составе следующие компоненты: диметилсилоксановый полимер, как наполнитель используется аэросил и асбест, пластифицирующая добавка – алигодиэтилсилоксановая жидкость с вязкостью от 1,5 до 5,0, антиструктурирующая добавка – метил-3,3,3-трифторпропилсилоксандиол с 3-10 мол. % гидроксильных групп или диметилметилфенилсилоксандиол с не менее 3 мол. % гидроксильных групп и 4-20 мол. % метилфенилсилоксановых звеньев. Соотношение в массовых частях всех этих компонентов следующее:

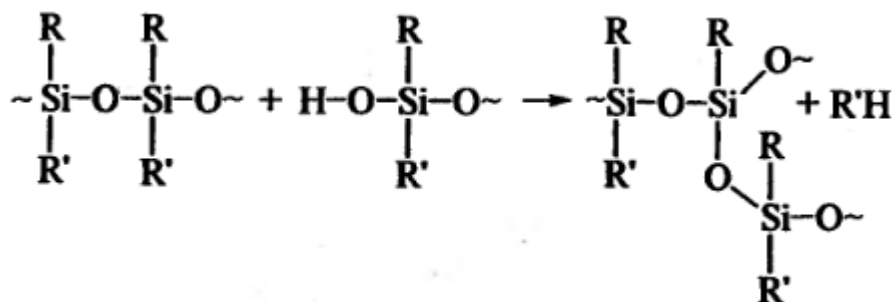
Таблица 1 – Соотношение в массовых частях всех компонентов рецептуры

Компонент	Массовые части
диметилсилоксановый каучук	100
аэросил	10÷30
асбест	7÷23
антиструктурирующая добавка метил-3,3,3 трифторпропил-силоксандиол или диметилфенилсилоксандиол	1÷4
пластифицирующая добавка – олигодиетилсилоксановая жидкость	75÷150

### 1.3 Физические свойства выпускаемых силоксановых каучуков

Полиорганосилоксаны в целом имеют редкие характеристики, которые не имеют другие известные на сегодняшний день эластомеры. К этим свойствам причисляют способность увеличивать или уменьшать адгезию, придавать гидрофобность, поддерживать свою работоспособность в условиях экстремальных температур, повышенной и пониженной влажности. Так же силоксановые каучуки имеют хорошие диэлектрическими свойства, являются биоинертными, химически инертными, долговечными и весьма экологичными материалами.

Кроме того, силоксановые эластомеры являются газонепроницаемыми материалами, стойки к действию на них озона и ультрафиолетовых излучений, не окисляются кислородом воздуха при температуре ниже 150 °С. Но при температурах выше этого значения происходит разрушение полимера так, как окисляются боковые метильные группы [6]:



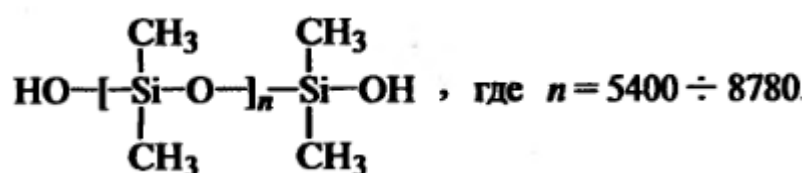
Силоксановые эластомеры так же применяют там, где применение других эластомеров невозможно так, как они сохраняют свою работоспособность в интервале температур от минус 60 до 250 °С.

Кремнийорганические эластомеры в целом имеют вид прозрачной бесцветной растекающейся массы.

Кремнийорганические каучуки имеют низкие физико-механические свойства – даже полимеры с молекулярной массой 400-700 тысяч являются высоковязкими жидкостями (вязкость 10-12 м<sup>2</sup>/с) из-за низкого взаимодействия между молекулами. Это есть особенность силоксановых каучуков. Только в результате вулканизации полимер переходит из текучего состояния в эластическое с типичными каучукоподобными свойствами, при этом вулканизат легко крошится и имеет малую прочность [7].

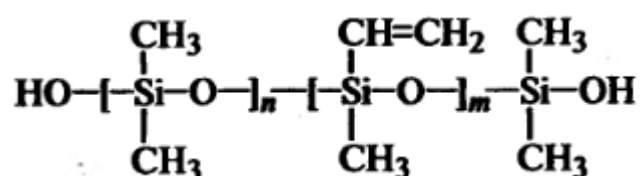
В настоящее время промышленность выпускает каучуки марок СКТ, СКТВ, СКТЭ, СКТВ-1 и СКТН, на опытно-производственных установках СКТВФ, СКТФТ, СКТЭ, ДКСВ (является модификацией СКТЭ). Отличие марок друг от друга заключается в том, какие звенья имеет каучук, какие свойства он проявляет и для чего тот или иной каучук предназначен. Некоторые характеристики основных марок силоксановых эластомеров описаны ниже.

По ГОСТу 14680-79 [8] СКТ – синтетический термостойкий высокомолекулярный диметилсилоксановый каучук.



Он хорошо растворяется в толуоле, имеет высокие диэлектрические свойства, и резины из него эксплуатируют в интервале температур от минус 50 до 200 °С . Молекулярная масса СКТ варьируется от 420 до 670 тысяч. СКТ интенсивно кристаллизуется, поэтому в морозостойких изделиях применяют сополимеры, содержащие некоторое количество звеньев иной природы и менее склонные к кристаллизации. К их числу прежде всего относятся непредельные каучуки СКТВ. Каучук СКТ используется как для производства резины, так и для изготовления различных изделий из нее. Все зависит от условий эксплуатации для рабочих и состава исходной смеси.

Каучуки СКТВ, СКТВ-1, СКТВ-2 - силиконовые высокомолекулярные.



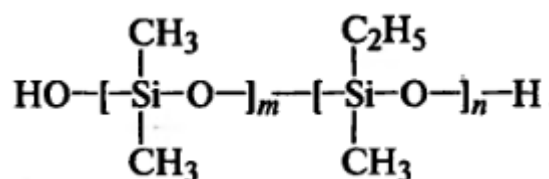
Величина  $n$ , как и для СКТ, лежит в пределах 5400-8780, а концентрация ненасыщенных звеньев зависит от марки каучука и составляет 0,1; 0,5 и 1 % (мол.) для СКТВ, СКТВ-1 и СКТВ-2 соответственно. Различие этих марок каучуков заключается и в интервале их возможной молекулярной массы: СКТВ 420-720 тысяч, СКТВ-1 470-720 тысяч, так же они имеют относительно друг друга разные значения условной прочности и твердости. Изделия из трех этих марок сохраняют эластичность и свои диэлектрические свойства от минус 50 до 250 °С [9].

Таблица 2 – Электроизоляционные свойства каучука СКТВ

Диэлектрическая проницаемость при частоте 100 МГц	2-4
Удельное объемное электрическое сопротивление, ГОм/см:	
при 20 °С	10
при 250 °С	1
Электрическая прочность, МВ/м	15-40

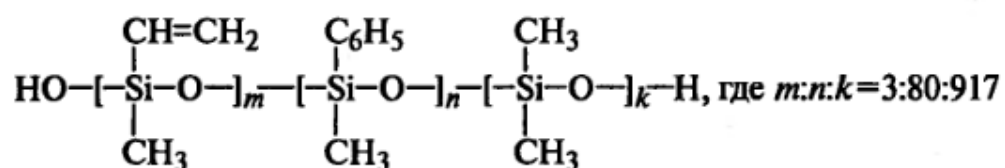
СКТЭ – силоксановый каучук, содержащий диэтилсилоксановые звенья в количестве от 0,5 до 8 % (мол.). Его молекулярная масса лежит в

пределах от 470 до 670 тысяч. СКТЭ имеет более высокую морозостойкость по сравнению с каучуками СКТ и СКТВ. В общем виде [10]:



СКТН по настоящему стандарту, а именно ГОСТ 13835-73 [11] – синтетический низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук, стабилизированный активной окисью кремния и отверждаемый катализаторами холодного отверждения. Имеет вид вязкой мутной жидкости. Молекулярная масса от 20 до 90 тысяч. Каучук СКТН предназначен для изготовления компаундов, герметиков, пеногерметиков, пропиточных композиций, материалов и покрытий, обладающих высокими диэлектрическими свойствами и работающих при температуре от минус 60 до 250 °С. Каучуки СКТН выпускаются нескольких марок – А, Б, В и Г. Разграничение по маркам идет в зависимости от вязкости. Менее вязкий каучук марки А, его условная вязкость 90-150 с, самым вязким является каучук марки Г – значение условной вязкости от 601 до 1080 с.

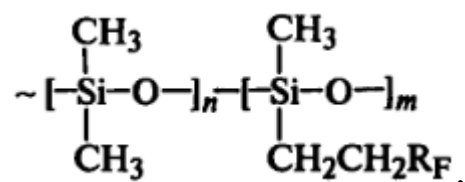
СКТФВ - представляет собой сополимерный каучук, содержащий диметил-, метилфенил и метилвинилсилоксановые звенья (0,2-5 %).



Молекулярная масса варьируется от 500 до 850 тысяч. Применяется в авиации и машиностроении для изготовления морозостойких и термостойких резин, работающих в интервале температур от минус 70 до 250 °С [12].

СКТФТ – фторсилоксановые каучуки (полиметил (3,3,3-трифторпропил) силоксаны). Они обладают стойкостью к температурам, близкой к силоксановым каучукам, и маслостойкостью, близкой к

нитрильным каучукам. Благодаря фторалкильным и цианоалкильным группам также увеличивается стойкость к действию различных растворителей, в том числе алифатических, ароматических, хлорсодержащих, в отличие от других силоксановых каучуков, однако СКТФТ подвержен влиянию некоторых полярных растворителей – сложных эфиров, кетонов. В России фторсилоксановый каучук выпускают нескольких марок в зависимости от прочности: СКТФТ-25, СКТФТ-50, СКТФТ-100 и каучук повышенной прочности СКТФТ-100П. Интервал эксплуатации резиновых изделий из этих эластомеров от минус 60 до 150 °С. Фторсилоксановый каучук имеет вид:



где  $R_F$  – группы  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$  и другие перфторалкилы [13].

Известны также бор- и фосфорсилоксановые каучуки. В их основной цепи присутствуют атомы бора или фосфора. Такие каучуки очень эластичны и термостойки, однако имеют свои недостатки – они гидролизуются даже под воздействием влаги воздуха [14].

#### 1.4 Общие сведения об амортизаторах, применяемых в железнодорожном транспорте

В общем виде амортизатор представляет собой специальное приспособление, которое подавляет и поглощает удары динамических составляющих и основного корпуса транспорта, путем преобразования одного вида энергии в другой, то есть механическая энергия переходит в тепловую энергию [15].

Основным принципом, по которому работают амортизаторы, является появление сил эластичной деформации при их сжатии и превращении кинетической энергии сталкиваемых вагонов в работу внутреннего трения

резины и других подобных материалов. С целью подавления столкновений и ударов огромных масс, а также устранения сравнительно больших скоростей меньших масс, амортизаторы используют вместе с другими упругими элементами вроде пружин, торсионов и т.д.

В связи с условиями работы транспортных средств, которые являются более сложными, нежели условия стационарных машин, амортизаторы пользуются широким распространением в транспортных средствах таких, как железнодорожные вагоны, локомотивы, автомобили, троллейбусы и так далее. Использование резиновых амортизаторов существенно сокращает в машинах вредные ускорения и динамические нагрузки. Это предотвращает появление поломок и увеличивает время работы машин.

Существует классификация амортизаторов грузовых вагонов и локомотивов по способам поглощения, то есть поглощающие аппараты делятся на фрикционные, гидравлические и эластомерные. Разница между ними заключается в способе поглощения энергии. Во фрикционных амортизаторах энергия поглощается посредством сухого трения на рабочих поверхностях фрикционного узла, в гидравлических – с помощью дросселирования жидкости через калиброванное отверстие, в эластомерных – за счет прожимания вязкого эластомерного материала через калиброванный щелевой зазор или отверстие.

Амортизаторы ЖД транспорта так же делятся на грузовые и пассажирские. Поглощающие аппараты грузового типа разделяют на классы: Т0, Т1, Т2, Т3 в зависимости от технических показателей – конструктивного хода, статической энергоемкости, номинальной и максимальной энергоемкости [16].

В данной работе рассматриваются эластомерные амортизаторы. Они относятся к классу Т3. Основными компонентами эластомерного амортизатора являются эластомерные композиции, состоящие из полимерной комбинации, наполнителя и пластифицирующих добавок. Они должны

обладать рядом качеств – повышенной упругостью, минимальным временем релаксации, долговечностью и так далее. Объект данной работы – композиция, имеющая в своем составе силоксановый каучук.

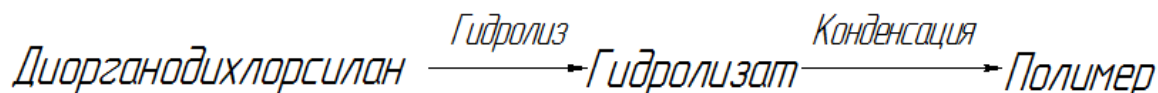
### 1.5 Способы получения силоксановых каучуков

В настоящее время кремнийорганические каучуки получают двумя способами: полимеризацией и поликонденсацией. Наиболее распространенным методом, используемым на производстве, является полимеризационный на основе перегруппировки силоксановых связей в циклосилоксанах.

Полимеризационный способ получения кремнийорганического каучука протекает по общей схеме вида:



Поликонденсационный метод в общем виде протекает по следующей схеме:



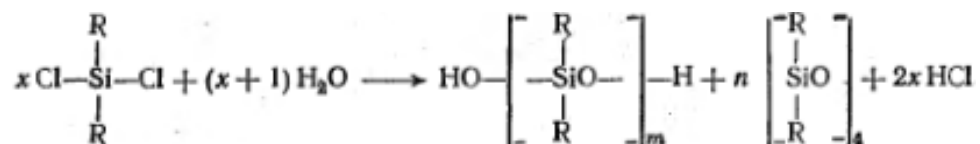
Гидролиз диорганодихлорсилана – общий этап обоих этих методов. Однако для поликонденсационного метода диорганодихлорсилан (в основном применяют диметилдихлорсилан) обязательно должен содержать не менее 99,96 % основного продукта по массе. Он подвергается ректификации на высокоэффективных многотарельчатых колоннах, что означает большие энергетические затраты. Собственно поэтому получение кремнийорганических каучуков с помощью поликонденсации не востребовано в промышленности [17].



## 1.6 Физико-химические основы полимеризационного метода получения

### 1.6.1 Гидролиз диорганодихлорсиланов

Гидролиз диорганодихлорсиланов осуществляется реакцией:



Данная реакция эндотермическая. Чаще всего в качестве диорганодихлорсилана в промышленности используют диметилдихлорсилан и при его гидролизе происходит поглощение 31 кДж теплоты на 1 моль хлорсилана (240 кДж/кг). Но при растворении одного моля соляной кислоты в воде выделяет 116 кДж (896 кДж/кг) теплоты. Таким образом, в сумме тепловой эффект образования HCl положительный. Можно также добиться, чтобы тепловой эффект был отрицательным или нулевым, оперируя количеством воды.

В результате реакции гидролиза получают линейные и циклические соединения. На баланс между ними влияют условия, при которых проводился гидролиз, и то, какие заместители присутствуют у атома кремния. Немаловажную роль играет и водородной показатель исходной смеси. При значении pH от 7 и выше (в сторону щелочности) образуются продукты линейного строения. Соответственно, изменение pH в сторону кислотности (добавление эфиров, спиртов) дает циклические продукты. Например, гидролизуя диорганодихлорсиланы в спирте, получают 90 %-ный выход циклосилоксанов. Также возможно получение и хлоролигомеров, но это происходит, когда вода и концентрированная HCl взята в малом количестве.

На производствах обычно гидролиз проводят в отсутствии растворителей, тем самым получая и линейные и циклические соединения. Затем при помощи термической деполимеризации в присутствии катализаторов линейная структура продуктов гидролиза почти полностью переходит в циклическую. Вместе с деполимеризацией идет очистка

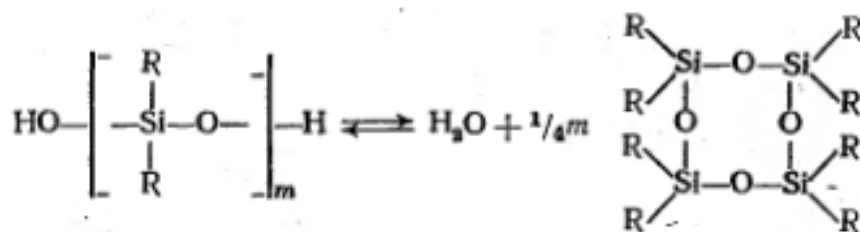
циклосилоксанов от трифункциональных примесей, которые остаются в кубовом остатке. Данная процедура снижает спрос на чистоту исходных диорганодихлорсиланов так, как их изначальная очистка требует больших затрат.

В России гидролизуют диметилдихлорсилан с чистотой 99,9 % (0,1 % - метилтрихлорсилан) в присутствии воды в массовом соотношении 1:1,16. В результате этой реакции помимо основного продукта образуется 30 %-ный HCl. Данный процесс является непрерывным, проводят его по контуру центробежный насос - холодильник и ведут при температуре 15-35 °С. В насос поступает диметилдихлорсилан и вода, из контура непрерывно отгоняют часть гидролизата во флорентийский сосуд, в нем разделяются продукты гидролиза от соляной кислоты. Затем гидролизат из флорентийского сосуда нейтрализуется водным раствором соды в аппаратах с мешалкой при 40-70 °С. Содовый раствор потом также отделяют от гидролизата, и его направляют на термokatалитическую деполимеризацию.

Реакционная среда подвергает коррозии аппаратуру, поэтому необходимо изготавливать оборудование из специальных материалов или покрывать аппараты защитными покрытиями. Насос и теплообменник изготавливается из углеродистых материалов, флорентийский сосуд и нейтрализатор покрывают защитной антикоррозионной эмалью [17].

### 1.6.2 Термокatalитическая деполимеризация гидролизата

Силоксановые связи у продуктов гидролиза диорганодихлорсиланов расщепляются при действии на них кatalитических количеств кислот и щелочей (способных расщепить связь Si-O). Из-за этого протекает перегруппировка. Она приводит к установлению равновесия линейных и циклических силоксанов разной молекулярной массы. Эту перегруппировку можно описать следующим уравнением:



Такой баланс зависит от характера радикалов у атомов Si, присутствия растворителя и его концентрации, но практически не зависит от температуры и природы катализатора. Таким образом, в массе диметилциclosилоксанов содержится 13 %, в растворе около 48 %.

Распределение циклосилоксанов в равновесии почти не зависит от растворителя и природы заместителей у атома кремния. Большую часть циклических соединений составляют циклотетрасилоксаны (55-60 %), циклопентасилоксаны (35-40 %) и циклогексасилоксаны (4-7 %).

В промышленной термокаталитической деполимеризации образующиеся циклические продукты сразу отгоняют при нагревании в вакууме, не добавляя растворитель для сдвига равновесия в сторону образования циклосилоксанов. С помощью такого способа получают до 98 % циклосилоксанов. Например, при деполимеризации смеси линейных и циклических продуктов гидролиза в присутствии двух процентов гидроксида калия и температуре 150-160 °C образуется смесь диметилциclosилоксанов (деполимеризат), которая содержит 1-2 % циклотрисилоксанов, 85 % циклотетрасилоксанов, 13-14 % циклопентасилоксана. Полученная смесь затем используется в полимеризации для синтеза каучука.

Для деполимеризации гидролизата ДДС, в условиях описанных выше, используют ректор с мешалкой, снабженный рубашками для парового обогрева реакционной смеси. В него загружают гидролизат, 50 %-ный раствор гидроксида калия, затем создают вакуум при помощи парожекторного насоса и подают пар в рубашку. Из реактора при температуре 150-160 °C удаляют диметилциclosилоксаны, которые конденсируют в охлаждающих теплообменниках. Если есть необходимость, то циклосилоксаны еще могут высушить цеолитом до минимального

содержания влаги (менее 0,01 %). Кубовой остаток, который накапливается в реакторе, с периодичностью сливают в другой аппарат и там деполимеризуют над гидроксидом калия при температуре 220 °С. При этом получается дополнительное количество диметилциклосилоксанов.

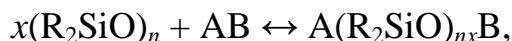
Так же деполимеризуют и продукты гидролиза метилфенилдихлорсилана над гидроксидом лития при температуре 260-280 °С. При этом получают тетраилоксаны с выходом в 95 % (остальное метилфенилциклотрисилоксаны). Деполимеризация в кубе ректификационной колонны допускает получение смеси цис- и трансизомеров метил-фенил-циклотрисилоксана с выходом более, чем 90 %. В этом случае получают летучие циклотрисилоксаны и тетраилоксаны, распределяющиеся в ректификационной колонне соответственно давлению паров – вверху колонный выделяется наиболее летучий метил-фенил-циклотрисилоксан. После его выделения, он снова направляется в колонну для реакции деполимеризации и полимеризации.

В полимер также вводят модифицирующие звенья. Например, для введения винильных звеньев используют смесь силоксанов, полученных согидролизом ДДС в растворе. В качестве растворителя используют диметилсилоксановые продукты гидролиза, а совместно гидролизуют ДДС и метил-винилдихлорсилан. На выходе получают «винильную шихту» с молярным содержанием 22-26 % метилвинилсилоксановых звеньев. Полученную смесь перемешивают с деполимеризатом в соотношениях от 1:240 до 1:23 для получения каучуков марки СКТВ [17].

### 1.6.3 Полимеризация циклосилоксанов

Полимеризация осуществляется при наличии в системе каталитического количества щелочных или кислых реагентов, которые расщепляют только силоксановые связи, не затрагивая при этом другие связи в органических радикалах. Как и в любой другой полимеризации (с раскрытием циклического соединения), полимеризация циклосилоксанов

имеет стадии: инициирование, рост цепи, передача (или обрыв) цепи из-за примеси или регулятора молекулярной массы. Однако имеет место быть передача цепи с разрыванием или деполимеризация с последующим образованием циклических соединений. Вследствие этого, полимеризация обратимый процесс:



где АВ – агент передачи цепи (примеси, регулятор молекулярной массы или катализатор);  $n$  – от 3 до 7;  $x$  – от 1000 до 2000 (при получении высокомолекулярных каучуков);  $x$  – от 70 до 300 (при получении низкомолекулярных каучуков).

Равновесие реакции сдвигается в сторону циклосилоксанов в присутствии стерических и полярных заместителей у атома Si или при разбавлении растворителем. Это смещение не зависит от природы катализатора и агента передачи цепи. Ввиду этого равновесная полимеризация с такими заместителями в массе дает маленькие выходы полимеров, а равновесную полимеризацию в растворе и вовсе нерационально проводить при любых заместителях, если конечно полимеризация не сопровождается выпадением полимера в осадок из раствора.

При значении  $n$  больше 3 тепловой эффект реакции полимеризации практически равен нулю, а при  $n = 3$  полимеризация идет с выделением тепла из-за напряженности цикла. Из циклических силоксанов с количеством элементарных звеньев равным трем можно получить полимер, но нужно подобрать такой катализатор и температуру, чтобы расщеплялась связь Si-O в цикле, а не в полимере, то есть полимеризация таких циклосилоксанов становится необратимой [18].

Существует большое разнообразие катализаторов, предназначенных для полимеризации силоксанов циклического строения, в основном это сильные кислоты и сильные основания.

Кислые катализаторы в настоящее время не так распространены в промышленном получении каучука. Из всего большого количества кислых

катализаторов в большинстве случаев применяют каталитические смеси, которые содержат  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

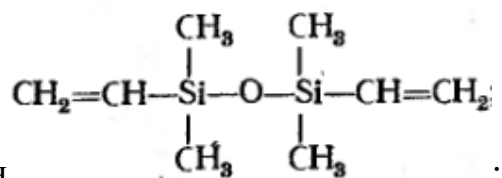
В промышленном получении каучука марки СКТ для полимеризации октаметилтетрасилоксанов используют кислотный катализатор - смесь из прокаленного и размолотого сульфата алюминия, силоксанового масла и серной кислоты. В качестве регулятора молекулярной массы используют додецилмеркаптан, который добавляется в небольшом количестве в начале процесса.

Полимеризация с использованием основных катализаторов допускает за 2-4 часа, а то и быстрее, при маленьком массовом содержании катализатора ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  %), получать каучуки с молекулярной массой до  $10^6$  и больше без дозревания, получать жидкие полимеры, легко регулировать их молекулярную массу и вместо трудоемкой отмывки катализатора просто его нейтрализовать.

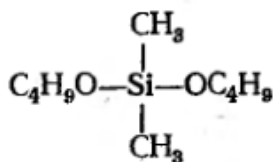
Самыми активными основными катализаторами являются гидроксиды щелочных металлов и их силоксаноляты, аммониевые или фосфониевые основания и их силоксаноляты. Кроме них можно применить и смеси аминов с водой для неравновесной полимеризации.

Длину полимерной цепочки регулирует катализатор т.к. молекулярная масса полученного каучука обратно пропорциональна концентрации этого катализатора. В прочем это требует большое количество щелочи и необходимость дополнительно ее нейтрализовать. Потому логично использовать специальные для этого вещества, способные к участию в реакциях переноса цепи. Принцип действия таких веществ строится на распаде их на монофункциональные звенья, блокирующие концы молекул. Вследствие этого кроме регулирования молекулярной массы каучука можно получить желаемые группы на концах молекул. Как агенты передачи цепи применяют  $\text{H}_2\text{O}$ , различные спирты или такие соединения, как:

- 1) гексаметилдисилоксан  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ;



2) тетраметилдивинилдисилоксан



3) алкоксисилан

Группы на концах молекул влияют на поведение полимеров. Если у полимеров, которые были получены на щелочном катализаторе, имеются активные центры, то в процессе получения резиновых смесей между каучуком и наполнителем появляются настолько прочные связи, что если в течение нескольких дней смеси не переработать, то переработка потом и вовсе становится невозможной. Присутствие в каучуке даже малого количества катализатора вызовет при повышенной температуре его деполимеризацию с выделением легко кипящих циклосилоксанов. Вследствие этого катализатор необходимо дезактивировать после завершения полимеризации. Существует много нейтрализаторов и дезактиваторов: галогенсиланы, органические кислоты, аэросил,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и другие.

С помощью метода полимеризации в промышленности на щелочных катализаторах производят высокомолекулярные каучуки марок СКТВ и СКТВ-1. Исходная смесь для их получения на стадии полимеризации состоит из деполимеризата, катализатора  $\text{KOH}$ , регулятора молекулярной массы (додецилмеркаптан) и «винильной шихты». Сама полимеризация проходит при температуре  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в шнековом аппарате.

Для получения силоксановых каучуков марки СКТН полимеризуют диметилциклосилоксаны при температуре  $180\text{ }^\circ\text{C}$  и избыточном давлении  $0,35\text{ МПа}$  в растворе гидроксида калия и воды. Вода в данном процессе регулирует вязкость полимера в интервале  $1,5\text{-}16\text{ Па}\cdot\text{с}$ . После этого

дезактивируют катализатор аэросилом и из полимера удаляют циклосилоксаны при помощи нагревания в вакууме.

В данной работе делается упор именно на стадию полимеризации циклосилоксанов с использованием катализатора на основе сульфата алюминия и серной кислоты с получением кремнийорганического каучука марки СКТ. Поэтому необходимо рассмотреть механизм, по которому и идет полимеризация в присутствии такого катализатора [17].

#### 1.6.4 Механизм полимеризации циклосилоксанов

Самый первый высокомолекулярный кремнийорганический каучук с диметилсилоксановыми звеньями был получен с помощью серной кислоты, но несмотря на это, механизм катионной полимеризации циклосилоксанов гораздо меньше изучен, чем механизм анионной полимеризации. Это связывают с весьма ограниченным применением кислых катализаторов в промышленности для производства силоксановых каучуков.

Кислых катализаторов, которые используют в промышленности, не так много, но в принципе каждое соединение, способное расщепить силоксановую связь по электрофильному механизму, может инициировать катионную полимеризацию циклосилоксанов.

Самым распространенным кислым катализатором является серная кислота, а также могут применяться в промышленности ее производные – алкилсульфокислоты, арилсульфокислоты, диорганилсилилсульфаты, монохлорид серной кислоты, сульфат алюминия (серная кислота его активирует и таким образом, он используется в силоксанах как дисперсия).

Кроме вышеперечисленных катализаторов для катионной полимеризации циклосилоксанов применяются и другие, например, раствор брома или йода в йодоводороде, кислоты Льюиса, неорганические и органические кислоты и прочие электрофильные реагенты.

Из всех выше перечисленных катализаторов более полно изучен механизм действия серной кислоты. Серная кислота при полимеризации



циclosилоксанов применяется в достаточно больших количествах (около 1-2 весовых %).

Весь процесс полимеризации описывается двумя стадиями:

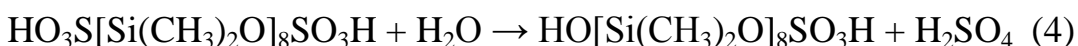
1) образование низкомолекулярного полимера при комнатной температуре в присутствии концентрированной серной кислоты;

2) добавление в реакционную массу воды (примерно 50 % от веса серной кислоты); после этого молекулярный вес полученного полимера понижается, а по истечении нескольких суток увеличивается.

Изначально полагали, что полимеризация циклосилоксанов под действием серной кислоты поликонденсационный процесс, ведь линейные сульфаты (продукты реакции циклосилоксана с серной кислотой) вполне способны конденсироваться за счет гидроксогрупп с образованием воды, либо в результате реакции гидроксогруппы одной молекулы с сульфогруппой другой молекулы с выделением серной кислоты:



Вода, реагируя с сульфатами, регенерирует серную кислоту, которая вновь расщепляет циклосилоксан:



Реакции (1) и (3) протекают быстро, а реакции (2) и (4) (конденсация сульфатов) являются лимитирующей стадией.

Но механизм поликонденсации не разъясняет ряд экспериментальных наблюдений, в частности, образование высокомолекулярного полимера уже при малых конверсиях циклосилоксана, большой расход катализатора, деструкцию полимера с добавлением в реакционную массу воды и т.п.

Таким образом, данный процесс объясняется катионным механизмом полимеризации. Сначала происходит координация протона с кислородом циклосилоксана (инициирование), затем цикл расщепляется и образуется активный центр полимеризации – катион силения.



## 2. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

В рамках импортозамещения представлен образец каучука неизвестного происхождения, используемый в амортизаторах на железнодорожном транспорте. Необходимо было исследовать структуру каучука. Для этого проведен качественный метод анализа посредством сжигания, использовалась спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, рассчитана неопределенность каучука.

### 2.1 Качественное определение состава неизвестного каучука

Качественный анализ природы полимера проводился посредством его горения. Полимерам, как и другим веществам, присущи определенный цвет, прозрачность, упругость, эластичность и т.д. Соответственно по таким внешним признакам можно получить первое впечатление о природе полимера. Наблюдение поведения полимера при внесении его в верхнюю часть пламени горелки – простой и при этом довольно точный метод качественного анализа [20].

Приборы и реагенты: газовая горелка, медная проволока, навеска каучука.

Методика проведения анализа: на предварительно прокаленной медной проволоке сожгли навеску каучука в токе газовой горелки. При этом наблюдалось интенсивное горение каучука с выделением белой копоти и неизменяемость цвета пламени.

Полученный эффект при горении свидетельствует о наличии кремнийорганических групп в определяемом каучуке и отсутствии в нем галогенов.

## 2.2 ЯМР-спектр образца каучука

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением [21].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (приложение А) регистрировали на приборе BrukerAM-300 (300.13 и 75.00 МГц соответственно) в растворе дейтерированного хлороформа ( $\text{CDCl}_3$ ). В спектре ЯМР $^1\text{H}$  присутствует один синглет в районе 0,1 м. д., что может говорить о наличии в цепочке полимера только метильных групп. Так же в спектре содержится ряд сигналов протонов, плохо поддающихся обработке, а именно мультиплетные сигналы 0,28-0,92 м. д. в алкильной области и 7,25-7,69 м. д. характерных для ароматической области. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$  содержит сигналы 063, 1.04, 1.12, 1.26, 1.61 находящихся в области проявления атомов углерода алкильных групп и 127.61, 129.77, 134.35 – сигналы атома углерода ароматических групп.

## 2.3 ИК-спектр образца каучука

Этот метод анализа основывается на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. Поглощение веществом в области ИК-излучения осуществляется за счёт колебаний атомов в молекулах. Колебания делятся на валентные (когда из-за колебаний происходит изменение расстояния между атомами) и колебательные (когда из-за колебаний происходит изменение углов между связями). Переходы между различными колебательными состояниями в молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК-области изображается в виде спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны.

Инфракрасные спектры отражают взаимодействие электромагнитного излучения с молекулами веществ. ИК спектры позволяют получить качественную информацию о структуре определяемой молекулы.

Инфракрасная спектроскопия – универсальный метод анализа строения молекул. Для качественного анализа спектр образца записывают в интервале  $700-4000\text{ см}^{-1}$ , хотя современные приборы позволяют это делать в более широком интервале. Это объясняется тем, что информации, полученной в этой области спектра, достаточно для качественного анализа [22].

Для определения структуры данного каучука были сняты спектры в двух растворителях – толуоле и тетрахлорметане (приложение Б), концентрация каучука при этом составила 1 %.

В ИК-спектрах данного образца каучука наблюдаются интенсивные полосы при  $2853\text{ см}^{-1}$  и  $2916\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}-$  групп соответственно.

Слабая полоса при  $2961\text{ см}^{-1}$ , а также  $865\text{ см}^{-1}$  могут свидетельствовать о наличии ароматической группы. Сильные широкие полосы при  $1019$  и  $1091\text{ см}^{-1}$ , а так же сильная полоса при  $1260\text{ см}^{-1}$  могут свидетельствовать о наличии силоксановых групп.

По ИК и УФ спектрам можно предположить, что маркой неизвестного каучука может являться СКТФВ – 5-10 % метилфенилсилоксановый каучук.

#### 2.4 УФ-спектр образца каучука

Ультрафиолетовая спектрофотометрия основывается на облучении вещества ультрафиолетовым излучением, длина волны которого изменяется со временем. Вещество в разной степени поглощает УФ-излучение с разными длинами волн. График образует спектр и представляет собой отложенное по оси ординат количество пропущенного или отраженного излучения, а по оси абсцисс – длину волны. Спектр каждого вещества уникален так, как идентифицирует отдельные вещества и их количественное измерение.

Количественное определение химического состава полимера включает приготовление образцов, фиксирование спектра и его идентификацию. Образец для анализа получают разными методами – растворяют в различных растворителях, прессуют (образец имеет вид

таблетки или пленки) и т.д. Подбор метода связан с природой полимера (способность его к растворению или пленкообразованию). Но большую часть анализов УФ-спектроскопии осуществляют с растворами, при этом растворитель не должен взаимодействовать с исследуемым образцом и поглощать в той же области. Растворитель обязательно необходимо очистить перед анализом [23].

Полимеры алифатического характера почти не поглощают в ультрафиолетовой области. Однако, если в каучуке есть ароматические или гетероциклические заместители, или атомы, то происходит поглощение.

Для снятия УФ-спектра каучука приготовили 0,2 % раствор его в хлористом метиле, для этого взяли 0,05 г каучука и растворили его в 25 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Представлен спектр каучука в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (приложение В). В УФ спектре наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 224 нм. Это является  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом, который характерен для ароматических систем.

## 2.5 Определение непредельности каучука

С помощью найденной непредельности можно определить наличие в каучуке силоксановых звеньев с винильной группой.

Реактивы и оборудование: раствор бромата йода, четыреххлористый углерод, раствор 10 %-ного йодида калия, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 4 %-ный раствор йодата калия, индикатор-крахмал, колбы вместимостью 250 и 500 мл, бюретка вместимостью 50 мл.

Методика определения непредельности:

Навеску каучука (0,2998 г), взвешенную на аналитических весах, внесли в колбу, растворили в 30 мл тетрахлорида углерода. Для определения 10 мл раствора перенесли в коническую колбу, добавили 40 мл тетрахлорида углерода и 50 мл раствора 1 Н бромата хлора. Раствор бромата хлора прибавляли из бюретки вначале медленно, а затем несколько быстрее при энергичном перемешивании.

После того, как прилили раствор бромида хлора, шлиф колбы смочили 2-3 каплями раствора 10 %-ного йодида калия во избежание потери выделяющегося при реакции йода.

Колбу с содержимым выдержали в темном месте при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем в капельную воронку влили 50 мл дистиллированной воды и при открытом кране воронки охладили колбу в ледяной воде. После этого прибавили еще 50 мл, омывая шлиф колбы.

Затем к содержимому колбы прилили 30 мл раствора йодида калия и 5 мл раствора крахмала и быстро протитровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора в колбе.

Параллельно провели холостой опыт. По окончании титрования прибавили по 4 мл раствора 4 %-ного йодата калия к испытуемому раствору, а также к холостой пробе [24].

Непредельность каучука (в %) вычислили как отношение найденного йодного числа к теоретическому. Найденное йодное число  $x_n$  вычислили по формуле:

$$x_K = V - V_1 F - 0,012692 \cdot 100 g,$$

где  $V$  и  $V_1$  – объемы 0,1120 н раствора тиосульфата натрия, израсходованные на титрование холостой пробы и раствора взятой навески каучука, мл;

$F$  – фактор раствора тиосульфата натрия;

0,012692 – титр точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, выраженный по йоду, г/мл;

$g$  – навеска каучука, г.

$$x_K = 39,4 - 39,3 \cdot 0,112 \cdot 0,012692 \cdot 100 \cdot 0,2993 = 0,047$$

Расчет непредельности исключает наличие винильной группы в образце, которую показал ИК-спектр.

## 2.6 Итоги анализа каучука

Данные, полученные методами спектроскопии, представлены в таблице 3:

Таблица 3 – Данные спектров образца каучука

Метод	Полосы/сигналы	Группа/переход	Примечание
1	2	3	4
ИК	2853 см <sup>-1</sup>	-CH <sub>2</sub> -	интенсивные полосы
	2916 см <sup>-1</sup>	-CH-	интенсивные полосы
	865 и 2961 см <sup>-1</sup>	ароматическая область	слабая полоса; следовательно, сделано предположение, что в каучуке ароматических соединений нет, но след ароматической группы на спектре связан с другим компонентом (пластификатор)
	1019, 1091, 1260 см <sup>-1</sup>	-Si-O-	широкие и сильные полосы; спектр подтверждает результат сжигания образца – каучук является силоксановым
УФ	224 нм	$\pi \rightarrow \pi^*$	слабовыраженный сигнал; подтверждается наличие ароматической группы в составе образца
ЯМР	0,1 м. д.	-CH <sub>3</sub>	синглет свидетельствует на наличие в образце только метильных групп



Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
	0,28 - 0,92 м. д.	алкильная область	ряд сигналов, плохо поддающихся обработке
	7,25 - 7,69 м. д.	ароматическое кольцо	слабые сигналы, свидетельствующие о наличии бензольного кольца

В ходе выполнения данных методов анализа неизвестного каучука было установлено, что структура неизвестного каучука принадлежит к диметилсилоксановым каучукам, выпускаемым под маркой СКТ, с примесью диалкилфтолатного пластификатора, и данный каучук может быть использован как основной компонент в вышеописанной рецептуре эластомерной композиции.

### 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Было установлено, что анализируемый каучук выпускается под маркой СКТ. Ниже представлена характеристика исходного сырья, технологическая схема и ее описание для получения данного каучука методом полимеризации на стадии полимеризации циклосилоксанов.

#### 3.1 Характеристика исходного сырья

Сырьем для производства данного каучука на стадии полимеризации являются:

- октаметилциклотетрасилоксан
- катализатор (смесь силоксанового масла, сульфата алюминия и серной кислоты в массовом соотношении 10:5:0,2)
- регулятор молекулярной массы

Октаметилциклотетрасилоксан [25]

Молекулярная формула: ..... $C_8H_{24}O_4Si_4$

Молекулярный вес: .....296.62 г/моль

Температура кипения: .....175 °С

Температура возгорания:.....60 °С

Вид:..... бесцветная жидкость

Растворимость в воде:.....нерастворим

Катализатор

Силоксановое масло [26]

Температура застывания: ...от минус 70 до минус 140 °С

Стойкость к термоокислению: .....до 300-350 °С

Вязкость:.....от 0,65 до 60000 сСт (мм/с)

Вид: .....бесцветная кремнийорганическая жидкость

Растворимость в воде:.....нерастворим

Сульфат алюминия [27]

Молярная масса: .....342,15 г/моль

Температура плавления:.....770 °С

Плотность:.....1,62-2,672 г/см<sup>3</sup>

Серная кислота [28]

Молярная масса:.....98,078 ± 0,006 г/моль

Плотность:.....1,8356 г/см<sup>3</sup>

Кинематическая вязкость (при 20 °С):.....15,01 см<sup>2</sup>/с

Температура плавления:.....10,38 °С

Температура кипения:.....279,6 °С

Удельная теплота плавления:.....10,73 Дж/кг

Регулятор молекулярной массы (трет-додецилмеркаптан) [29]

Молекулярная формула: .....CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SH

Молярная масса:..... 202,41 г/моль

Вид:..... прозрачная жидкость

Температура плавления:..... минус 8,0 °С

Температура кипения: .....277,3 °С

### 3.2 Разработка и описание технологической схемы производства

За основу берется схема полимеризации для получения СКТВ [30].

Схема показана на рисунке.

Загружаются октаметилциклотетрасилоксан, регулятор молекулярной массы (трет-додецилмеркаптан) и катализатор (1-2 масс. %) в смеситель 1. Затем все компоненты смешиваются при помощи мешалки и передвижения смеси с помощью насоса 2. Это происходит при подогреве паром, который подается в рубашку смесителя 1. Готовая смесь насосом 3 проходит через промежуточную емкость 4 в подогреватель, где нагревается с комнатной температуры до 100 °С и попадает в первую часть шнекового полимеризатора 6/1, который также обогревается паром через рубашки, поддерживая температуру. Далее смесь проходит во вторую часть реактора 6/2, где происходит охлаждение каучука до комнатной температуры (25 °С), а затем шнеком охлажденный каучук выводится в валковый дегазатор 7,

работающий под вакуумом. Каучук высушивается и отделяется от примесей. После дегазации каучук в поддоне 8 идет на дозревание в течение 1-2 суток, затем отмывается от катализатора на вальцах, перерабатывается и упаковывается.

Октаметилциклотетрасилоксаны, которые испаряются в процессе полимеризации в реакторе 6, проходят через осушитель 11, охлаждаются водой в сборнике 12 и снова идут на приготовление исходной смеси.

Незаполимеризовавшиеся октаметилциклотетрасилоксаны отходят из верха дегазатора 7, проходят через сборник-отделитель 9 в конденсатор 10, охлаждаемый водой. Конденсат стекает в сборник 9, а затем насосом 13 направляется на приготовление исходной смеси.

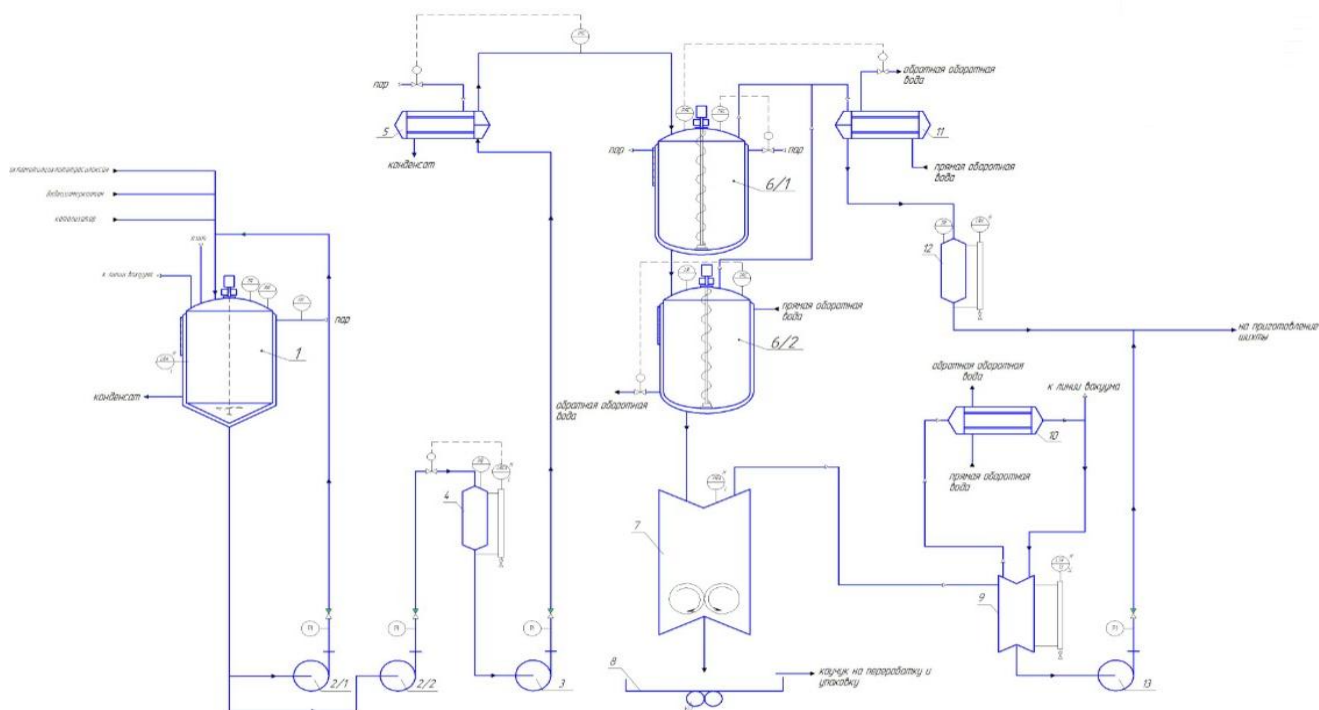


Рисунок – Технологическая схема получения СКТ на стадии полимеризации



Полученные результаты по составу сведены в таблицу материального баланса. Расход исходных веществ приведен на производительность 43,88 кг/ч.

Таблица 4 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование компонента	кг	%, масс	Наименование компонента	кг	%, масс
Циклосилоксан	44,78	100	Полимер	43,88	98
			Непрореагировавший циклосилоксан	0,90	2
Итого	44,78	100	Итого	44,78	100

#### 4.2 Расчет теплового баланса

На основании закона сохранения энергии ведется расчет теплового баланса процессов или аппаратов. Количество поступающей теплоты в процесс ( $\Sigma Q'$ ) равно выделяющей теплоты при процессе ( $\Sigma Q''$ ):

$$\Sigma Q' = \Sigma Q'' \text{ или } \Sigma Q' - \Sigma Q'' = 0$$

Также следует сказать, что в уравнение теплового баланса входят следующие величины:

Приход: теплота входящих продуктов ( $Q_1$ ); теплота физических и химических превращений ( $Q_2$ ); теплота посторонних веществ ( $Q_3$ ), которые не принимают участия в процессе;

Расход: теплота продуктов на выходе из реактора ( $Q_4$ ); тепловые потери (отводящееся тепло из реактора) ( $Q_5$ ) [31].

С учетом вышеописанных величин, входящих в энергетический баланс, уравнение запишем в виде:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

Однако в данном случае не все величины будут учитываться. При полимеризации циклосилоксанов, каждая молекула которого состоит более чем из трех элементарных звеньев, энтальпия химической реакции близка к нулю и не учитывается. Следовательно,  $Q_2$  в расчёте теплового баланса не учитывается.

Теплоёмкости для циклосилоксана и полимера [32,33] сведены в таблицу.

Таблица 5 – Удельные теплоемкости веществ

Вещество	Удельная теплоёмкость	
	При 100 °С, кДж/кг* °С	При 25 °С, кДж/кг* °С
Циклосилоксан	1,818	1,731
Полимер	1,608	1,525

Поскольку в системе из двух реакторов сначала реакционная масса подогревается с комнатной температуры до 100 °С в одном реакторе, а затем охлаждается снова до комнатной температуры (25 °С) в другом, необходимо разбить расчет теплового баланса на две части.

Тепловой баланс 1

Принимаем тепловые потери в окружающую среду через стенку реактора:

$Q_{\Pi} = 0,05 \cdot Q_T$  (5 % от расчетного количества теплоты, необходимой для обогрева).

Теплота, входящая в аппарат, исходных веществ:

$$Q_{исх} = \Sigma Q_i,$$

где  $Q_i = C_p \cdot m \cdot t$  – теплосодержание исходного вещества при 25 °С.

$$Q_{исх} = 1,731 \cdot 44,78 \cdot 25 = 1937,9 \text{ кДж}$$

Теплота нагретых продуктов:

$$Q_{кон} = \Sigma Q_i,$$



где  $Q_i = C_p \cdot m \cdot t$  – теплосодержание продуктов реакции при 100 °С.

$$Q_{\text{кон}} = Q_{\text{цикросил.непрореаг.}} + Q_{\text{полимер}}$$

$$Q_{\text{цикросил.непрореаг.}} = 1,818 \cdot 0,9 \cdot 100 = 163,6 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{полимер}} = 1,608 \cdot 43,88 \cdot 100 = 7055,9 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{кон}} = 163,6 + 7055,9 = 7219,5 \text{ кДж}$$

Необходимо подвести теплоты для обогрева:

$$Q_T = (Q_{\text{кон}} - Q_{\text{исх}}) \cdot 0,95 = (7219,5 - 1937,9) \cdot 0,95 = 5559,6 \text{ кДж}$$

При этом тепловые потери составят:

$$Q_{\text{п}} = 0,05 \cdot Q_T = 0,05 \cdot 5559,6 = 278 \text{ кДж}$$

Полученные данные свели в таблицу.

Таблица 6 – Тепловой баланс для первого реактора

Приход	кДж	Расход	кДж
$Q_{\text{исх.}}$	1937,9	$Q_{\text{кон}}$	7219,5
$Q_T$	5559,6	$Q_{\text{п}}$	278,0
Итого	7497,5	Итого	7497,5

Тепловой баланс 2

Так, как во втором реакторе тепло отводится, опускаем переменную  $Q_T$ . Она фактически равна нулю. Помимо теплоты исходных и конечных продуктов считается  $Q_{\text{п}}$  (отвод тепла) как их разность.

Теплота веществ, выходящих из первого реактора во второй при 100 °С:

$$Q_{\text{исх}} = Q_{\text{цикросил.непрореаг.}} + Q_{\text{полимер}}$$

$$Q_{\text{цикросил.непрореаг.}} = 1,818 \cdot 0,9 \cdot 100 = 163,6 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{полимер}} = 1,608 \cdot 43,88 \cdot 100 = 7055,9 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{исх}} = 163,6 + 7055,9 = 7219,5 \text{ кДж}$$

Теплота веществ, выходящих из второго реактора при 25 °С:

$$Q_{\text{кон}} = Q_{\text{цикросил.непрореаг.}} \cdot Q_{\text{полимер}}$$

$$Q_{\text{цикросил.непрореаг.}} = 1,731 \cdot 0,9 \cdot 25 = 38,9 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{полимер}} = 1,525 \cdot 43,88 \cdot 25 = 1672,9 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{кон}} = 38,9 + 1672,9 = 1711,8 \text{ кДж}$$

Рассчитываем отвод тепла:

$$Q_{\text{п}} = Q_{\text{исх}} - Q_{\text{кон}}$$

$$Q_{\text{п}} = 7211,7 - 1711,8 = 5499,9 \text{ кДж}$$

Полученные данные для второго реактора свели в таблицу.

Таблица 7 – Тепловой баланс для второго реактора

Приход	кДж	Расход	кДж
$Q_{\text{исх.}}$	7211,7	$Q_{\text{кон}}$	1711,8
		$Q_{\text{п}}$	5499,9
Итого	7211,7	Итого	7211,7

### 4.3 Расчет реактора

На основе рассчитанной производительности по полимеру кг/ч в материальном балансе рассчитан объем каждого из реакторов непрерывной последовательной системы.

Объем реакционной зоны каждого из аппаратов непрерывной системы рассчитывается по формуле [34]:

$$V_p = \frac{G_{\text{п}} \cdot \tau}{\rho_{\text{п}}},$$

где  $G_{\text{п}}$  – производительность полимера, кг/ч;

$\tau$  – время пребывания реагентов в реакторе, ч;

$\rho_{\text{п}}$  – плотность полимера, кг/м<sup>3</sup>.

Известно, что полный процесс полимеризации в двух реакторах проходит за 6 часов. Так, как конверсия каждого реактора неизвестна, принимаем время пребывания в каждом аппарате по 3 часа. Реакторы аналогичны друг другу, их объемы одинаковы. Отличие их в том, что к первому реактору подводится тепло, а от второго оно отводится. Плотность

полимера взята из справочника. Таким образом, получаем объем каждого из реакторов:

$$V_p = \frac{43,88 \cdot 3}{960} = 0,137 \text{ м}^3$$

По ГОСТу 9931-85 [35] объем каждого реактора принимаем 0,160 м<sup>3</sup>.

Стандартные размеры реакторов:

$$D = 500 \text{ мм};$$

$$L = 800 \text{ мм};$$

Площадь внутренней поверхности = 1,65 м<sup>2</sup>.

Внешний вид реактора представлен в приложении Г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена структура и состав неизвестного каучука на основе спектральных и аналитических методов анализа.

Предложена технология получения данного каучука в промышленности методом полимеризации циклосилоксанов.

Рассчитан материальный и тепловой баланс реакторов с учетом реальной производительности по полимеру.

Предложена технологическая схема производства силоксанового каучука марки СКТ на стадии полимеризации.

Произведен расчет реакторов и представлен общий вид одного из них.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Милс Р. Н., Льюис Ф. М. Силиконы. Москва: Химия, 1964. – 256 с.
2. Шетц М. Силиконовый каучук. Ленинград, Химия, 1975. – 192 с.
3. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: ГНТИХЛ, 1955. – 520 с.
4. Андрианов К. А., Ханашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973. – 400 с.
5. Эластомерная композиция. Патент РФ №:2471825, МПК:С08L, С08К, В28В, опубл. 12.07.2011.
6. Шайдаков В. В. Свойства и испытания резин. М.: Химия, 2002. – 235 с.
7. Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. – 752 с.
8. ГОСТ 14680-79. Каучук синтетический термостойкий СКТ. Технические условия.
9. ТУ 38.103694-89. Каучуки силиконовые СКТ, СКТВ, СКТВ-1, СКТЭ, СКТФ.
10. ТУ 38.103371-77. Каучук силиконовый СКТЭ.
11. ГОСТ 13835-73. Каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный СКТН. Технические условия.
12. ТУ 2294-054-05766764-2003. Каучук силиконовый СКТФВ-803.
13. Кузнецова О. В., Донской А. А., Маркин Э. А. Резины на основе фторсилоксановых эластомеров: состояние и перспективы развития. // Каучук и резина. – 2007. -№3.
14. Архангельский Б. А. Пластические массы. Лениздат, 1950. – 124 с.
15. Беляев В.И., Ступин Д.А. Сцепные и автосцепные устройства железнодорожного подвижного состава. М.: Трансинфо, 2012. – 415 с.
16. Никольский Л.Н., Кеглин Б.Г. Амортизаторы удара подвижного состава. М.: Машиностроение, 1986. – 144 с.
17. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков: учебник для техникумов. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1987. – 360 с.

18. Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, КолосС, 2008. – 357 с.
19. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, «Наука», 1976. – 413 с.
20. Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и полимерных масс. М.: Химия, 1963. – 288 с.
21. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. – 448 с.
22. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учебное пособие. – Казань, 2002. – 604 с.
23. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный метод анализа полимеров. Л.: Химия, 1986. – 248 с.
24. Лазарев С. Я., Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
25. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. - 2008. - С. 47, 150, 241, 353.
26. Алексеев П. Г., Скороходов И. И., Поварнин П. И. Свойства кремнийорганических жидкостей: справочник. - М.: Энергоатомиздат, 1997. – 328 с.
27. Сульфат алюминия. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Сульфат\\_алюминия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Сульфат_алюминия) (дата обращения 29.05.2016).
28. Эпштейн Д. А. Общая химическая технология. - М.: Химия, 1979. – 312 с.
29. Додecilмеркаптан. [www.ximuk.ru/vvp/2/546/html](http://www.ximuk.ru/vvp/2/546/html) (дата обращения 29.05.2016).
30. Кирпичников П. А., Берснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
31. Бесков С.Д. Технологические расчеты. – М.: Высшая школа, 1968. – 468с.

32. Химическая энциклопедия. - Т.3. - М.: Советская энциклопедия, 1992. - С. 408
33. Ягфаров М. Ш., Ионкин В. С. Термографическое исследование свойств полидиметилсилоксанов при низких температурах. // Высокомолекулярные соединения. – 1968. - №7.- С.1615
34. Гутник С. П. Расчеты по технологии органического синтеза: учебное пособие для техникумов. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
35. ГОСТ 9931-85. Корпусы цилиндрические стальных сварных сосудов и аппаратов. Типы, основные параметры и размеры.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

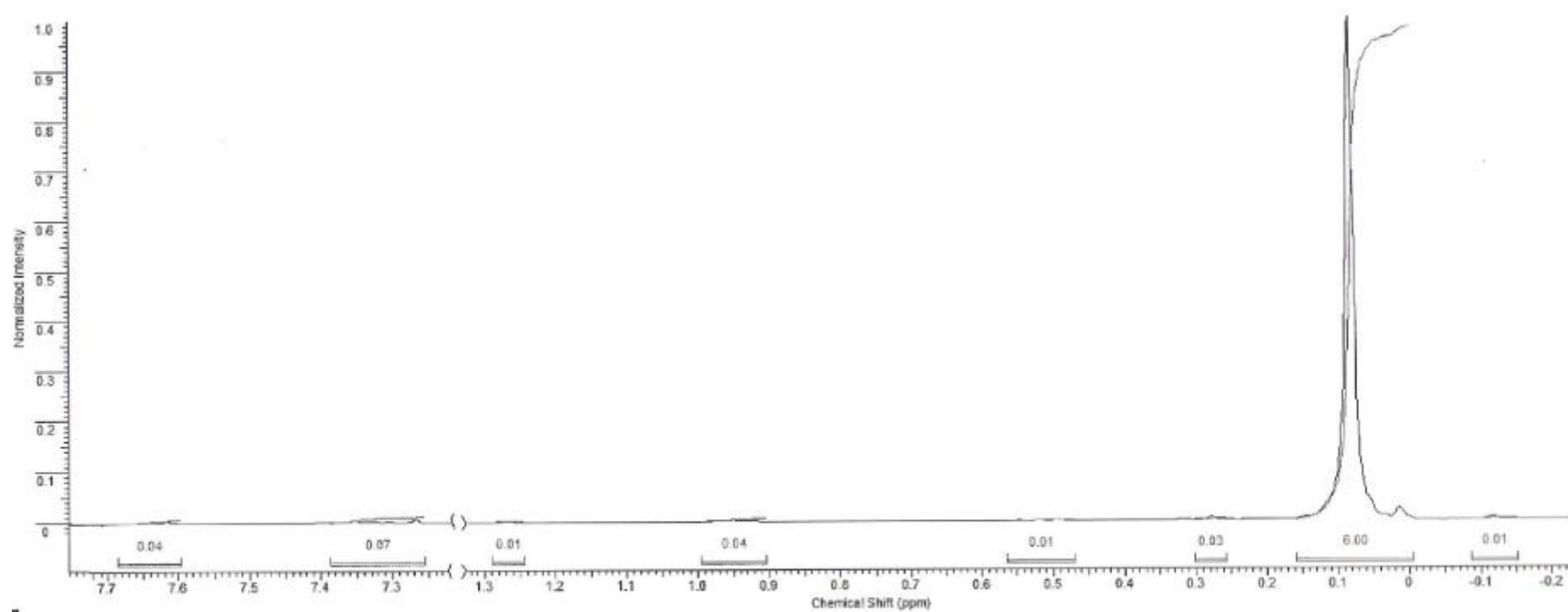


Рисунок А.1. – ЯМР  $^1\text{H}$  спектр каучука в растворе дейтерированного хлороформа



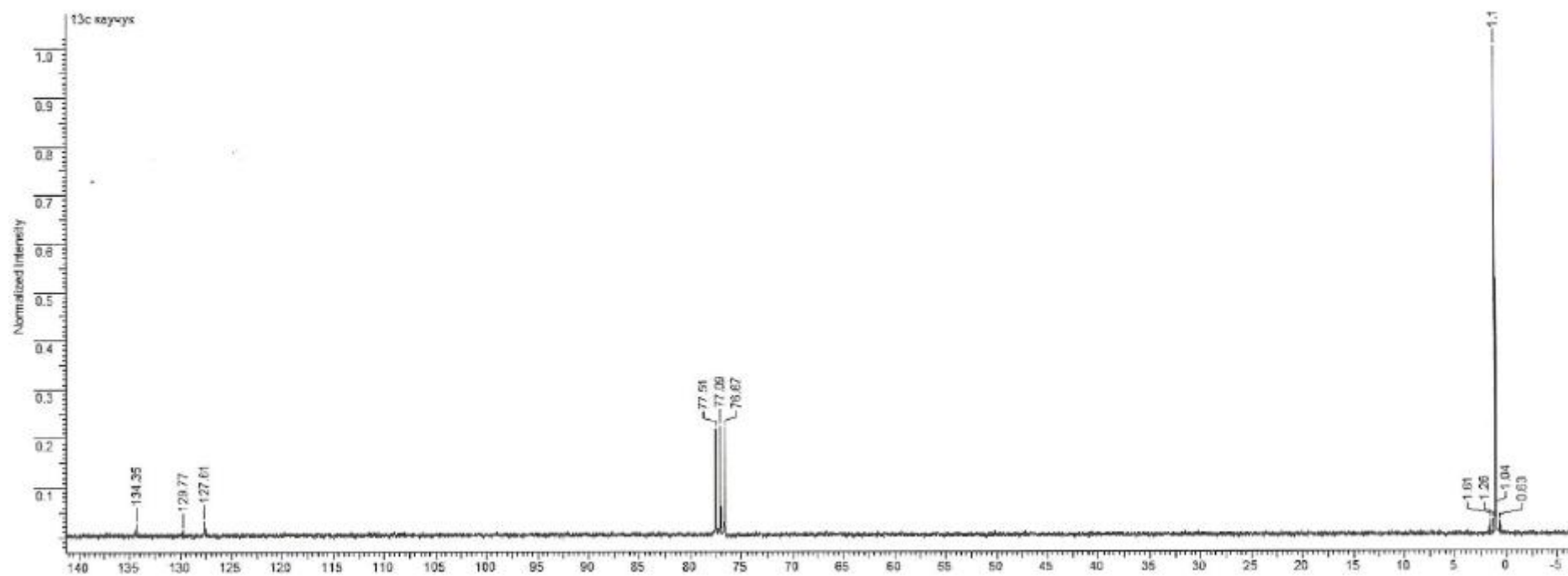


Рисунок А.2. – ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр каучука в растворе дейтерированного хлороформа

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

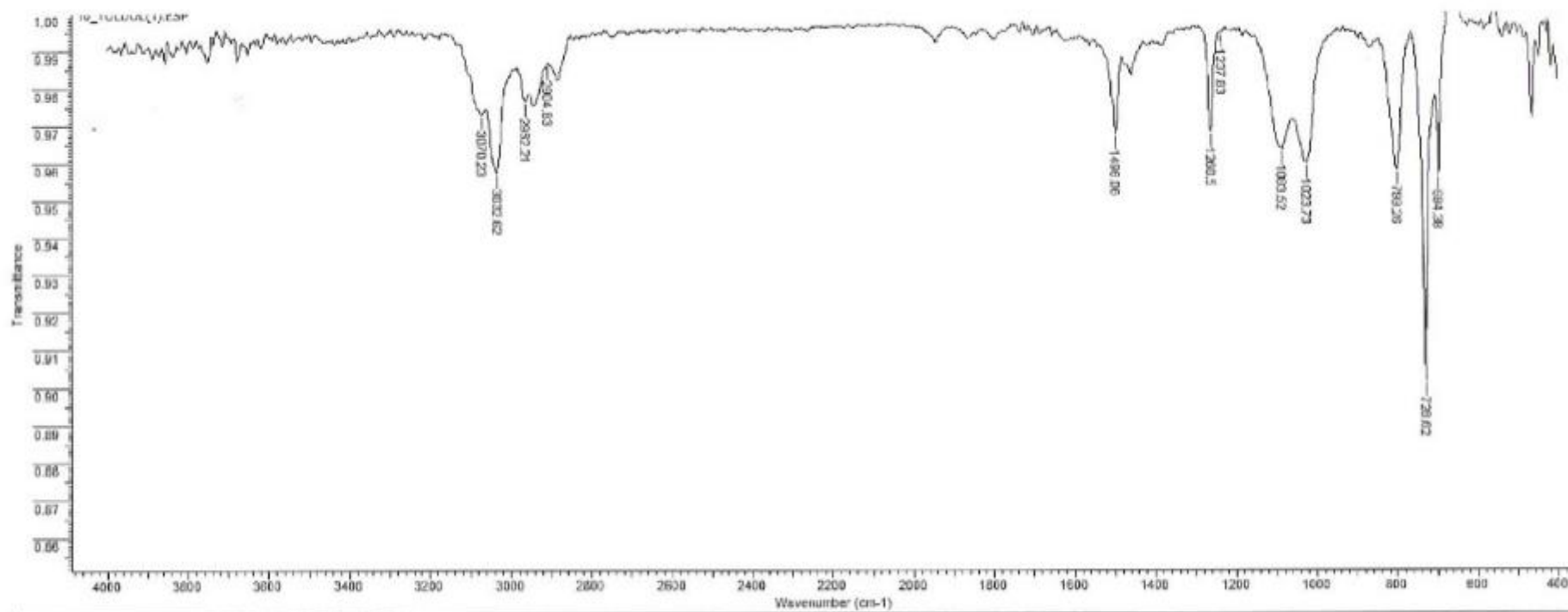


Рисунок Б.1. – ИК-спектр каучука в толуоле

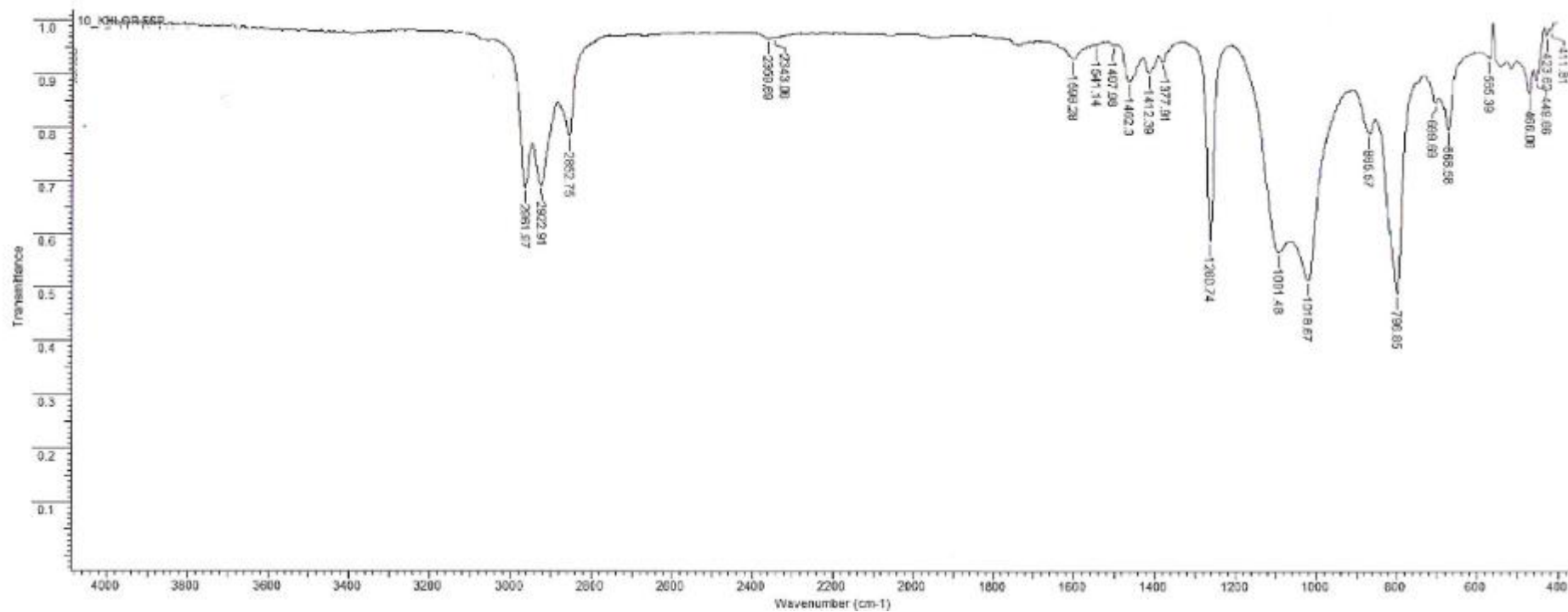


Рисунок Б.2. – ИК-спектр каучука в тетрачлорметане

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

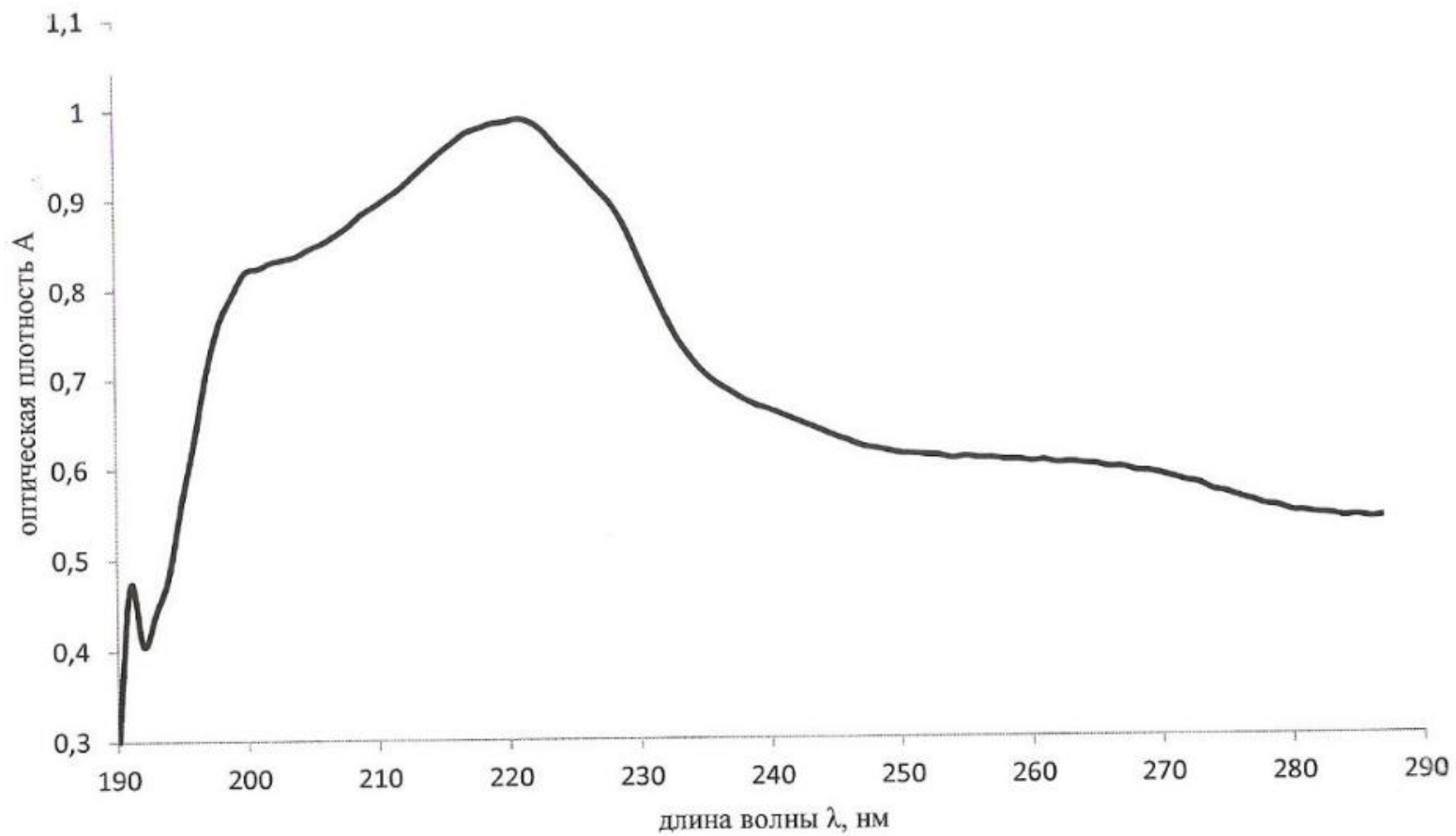


Рисунок В.1. – УФ-спектр каучука в хлористом метилене

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

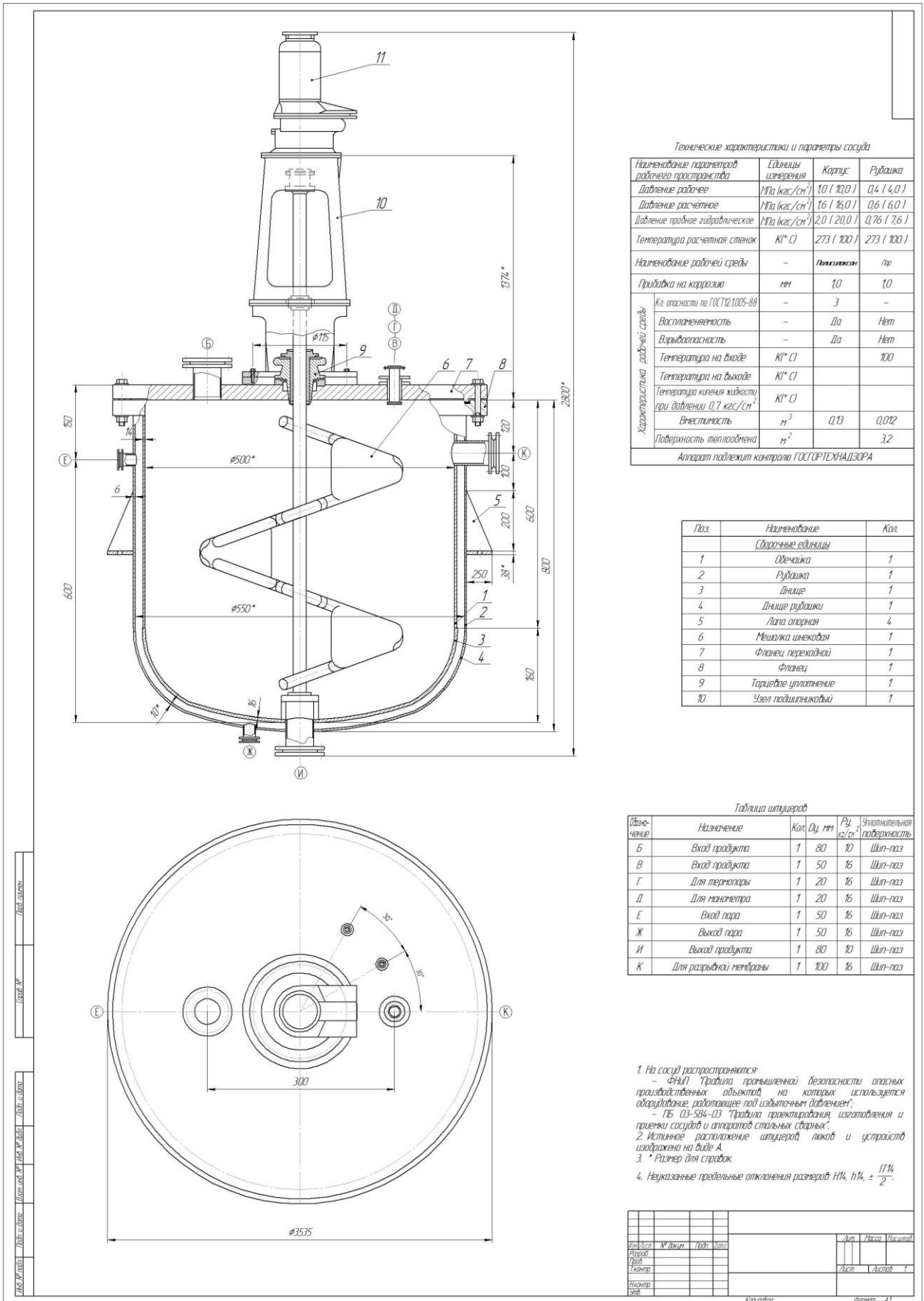


Рисунок Г.1. – общий вид реактора полимеризации