

В работе объединены два направления развития производства стереорегулярных диеновых каучуков: изопренового (цис-1,4-полиизопрена) и бутадиенового (цис-1,4-полибутадиена). Общим для них является применение новых оригинальных катализаторов на основе лантаноидов (неодима и гадолиния). Основным потребителем указанной полимерной продукции является шинная промышленность, но они также находят применение при изготовлении резин технического, специального, бытового назначения.

Цикл работ посвящен организации на двух российских предприятиях - АО «Синтез-Каучук» (сейчас АО «Стерлитамакский нефтехимический завод») и ПАО «Нижекамскнефтехим» крупнотоннажных промышленных производств стереорегулярных бутадиенового и изопренового каучуков с применением новых катализаторов на основе лантаноидов (неодима и гадолиния).

Традиционным катализатором для промышленного выпуска стереорегулярного полиизопрена в нашей стране и мире до настоящего времени считался титановый катализатор. Для получения стереорегулярного полибутадиена зарубежом ранее использовали системы на основе соединений титана, кобальта, никеля, позже неодима, при этом до 2004 года в Российской Федерации для его производства существовала только «титановая» технология.

Отличительными особенностями разработанных авторами новых лантаноидных катализаторов по сравнению с другими является:

I Высокая стереоспецифичность. Применение таких систем взамен титановых существенно повышает однородность макро- и микроструктуры полимера. Из таблиц 1 и 2 видно, что содержание цис-1,4 звеньев в «неодимовых» полидиенах выше, а содержание 1,2-винильных звеньев ниже, чем в титановых. В то же время «гадолиниевый» полиизопрен превосходит «неодимовый» по микроструктуре (наиболее близок к натуральному каучуку). Повышенная упорядоченность микроструктуры неодимовых полидиенов по сравнению с полидиенами других каталитических систем проявляется в более

высоких значениях прочностных показателей и износостойкости вулканизатов при динамических испытаниях.

Таблица 1

Показатели		НК	Синтетический полиизопрен		
			Ti	Nd	Gd
Содержание цис-1,4-звеньев «голова-хвост», %		100	96÷97	97÷98	98÷99
Содержание транс-1,4-звеньев, %		отс	1	отс	отс
Содержание 3,4-звеньев, % ²³		отс	0,7÷1	1,5÷2	0,8÷1,2
Содержание 1,2-звеньев, %		отс	отс	отс	отс
Присоединение в положение цис-1,4: «голова-голова» и «хвост-хвост», %		отс	2,5-3	отс	отс
Параметры кристаллизации и каучуков	Полупериод кристаллизации, мин	250	900÷1100	500÷600	-
	Температура плавления, оС	8÷12	-1÷-4	4÷6	-

Таблица 2

Показатели	Синтетический полибутадиен			
	Ti	Co	Ni	Nd
Содержание цис-1,4-звеньев	88÷93	95÷97	94÷96	96÷99
Содержание транс-1,4-звеньев	5	2	3	4
Содержание 1,2-звеньев, %	3-6	1-41	1,3	0,5-2,5

II Высокая линейность полимерных цепей в каучуке. Указанное снижает релаксационные явления, каучук лучше перерабатывается, не шубит, не дает усадку, быстро наполняется техуглеродом и с другими компонентами резиновой смеси.

III Отсутствие в катализаторе и каучуках металлов переменной валентности. Повышается их устойчивость к окислительной деструкции, увеличивается срок службы готовых изделий. По этой же причине не требуется тщательная отмывка полимеризата от остатков каталитического комплекса, что приводит к сокращению потребления воды и объема сточных вод в процессе производства.

III Отсутствие в составе каучука олигомеров бутадиена/изопрена, что предотвращает потери мономера, и, что более важно, улучшает условия труда и производственную безопасность в цехах выделения и сушки каучука

IV Отсутствие кислых примесей в системе технологических потоков. Это приводит к снижению скорости кислотной коррозии оборудования и к уменьшению/исключению расхода щелочи и ингибитора коррозии для защиты оборудования.

В АО «Синтез-Каучук» (сейчас АО «СНХЗ») впервые в мире организовано промышленное производство стереорегулярного полиизопрена с применением каталитического комплекса на основе хлорида неодима. Стерлитамакский завод оставался единственным в мире производителем «неодимового» полиизопрена до 2016 года, когда по российским технологиям с участием одного из авторов настоящей работы на трёх китайских предприятиях было организовано аналогичное производство. С 2017 года в АО «Синтез-Каучук» освоено промышленное получение полиизопрена с применением катализатора на основе хлорида гадолиния.

В настоящее время отработаны три способа синтеза суспензии сольвата хлорида неодима и гадолиния: первый – с применением в качестве сырья оксидов лантаноида, второй и третий – из гидратов хлорида лантаноида с применением углеводородного растворителя и без растворителя, соответственно. Все три способа защищены патентами РФ с участием авторов работы. Третий способ наиболее предпочтителен, так упрощает технологию, исключает стадию регенерации растворителя, исключает коррозии технологического оборудования и снижает затраты на получение сольватов. Для обеспечения равномерности концентраций, исключения агломерации частиц и осаждения твердой фазы катализатора на основе проведенных исследований авторами работ внедрено использование турбулентно-трубчатого аппарата на стадии созревания суспензии хлорида неодима и на стадии сработки и хранения каталитического комплекса.

В АО «СНХЗ» (ранее АО «Синтез-Каучук») выпускается три марки полиизопрена на основе неодимового и гадолиниевого каталитического комплекса: СКИ-5, СКИ-5Д, СКИ-5ПМ.

Потребителями неодимового полиизопрена производства АО «Синтез-Каучук» (сейчас АО «СНХЗ) стали предприятия нашей страны (ОАО ПО «Алтайский шинный комбинат - «АШК»») (сейчас ООО «Нортек»), ближнего (украинское ЗАО «РОСАВА», белорусская компания «Белшина») и дальнего зарубежья (компании «Nokian»). СКИ-5, СКИ-5ПМ, СКИ-5Д прошли производственное опробование в АО «Сибкабель», Сибур-Русские шины» (ныне ООО «Кордиант»), получены положительные заключения, отмечена готовность к применению без ограничений.

Широкий спектр проведенных испытаний каучуков СКИ-5 в шинной и резинотехнической промышленности свидетельствует о его существенных преимуществах по сравнению с серийным «титановым» полиизопреном – каучуком марки СКИ-3. Вулканизаты на основе СКИ-5 превосходят вулканизаты на основе СКИ-3 по таким важнейшим эксплуатационным характеристикам, как напряжение при удлинении 300 %, сопротивление раздиру, усталостная выносливость при знакопеременном изгибе и многократном растяжении, по последним двум показателям они близки к вулканизатам на основе натурального каучука. Особое место в линейке продукции занимает каучук СКИ-5ПМ, стабилизированный смесью нетемнеющих антиоксидантов, что позволяет использовать его в изготовлении белых и цветных резин. Эта марка биологически инертна к тканям живого организма, разрешена в качестве сырья для изготовления резиновых изделий пищевого и медицинского назначения.

К настоящему времени на АО «Синтез-каучук» выпущено около 80 тыс. тонн «неодимового» и «гадолиниевого» полиизопренов. Суммарный экономический эффект от использования разработанной технологии получения «неодимового» полиизопрена составил около 13 млрд. руб. (по ценам 2023 г.). В 2023 году в АО «СНХЗ» принято решение о переводе 50% мощностей по производству СКИ-3 на постоянный выпуск каучуков с торговой маркой СКИ-5.

К моменту постановки задачи по разработке «неодимовой» каталитической системы для производства цис-1,4-полибутадиена, единственно существовавшая в РФ «титановая» технология ввиду значительных недостатков и на фоне развивающейся конкуренции на мировом рынке остро нуждалась в замене. Разработанная авторами рецептура катализатора для получения цис-1,4-полибутадиена в ПАО «Нижнекамскнефтехим» включает следующие компоненты: неodeканоат неодима - $Nd(Ver)_3$, диизобутилалюминийгидрид – ДИБАГ и/или триизобутилалюминий - ТИБА, и диизобутилалюминийхлорид - ДИБАХ или этилалюминийсесквихлорид – ЭАСХ, приготовление которого осуществляется в присутствии диенового углеводорода – пиперилена и небольших количеств электроноора - дифениоксида.

ПАО «Нижнекамскнефтехим» приступило к промышленному выпуску полибутадиена на неодимовом катализаторе в январе 2004 года. Процесс был запроектирован на производство 40 тыс. тн полибутадиена в год. Однако, благодаря высокой востребованности каучука, проектная мощность в последующие годы была увеличена в несколько раз. Динамика роста производства СКД «неодимового» с 2004 года по 2023 г. представлена на рис.1. На сегодняшний день уже выпущено и реализовано около 2,6 млн тн каучука.

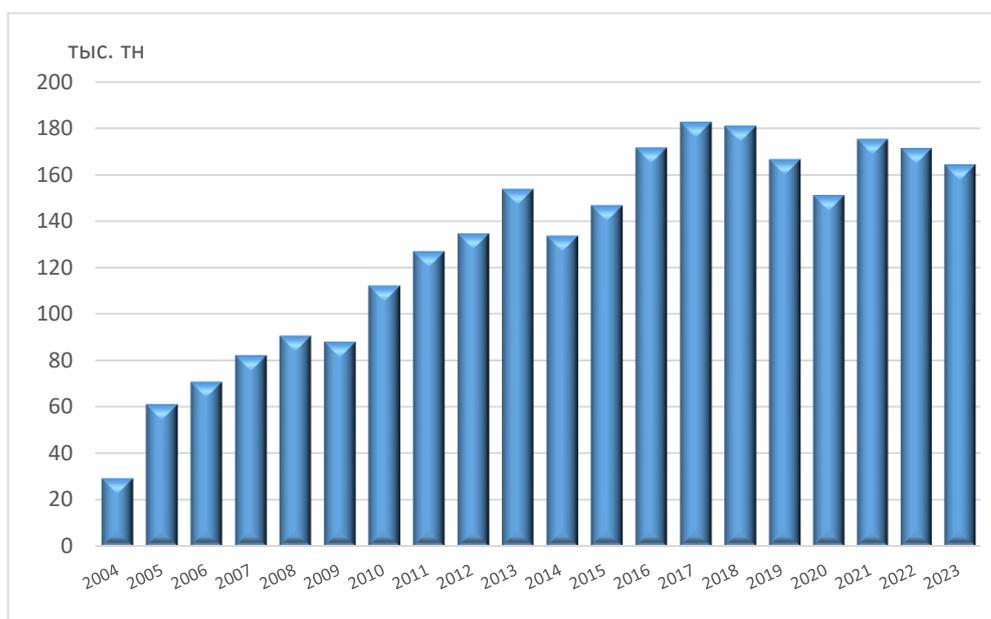


Рисунок 1 – Динамика роста производства СКД «неодимового» на ПАО «Нижнекамскнефтехим» за период с 2004 по 2023 год

Нельзя не отметить, что если ранее основные поставки «неодимового» полибутадиена приходились в Европу (Continental AG, Pirelli, Michelin, Nokian Tyres и др.) то в настоящее время этот каучук смог завоевать рынки Китая и Турции, что позволило предотвратить существенное снижение производственных мощностей на предприятии в санкционных условиях.

Традиционно «неодимовые» каучуки характеризуются относительно широким молекулярно-массовым распределением. Как указано выше, благодаря высокой стереорегулярности и линейности полимерных цепей, такой каучук (марка СКД 544) относительно «титанового» предшественника характеризуется лучшими показателями прочности при растяжении (до 7-10 %), динамической выносливости при многократном растяжении на 200% (до 10-15 %) , сопротивления разрастанию трещин (до 20 %) и др.

Современные требования к резинам в шинной промышленности, где объем потребления бутадиеновых каучуков максимален, сводятся к улучшению свойств в следующих основных направлениях: низкое сопротивление качению, долговечность и технологичность. Первые два параметра находятся в прямой зависимости от количества свободных концов макромолекул в полимере. Со снижением содержания последних происходит снижение степени дефектности сетки и, соответственно, повышается эластичность вулканизатов шинных резин, что приводит к снижению потерь на качение, улучшению показателя теплообразования и, в конечном итоге, к снижению расхода топлива.

На базе проведенных исследований на ПАО «Нижекамскнефтехим» разработаны и реализованы технологии по созданию промышленных марок «неодимового» полибутадиена с низкими гистерезисными потерями вулканизатов на их основе по вариантам:

I за счёт повышения молекулярной массы, сопровождающегося ростом показателя «вязкость по Муни» - марка СКД 563

II за счёт снижения доли низкомолекулярных фракций без изменения вязкости Муни - марка СКД 544НП

Реализация первого варианта привело к улучшению требуемых эксплуатационных характеристик при минимальных затратах на изменение технологической цепочки производства. Марка СКД 563 реализуется на ПАО «Нижекамскнефтехим» с 2011 года и нашла своих потребителей у лучших производителей шин. Однако в силу такого недостатка как высокая вязкость резиновой смеси дальнейшее развитие исследований было направлено на снижение уровня полидисперсности каучука при соблюдении привычных значений вязкости Муни для сохранения технологичности при переработке (по второму варианту). Авторами была реализована оптимальная модификация каталитической системы, при которой центральный компонент катализатора – карбоксилат неодима сохранился без изменений. Первые опытно-промышленные испытания по выпуску узкодисперсного каучука с торговой маркой СКД 544 НП были организованы в 2017 году, а в 2018 году начата омологация продукта. В настоящее время, благодаря высоким качественным показателям каучука, объемы ежегодного производства СКД 544 НП стабильно возрастают. Исключением является 2023 год, когда начался повторный виток омологаций улучшенной марки на новом азиатском рынке.

Наиболее отчетливо преимущества резин на основе СКД 544НП отражаются на динамических характеристиках шин, в частности, на улучшении гистерезисных свойств, обуславливающих снижение потерь на качение. Иллюстрацией указанных преимуществ являются рейтинговые показатели для стандартной марки СКД 544 с широкой полидисперсностью в сравнении с узкодисперсной маркой СКД 544НП и импортного аналога (Ref) (рисунок 2). Также убедительны преимущества узкодисперсного полибутадиена (СКД 544НП) по усталостным свойствам, проявляющиеся в низком теплообразовании вулканизатов шинных резин (рисунок 3), что благоприятно сказывается на снижении разогрева шины при движении на высоких скоростях и нагрузках, уменьшает риск разрушения внутренних слоев, увеличивает безопасность шины при эксплуатации и ее долговечность.

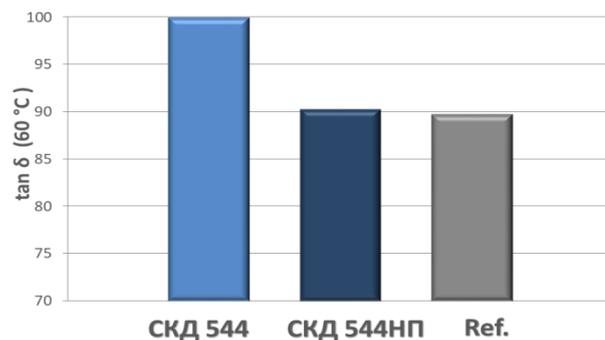
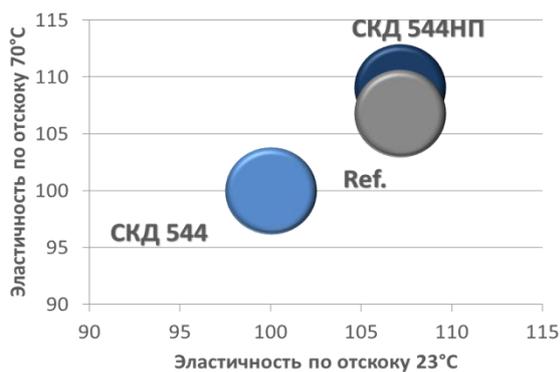


Рисунок 2 - Гистерезисные свойства вулканизатов на основе «неодимовых» полибутадиенов – рейтинговая оценка.

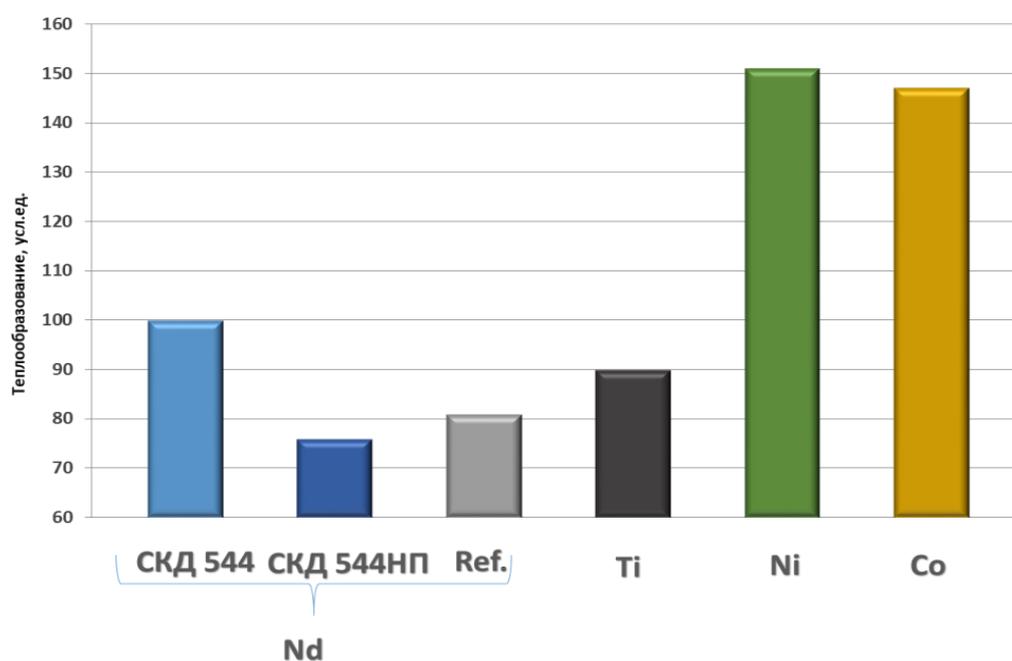


Рисунок 3 - Теплообразование по методу В (ГОСТ 20418) - рейтинговая оценка.

Необходимо отметить, что в ПАО «Нижекамскнефтехим» продолжают работы по расширению марочного ассортимента «неодимового» СКД. Так, авторами разработаны марки с узкой полидисперсностью:

- модифицированного/функционализированного СКД;
- маслonaполненного СКД;
- сополимера бутадиена-1,3 и изопрена.

Таким образом, авторским составом разработаны технологии получения высококачественных эластомерных материалов нового поколения. Реорганизованы действующие и организованы новые крупные современные

промышленные производства, позволяющие шинной и резинотехнической промышленностям перейти на выпуск продукции с улучшенными свойствами, отвечающей или превосходящей требования современных мировых стандартов.

Реализованный в промышленном масштабе комплекс исследований и разработок, представленных в настоящей работе, способствует возрождению и укреплению лидирующих позиций отечественной промышленности стереорегулярных каучуков.