

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК

Европа впервые узнала о каучуке в XVI веке. Христофор Колумб привез его из Америки вместе с многими другими диковинками. Во время стоянки кораблей у острова Гаити Колумб и его спутники наблюдали игры туземцев в мяч, сделанный из какого-то упругого материала, совершенно неизвестного в Европе.

Мячи легко подпрыгивали при ударе о землю, сжимались и снова восстанавливали первоначальную форму. Возвращаясь в Испанию, Колумб взял с собой образцы этого чудесного материала, который и был в дальнейшем известен в Старом Свете под названием «каучук». В переводе с индейского «каучук» означает «слезы дерева». Как стало известно позже, он представлял собой сок, собираемый из надрезов коры тропического дерева — бразильской гевеи. Его брали от дерева, когда гевее исполнялось семь лет: на высоте полметра делали надрез на коре, и когда из-под нее начинал течь белый, как молоко, сок, собирали его в подвешенные чашечки, а потом сливали в большой сосуд. На воздухе сок сравнительно быстро свертывался и превращался в темный смолообразный продукт — каучук.

Европейцы не сразу оценили достоинства этого материала. В течение двух веков они относились к каучуку как к дикарской диковинке. Между тем путешественники, попадавшие в Южную Америку, продолжали доставлять в Европу все новые и новые предметы, изготовленные из каучука. Среди них были бутылки, непромокаемые сапоги и одежда от дождя. Все это было очень любопытно, но не имело практического значения. Только спустя долгое время европейцы нашли для каучука первое применение — стали использовать его в виде стиральных резинок, напоминающих современные школьные ластики.

В конце XVIII века английский химик Макинтош взял патент на изготовление непромокаемых плащей из каучука. Они получили название макинтошей. Плащи, однако, оказались недостаточно хороши для европейского климата — при низких температурах они становились твердыми как жезл, а в жару — липкими. После многих опытов нашли способ избежать этих неприятных особенностей каучука путем его вулканизации. (Это важное открытие было сделано в 1839 году американским химиком Гудбиром.) Обнаружилось, что при нагревании каучука с серой он довольно сильно меняет свои свойства — становится более гибким, упругим и не таким чувствительным к изменению температуры. Этот новый вулканизированный каучук стали называть резиной. Он быстро завоевал популярность, так как оказался чрезвычайно удобен во многих отношениях. Спрос на него рос с каждым годом. Другого схожего с каучуком продукта в природе не существует — он водонепроницаем, обладает электрическими изоляционными свойствами, гибок и способен к очень большим изменениям формы. Под действием внешней силы он может растягиваться в несколько раз и снова сжиматься.

Подобной эластичностью не обладает ни одно другое вещество. Вместе с тем он крепок, прочен, устойчив к истиранию и легко обрабатывается. Поэтому резина была и остается идеальным материалом для изготовления автомобильных покрышек, всевозможных приводных ремней, транспортных лент, рукавов, амортизаторов, уплотняющих прокладок, гибкой изоляции и многого другого. Без резины жизнь современного индустриального общества просто невозможна.

С середины XIX века развернулось массовое производство резиновых изделий. Это породило настоящую каучуковую лихорадку. Местности, где произрастали каучуконосные деревья, превратились в объект войн и спекуляций. Дикая гевея вскоре перестала удовлетворять потребности промышленности. Кроме того, добывать каучук в джунглях было тяжелым и дорогостоящим делом. Были сделаны удачные опыты по созданию каучуконосных плантаций. Гевея переселилась в тропики Явы, Суматры, Малайского архипелага. Производство каучука увеличилось в несколько раз, но спрос на него продолжал расти.

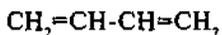
В течение ста лет ученый мир искал разгадку тайны каучука, чтобы научиться делать его искусственно химическим путем. Постепенно выяснилось, что натуральный каучук из сока гевеи представляет собой смесь нескольких веществ, однако 9/10 его массы приходится на углеводород полиизопрен с формулой $(C_5H_8)_n$, где n весьма велико — больше тысячи. Вещества с подобным строением относят к группе высокомолекулярных продуктов — полимеров, которые образуются соединением нескольких, иногда очень многих, одинаковых молекул более простых веществ-мономеров (в данном случае молекул изопрена C_5H_8). При благоприятных условиях отдельные молекулы-мономеры соединяются друг с другом в длинные и гибкие линейные или разветвленные цепи-нити. Эта реакция образования полимера называется полимеризацией. Она происходит только с органическими веществами, имеющими кратные связи (двойные или тройные). В результате разъединения этих связей и происходит (за счет освободившихся валентностей) соединение отдельных молекул между собой. Кроме полиизопрена в натуральный каучук входят смолоподобные белковые и минеральные вещества. Чистый полиизопрен, очищенный от смол и белков, весьма неустойчив и на воздухе быстро теряет свои ценные технические свойства: эластичность и прочность.

Таким образом, для того чтобы производить искусственный каучук, необходимо было научиться по крайней мере трем вещам: 1) получать изопрен из других веществ; 2) проводить реакцию полимеризации изопрена; 3) обрабатывать полученный каучук подходящими веществами, чтобы защитить его от разложения. Все эти задачи оказались чрезвычайно сложными. В 1860 году английский ученый Вильяме путем сухой перегонки каучука выделил из него изопрен, который оказался легкой подвижной бесцветной жидкостью со своеобразным запахом. В 1879 году французский химик Густав Бушарда, нагревая изопрен и действуя на него соляной кислотой, осуществил обратную реакцию — получил каучукоподобный продукт. В 1884 году английский

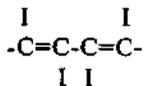
химик Тилден получил изопрен путем высокотемпературного разложения скипидара. Хотя каждый из этих ученых внес свою лепту в изучение свойств каучука, тайна его синтеза так и осталась в XIX веке неразгаданной — все открытые способы оказались непригодны для промышленного использования или вследствие дороговизны сырья, или из-за малых выходов изопрена, или из-за сложности технических процессов, обеспечивающих протекание реакции.

Но действительно ли изопрен так необходим для производства каучука? Быть может, макромолекулу с подобными же свойствами возможно образовать из других углеводов? В 1901 году русский химик Кондаков установил, что в каучукоподобное вещество превращается также диметилбутадиен, если оставить его около года стоять в темноте или на рассеянном свете. (Во время Первой мировой войны в Германии, отрезанной от источников натурального каучука, было налажено производство синтетического каучука из диметилбутадиена. Однако изделия из него выходили очень низкого качества, цена же их из-за технических сложностей оказывалась непомерно высокой. После войны этот метил-каучук больше никогда не производился.)

Первым членом этого ряда является бутадиен (или дивинил).



Позже было открыто, что в каучукоподобные вещества могут синтезироваться все углеводороды со скелетом молекулы



Еще в 1914 году англичане Мэтьюс и Огрендж получили очень неплохой каучук из дивинила в присутствии металлического натрия. Но дальше лабораторных опытов их работа не пошла из-за того, что, во-первых, не был найден способ производства дивинила, а во-вторых, не удалось создать установку, которая могла бы синтезировать каучук в заводских условиях. Обе эти проблемы спустя пятнадцать лет были разрешены русским химиком Сергеем Лебедевым.

До Первой мировой войны русские заводы вырабатывали из привозного каучука до 12 тысяч тонн резины. После революции, когда началась индустриализация промышленности, потребности Советского Союза в каучуке многократно возросли. Один корабль требовал 68 т резины, каждый танк — 800 кг, самолет — 600 кг, автомобиль — 160 кг. С каждым годом приходилось закупать за границей все больше и больше каучука. Между тем в 1923—1924 годах цена натурального каучука достигала 2400 золотых рублей за тонну. Необходимость платить такие большие деньги, а в еще большей степени зависимость, в которую таким образом попадало от поставщиков молодое Со-

ветское государство, ставили перед руководством страны серьезные проблемы. Решить их можно было только одним путем — разработав промышленный способ производства синтетического каучука.

В конце 1925 года ВСНХ объявил международный конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Условия конкурса были достаточно жесткими: каучук должен был быть изготовлен в СССР из продуктов, добываемых в СССР, цена искусственного каучука не могла превышать средней мировой цены за последнее пятилетие. К 1 января 1928 года требовалось доставить в Москву 2 кг готового образца.

Лебедев в то время возглавлял кафедру общей химии в Ленинградском университете. Еще до революции он несколько лет занимался проблемой синтетического каучука и хорошо представлял себе трудности, которые стояли перед всеми участниками конкурса. Тем не менее он решил принять в нем участие. Несколько учеников и студентов согласились помогать ему в работе. Время было очень трудное. Все помощники и сам Лебедев трудились совершенно безвозмездно во внеслужебное время, по вечерам и выходным дням. Чтобы успеть к сроку, работали с величайшим напряжением. Сложные технологические эксперименты приходилось проводить в самых невыгодных условиях. Не хватало буквально всего. Как вспоминали позже участники этого удивительного предприятия, все необходимое они делали своими руками. Лебедеву приходилось работать не только химиком, но также стеклодувом, слесарем и электромонтером. Для охлаждения при химических процессах нужен был лед — его все вместе заготавливали на Неве. И все-таки дело успешно продвигалось вперед.

В течение предыдущих многолетних исследований Лебедев убедился, что получить синтетический каучук, полностью воспроизводящий свойства натурального, — задача очень сложная и при тех обстоятельствах едва ли достижимая. Он сразу отказался от опытов с изопреном и в качестве исходного материала решил взять дивинил. После исследований Мэтьюса и Стренджа в процессе производства дивинилового (бутадиенового) каучука оставалось еще одно недостающее звено — необходимо было разработать способ производства дивинила из дешевого и легкодоступного сырья. Сначала в качестве такового Лебедев хотел взять нефть, но потом все внимание сосредоточил на спирте. Спирт тогда был самым реальным исходным сырьем. Если бы проблема синтеза дивинила была благополучно разрешена, появилась бы возможность сразу производить каучук в любом необходимом количестве, а это было как раз то, в чем нуждалась страна.

Суть реакции, при которой этиловый спирт разлагается на дивинил, воду и водород (она в общем виде описывается уравнением: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$), была Лебедеву понятна. Но большая трудность состояла в подборе подходящего катализатора. Глубоко разобравшись в сути протекающих процессов, Лебедев предположил, что таким катализатором может служить одна из активных природных глин. Во время своего отпуска в Крыму и на Кавказе летом 1927 года он постоянно собирал и изучал образцы глин. В

конец концов, нужную глину он нашел на Коктебеле. Реакция в ее присутствии дала прекрасный результат. Так, в середине 1927 года был достигнут первый успех — реакция пошла в нужном направлении, и из спирта был получен дивинил.

Следующий процесс — полимеризацию дивинила — Лебедев решил проводить по способу Мэтьюса и Стренджа. Для этого натрий в специальной установке равномерно распределялся по дивинилу, после чего реакция продолжалась в течение 3—5 дней. Однако конечный продукт ее еще не являлся товарным каучуком. Он был пропитан газами, в нем неравномерно распределялся натрий, смесь была нестойкой и на воздухе быстро окислялась, теряя эластичность. Поэтому полученный каучук обрабатывали в мешалке, где он разминался вместе с включенным в него натрием. Затем его смешивали с усилителями: сажей, каолином, магнезией и другими компонентами, которые должны были предохранять каучук от распада.

Готовый каучук получали ничтожными порциями — всего по несколько грамм в день. Поэтому работа продолжалась буквально до последней минуты. В конце декабря, когда до срока оставались уже считанные дни, синтез 2 кг каучука был окончен, и его срочно отправили в Москву. В феврале 1928 года жюри, рассмотрев все присланные образцы (их, кстати, поступило совсем немного), признало каучук, выращенный в лаборатории Лебедева, наилучшим.

Однако это было только начало. Лабораторные методы часто оказываются неприемлемы в заводских условиях. Лебедеву поручили продолжать исследования и разработать промышленную технологию своего метода производства каучука. Вновь началась кропотливая работа. Правда, теперь средств и возможностей у Лебедева было намного больше. Хорошо понимая важность его работ, правительство предоставило ему все необходимое. Вскоре при Ленинградском университете была создана специальная лаборатория синтетического каучука. В течение года в этой лаборатории была сконструирована и построена опытная установка, которая выдавала по 2—3 кг каучука в сутки. К концу 1929 года была разработана вся технология заводского процесса.

В феврале 1930 года в Ленинграде на Гутуевском острове началось строительство опытного завода. Летом была открыта заводская лаборатория. Оборудованная по личным указаниям Лебедева, она была одной из лучших химических лабораторий того времени и превратилась в настоящий научный центр синтетического каучука. Кроме лаборатории, Лебедев получил в свое распоряжение лучших специалистов, каких только смогли найти. По всем вопросам он мог обращаться лично к секретарю Ленинградского обкома партии Кирову.

Большая трудность заключалась в создании необходимого оборудования. Химическое машиностроение только зарождалось. Заказы распределялись по всем ленинградским заводам, но их выполнение продвигалось медленно, так как не хватало необходимого опыта. Даже сам Лебедев порой за-

труднялся дать точный технический совет. Тем не менее строительство опытного завода было завершено в январе 1931 года. В феврале на нем были получены первые 250 кг каучука. Это был первый в мире дешевый синтетический каучук, полученный заводским путем. В том же году были заложены три каучуковых завода-гиганта — в Ярославле, Воронеже и Ефремове. Все они были объявлены ударными комсомольскими стройками и возводились с поразительной быстротой. В 1932 году Ярославский завод уже дал первый каучук. Поначалу синтез дивинила в заводских условиях проводился с большим трудом. Вместо простой смеси продуктов разложения спирта, состоящих из дивинила, воды и водорода, получался сложный «винегрет» из 30 компонентов, причем выход дивинила в этой массе не превышал 20—25%. Лебедеву пришлось срочно ехать в Ярославль с группой своих сотрудников — помогать налаживать производство. Потом такие же сложности возникли в Воронеже и Ефремове. Весной 1934 года во время поездки на завод в Ефремов Лебедев заразился сыпным тифом и умер вскоре после возвращения в Ленинград. Но дело, которому он положил такое важное основание, крепло и развивалось. Вслед за первыми тремя заводами синтетического каучука были построены несколько новых.

В 1934 году было выпущено 11 тысяч тонн синтетического каучука, в 1935 году — 25 тысяч, в 1936 году — 40 тысяч. В 1937 году доля синтетического каучука в общем объеме резинового производства уже составляла 73%. Сложнейшая в научном и техническом отношении задача была благополучно разрешена.

Впрочем, способ производства синтетического каучука, разработанный Лебедевым, не был единственно возможным. Он сам прекрасно понимал это и в последние годы много думал над тем, как заменить пищевое сырье (спирт производился из пищевых продуктов, причем на получение 1 тонны спирта расходовалось 12 тонн картофеля) другим, более дешевым, например, нефтью. Еще одним недостатком дивинилового каучука была его малая клейкость. При изготовлении из него резиновых изделий приходилось идти на дополнительные затраты. В дальнейшем было разработано еще несколько способов производства синтетического каучука, а в 1965 году в СССР в промышленных условиях был впервые получен синтетический каучук из изопрена.

Источник: Рыжков К.В. 100 великих изобретений. — М.: Вече, 1999. — 528с. — (100 великих).