

# Российская гуттаперча: каталитический прорыв

В Российской Федерации прошли полупромышленные испытания нового способа получения синтетической гуттаперчи

Евгений Антипов, д.х.н., заведующий лабораторией ИНХС РАН

**О**ткрытие и использование металлокомплексных каталитических систем привело к созданию промышленного способа получения синтетической гуттаперчи, натуральный аналог которой в прошлом производили из сока тропических деревьев, произрастающих в Юго-Восточной Азии и северной Австралии.

Синтетическая гуттаперча (СГ), или транс-1,4-полиизопрен — кристаллический низкотемпературный термопластик. От природных аналогов он отличается высокой чистотой (содержание транс-звеньев 90–98 %). В то время как молекулярная масса натуральной гуттаперчи лежит в пределах от 30 000 до 200 000 Да, масса молекулы синтетической гуттаперчи достигает гораздо больших значений — 600 000 Да и выше.

Гуттаперча имеет три кристаллографические модификации:  $\alpha$  (насыщенный полимер, температура плавления 68–70 °С),  $\beta$  и  $\gamma$  (температура плавления 50–54 и 64–74 °С, соответственно).

## Свойства

Синтетическая гуттаперча — уникальный полимер. Материал из гуттаперчи обладает достаточной жесткостью, твердостью, прочностью на разрыв в сочетании с хорошей пластичностью.

Благодаря способности размягчаться и переходить в пластическое состояние при относительно невысокой температуре, а при последующем охлаждении жестко сохранять заданную форму, гуттаперча находит применение в медицине, в частности, в травматологии и ортопедии для изготовления корсетов, шин, туторов, жестких повязок, а также в стоматологии.

Во второй половине XX столетия были открыты полезные свойства синтети-



Наиболее крупными рынками сбыта синтетической гуттаперчи в ближайшем будущем станет шинная промышленность и ортопедия

ческой гуттаперчи, которые и позволили широко использовать данный материал.

## Области применения

Благодаря своим уникальным свойствам, СГ широко используется в мировой медицине — в таких областях как травматология, ортопедия, восстановительная хирургия.

На Западе гуттаперча пришла на смену поныне широко распространенным в России тяжелым и неудобным гипсовым шинам. В стоматологии именно гуттаперча является основным компонентом при пломбировании зубных каналов. В спортивной промышленности материал применяется в качестве покрытия высококачественных мячей для гольфа и в других областях, где востребованы ее

пластические свойства. Обувная и шинная индустрии широко используют гуттаперчу в качестве компонента, повышающего качество промышленных резиновых смесей и адгезивного реагента.

Материалы для всех названных целей импортируются в Российскую Федерацию в полном объеме.

## Ортопедия

По ряду объективных причин в западных клиниках гуттаперча вытеснила своего старшего брата, гипс, из кабинетов травматологов.

*Гигиенические и эргономические показатели.* Гуттаперча в несколько раз легче гипса; в отличие от гипса, никогда не вызывает отрицательных реакций кожи; не требует высокой температуры для обработки и исключает возникновение

ожогов при обработке.

**Сокращение затрат.** Крайне важным критерием смены для «экономной экономики» западной медицины стало то, что обработка гуттаперчей в несколько раз сокращает временные затраты при обработке травм: легко формируется и обрезается, пластична, принимает форму того участка тела, на который накладывается. В ходе лечения пациент может быть подвергнут рентгеновскому исследованию, не снимая шины или биндажа, что было невозможно при использовании гипса.

**Экологичность.** Материал из СГ может быть использован многократно, что представляется незаменимым с точки зрения охраны окружающей среды.

### Стоматология

Раньше пломбирование зубных каналов было связано для стоматологов с рядом объективных трудностей. Во-первых, канал имеет множество микроскопических ответвлений, и имевшиеся в распоряжении врачей материалы не обладали достаточной пластичностью, чтобы проникнуть в узкие «притоки». В результате оставалось пространство для развития инфекции. Во-вторых, подавляющая часть пластичных материалов при затвердевании меняет размер, что приводит к возникновению полостей или другим деформациям внутри зуба.

Обе эти, казавшиеся непреодолимыми, проблемы были решены с появлением гуттаперчи. Сегодня ни одна западная клиника не обходится без гуттаперчевых штифтов, и Стоматологическая ассоциация России не рекомендует других способов пломбирования зубных каналов. Гуттаперчевые штифты признаются стоматологами как наиболее эффективный метод лечения пульпита и периодонтита.

**Эффективность.** СГ легко заполняет канал, а при необходимости повторного лечения зуба или изготовления штифтовой конструкции ее также легко можно удалить из канала. С помощью гуттаперчевых штифтов корневые каналы можно заполнить до заданного уровня. Кроме того, такие штифты могут быть сделаны рентгеноконтрастными (наноконпози-

щества должны быть пластичными, легко наноситься на поверхность и вдобавок к этому они должны быть твердыми — для того, чтобы сопротивляться хладотекучести и удерживать склеенные материалы вместе. Для других применений от клеевых композиций требуется, чтобы они были гибкими при низких температурах, обладали высокой прочностью

## Институтом нефтехимического синтеза Российской академии наук создана новая каталитическая система, которая позволит принципиально изменить экологию и экономику производства синтетической гуттаперчи.

ционный материал на основе СГ), что значительно упрощает контроль качества пломбирования.

**Нетоксичность.** СГ является биосовместимым химически чистым материалом при очень низкой цитотоксичности. Благодаря индифферентности к тканям зуба и периапикальной области, СГ не раздражает их и не вызывает аллергических реакций.

**Неразрушаемость.** Будучи устойчивой к действию тканевой жидкости, а также кислот, солей и щелочей, СГ не разрушается и не рассасывается в корневом канале.

### Клеи

СГ удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к полимерам, на основе которых изготавливают клеи. Среди таких требований можно выделить следующие.

При создании клеевой композиции, желательнее использовать материалы, которые обладают как хорошей когезией, так и адгезией к большому количеству поверхностей типа картона, дерева, ткани, пластика, резин, металлам или стеклу. В особых случаях клеящие ве-

при повышенных температурах, были водоустойчивы и имели высокое сопротивление старению.

### Шинная промышленность

Смеси СГ с натуральным, стирол-бутадиеновым и бутадиеновым каучуками могут быть использованы в качестве материалов нового поколения для изготовления высококачественных шин, поскольку обладают таким сочетанием свойств, как хорошая перерабатываемость и высокие механические характеристики. При использовании смесей возникает ряд новых важных потребительских качеств, и в первую очередь — улучшается важнейший динамический показатель, т. н. «усталостная долговечность на изгиб».

Улучшение «усталостной долговечности на изгиб» приводит к достижению значительного экономического эффекта, поскольку приводит к большему времени эксплуатации шины при сокращении расхода топлива автомобиля. Необходимо помнить, что шина при движении испытывает целый ряд различных механических нагрузок, среди которых

## Прошлое и настоящее синтетической гуттаперчи

**Мировое производство.** Впервые СГ была получена К. Циглером в Германии в 1955 году, и в том же году был получен первый зарубежный патент на производство синтетического транс-1,4-полиизопрена (далее СГ). В 1960–70 гг. канадская компания POLYSAR Ltd., английская DUNLOP и японская KURARAY Co. следом друг за другом провели научные исследования и осуществили производство СГ.

Сегодня синтетическая гуттаперча используется в ортопедии и восстановительной хирургии (слепков, шин, предохранительных чехлов, биндажей, корсетов и различных протезов) в смесях, покрывающих мячи для игры в гольф, для склеивания различных твердых материалов, таких как ткань, кожа, дерево и бумага. До недавних пор производство СГ велось компаниями POLYSAR Ltd. — 400 т в год, японской Kuraray Co. — 400 т в год, английской Dunlop. Все производства осуществлялись по старой высокозатратной технологии.

В текущий момент, возможно, ввиду прогнозируемого появления новых производств, использующих технологию нового поколения,

Dunlop и Polysar Ltd. прекратили производство СГ, оставив на рынке Kuraray Co.

Базовая стоимость полимера у единственного производителя, Kuraray Co, составляет около 35 долл./кг. Для сравнения, расчеты российских разработчиков показывают, что с использованием нового катализатора достигается стоимость 7 долл./кг.

**Российское производство.** Единственное в России производство синтетической гуттаперчи на ванадий-содержащих катализаторах функционировало на Стерлитамакском нефтехимическом заводе с 1978 до начала 90-х годов. Производство велось по технологии Воронежского филиала ВНИИСКА, получаемый материал «Поливик» прошел клинические испытания в Центральном институте травматологии и ортопедии (ЦИТО) и был допущен к медицинским применениям.

Основными потребителями российской синтетической гуттаперчи в прошлом являлись предприятия Москвы, Каунаса, Минска и др., а объем выпуска составлял около 10 тыс. т в год.

основными являются сдвиговые, растягивающие и изгибающие деформации. Такое сложное внешнее воздействие приводит к тому, что постепенное накопление деформаций в материале завершается расслоением, растрескиванием и истиранием материала составляющего шину. Даже небольшие улучшения любой из эксплуатационных характе-

**Новый процесс синтеза высокоэффективных катализаторов прошел полупромышленные испытания и доказал свою эффективность. В ИНХС РАН налажено производство мощностью 3 тонны суспензионного катализатора в год.**

ристик шины являются важным шагом на пути повышения ее качества, и синтетическая гуттаперча открывает перед шинной промышленностью новые перспективы.

Однако, в отличие от медицинской промышленности и бытовой химии, шинные компании только начинают осваивать новый материал, и основные успехи гуттаперчи в этом секторе придутся на ближайшее будущее.

Существующая патентная и научная литература показывает, что крупные шинные компании, такие как Dunlop Rubber Co, Goodrich Co Bf, Goodyear Tire & Rubber, Bridgestone/Firestone Inc, Cstarc Tyre Research Institute, Triangle Tyre Group имеют уже зафиксированные результаты исследований и практические наработки по использованию синтетической гуттаперчи как компонента резиновых смесей шинного назначения. Это значит, что рынок применения гуттаперчи в ближайшие годы ожидает значительный рост.

Дальше других в «шинных применениях» продвинулась китайская компания Rimpex Rubber Import & Export Co., которая не просто проводит исследования в этом направлении, но уже получает готовые промышленные изделия на основе СГ, т. н. «супершины будущего». Значительное количество данных, накопленное компанией Rimpex Rubber Import & Export Co., показывает что эластомеры, содержащие СГ, обладают повышенными значениями таких характеристик, как низкое сопротивление качению, низкое динамическое тепловыделение, высокая усталостная прочность, повышенная износостойкость и пр.

Композиты на основе СГ используются для изготовления корсетов, сменяемых фиксаторов суставов, биндажей и других приспособлений, изготавливаемых непосредственно на теле человека.

**Новая технология**

Институтом нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии

наук (ИНХС РАН) создана новая эффективная каталитическая система, которая позволит принципиально изменить экологию и экономику производства СГ.

Основу каталитической системы составляет титан-магниеый катализатор, представляющий собой хлорид титана, осажденный на специальным образом приготовленном дихлориде магния.

Отличительной особенностью нового катализатора является его чрезвычайно высокая каталитическая активность и универсальность действия по отношению к мономерам различных классов (олефины, диены) при существенно более низкой себестоимости.

Процесс получения синтетической гуттаперчи под влиянием титан-магневых катализаторов является экологически благоприятным, поскольку он проводится в среде алифатических растворителей и не требует очистки полимера от остатков катализатора.

Разработанные в ИНХС РАН титан-магневые катализаторы проявляют высокую активность в транс-полимеризации диенов. Создание упрощенной, а в связи с этим удешевленной, технологии производства катализаторов нового поколения на основе титан-магниевого катализатора лежит в основе нового способа получения СГ.

Новый технологический процесс синтеза высокоэффективных катализа-

**В Китае разрабатывается проект строительства завода мощностью 20 тыс. т в год для крупномасштабного производства синтетической гуттаперчи по новой технологии.**

торов прошел полупромышленные испытания и доказал свою эффективность. Производство мощностью 3 тонны суспензионного катализатора в год налажено в ИНХС РАН. Предлагаемый процесс производства СГ характеризуется следующими преимуществами по сравнению с принятыми в настоящее время способами получения СГ на ванадийсодержащих катализаторах:

- высокая каталитическая активность используемых катализаторов, которая составляет не менее 20 кг синтезированного СГ на 1 г Ti; активность ТМК, как минимум, в 10 раз превосходит соответствующие характеристики традиционных ванадиевых катализаторов;

- процесс характеризуется технологической простотой и не требует для своей реализации создания специального производственного оборудования или модернизации имеющегося (может быть использована стандартная заводская база с уже созданной инфраструктурой по производству каучука СКИ-3 на заводах СК);
- процесс является энергосберегающим и экологически чистым (отсутствует выброс соединений тяжелых металлов в окружающую среду, используются экологически безопасные растворители, и т. д.);
- получаемый по новому способу СГ по сравнению с традиционным продуктом характеризуется сравнительно низкой ценой, близкой к стоимости натурального каучука.

**Права на технологию**

Выполненная российскими разработчиками работа защищена двумя патентами:

1. Антипов Е. М., Мушина Е. А., Платэ Н. А., Подольский Ю. Я., Фролов В. М., Хаджиев С. Н., Чинова М. С. Способ получения титан-магниевого катализатора и титан-магниеый катализатор (со)полимеризации олефинов и сопряженных диенов. Патент РФ 2290413. 2006. Б. И. № 36. 2006. Заявители — Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) и ООО «Политипс».
2. Антипов Е. М., Горбик Н. С., Дулькина С. А., Золотарев В. Л., Мушина Е. А., Платэ Н. А., Подольский Ю. Я., Разумов В. В., Саяпина М. А., Сметанников О. В., Федотов Ю. И., Хад-

жиев С. Н. Способ получения синтетической гуттаперчи. Патент РФ 2295541. Б. И. № 8. 2007.

Работа по созданию новой технологии на основе изобретения российских ученых велась в рамках двух федеральных целевых программ «Индустрия наносистем и материалы» и «Развитие инфраструктуры», а также по договорам между ИНХС РАН и ОАО «Сибур Холдинг». В результате этой работы было разработано ТЭО на создание промышленного производства СГ, разработаны способы оптимизации производства гуттаперчи, а также проведено маркетинговое исследование рынка и выработаны рекомендации для потребительского рынка по использованию нового полимера.

В результате проведенного цикла исследований разработаны научные основы для создания в России высокоэффективного, конкурентноспособного, современного производства СГ — термопластичного полимера нового поколения, предназначенного для изготовления композиционных материалов на его основе.

Предполагается продажа лицензии на способы получения титан-магниевого катализатора и СГ по зарегистрированным в России патентам.

## Схожие разработки

Согласно патентной и научной информации, в области создания производства синтетической гуттаперчи существенных успехов достигли китайские специалисты. Китайским компаниям Qingdao Chemical Engineering С и Qingdao Chemical College принадлежат патенты как на синтез транс-1,4-полиизопрена, так и на его использование в составе композиций.

Следует обратить особое внимание на тот факт, что в Китае благодаря поддержке и финансированию трех Национальных природных фондов и Национальной программы Китая «Развитие и исследования наукоемких высоких технологий» специалистами китайской компании Rimpex Rubber Import & Export Co. разработали процесс «Полимеризации СГ на основе титановой каталитической системы». В 2006 году был построен первый опытный завод мощностью 500 т/год — его продукция успешно применяется компаниями Hang Zhou Zhong Ce Rubber Co., Ltd., CSTARC Tyre Research Institute, Triangle Tyre Group, DoubleStar Tyre.

В Китайской республике ведется монтаж производства мощностью 10 000 тонн/год, проектируется следующая



Рис. 2. Применение СГ в медицине, шинной и обувной промышленности

химических реакторах). Осуществлен пилотный прогон в реакторе объемом 3 000 л, в результате которого успешно получена опытная партия полимера в количестве 140 кг (рис. 3 и 4).

## Рынок сбыта в РФ

В рамках федеральной целевой программы, направленной на внедрение прорывных российских технологий, проведено маркетинговое исследование и апробация синтетического транс-1,4-полиизопрена, полученного в ИНХС

российского СГ в качестве компонента штифтов, для пломбирования корневых каналов.

**Обувная промышленность.** Отечественные обувные предприятия, обладающие оборудованием для массового выпуска обувной продукции, проявили повышенный интерес к использованию синтетической гуттаперчи в производстве обувного проката.

**Шинная промышленность.** Исследования, проведенные ООО «НИИШП» совместно с ИНХС РАН, показали принципиальную возможность использования СГ как компонента резиновых смесей для изготовления шин на российских предприятиях, в том числе СП. Добавление СГ в протекторные смеси привело к улучшению ряда параметров, в частности, коэффициента сцепления с мокрой дорогой. Высокие значения модуля упругости свидетельствуют о возможности использования такого рода резиновых смесей и для других частей шины, что, в частности, соответствует основному направлению развития рынка этого полимера в Китае (компания Rimpex Rubber Import & Export Co.).

**Новые области применения.** Анализ полученных данных позволил не только определить традиционные сферы применения СГ, но и дал возможность наметить дальнейшие направления и пути для расширения спектра применения синтетической гуттаперчи:

- СГ — высококачественный адгезивный реагент; СГ удовлетворяет требо-

## Пилотные испытания новой технологии проведены на шести- и двадцатилитровых химических реакторах в ООО «Тольяттикаучук». Успешно получена опытная партия синтетической гуттаперчи.

мощность на 20 000 т/год — для крупномасштабного производства, способного обеспечить текущие потребности китайской промышленности. СГ будет использован в качестве полимера для шинной промышленности и других областей национальной экономики Китая.

## Пилотные испытания в России

Испытания нового процесса получения СГ проведены на пилотных установках завода синтетического каучука ООО «Тольяттикаучук» (на 6- и 20-литровых

РАН, в различных отраслях промышленности. Проведены квалифицированные консультации и совместные исследования с потенциальными потребителями.

**Медицина.** Исследование возможности применения синтетического СГ, полученного в ИНХС РАН для нужд ортопедии и травматологии, показали, что в настоящее время на территории России и стран СНГ действуют более 100 протезно-ортопедических предприятий, которые могли бы применять разработанный полимер.

Получены положительные заключения от стоматологов на использование



Рис. 3. Производство синтетической гуттаперчи можно организовать на свободных мощностях любого предприятия СК в России без дополнительного переоборудования

ваниям, предъявляемым к полимерам, на основе которых изготавливают клеи;

- поскольку СГ мало поглощает воду и является одним из наиболее водостойких материалов, ее используют в качестве наружной обшивки подземных и подземных кабелей, а также кабелей, которые не меняют своих свойств в течение 20–40 лет в подземных условиях;
- СГ обладает относительно небольшим коэффициентом температурного расширения и хорошей хладостойкостью, поэтому ее можно использовать и в авиапромышленности;
- СГ обладает высокими изоляцион-

ными свойствами. Значение диэлектрической константы составляет 2.6–3.2, электрическое сопротивление (1 014 Ом/см). Таким образом, гуттаперча подходит в качестве покрытия для электрических проводов как изолятор;

- СГ обладает более высокой стойкостью к кислотам (кроме азотной кислоты), щелочам и растворителям, чем обычные резины. Особенно гуттаперча стойка к плавиковой кислоте, поэтому она подходит для изготовления химической тары;
- проводятся исследования возможности применения СГ для производства оптоволоконного кабеля.

Исследования рынка потенциальных потребителей СГ в России и странах СНГ в традиционных сферах применения этого полимера, проведенные сотрудниками ИНХС РАН, показывают высокий уровень интереса к данному материалу и к композитам на его основе.

Анализ перечисленных применений показывает, что наиболее емким и «простым» во внедрении сектором на сегодня является травматология. В силу сложившейся ситуации — когда медицина остается государственным сектором, введение новых стандартов на применение фиксирующих материалов и формирование соответствующего госзаказа — позволят одновременно создать в России рынок сбыта материала, достаточный для строительства крупного



Рис. 4. Выгрузка порошковой СГ

производства.

Россия имеет опыт изобретения и внедрения высокоэффективных каталитических систем, оставивших далеко позади зарубежные аналоги. Один из недавних примеров — технология производства полибутадиена, реализованная на мощностях ОАО «Нижнекамскнефтехим». Полученный материал превзошел по своим показателям все зарубежные аналоги.

## Экспортные возможности

Резюмируя сказанное, можно сделать вывод о том, что в России прошла промышленные испытания высокоэффективная технология, позволяющая выпускать важнейший продукт — синтетическую гуттаперчу — в условиях экологической чистоты, с гораздо более низкой себестоимостью в сравнении с имеющимися зарубежными аналогами. Два названных показателя гарантируют конкурентоспособность российской синтетической гуттаперчи на внешних рынках, а бурное развитие сфер применения материала обеспечивают ему устойчивый сбыт.

## Перспективы

Скорейшее внедрение масштабного производства на основе имеющейся прорывной технологии синтетической гуттаперчи позволит России осуществить импортозамещение в стратегических отраслях, гарантировать опережающее развитие нескольких секторов народного хозяйства и открыть важное направление экспорта. ■

*Материал подготовлен при участии соавторов:*

1. Мушина Евгения Ароновна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник ИНХС РАН.
2. Бараников Артем Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник ИНХС РАН.
3. Сметанников Олег Владимирович, канд. хим. наук, научный сотрудник ИНХС РАН.
4. Хаджиев Саламбек Набиович, чл.-корр. РАН, директор ИНХС РАН.

### Предыдущая победа

Мощный прорыв в области производства каучуков был совершен учеными ВНИИСКА — с использованием катализатора на основе редкоземельных элементов был получен полибутадиен, превосходящий по всем своим показателям зарубежные аналоги. В 2004 году ОАО «Нижнекамскнефтехим» довел технологию до промышленного производства. Благодаря пуску установки в Татарстане — фирма Вауег, главный производитель полибутадиена, остановила два своих производства, потому что не может более конкурировать по качеству с российским продуктом.