

УДК [665.947.82+678](043.3)

Аспирант А.В. Фирсова, профессор О.В. Карманова,
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров. тел. (473) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru

профессор В.С. Глуховской,
старший научный сотрудник В.В. Ситникова
(Воронежский филиал НИИСК) тел. (473) 248-37-66
E-mail: vf-niisk@yandex.ru

Graduate A.V. Firsova, professor O.V. Karmanova,
(Voronezh state university of engineering technology) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing. phone (473) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru
professor V.S. Glukhovskoi, senior researcher V.V. Sitnikova
(Voronezh branch NIISK) phone (473) 248-37-66
E-mail: vf-niisk@yandex.ru

Синтез бутадиен-стирольных статистических сополимеров на магнийсодержащем инициаторе

Synthesis of styrene-butadiene statistic copolymers containing magnesium initiator

Реферат. В статье рассматривается применение магнийорганических инициаторов в синтезе бутадиен-стирольных статистических сополимеров (ДССК), полученных растворной полимеризацией и их влияние на свойства каучука. Выбранный магнийорганический инициатор представляет собой диалкилмагниевый в сочетании с модификатором, который представляет собой смешанный алколят щелочного и щелочноземельного металлов, позволяющий контролировать микроструктуру диеновой части полимера и его молекулярно-массовые характеристики. Спиртовыми производными выбраны высококипящие спирты тетра(оксипропил)этилендиамин (лапромол-294) и тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС). Выбор высококипящих спиртов обусловлен тем, что при разрушении алколятов при водной дегазации полимеров они не попадают в возвратный растворитель и практически не попадают в сточные воды. Металлической компонентой алколятов служат литий, натрий, калий, магний и кальций. Полученные растворы модификаторов устойчивы при хранении в течение года даже при температуре минус 40 °С. Разработан способ получения новой каталитической системы на основе магнийорганики и алколятов щелочных и щелочноземельных металлов, позволяющий получать функционализированные ДССК как со статистическим, так и с блочным распределением бутадиена и стирола. Проведена сополимеризация бутадиена со стиролом на магнийорганических инициаторах как с использованием литийорганического соединения (н-бутиллития), так и без него. Установлено, что дополнительное введение н-бутиллития в реакционную массу приводит к резкому повышению скорости реакции. Представлены результаты исследования влияния состава иницирующей системы на структуру диеновых полимеров. Выявлено, что смешанная иницирующая система дает высокую конверсию мономеров (до 98 % за 1 час), содержание 1,2-звеньев увеличивается до 60 %. Процесс полимеризации в присутствии только смеси магнийорганических инициаторов и алколятов полибутадиеновой части соответствует низковинильным полимерам (28 % 1,2-звеньев). Определены наиболее эффективные иницирующие системы для получения статистических ДССК. Результаты исследования показали, что магнийалкилы могут использоваться в сочетании с алколятами щелочных металлов в качестве возбудителей сополимеризации диенов и винилароматических соединений.

Summary. The article discusses the use of organomagnesium initiators in the synthesis of styrene-butadiene random copolymer (SBR) obtained solution polymerization and their influence on the properties of rubber. Selected organic magnesium dialkyl initiator is combined with a modifier, which is a mixed alkoxide of an alkali and alkaline earth metals, which allows to control the microstructure of the diene polymer and its molecular weight characteristics. Alcohol derivatives selected high-boiling alcohols tetra (hydroxypropyl) ethylenediamine (lapromol - 294) and tetrahydrofurfuryl alcohol (TGFS). Selection of high-boiling alcohols due to the fact that the destruction of alkoxide with aqueous polymer degassing they do not fall into the return solvent and almost fall into the exact water. The metal components of alkoxides are lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium. The resulting solutions are stable when stored modifier throughout the year even at -40 °C. The scheme of obtaining the new catalyst systems based organomagnesium and alkoxide of alkali and alkaline earth metals, which yields as functionalized SBR with a statistical and a distribution block of butadiene and styrene was developed. The process of copolymerization with styrene to butadiene organomagnesium initiators as using an organolithium compound (n-butyllithium) was carried out, and without it. Found that the addition of n-butyllithium in the reaction mixture leads to a sharp increase in the rate of reaction. The results of studies of the effect of composition of the initiator system on the structure of diene polymers. It was revealed that a mixed initiator system affords a high conversion of monomers (to 90 % in 1 hour) 1,2-polybutadiene content increased to 60 %. The process of polymerization of only a mixture of organomagnesium initiators and alkoxide of alkali and alkaline earth metals are not actively proceeds, conversion of the monomers reaches to 90 % in 4 hours, the microstructure of the polybutadiene corresponds low vinyl polymers (28 % 1,2 units) in the presence invention. The providing the necessary initiation systems for preparing random polymers. The results of research showed that the magnesium alkyls in combination with alkali metal alcoholates as pathogens copolymerization of dienes and vinylaromatic compounds may be used.

Ключевые слова: бутадиен-стирольные каучук, растворная полимеризация, синтез, инициатор, магнийорганические соединения.

Keywords: styrene-butadiene rubber, solution polymerization, synthesis, initiator, organomagnesium.

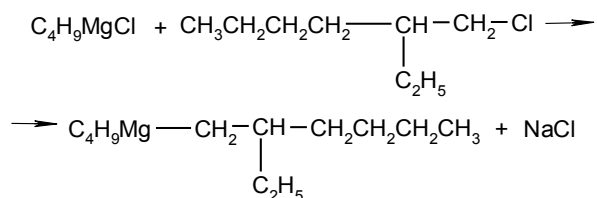
© Фирсова А.В., Карманова О.В.,
Глуховской В.С., Ситникова В.В., 2015

Бутадиен-стирольные каучуки, получаемые полимеризацией в растворе (ДССК), прочно завоевали свое место среди каучуков общего назначения. В настоящее время по литературным данным [1], в мире производится более 100 марок растворных ДССК с различной вязкостью по Муни (от 33 до 90), количеством связанного стирола (от 10 до 70 %), содержанием винильных звеньев (от 11 до 60%), наполненных различными маслами, с окрашивающимися и неокрашивающимися антиоксидантами.

В ряду металлоорганических соединений, используемых в качестве инициаторов анионной полимеризации, все чаще применяют магний органические производные типа R_2Mg .

С развитием работ по анионной полимеризации магнийорганические инициаторы стали привлекать большое внимание, так как они вполне сопоставимы по своей активности со многими органическими производными щелочных металлов [2].

Синтез растворимых в углеводородных растворителях магнийорганических соединений (R_2Mg) осуществляется следующим образом: в трехгорловую колбу, снабженную термометром, мешалкой и устройством для дозирования галоидалкилов сначала в токе азота в колбу загружается 7 г порошка магния и 1 мл хлористого бутила. Содержимое колбы нагревают до 130 °С, при этом происходит активация магния в течении 20 мин. Затем после охлаждения магния в колбу загружается 125 мл толуола, включают перемешивание и дозируется 25 мл хлористого н-бутила в течение 2 часов при температуре 80-95 °С. К полученной суспензии C_4H_9MgCl добавляют 12 г натрия и нагревают реакционную массу до 100 °С. При работающей мешалке получается дисперсия натрия в толуольной суспензии C_4H_9MgCl . Содержимое колбы охлаждается до 40 °С, дозируется 2-этилхлоргексил. При этом протекает реакция:

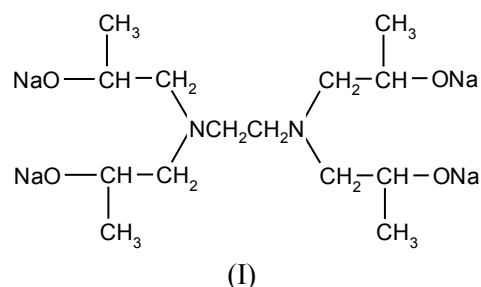


Образующийся шлам отделяется от растворимой в толуоле магнийорганики методом осаждения. Концентрация активного магния -0,81 моль/л.

В качестве инициаторов полимеризации ДССК используют литийорганические соединения, в частности, бутиллитий в сочетании с магнийорганическими алкоголями [3].

По патентным данным [4] для получения полимеров типа ДССК могут использоваться магнийорганические соединения в сочетании с алкоголями щелочных металлов в присутствии электронодоноров без добавок магнийорганических соединений.

Нами разработана новая каталитическая система на основе магнийорганики и алкоголей щелочных металлов, позволяющая получать ДССК как со статистическим, так и с блочным распределением бутадиена и стирола. В качестве магнийорганической компоненты иницирующей системы использовали диалкилмагний структурной формулы $C_4H_9MgC_8H_{17}$ (R_2Mg), в сочетании с модификатором, представляющим собой алкоголь N,N,N',N' -тетра(оксипропил)этилендиамина ($RONa$), структурной формулы (I):



Такая каталитическая система позволяет получать сополимеры не только на основе стирола, но и α -метилстирола. Содержание винильных звеньев регулируется соотношением исходных компонентов каталитической системы, выбором алкоголя щелочного металла и температуры полимеризации. В присутствии новой каталитической системы можно получать сополимеры бутадиена со стиролом, предназначенные для гидрирования с последующим их использованием как загущающих присадок к моторным маслам.

Для проверки эффективности иницирующей системы R_2Mg проводили синтез опытных образцов ДССК в реакторе объемом 13 л по методике, принятой для анионной полимеризации (растворитель – нефрас, масса загрузки мономеров 700 г).

Данные по условиям синтеза и свойствам полученных образцов ДССК приведены в таблице 1. Как показывают экспериментальные результаты, соединение R_2Mg имеет низкую каталитическую активность. Конверсия мономеров в присутствии R_2Mg и $RONa$ (I) достигала 44 % через 5 часов полимеризации, при этом температура поддерживалась на уровне 70-80 °С (таблица 1, оп. 1, 2). Увеличение дозировки модификатора (I) не приводило к повышению скорости реакции. Полученный полимер имел высокую молекулярную массу и очень широкое

ММР, полидисперсность $M_w/M_n=4,2$. Микро-структура полибутадиеновой части цепи соответствовала низковинильным полимерам (примерно 27,7 % 1,2-звеньев).

Изучено влияние добавок н-бутиллития на скорость полимеризации. С целью повышения скорости реакции и конверсии мономеров в реакционной массе заменили часть R_2Mg от 30 до 70 % на н-бутиллитий.

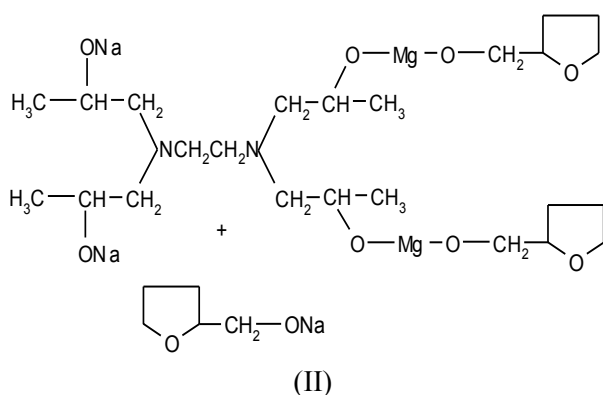
Введение н-бутиллития приводило к резкому повышению скорости реакции. Конверсия мономеров за 1 час достигала 95 %, существенно снижалась полидисперсность и вязкость по Муни полимеров, содержание 1,2-звеньев увеличивалось примерно до 60 % (таблица 1, оп. 3,5). Полимеризация мономеров протекает на смешанных магний-литий активных центрах.

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза и свойства образцов ДССК, полученных с Модификатором (I)

Наименование показателей	Значение показателей				
Номер опыта	1	2	3	4	5
Модификатор (I), ммоль	6,0	12,0	12,0	10,0	10,0
н-бутиллитий	-	-	3,0	3,5	1,5
R_2Mg , ммоль	6,0	6,0	3,0	1,5	3,5
Условия полимеризации					
$[Li]+[Mg]$, ммоль/1кг мономеров	8,5	8,5	8,5	7,1	7,1
Модификатор (I)/ $[Li]+[Mg]$, ммоль	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Конверсия по с.о., %	44,1	20,4	95,2	95,2	74,0
Молекулярно-массовые характеристики					
$M_n, 10^{-3}$	99	-	84	113	83
$M_w, 10^{-3}$	420	-	120	170	195
$M_z, 10^{-3}$	903	-	153	216	439
M_w/M_n	4,25	-	1,41	1,50	2,34
M_z/M_w	2,15	-	1,27	1,27	2,24
Микроструктура					
Мас. доля St-св., %	27,9	-	28,4	27,3	30,6
Мас. доля 1,2-зв., %	27,2	-	57,6	60,6	52,1
Свойства каучука					
Вязкость по Муни, $ML_{1+4}(100^\circ C)$	103,9	95,4	18,7	37,5	45,3
ML_{1+5}	-	-	0,1	0,4	2,8
Релаксация, А	2709	6796	73	111	424

Для повышения активности R_2Mg (без добавления н-бутиллития) было проведено предварительное смешение толуольных растворов R_2Mg и модификатора, структурной формулы (II):



Через сутки после смешения раствор представлял собой тонкую гетерогенную взвесь – инициатор К-7. Концентрация активного магния составляла 0,15- 0,30 моль/л.

Синтез ДССК осуществлялся аналогичным образом. Результаты приведены в таблице 2. Процесс полимеризации протекал до приемлемых значений конверсии мономеров (таблица 2). Увеличение дозировки инициатора несколько повышало конверсию мономеров и наблюдалось снижение молекулярной массы полимера. Содержание винильных звеньев соответствовало заданному уровню (>60%), но при этом содержание связанного стирола составляло 27-33 %. Необходимо отметить широкое молекулярно-массовое распределение полимеров в значении коэффициента полидисперсности 2,0-2,3, что является следствием гетерогенности инициатора.

Изучены свойства вулканизатов ДССК, полученных на иницирующей системе R_2Mg + модификатор (II) (таблица 3). Как следует из таблицы 3, вулканизаты имеют высокие физико-механические свойства, не уступающие вулканизатам ДССК, полученным с использованием литийорганических соединений.

Условия синтеза и свойства образцов ДССК, полученных с Модификатором (II)

Наименование показателей	Значение показателей		
Номер опыта	1	2	3
Катализатор, ммоль по Mg	7,0	5,0	6,0
н-бутиллитий, ммоль	-	-	-
Дифенилдиоксидилан, ммоль	7,0	-	-
Условия полимеризации			
[Cl]/[Li], моль	1,0	-	-
Конверсия по с.о., %	78	68	89,5
Молекулярно-массовые характеристики			
Mn, 10 ⁻³	42/44,5	99	59
Mw, 10 ⁻³	81/99	227	119
Mz, 10 ⁻³	155/256	427	268
Mw/ Mn	1,93/2,2	2,29	2,01
Mz/ Mw	1,9/2,58	1,88	2,25
Микроструктура			
Мас. доля St-св., %	29,9	33,4	27,0
Мас. доля 1,2-зв., %	60,2	62,5	64,6
Свойства каучука			
Вязкость по Муни, ML ₁₊₄ (100 °C)	низкомолекулярный	63,1	21,8
ML ₁₊₅	-	6,8	1,4
Релаксация, А	-	962	209

Таблица 3

Сравнительные свойства растворяемых ДССК, полученных на разных типах катализаторов

Наименование показателя	ДССК-1845 (Mg)		ДССК-1845 (Li)	ДССК-1845M (Mg)		ДССК- 1845M (Li)
	-	-		ПН-6		
				27,5%	37,5%	15%
Вязкость по Муни, ML ₁₊₄ (100 °C)	42	58,5	42,5	49	59,5	46
	77,5	78	84,5	86,5	74	78
Пластичность по Карреру резиновой смеси, усл. ед.	0,32	0,4	0,52	0,24	0,31	0,44
Восстанавливаемость, мм	1,29	1,0	1,25	1,34	1,08	0,6
Оптимум вулканизации, мин.	145°30'	143°30'	145°30'	143°30'	145°30'	145°30'
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	15,0	15,0	14,0	13,0	12,5	11,5
Условная прочность при растяжении, МПа	21,3	21,2	20,0	21,2	18,0	19,0
Относительное удлинения при разрыве, %	430	430	410	460	460	450
Относительная остаточная деформация, %	16	14	12	12	12	16
Эластичность по отскоку, %						
	при 20 °C	42	33	28	35	31
при 100 °C	52	51	53	61	61	55
Твердость по Шору А, усл. ед.	64	63	67	56	55	61
Истирание по Шопперу-Шлобаху, см³/м·10 ⁻³	1,21	1,1	1,5	2,52	2,7	2,2
Сопротивление раздиру, кН/м	63	72	47	60	60	52

Таким образом, проведенные исследования по синтезу бутадиен-стирольных сополимеров на магнийорганических катализаторах указывают на возможность использования вместо литийорганических соединений магнийорганических.

Наличие отечественного сырья для синтеза инициатора полимеризации на основе маг-

нийорганических соединений и возможность использования оборудования, применяемого для синтеза литийорганических инициаторов, позволяет утверждать, что в настоящее время можно организовать промышленное производство инициаторов на основе магния для выпуска различных типов каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ткачев А.В., Седых В.А. Современные технологии анионной полимеризации мономеров // Вестник ВГУИТ, 2013. №3. С. 143 – 156.
- 2 Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С., Земский Д.Н. Изучение влияния смешанных алколятов оксипропилированных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых полимеров // Вестник ВГУИТ. 2014. №4. С. 147 – 150.
- 3 Глуховской В.М., Литвин Ю.А., Ситникова В.В. и др. Модификаторы н-бутиллития в синтезе полибутадиена и бутадиен-стирольных каучуков // Каучук и резина. 2013. № 4. С. 10.
- 4 Pat. № 5629256 A, US. Catalyst system for the synthesis of rubbery polymers / Halasa A.F., Austin L.E., Weakland S.A. № US 08/688,126; Appl. 29.07.1996; Publ. 13.05.1997.

REFERENCES

- 1 Tkachev A.V, Sedykh V.A. Recent techniques of anionic polymerization of monomers. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2013, no. 3, pp. 143-156. (In Russ.).
- 2 Firsova A.V, Karmanova O.V., Glukhovskoi V.S., Zemskii D.N. Study of the effect of mixed alkoxides oxypropylated aromatic secondary amines on the structure of diene polymers. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2014, no. 4, pp. 147 - 150. (In Russ.).
- 3 Glukhovskoi V.S., Litvin Yu.A., Sitnikova V.V. et al. Modifiers of n-butyllithium for synthesis of polybutadiene and styrene-butadiene rubbers. *Kauchuk i rezina*. [Rubber & Rubber], 2013, no. 4, pp. 10. (In Russ.).
- 4 Halasa A.F., Austin L.E., Weakland S.A. Catalyst system for the synthesis of rubbery polymers. Patent US, no 5629256 A, 1997.