

Фундаментальная и прикладная химия, химическая технология

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,
(Воронежский филиал НИИСК). тел. (473) 248-37-66
E-mail: vf-niisk@yandex.ru

доцент Д.Н. Земский
(Нижнекамск. химико-технолог. ин-т.) кафедра химической технологии органических веществ. тел. (88555) 31-18-35

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
(Voronezh branch NIISK) phone (473) 248-37-66
E-mail: vf-niisk@yandex.ru

associate Professor D.N. Zemskiy
(Nizhnekamsk institute of chemical technology) Department of chemical technology organic compounds. phone (88555) 31-18-35

Изучение влияния смешанных алкоколятов оксипропилированных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых полимеров

Study of the effect of mixed alkoxides oxypropylated aromatic secondary amines on the structure of diene polymers

Реферат. В статье рассматриваются вопросы взаимосвязи структуры диеновой части бутадиен-стирольных сополимеров (ДССК), полученных растворной полимеризацией от строения входящей в состав иницирующей системы н-бутиллитий + модификатор, который представляет собой смешанный алкоколят 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). Разработан способ получения бутадиен-стирольных статистических сополимеров (ДССК) с высоким содержанием (64±4 %) винильных звеньев. Проведена сополимеризация на натрий-кальций-литиевом комплексе $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Na} \cdot \text{LiOR}$. После водной дегазации остатки дезактивированного комплекса остаются в полимере в виде наполнителя. Изучена сополимеризация бутадиена со стиролом в присутствии амидов лития, который получен на основе спиртов, содержащих группу –NH. С увеличением разветвленности растворимость алкоколятов повышается в углеводородных растворителях. Установлено, что алкоколят натрия оксипропилированного анилина в декане не растворяется, а алкоколят натрия оксипропилированного толуидина хорошо растворим в декане. Представлены результаты исследования влияния состава смешанных алкоколятов оксипропилированных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых полимеров. Определены наиболее эффективные иницирующие системы для получения функционализированных полимеров. Выявлено, что вторичные амины, из которых получают амиды лития, малоактивны, поэтому полимеризацию мономеров проводили в присутствии электронодоноров, в качестве которых использовали гликолиевые эфиры - диглим, ТГФ, 2,2- дитетрагидрофурурил пропан, которые повышают взаимодействие полимер-наполнитель. Результаты исследования микроструктуры диеновой части ДССК, полученных на смешанных алкоколятах щелочных металлов с использованием смеси спиртов лапромол, толуидина и ТГФС показали, что с увеличением толуидина в составе смешанного модификатора снижается количество 1,2-звеньев и возрастает количество 1,4-транс-звеньев. Такое регулирование микроструктуры ДССК позволяет разрабатывать протекторные резины для шинной промышленности с высоким комплексом потребительских свойств.

© Фирсова А.В., Карманова О.В.
Глуховской В.С., Земский Д.Н., 2014

Summary. This article discusses the relationship structure of the diene and styrene-butadiene copolymers (SBR), the structure of the part of the initiating system of n-butyl lithium + 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). The scheme of obtaining styrene-butadiene random copolymers (SBR) with a high content ($64 \pm 4\%$) of vinyl units was developed. The process of copolymerization with sodium-calcium-lithium complex $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Na} \cdot \text{LiOR}$ was carried out. After water decontamination residues deactivated complex remain in the polymer as a filler. Studied the copolymerization of butadiene with styrene in the presence of lithium amide, which is obtained on the basis of the alcohols containing the group - NH -. With the increasing solubility of the branching alkoxides increases in hydrocarbon solvents. Found that sodium alkoxide hydroxypropyl aniline decane insoluble, the sodium alcoholate hydroxypropyl toluidine soluble in decane. The results of studies of the effect of mixed alkoxides oxypropylated aromatic secondary amines on the structure of diene polymers. The Providing the necessary initiation systems for preparing functionalized polymers. It was revealed that secondary amines from which the lithium amides are inactive, so the polymerization of monomers was carried out in the presence of electron as that used glycol ethers - diglyme, THF, 2,2 - ditetragidrofurfuril propane, which increase polymer-filler interaction. The results of research of the microstructure of the diene part of SBR obtained in the mixed alkali metal alkoxide with a mixture of lapromol alcohols, toluidine and TGFS showed that increasing toluidine consisting of mixed modifier reduces the amount of 1,2-polybutadiene and increases the amount of 1,4-trans units. This regulation allows the development of the microstructure of SBR tread rubber for the tire industry with a high complex consumer properties.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, растворная полимеризация, синтез, модификатор, алкоголят

Keywords: styrene-butadiene rubber, solution polymerization, synthesis, modifier, alkoxide

Создание современных производств по получению конструкционных материалов, таких как ударопрочный полистирол, пластики и изменение приоритетных требований, предъявляемых к автомобильным шинам, привели к необходимости разработки и организации производств каучуков с новым комплексом свойств [1].

В настоящее время в промышленных процессах получения полибутадиена марки СКД-Л производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» и марки ДССК производства ОАО «Воронежсинтезкаучук», используется каталитическая система н-бутиллитий+модификатор, которая представляет собой смешанный алкоголят щелочных (натрий, калий) и щелочноземельных металлов (кальций, магний). В качестве спиртовых производных используются высококипящие спирты тетра (оксипропил) этилендиамин (лапромол – 294) и тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) [2]. Показано [3-4], что их наличие позволяет получать ДССК с высоким содержанием винильных звеньев, т.е. типично анионных структур, и повышает скорость полимеризации мономеров. Магний и кальций в составе модификаторов повышают их растворимость в толуоле и в алифатических растворителях, при этом магний не влияет на микроструктуру диенов, а кальций позволяет в диеновой части ДССК повысить содержание 1,4-транс-структур.

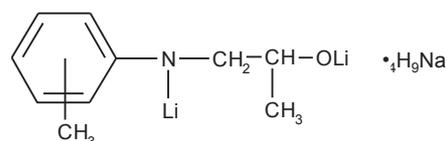
В процессе сополимеризации указанные спиртовые фрагменты не входят в состав полимеров, являясь физическими модификаторами полимеров. Все большее значение приобретают каучуки, содержащие функциональные группы по концам полимерной цепи [4]. Это объясняет-

ся тем, что совместимость наполнителей с растворными бутадиен-стирольными каучуками улучшается при введении соответствующих функциональных групп, что в свою очередь приводит к значительному улучшению свойств вулканизатов на основе ДССК.

Целью работы явилось получение функционализированных диеновых полимеров на основе иницирующей системы н-бутиллитий + алкоголяты оксипропилированных ароматических вторичных аминов и выявление их влияния на состав диеновой части полимера.

Алколяты щелочного и щелочноземельного металлов оксипропилированного толуидина получали в декане с концентрацией 2,5 моль/л, еще лучше растворяются в алифатических растворителях алкоголяты оксипропилированных ксилидинов.

При взаимодействии модификатора, оксипропилированного толуидина с н-бутиллитием образуется каталитический комплекс, который не растворяется в углеводородном растворителе, имеющий следующую структурную формулу:



Комплекс в нефрасе представляет собой тонкодисперсный мицеллообразный продукт белого цвета. Каталитический комплекс готовится «in situ», т.е. в полимеризационную шихту (нефрас + бутадиен + стирол) сначала подают модификатор, который растворяется в шихте,

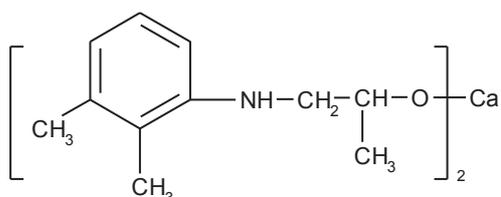
затем н-бутиллитий. При температуре 18-20 °С образуется каталитический комплекс, который после инициирования переходит в раствор и дальше полимеризация идет в гомогенной фазе.

Реакция инициирования начинается после индукционного периода, продолжительность которого увеличивается с понижением температуры полимеризации. Наличие индукционного периода и низкая скорость инициирования и полимеризации приводит к получению полимера с большим коэффициентом полидисперсности и неполной конверсии мономеров. Причиной этого является нерастворимость инициатора в углеводородных растворителях.

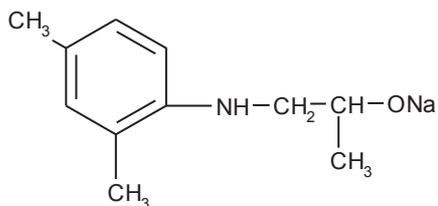
Для получения гомогенных инициаторов амидов лития синтезировали растворимый комплекс амида лития с эквимолекулярным количеством электронодонора в присутствии мономеров. Помимо этого способа также возможно получение растворимых в углеводородных растворителях амидов лития или же предварительное инициирование амида лития мономером.

Изучена каталитическая активность амидов лития с добавкой электронодоноров ТГФ, диглим, оксоланил, а также смешанных аминоксодержащих алкоголятов, получаемых совместно с ТГФС.

В качестве модификаторов н-бутиллития в синтезе ДССК использовали алкоголяты оксипропилированных о-, т-, и-, п- ксилидинов, имеющих следующие структурные формулы:

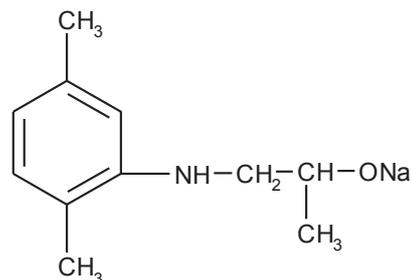


1-[(2,3-диметилфенил)амино] пропилат натрия (М-КСИ 2,3) – раствор в толуоле, с общей щелочностью 1,0 моль/л, содержание кальция – 0,5 моль/л.



1-[(2,4-диметилфенил)амино] пропилат натрия (М-КСИ 2,4) – раствор в толуоле, с общей ще-

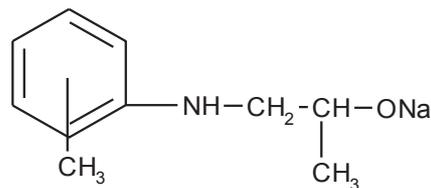
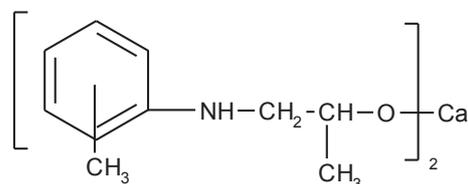
лочностью 1,18 моль/л, содержание натрия – 1,18 моль/л.



1 [(2,5-диметилфенил)амино] пропилат натрия (М-КСИ 2,5) – раствор в толуоле, с общей щелочностью 1,0 моль/л, содержание натрия – 1,01 моль/л.

Отличие алкоголятов оксипропилированных ксилидинов от алкоголята оксипропилированного анилина состоит в том, что они хорошо растворяются в алифатических углеводородах.

В качестве модификаторов н-бутиллития в синтезе ДССК также использовали смешанные алкоголяты щелочных металлов с использованием смеси спиртов лапромола, толуидина и ТГФС, имеющих следующие структурные формулы:



1-ариламинопропилат кальция, натрия (М-Т) – раствор в толуоле, с общей щелочностью 2,0 моль/л, содержание кальция – 0,65 моль/л, содержание натрия – 1,18 моль/л, соотношение алкоголятов 65 и 35%, соответственно.

Для синтезированных каучуков проанализированы и получены данные микроструктуры диеновой части ДССК в зависимости от строения оксипропилированного ксилидина и оксипропилированного толуидина (таблица 1).

Влияние мономеров и электронодонора на микроструктуру диеновой части ДССК

Модификатор	Электронодонор (ЭД)	Мольное соотношение		Микроструктура	
		модификатор/ н-бутиллитий	ЭД/н-бутиллитий	1,2-звенья	1,4-транс-звенья
М-КСИ 2,3	диглим	0,50	0,45	24,3	43,8
М-КСИ 2,4		0,52	0,43	65,4	22,8
М-КСИ 2,5		0,7	0,3	55,3	32,5
		0,6	0,3	81,3	-
М-Т	оксоланил	0,65	2,5	65,3	12,1
		0,63	3,6	67,4	12,0
		0,55	2,0	63,5	14,9
		0,42	2,0	69,0	14,1

Как и другие вторичные амины, изучаемые амиды лития малоактивны, поэтому полимеризацию мономеров проводили в присутствии электронодоноров, в качестве которых использовали гликолиевые эфиры - диглим, ТГФ, 2,2 – дитетрагидрофурфурил пропан.

Установлено, что с увеличением толуидина, то есть групп –NH в составе смешанного модификатора снижается количество 1,2 звеньев и возрастает количество 1,4-транс звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Куликов Е.П., Шеин В.С. Растворные бутадиен-стирольные каучуки. Воронеж: Центральное-черноземное книжное изд-во, 2001. 208 с.
- 2 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.
- 3 Ткачев А.В., Седых В.А. Современные технологии анионной полимеризации мономеров // Вестник ВГУИТ. 2013. №3. С. 143 – 156.
- 4 Седых В.А., Гусев А.В., Разумов В.В., Жвакин А.Е. и др. Технология производства каучуков растворной полимеризации. Воронеж: ВГТА, 2010. 308 с.
- 5 Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 208 с.

REFERENCES

- 1 Kulikov E.P., Shein V.S. Rastvornye butadiene-stirol'nye kauchuki [Styrene-butadiene solution rubbers]. Voronezh, 2001. 208 p. (In Russ.).
- 2 Glukhovskoi V.M., Litvin Iu.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.).
- 3 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.).
- 4 Sedykh V.A., Gusev A.V., Razumov V.V., Zhvakin A.E. et al. Tekhnologiya proizvodstva kauchukov rastvornoj polimerizatsii [Technology of production of rubber solution polymerization]. Voronezh, VGTA, 2010. 308 p. (In Russ.).
- 5 Sutiagin V.M., Bondaletova L.I. Khimiia i fizika polimerov [Chemistry and physics of polymers]. Tomsk, TPU, 2003. 208 p. (In Russ.).