

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИОнализированных ПОЛИМЕРОВ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2016 Т. Н. Шехавцова¹, Г. В. Шаталов¹, А. С. Шестаков¹, В. Н. Папков², А. С. Паневин²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: rabotaxim@mail.ru

²Воронежский филиал научно-исследовательского института синтетического каучука
им. акад. С. В. Лебедева, ул. Менделеева, 3^б, 394014 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 05.07.2016 г.

Аннотация. Исследован процесс термоокислительной деструкции стереорегулярных полибутадиеновых каучуков СКД-НД и СКД-Л. Процесс проведен в толуоле под воздействием кислорода воздуха в присутствии аддукта радикального инициатора азодиизобутиронитрила с гетероциклическими карбонилсодержащими соединениями α -пирролидоном, N-метилпирролидоном, капролактамом. Разработан простой промышленно-доступный способ получения низкомолекулярных полимеров с гидроксильными, карбоксильными и эпоксидными группами.

Ключевые слова: термоокислительная деструкция, стереорегулярные полибутадиеновые каучуки, α -пирролидон, N-метилпирролидон, капролактамы.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и реализация промышленного производства нового поколения стереорегулярного каучука, получаемого растворной полимеризацией с использованием лантаноидных катализаторов, привели к возникновению проблемы, связанной с образованием гелеобразного продукта в процессе синтеза полимера. В результате побочных превращений при полимеризации возможно образование частично сшитого полимера. Кроме того процесс сопровождается механическим отложением полимера на металлических стенках используемой аппаратуры. Периодическое удаление гелевых отложений на оборудовании становится экономически затратной частью производства. Отложения удаляют механически с использованием ручного или частично механизированного труда [1, 2].

В связи с возникшей проблемой, связанной с гелеобразованием при синтезе каучука, проведены многочисленные исследования по созданию новых каталитических систем и разработки способов деструкции сетчатого полимера.

Проведение деструкции полимеров только при воздействии тепла является малоэффективным способом для промышленного производства. Ис-

пользование высоких температур (300—400 °С) требует значительных затрат энергии. При высоких температурах в случае диеновых полимеров происходит изомеризация основной полимерной цепи, приводящая к образованию циклизированных соединений [3]. Термическое воздействие на каучуки, кроме деструкции, приводит к вторичным процессам, вызывающих сшивку и, следовательно, образование нерастворимых продуктов.

Более эффективные способы деструкции сочетают термическое и химическое воздействие на полимер.

Деструкция высокомолекулярных каучуков может быть проведена в растворе органических соединений при использовании окислительно-восстановительных систем. Известны многочисленные варианты использования таких систем [4]. Однако при таком деструктивном разложении присутствуют оставшиеся в каучуке металлы переменной валентности, способствующие дальнейшей деструкции.

Разработанные так называемые катализаторы метатезиса позволяют проводить как полимеризацию, так и деструкцию полимеров. Многочисленные примеры использования таких катализаторов

приведены в обзоре [5] для деструкции полимеров, в том числе диенового ряда, таких как $WCl_6 + C_2H_5AlCl_2$, $MoCl_3(OCOC_{17}H_{35})_2 + C_2H_5AlCl_2$, $WCl_4(OR)_2 + (C_2H_5)_2AlCl$. Показано, что деструкция проходит без изменения содержания *цис*-1,4-звеньев, но сопровождается циклизацией.

Наиболее простые для промышленной реализации способы деструкции полимеров в органическом растворителе предполагают барботирование воздуха через раствор полимера, содержащий радикальные инициаторы типа пероксида, гидропероксида, персульфаты и растворимые в органических соединениях соли кобальта, марганца, железа, используемые в качестве промоторов [6].

Деструкцию диеновых каучуков (СКБ, СКД, СКИ) осуществляют в органическом растворителе под действием кислорода при его барботировании через раствор каучука, содержащий соли железа, марганца, кобальта, растворимые в органических соединениях. В качестве инициатора деструкции может использоваться также оксидат полимера, полученный окислительной деструкцией в 8—15 % растворе уайт-спирита или тетрамера пропилен. Такой метод позволяет снизить молекулярную массу каучука (M_N) с $\sim 3 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^3$ [7—9].

Ранее сообщалось [10—11] о принципиальной возможности термоокислительной деструкции каучука СКД-НД с получением низкомолекулярного полимера, содержащего карбоксильные, гидроксильные и эпокси группы. Такие полимеры представляют практический интерес.

Цель проведенного исследования — изучение процессов термоокислительной деструкции промышленных *цис*-1,4-полибутадиеновых каучуков СКД-НД и СКД-Л в растворе под действием кислорода воздуха и аддукта радикального инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН) с гетероциклическими карбонилсодержащими соединениями: α -пирролидоном (ПР), *N*-метилпирролидоном (МПР) и капролактамом (КЛ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения термоокислительной деструкции использовали промышленные *цис*-1,4-полибутадиеновые каучуки, с содержанием *цис*-1,4-звеньев 96—98 %. Каучук СКД-НД характеризовался среднemasсовой молекулярной массой $M_w = 388 \cdot 10^3$ и степенью полидисперсности $M_w/M_N = 3.37$, а каучук СКД-Л имел $M_w = 394 \cdot 10^3$ и $M_w/M_N = 3.16$.

В качестве деструктирующего агента применяли аддукт широко используемого радикального инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН), пе-

рекристаллизованного в этаноле и имеющего $T_{пл} = 103—104$ °С, с гетероциклическими карбонилсодержащими соединениями ПР, МПР или КЛ.

Для получения гомогенного раствора аддукта смешивали АИБН с 20%-ным содержанием ПР, МПР или КЛ в толуоле при соотношениях 1 : 2 масс. ч. (1 : 3 по мол.) и растворяли при нагревании до 35 °С.

Термоокислительную деструкцию проводили в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой с регулируемой скоростью, термометром и системой подачи воздуха, количество которого контролировали газовым счетчиком. Толуольный раствор с 10 % масс. каучука получали смешением компонентов при 50—70 °С. Затем вводили толуольный раствор аддукта в расчете 0.5—0.7 % масс. АИБН на массу каучука, и барботировали воздухом со скоростью 10 см³/мин.

Для изучения аддуктов применяли ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker Veutex с приставкой DIKE Miracle с Фурье преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Условия сканирования: 64 сканирования, разрешение 4 см⁻¹, в интервале 4000—400 см⁻¹. Образцы исходных гетероциклических карбонилсодержащих соединений регистрировали в виде пленок, а их аддукты — в толуольных растворах.

Молекулярные массы полимеров M_w и M_N определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), на жидкостном хроматографе фирмы Waters элюированием раствора полимера в тетрагидрофуране через колоноки Styrigel HR6 (7.8×300 mm), μ -Styrigel 10⁴ A (7.8×300 mm), Styrigel HMW 7 (7.8×300 mm), и последующем расчете молекулярно-массового (ММР) с помощью установленной программы Breeze 2.

Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли в толуоле при $T = 30$ °С в вискозиметре Уббелода с висязем уровнем.

Анализ на содержание гидроксильных групп проводили методом ацетилирования гидроксильных групп уксусным ангидридом в присутствии пиридина [12—13].

Массовую долю карбоксильных групп определяли титрованием спиртовым раствором гидроксида калия с концентрацией 0.1 моль/л в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания [13].

Содержание перекисных соединений определяли с использованием системы йодистый натрий—ледяная уксусная кислота [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термоокислительная деструкция *цис*-1,4-полидиеновых каучуков проведена в толуоле, что позволяет провести растворение как полимеров, так и аддуктов АИБН с ПР, МПР и КЛ. В отсутствие циклических амидов радикальный инициатор АИБН в толуоле не растворим, что не позволяет проводить термоокисление кислородом воздуха в гомогенной среде. Рассмотрение ИК-спектров указывает на то, что у циклических амидов и их смесей с АИБН наблюдаются изменения в волно-

вых числах валентных колебаний $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=N}$. Так, например, для МПР (рис. 1) в толуоле $\nu_{C=O}$ находится вблизи 1680 см^{-1} , а в случае смеси МП с АИБН $\nu_{C=O}$ проявляется полоса около 1700 см^{-1} . Кроме того, в ИК-спектрах аддукта отсутствует характеристическая полоса для АИБН при 2240 см^{-1} . Полученные данные указывают на то, что в растворе толуола наблюдается взаимодействие АИБН и циклического амида при участии поляризованной $C=O$ группы цикла и акцепторной $C\equiv N$ группы. Такое взаимодействие способствует растворению АИБН.

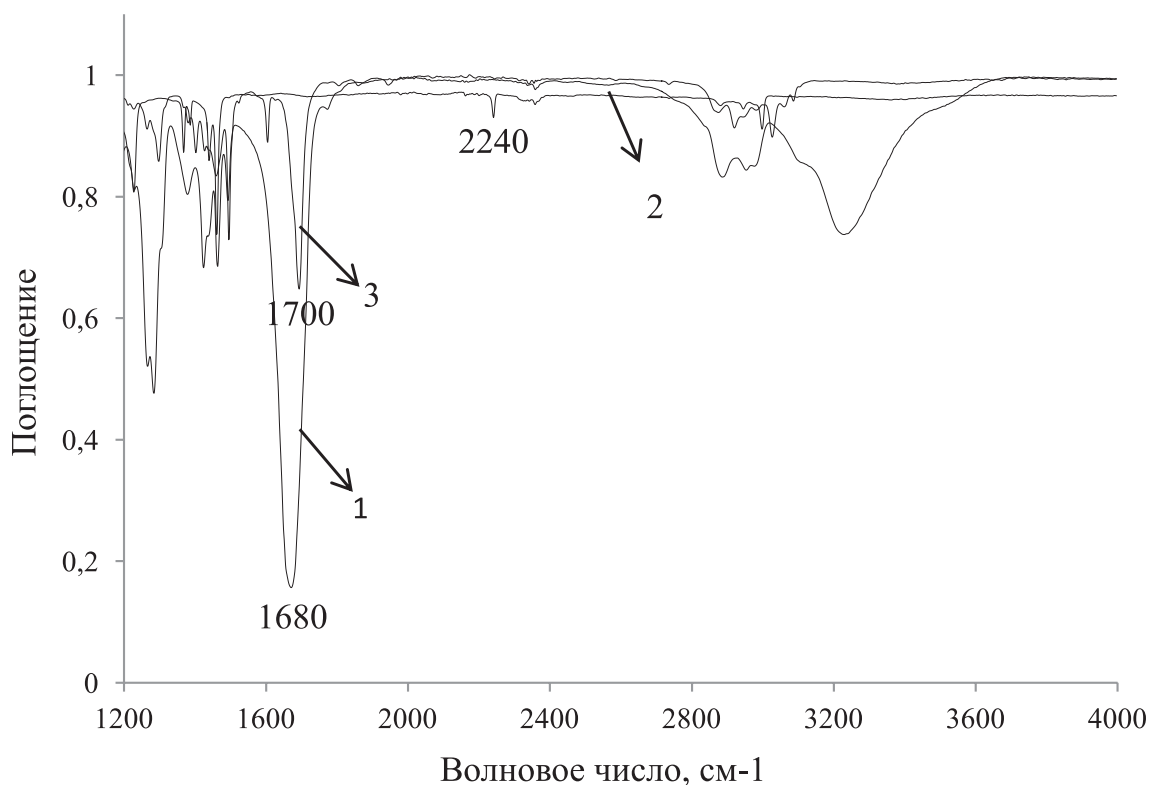


Рис. 1. ИК-спектры N-метилпирролидона (МП) (1), азодиизобутиронитрила (АИБН) (2) и аддукта МП с АИБН (3)

Как оказалось, состав аддуктов, включающих АИБН с циклическими амидами, не влияет при равных условиях его проведения на кинетику процесса и величину молекулярных масс M_w и M_n . С учетом этого все последующие экспериментальные результаты получены с использованием аддукта АИБН-МПР в толуоле с содержанием АИБН 0.7 % масс. в расчете на полимер и соотношением АИБН/МПР = 1/3 мол.

Проведение деструкции может быть осуществлено как с предварительным растворением каучуков в толуоле при отсутствии аддукта, так и в случае совмещения растворения с термоокислением в присутствии АИБН-МПР. Полученные данные об изменении величины $[\eta]$ от времени

процесса на примере каучука СКД-НД приведены на рис. 2. Как видно, при совмещении термоокисления и растворения время процесса может быть сокращено более чем в два раза, что подтверждают значения $[\eta]$. Следует отметить, что в обоих случаях продукты деструкции характеризуются близкими значениями $[\eta]$.

Изучение зависимости величины $[\eta]$ полимеров от времени в интервале температур $50\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ показывает (рис. 3), что наиболее существенное изменение $[\eta]$ наблюдаются в первые два часа при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Характер кривой свидетельствует, что увеличение времени деструкции свыше 2.5 час. практически не сказывается на изменении значений $[\eta]$.

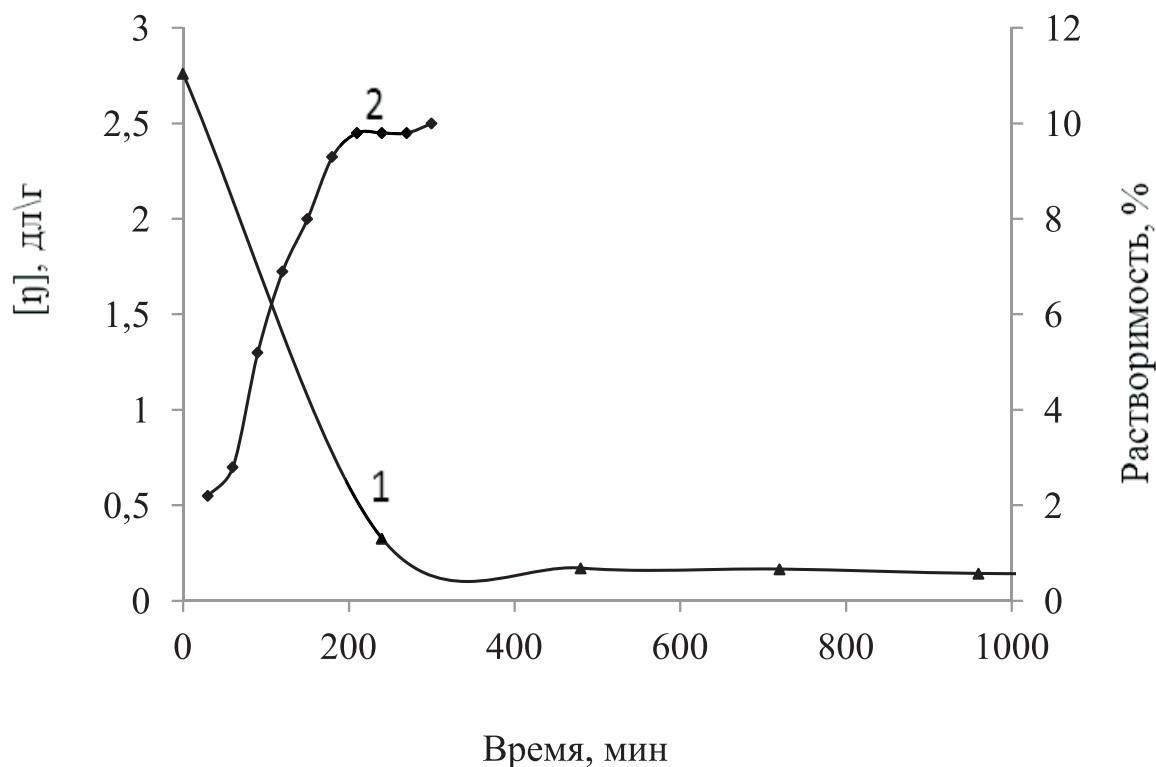


Рис. 2. Изменение величины $[\eta]$ каучука СКД-НД от времени при термоокислительной деструкции (1) и совмещения деструкции с растворением (2). Концентрация полимера с $[\eta]=2.7$ дл/г 10 % масс. в толуоле, температура 70 °С

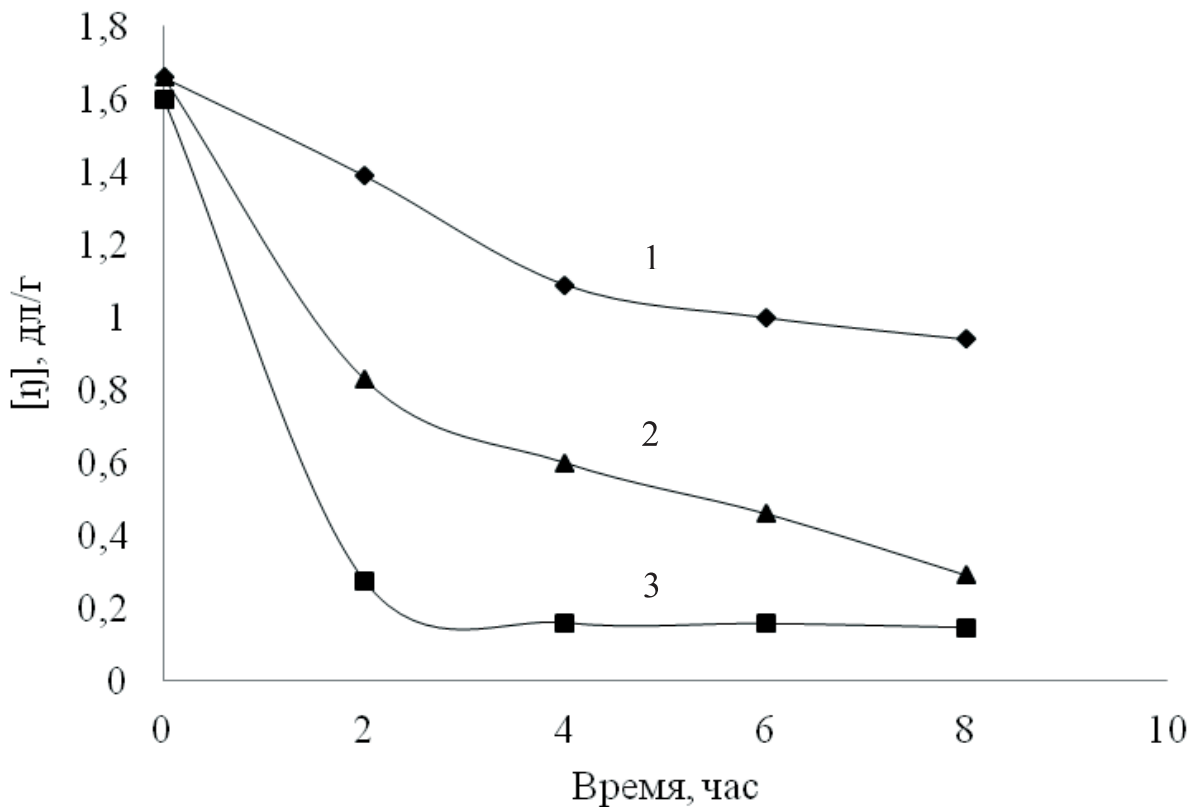


Рис. 3. Зависимость значений $[\eta]$ от времени термоокислительной деструкции каучука СКД-НД при 50 (1), 60 (2), 70 °С (3). Величины $[\eta]$ определены в толуоле при 20 °С

Из рассмотрения зависимости величин молекулярных масс полимера СКД-НД от времени термоокислительной деструкции (рис. 4) следует, что после резкого уменьшения значений молекулярных масс наблюдается небольшое их возрастание с появлением на кривых максимумов с после-

дующим уменьшением. Такие изменения, по-видимому, указывают на незначительное структурирование макроцепей. Такое объяснение согласуется с радикальным механизмом термоокисления диеновых каучуков [5].

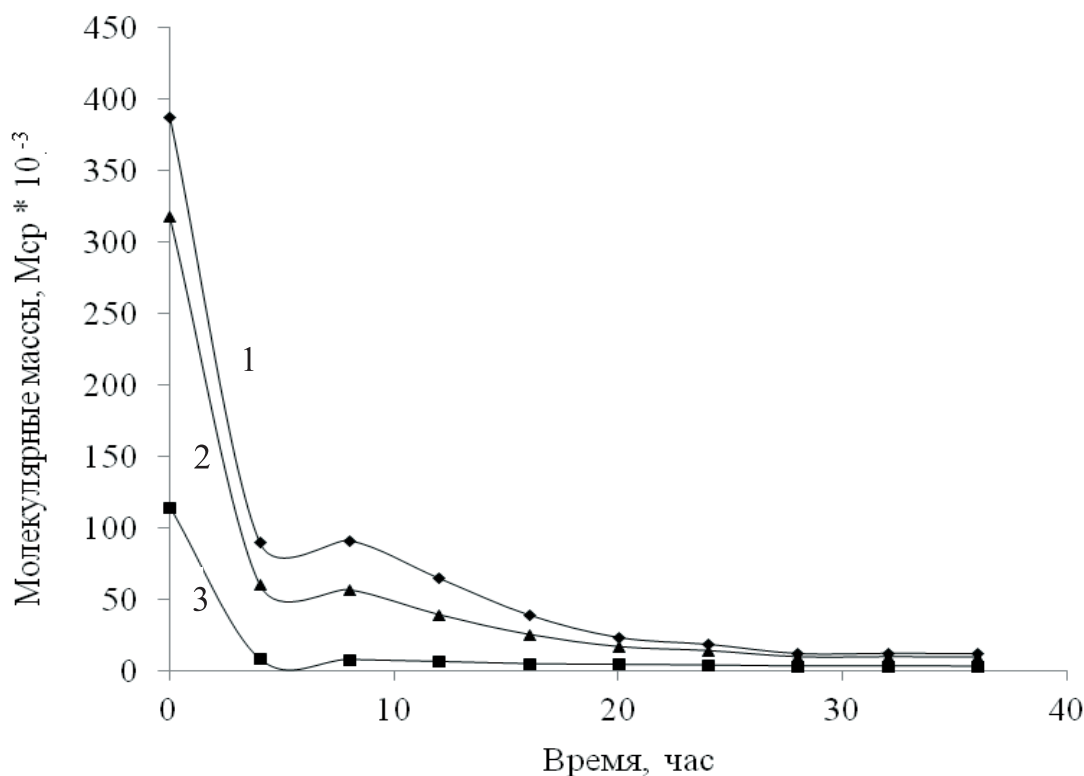


Рис. 4. Изменение молекулярных масс каучука СКД-НД от времени деструкции: 1 — среднемассовая, 2 — средневязкостная, 3 — среднечисловая

Применительно к используемому в качестве инициатора деструкции АИБН образующиеся при его распаде радикалы $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CN}$ взаимодействуют с кислородом воздуха с получением пероксидных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CN})-\text{OO}^*$, которые взаимодействуют с полимером с отрывом Н-атома, образуя гидропероксиды $(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CN})-\text{OOH}$. Дальнейшее развитие термоокисления может идти с образованием, если это представить в общем виде, радикалов RO^* , OH^* , ROO^* , R^* , которые в реакции с макроцепью образуют макрорадикалы с отрывом Н-атома. Обрыв цепи может идти по типу рекомбинации, в результате чего происходит структурирование. Как видно из рис. 4, существенного предполагаемого структурирования не происходит. Это, возможно, связано с исчерпанием АИБН.

Сравнительные данные об изменении молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в процессе термоокислительной де-

струкции каучуков СКД-НД и СКД-Л, представлено в табл.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при термоокислительной деструкции полимера СКД-НД вначале наблюдается резкое увеличение коэффициента полидисперсности (M_w/M_n). Далее, по мере снижения молекулярных масс, коэффициент полидисперсности уменьшается. Это может указывать на увеличение числа макромолекул в процессе деструкции, идущее синхронно с падением их молекулярных масс.

По данным ИК-спектроскопии появляются полосы поглощения, отвечающие согласно [15] карбоксильным ($1700-1740\text{ см}^{-1}$), гидроксильным ($3400-3450\text{ см}^{-1}$) и эпокси группам ($1020, 1050, 1125, 1170, 1140\text{ см}^{-1}$). Методами химического анализа определено в каучуке содержание гидроксильных групп — 2.2—3.5 %, карбоксильных — 3—4 %, перекисных 1—2 %.

Таблица. Молекулярно-массовые характеристики продуктов деструкции каучуков СКД-НД и СКД-Л

Тип полимера	Время реакции, час	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_N \cdot 10^{-3}$	M_w/M_N
СКД-НД	0	388	114	3.37
	4	90	8	10.42
	8	91	8	11.19
	12	65	6	9.59
	16	39	5	12.16
	20	23	4	9.04
	24	18	4	4.29
	28	12	3	3.43
	32	11	3	3.12
СКД-Л	0	394	124	3.16
	2	178	47	3.72
	4	136	37	3.68
	6	88	31	2.78
	8	42	11	3.72

ВЫВОДЫ

1. Термоокислительная деструкция промышленных стереорегулярных каучуков СКД-НД и СКД-Л, осуществляемая в толуоле под воздействием кислорода воздуха и в присутствии аддуктов радикального инициатора азодизобутиронитрила с циклическими амидами (пирролидоном, N-метилпирролидоном, или капролактамом), позволяет проводить процесс в гомогенных условиях с получением низкомолекулярных полимеров.

2. Установлены условия получения низкомолекулярных продуктов с регулируемой молекулярной массой в интервале $10-50 \cdot 10^4$ и степени полидисперсности 2—3.

3. Определено наличие у полимеров гидроксильных, эпоксидных и карбоксильных групп, что расширяет возможности областей применения низкомолекулярных полидиенов с учетом их функционализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Щеглова Н. М., Богомолова М. Н., Якимов Р. В. // *Каучук и резина*, 2012, № 4, с. 9—12.
- Гусев Ю. К., Янчук В. А. Патент РФ, № 2377255, 2009.

3. Мадорский С. *Термическое разложение органических полимеров*. Москва, Мир, 1967, 328 с.

4. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. *Генерирование свободных радикалов и их реакции*. Москва, Наука, 1982, 236—248 с.

5. Долгопоск Б. А., Коршак Ю. В. // *Успехи химии*, 1984 г. 53, вып. 1, 65 с.

6. Tanaka Y. Патент США № 5856600, 1999.

7. Лонщакова Т. И., Лиакумович А. Г., Губайдуллин Л. Ю., Галимзянов Р. Ш., Сафин Р. Р., Шастина Е. И., Шарафиев Н. С. Патент РФ № 2098427, 1997.

8. Лонщакова Т. И. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*, 2004, т. 5, № 2, с. 63.

9. Улитин И. В., Галимзянов Р. Ш. // *Изв. вузов, Химия и химическая технология*, 2001, т. 44, вып. 6, с. 30.

10. Шехавцова Т. Н., Шаталов Г. В., Папков В. Н. // *«Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»*, сборник тезисов II Всероссийской научной конференции, 15—18 октября 2014 г., Уфа, 2014, с. 132—133.

11. Гусев Ю. К., Папков В. Н., Шехавцова Т. Н., Янчук В. А. // *«Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии»*, материалы XVIII Международной научно-практической конференции, 21—25 мая 2012 г., Москва, 2012, с. 45—46.

12. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И. и др. *Анализ конденсационных полимеров*. М.: Химия, 1984, 296 с.
13. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Ленинград, Химия, 1972, 405 с.

14. Кригфилд Ф. *Анализ основных функциональных групп в органических соединениях*. Москва, Мир, 1965, 207с.
15. Беллами Л. Дж. *Инфракрасные спектры сложных молекул* / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. Москва, Изд-во Иностранной литературы, 1963, 592 с.

RECEIVING LOW-MOLECULAR FUNCTIONAL POLYMERS BY THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF STEREOSPECIFIC POLYBUTADIENE

©2016 T. N. Shehvtsova¹, G. V. Shatalov¹, A. S. Shestakov¹, V. N. Papkov², A. S. Panevin²

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394018 Voronezh, Russia
e-mail: rabotaxim@mail.ru

²Voronezh Department of S. V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber, Str. Mendeleeva, 3^b, 394014 Voronezh, Russia

Received 05.07.2016

Abstract. Object of research is process of thermooxidation destruction of stereoregular polybutadiene rubbers of SKD-ND and SKD-L. Process is carried out in toluene under the influence of air oxygen in the presence of adduct of the radical initiator of an azodiisobutyronitrile with heterocyclic karbonilsoderzhashchy compounds α -pirrolidon, N-metilpirrolidon and caprolactam.

The purpose of work receiving low-molecular rubbers with an adjustable molecular weight, and also development of a way of cleaning of the polymerization equipment of the polymeric deposits representing extremely-macromolecular rubbers (Mw 2000 000).

As a result of research easy industrially available way of receiving the low-molecular rubbers containing functional groups is developed: hydroxyl, carboxyl, epoxy.

Keywords: thermal-oxidative degradation, stereospecific polydivinyl rubbers, α -pirrolidon, N-metilpirrolidon, caprolaktam.

REFERENCES

1. Shcheglova N. M., Bogomolov M.N, Yakimov R. V. *Kauchuk I Rezina [Rubber and Rubber]*, 2012, no. 4, pp. 9—12.
2. Gusev J. K., Yanchuk V. A. Patent Russian № 2377255, 2009.
3. Madorskiy C. *Thermal Decomposition of Organic Polymers*. Moscow, Mir Publ., 1967, p. 328
4. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I. *Generation of Free Radicals and Their Reaction*. Moscow, Nauka Publ., 1982, pp. 236—248.
5. Dolgoplosk B. A., Korshak Y. *Russian Chemical Reviews*, 1984, vol. 53, no. 1, p. 65.
6. Tanaka Y. Patent US, № 5856600, 1999.
7. Lonschakova T. I. 9., Liakumovich A. G., Gubaidullin L. Y., Galimzyanov R. Sh., Safin R. R., Shastina E. I., Sharaf N. S. Patent RF № 2098427, 1997. Patent RF № 2098427, 1997.
8. Lonschakova T. I. *Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications*, 2004, vol. 5, no. 2, pp. 63.
9. Ulitin IV, Galimzyanov R. Sh. *Math. Universities, Chemistry and Chemical Engineering*, 2001, vol. 44, no. 6 p. 30.
10. Shehvtsova T. N., Shatalov G. V., Papkov V. N. «*Theoretical and Experimental Investigations of Processes of Synthesis, Modification and Processing of Polymers*», *Collection of Abstracts II Scientific Conference*, October 15—18, Ufa, 2014, pp. 132—133.
11. Gusev J. K., Papkov V. N., Shehvtsova T. N., Yanchuk V.A «*Rubber industry. Raw Materials, Technology*», *Materials XVIII International Scientific-Practical Conference*, May 21—25, Moscow, 2012, pp. 45—46.
12. Kalinin L. S. Motorina M. A., Nikitin N. I. *Analysis of Condensation Polymer*. Moscow, Chemistry Publ., 1984, p. 2965.
13. Tороптсева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. *Laboratory Practice in Chemistry and Tech-*

nology of High Compounds. Leningrad, Chemistry Publ., 1972, p. 405.

14. Kritchfield F. *Analysis of the Main Functional Groups in Organic Compounds*. Moscow, Mir Publ., 1965, p. 207.

15. Bellamy L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Moscow, Foreign Literature Publ., 1963, p. 592.

Шаталов Геннадий Валентинович — д. х. н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 208956, email: vms159@mail.ru

Шестаков Александр Станиславович — д. х. н. зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 208956, e-mail: schas@vmail.ru

Шехаџова Татьяна Николаевна — аспирантка кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: rabotaxim@mail.ru

Папков Валерий Николаевич — к. т. н., заместитель директора по научной работе, зав. лабораторией эмульсионной полимеризации Воронежского филиала научно-исследовательского института синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева; e-mail: vfniisk2007@yandex.ru

Паневин Александр Семенович — к. х. н., старший научный сотрудник Воронежского филиала научно-исследовательского института синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева, e-mail: vfniisk2007@yandex.ru

Shatalov Gennady V. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Polymer Science and Colloids Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 208956, e-mail: vms159@mail.ru

Shestakov Alexander S. — Dr. Sci. (Chem.), Head of the Polymer Science and Colloids Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 208956, e-mail: schas@vmail.ru

Shehavitsova Tatyna N. — postgraduate student, Polymer Science and Colloids Department, Voronezh State University; e-mail: rabotaxim@mail.ru

Papkov Valery N. — Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director on Scientific Work, Head of Laboratory of Emulsion Polymerization, Voronezh Department of S. V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber; e-mail: vfniisk2007@yandex.ru

Panevin Alexander S. — Cand. Sci. (Chem), Senior Researcher Voronezh Department of S. V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber «NIISK», e-mail: vfniisk2007@yandex.ru