

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИДИЕНЫ. СИНТЕЗ. СВОЙСТВА. МОДИФИКАЦИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ.

Гусев Ю.К., Глуховской В.С., Юдин В.П., Швецова Е.А.

Воронежский филиал ФГУП «НИИСК» имени академика С.В. Лебедева

Синтез низкомолекулярных полидиенов может быть осуществлён различными методами: ионно-координационной, ионной, радикальной полимеризацией, деструкцией высокомолекулярных полимеров [1]. В настоящей работе рассматриваются полимеры, получаемые анионной полимеризацией на литийорганических инициаторах. Данный способ синтеза может быть реализован в двух вариантах: использование метода фронтального инициирования и синтез с передачей растущей цепи на растворитель [2-7]. Оба варианта позволяют получать полимеры с количественной конверсией мономеров, высокой (50% и более) концентрацией полимера в растворителе и с высокой скоростью процесса. Первый вариант экономически выгоднее, так как в этом случае существенно, на два порядка, ниже расход инициатора – бутиллития, который является дорогостоящим продуктом. Кроме того, процесс может быть осуществлён по непрерывной схеме. В качестве растворителя используют толуол или ксилол. Недостатками этого процесса являются получение полимера с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_N = 3-3,5$) и образование нежелательного побочного продукта фенилпентена-2 или метилфенилпентена – 2, от которых приходится очищать полимер. Второй вариант позволяет легче управлять молекулярной массой и получать полимер с более узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_N = 1\div 1,1$), но сопряжён с большим расходом инициатора и необходимостью отмывки полимера от соединений лития. В таблице 1 приведены структурные и молекулярно-массовые параметры полидиенов, полученные по этим двум вариантам.

В связи с изложенным, исходя из приоритетности экономического фактора, в тех случаях, когда не требуется высокой однородности полимера по молекулярной массе, вариант синтеза полимеров с регулированием молекулярной массы путём передачи цепи является более предпочтительным.

Синтез низкомолекулярного полибутадиена (ПБН) реализован на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП «НИИСК». ПБН представляет собой бесцветную или слабоокрашенную жидкость, вязкость его зависит от молекулярной массы полибутадиена. В таблице 2 приведены основные характеристики товарного продукта.

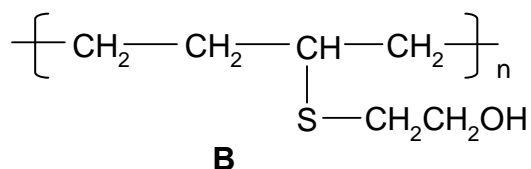
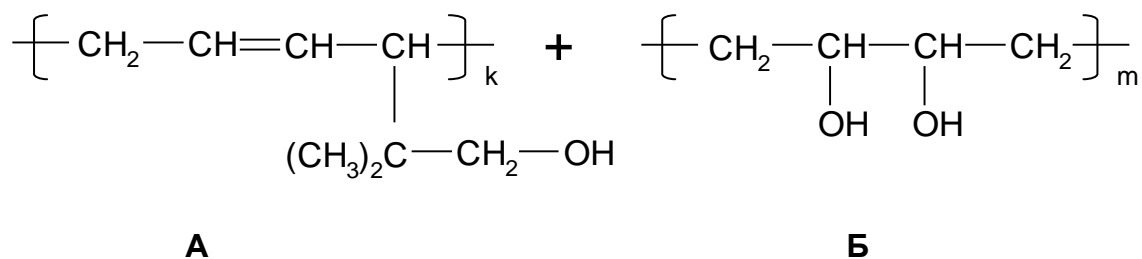
ПБН используется для изготовления защитного антикоррозионного покрытия, для модификации битумов, в качестве временного пластификатора в рецептурах резиновых смесей, для изготовления защитных эбонитовых покрытий антикоррозионного и гидроизолирующего назначения [8, 9].

ПБН легко подвергается гидрированию, как на гомогенных, так и гетерогенных катализаторах. Благодаря тому, что молекулярная масса ПБН хорошо регулируется, гидрированные полимеры также получают с заданной молекулярной массой. Они используются в качестве присадок к моторным маслам.

ПБН может быть подвергнут гидроксильрованию. Введение гидроксильных групп может быть осуществлено различными способами. Обработка ПБН перекисью водорода позволяет ввести в полимер небольшое количество гидроксильных групп, не более 1 %. Но проведение гидроксильрования в среде изобутанола позволяет повысить выход гидроксипроизводного до 3,5%. При этом образуются продукты со структурами А и Б.

Гидроксильрование ПБН может быть также осуществлено путём обработки меркаптоэтанолом. Реакция осуществляется под действием радикальных

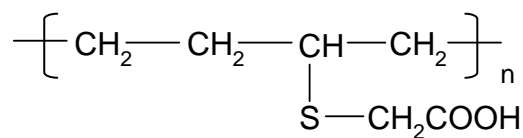
инициаторов, например, динитрила азо-бис-изомасляной кислоты. Получается гидроксил содержащий производное со структурой В. Проходит легко, с высоким выходом, близким к количественному. Единственный недостаток этого процесса – резкий, неприятный запах даже следовых количеств меркаптоэтанола.



Гидрокселированный ПБН вполне может составить конкуренцию низкомолекулярным гидроксилсодержащим каучукам, получаемым на дилитиевых инициаторах.

Легко осуществляется эпексидирование ПБН. В качестве эпексидирующих агентов могут быть надкислоты или гидроперекиси. Реакция проходит с высоким выходом и с управляемым содержанием гидроксильных групп. Получаемые продукты могут использоваться в областях применения эпексидных смол. При этом, получаемые из них композиции отличаются лучшими эластичностью и морозостойкостью.

Карбоксилсодержащий ПБН может быть получен взаимодействием с тиогликолевой кислотой в присутствии радикальных инициаторов. Образуется гидроксилсодержащий каучук со структурой Г.



Г

Другой способ получения ПБН, модифицированного гидроксильными группами – малеинизация полимера, с последующим омылением.

Помимо того, что сам малеинизированный ПБН является ценным продуктом, он открывает широкие возможности для дальнейших химических превращений и получения ряда ценных соединений.

На основе малеинизированного ПБН изготавливается высококачественный анодофорезный грунт, используемый в качестве антикоррозионного покрытия.

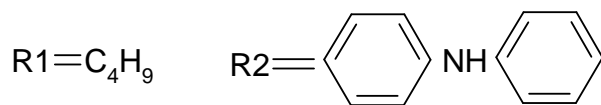
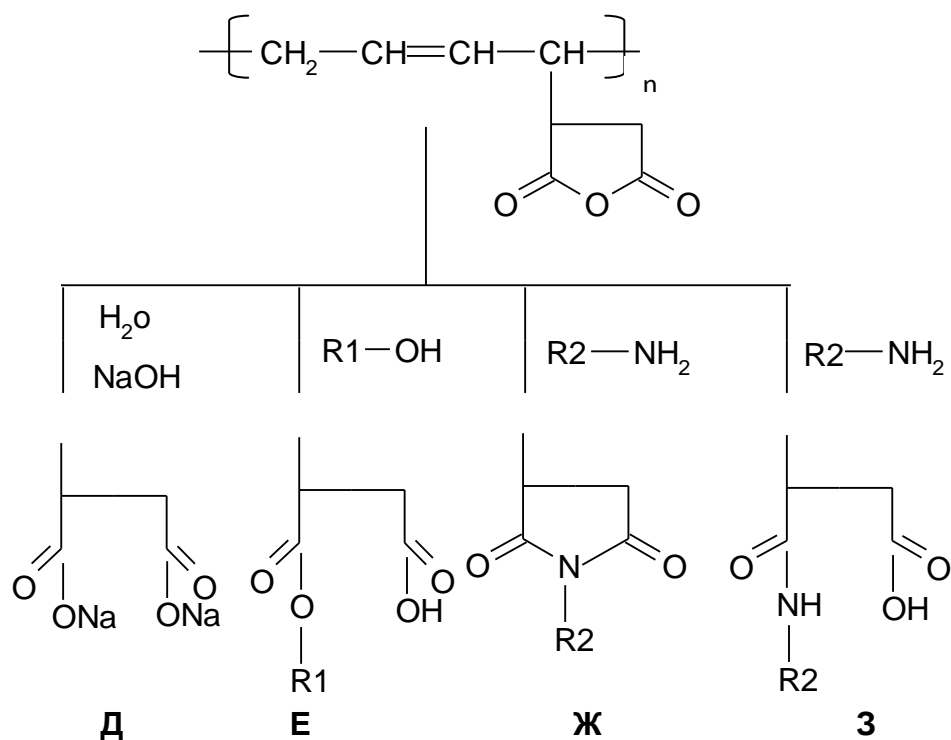
Малеинизированный ПБН под торговой маркой «Техпрогресс-1» используют в качестве эффективной адгезионной добавки к битуму. Битум, содержащий добавку, имеет хорошее сцепление с любыми видами минеральных наполнителей при изготовлении верхнего слоя дорожного покрытия.

Малеинизированный ПБН – эффективный модификатор поливинилхлорида, например, при производстве искусственной кожи, который повышает изгибостойчивость и морозостойкость материала.

Малеинизированный ПБН является объектом дальнейшей модификации.

Путём щелочного гидролиза получают соль продукта, являющуюся диспергатором для водно-эмульсионных систем (Д).

Обработка спиртом даёт полуэфир, который может заменить низкомолекулярные бутадиен-нитрильные карбоксилсодержащие каучуки, такие как СКН-26-1А, СКН-10-1А (Е).



Взаимодействием малеинизированного ПБН с пара-аминодифениламином получают, в зависимости от условий процесса, имид (Ж) или амид замещённой янтарной кислоты (З), первый из них – эффективный полимерный антиоксидант для каучуков растворной полимеризации и термоэластопластов, второй – антиоксидант для каучуков эмульсионной полимеризации [10-13].

Таким образом, модификация низкомолекулярных диенов позволяет получить ряд технически ценных продуктов и расширить области их применения.

Библиографический список

1. Г.Н. Петров, А.Е. Калаус, И.Б. Белов, Жидкие углеводородные каучуки – В.кн.: Синтетический каучук/ под. ред. И.В. Гармонова – 2-е изд. перераб.- Л.: Химия, 1983, с. 377-411.
2. А.Р. Самоцветов, И.Ю. Кирчевская и др., Высокомол. соедин. 1981. т. 23А. №1, с. 89-95.
3. А.Р. Самоцветов, Н.П. Полуэктова, Н.П. Проскурина, Н.А. Коноваленко. Теоретические вопросы анионной полимеризации: Материалы Всесоюзной конференции (Воронеж, 1984 г.), - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985, с. 50-61.
4. Н.А. Коноваленко А.Р., Самоцветов, Н.П. Полуэктова, Н.П. Проскурина, Р.А. Хитрова. Пром. СК, шин и РТИ, 1986, №3, с.7.
5. А.Р. Самоцветов, Н.П. Полуэктова, Н.А. Коноваленко, А.П. Гаршин, М.И. Соколов, А.С. Молчадский, Л.Х. Бердина, Т.П. Дорофеева, Т.И. Бозченко. Пром. СК, шин и РТИ, 1989, №11, с. 3.
6. А.Р. Самоцветов, Н.А. Коноваленко, Н.П. Полуэктова. Производство и использование эластомеров. 1991, №7, с. 7
7. Патент № 2082718 RU, C08F36/04, C08F112/08. опубл. 1997.06.27
8. Т.М. Рогова, А.Н. Кондратьев, А.Р. Самоцветов, Н.А. Коноваленко, Н.П. Полуэктова, Л.А. Григорьева, И.А. Крыловецкая, Пром. СК, шин и РТИ, 1989, №12, с.13.
9. Т.М. Рогова, А.Р. Самоцветов, А.Н. Кондратьев, Л.И. Шаховская, Пром. СК, 1982, №10, с.8
10. Патент № 2123015 RU. C08L9/00, C08C19/22, 1998.12.10., Бюл. № 34
11. Заявка 96124190/04 Россия, C08L53/00, опубл. 27.01.1999, Бюл. № 3
12. Заявка 96124191/04 Россия, C08F6/14, C08K5/16, опубл. 27.01.1999, Бюл. № 3

13. Заявка 96124193/04 Россия, С08К5/16, С08К5/13, опубл. 20.01.1999,

Бюл. № 2

Таблица 1. Структурные и молекулярно-массовые параметры низкомолекулярных полидиенов

Мономер	Метод синтеза	Расход n-BuLi, моль/т	Микроструктура, содержание, %		Параметры ММР	
			1,4-звенья	1,2-звенья ²	Mw	Mw/Mn
Бутадиен	С передачей цепи	6,0	69	31	3500	3,4
Изопрен	Фронтальное инициирование					
	sec-BuLi	800,0	92,0	8,0	1350	1,06
	n-BuLi ¹	500,0	57,4	42,6	2500	1,06

Примечание: 1 – с добавкой электронодонорного агента;
2 – для полиизопрена сумма 1,2- и 3,4-звеньев

Таблица 2. Характеристика товарного ПБН

№ п/п	Наименование показателя	Значение		
		Марка А	Марка Б	Марка В
1.	Внешний вид	Прозрачная бесцветная или светло-желтая жидкость		
2.	Чистота	Отсутствие включений (сыпи)		
3.	Прозрачность (коэффициент пропускания в проходящем свете ($\lambda=490$ нм)), %, не менее:			
	для кюветы с рабочей длиной 20 мм	35	35	35
	для кюветы с рабочей длиной 10 мм	50	50	50
4.	Прозрачность см ³ , не менее	180	-	-
5.	Микроструктура, %			
	1,2-звенья	25-35	36-45	46-65
	1,4-звенья (цис-, транс-)	75-65	64-55	54-35
6.	Динамическая вязкость, Па•с			
	при 25 °С	0,5-12,0	1,0-12,0	-
	при 50 °С	-	-	2,0-80,0
7.	Условная вязкость, с	170-210	-	-
8.	Потери массы при сушке, %, не более	0,5	0,5	0,5
9.	Массовая доля антиоксиданта агидола-1, %	0,25-0,40	-	-