

УДК [678.762+678.4.03]:66.095.2

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ «НЕОДИМОВОЙ» КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, СВОЙСТВА ПОЛИБУТАДИЕНОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕЕ.В. Харламова, М.А. Каюмова*, С.В. Туренко*,
Т.Н. Волгина, И.Н. Тихомирова*

Томский политехнический университет

*ООО «НИОСТ», г. Томск

E-mail: volginatn@tpu.ru

Харламова Екатерина Васильевна, магистрант Института природных ресурсов ТПУ
E-mail: lara_red@sibmail.com
Область научных интересов: полимеризация диенов на неодимовой каталитической системе.

Каюмова Маргарита Алмазовна, канд. хим. наук, с.н.с. лаборатории синтеза каучуков ООО «НИОСТ», г. Томск
E-mail: kma@niost.ru

Область научных интересов: модификация каучуков радикальной прививкой полярных групп.

Туренко Светлана Викторовна, канд. хим. наук, в. н. с. лаборатории полимерных композиционных материалов ООО «НИОСТ», г. Томск
E-mail: tsv@niost.ru

Область научных интересов: разработка технологий получения резин с использованием новых каучуков и ингредиентов.

Волгина Татьяна Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры Технологии органических веществ и полимерных материалов ТПУ
E-mail: volginatn@tpu.ru

Область научных интересов: разработка технологий переработки отходов химических и нефтехимических производств.

Тихомирова Ирина Николаевна, в. н. с. лаборатории синтеза каучуков ООО «НИОСТ», г. Томск
E-mail: tin@niost.ru

Область научных интересов: разработка технологий получения резин с использованием новых каучуков и ингредиентов.

Изучено влияние температуры на процесс полимеризации бутадиена на «неодимовой» каталитической системе. Определены молекулярные характеристики и микроструктура полученных образцов полибутадиена. Установлено, что при низких температурах образуются полимеры с более высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев бутадиена. Показано, что с повышением температуры синтеза каучука возрастают гистерезисные потери в материале на его основе. Вулканизационные свойства исследуемых резиновых смесей свидетельствуют о том, что изменение микроструктуры каучука оказывает незначительное влияние на процесс вулканизации. На основании исследований определены условия процесса получения *цис*-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств.

Ключевые слова:

Полимеризация диенов, неодимовый катализатор, характеристики полибутадиена, вулканизация, гистерезисные свойства.

В настоящее время наблюдается бурное развитие области, связанной с применением лантаноидсодержащих соединений в качестве катализаторов полимеризации сопряженных диенов. Полидиены, получаемые на данных каталитических системах, имеют высокую линейность и стереорегулярность макроцепей, обуславливающих улучшение технологических и эксплуатационных свойств каучуков и их вулканизатов [1–3, 8].

Особый интерес представляют каталитические системы на основе карбоксилатов неодима [7] в сочетании с алюминийорганическими и галогенсодержащими соединениями. В ряде работ изучены кинетические особенности полимеризации диенов в присутствии данных катализаторов [4–6], однако не везде имеются данные о влиянии природы растворителя и концентрации мономера на характеристики образующихся полимеров. Следует отметить, что такого рода модификация уже изученных систем влияет на кинетические параметры процесса [9, 10].

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры полимеризации бутадиена на молекулярные характеристики образующегося 1,4-*цис*-полибутадиена в

присутствии тройной неодимовой каталитической системы, где галогенсодержащий компонент

был заменен на эквимольную смесь моно- и диэтилпроизводного алюминия, и оценке свойств каучука и резиновых смесей, полученных на основе полибутадиена.

Приготовление каталитической системы проводили в среде азота смешением углеводородных растворов версатата неодама $\text{Nd}(\text{OCOR})_3$, диизобутилалюминийгидрида $\text{AlH}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и этилалюминийсесквихлорида.

Синтез СКД-НД (синтетический бутадиеновый каучук, полученный на неодимовой каталитической системе) осуществляли в стальном реакторе (объемом 2 л) с пропеллерной мешалкой, рубашкой для подачи теплоносителя, устройством для ввода раствора мономера, катализатора и отбора проб. В качестве растворителя использовали нефрас, стабилизатора полимера – Irganox 1520L. Каучук из полимеризата выделяли водной дегазацией и сушили на вальцах при температуре 80–100 °С.

Молекулярные характеристики полибутадиена определяли методом гельпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с установленной гельпроникающей колонкой PLgelMixed В и диапазоном молекулярных масс от 500 до 10^7 г/моль. В качестве элюента применяли тетрагидрофуран при температуре 25 °С.

Микроструктуру образцов полибутадиена определяли с помощью ИК-Фурье-спектрометра Varian Excalibur HE 3600 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe/алмаз, регистрируя полосы поглощения 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-звеньев при 967 и 740 cm^{-1} соответственно [11].

Характер зависимости конверсии бутадиена от времени полимеризации в условиях данного эксперимента не имеет принципиальных отличий от описанных ранее [10]. Степень превращения мономера при температурах 50, 60 и 70 °С достигает своего максимального значения ($\approx 100\%$) за 90, 60 и 50 мин соответственно. При температурах ниже 50 °С скорость полимеризации снижается в три раза, а при более высоких (выше 70 °С) уменьшается выход полибутадиена.

Исследование молекулярных характеристик 1,4-*цис*-полибутадиена показало, что температура процесса влияет на среднечисловую (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы. В соответствии с данными, приведенными в табл. 1, полимер, полученный при 50 °С, характеризуется наибольшей молекулярной массой. Увеличение температуры полимеризации до 70 °С приводит к снижению молекулярных масс в среднем на 20 %, степень полидисперсности ($D=M_w/M_n$) при этом практически не изменяется.

Таблица 1. Влияние температуры полимеризации на конверсию бутадиена, молекулярно-массовые характеристики (ММХ) и микроструктуру образцов полибутадиена

Номер образца	Т, °С	Конверсия, %	ММХ			Содержание звеньев, % мас.		
			$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	D	1,4- <i>цис</i> -	1,4- <i>транс</i> -	1,2-
СКД-НД1	50	100	152	463	3,05	97,7	2,2	0,1
СКД-НД2	60	100	122	381	3,12	97,3	2,4	0,3
СКД-НД3	70	100	115	363	3,15	97,2	2,6	0,2

Согласно рис. 1, на начальных стадиях полимеризации кривые молекулярно-массового распределения (ММР) имеют четко выраженный бимодальный характер, а с увеличением конверсии бутадиена наблюдается их сдвиг в высокомолекулярную область, где кривая ММР становится унимодальной.

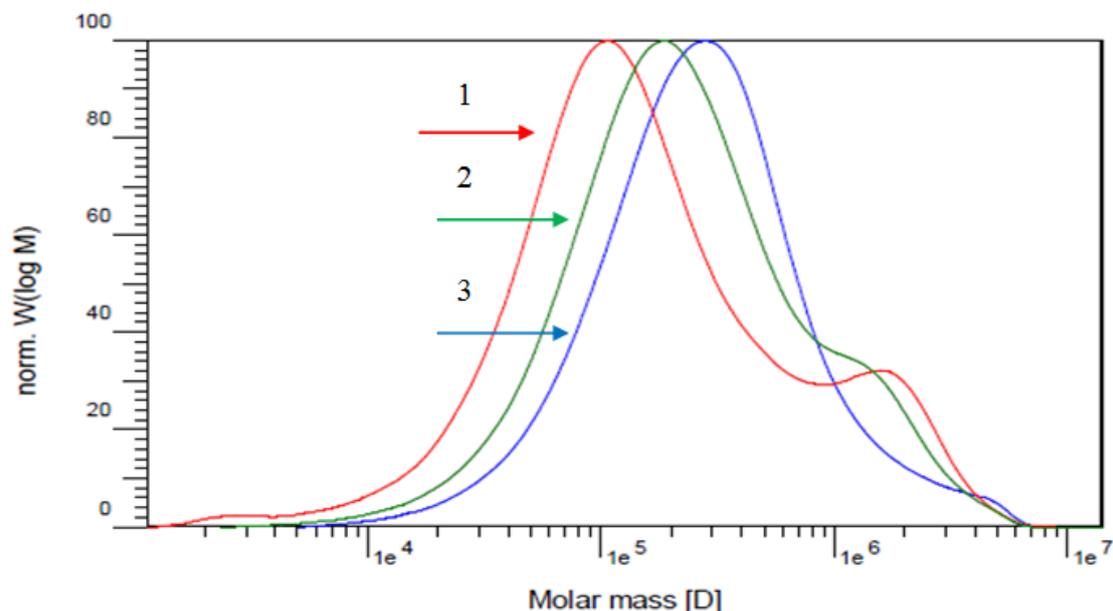


Рис.1. Молекулярно-массовое распределение образцов полибутадиена при конверсии мономера: 31 (1), 67 (2) и 100 % (3)

Сужение ММР в ходе полимеризации, вероятно, связано с тем, что по мере увеличения конверсии вид ММР в конечном итоге формируется наиболее реакционноспособным при данных условиях центром полимеризации.

Результаты анализа микроструктуры образцов полибутадиена (табл. 1) показывают снижение доли 1,4-*цис*-звеньев с одновременным ростом содержания 1,4-*транс*-звеньев при увеличении температуры процесса, что свидетельствует об увеличении скорости *анти*- и *син*-изомеризации π -аллильного звена [3,6].

В табл. 2 представлены физические свойства исследуемых каучуков, которые показывают снижение вязкости по Муни, обусловленное совокупным изменением как средних молекулярных масс полимеров, так и содержанием гель-фракции и длинноцепочечным разветвлением (ДЦР) макромолекул.

Таблица 2. Влияние температуры на структурные и реологические характеристики каучуков

Номер образца	Температура, °С	Вязкость по Муни (МБ 1+4, 100 °С), усл.ед.	Содержание гель-фракции, % мас.	ДЦР
СКД-НД1	50	63	0,23	1,0
СКД-НД2	60	49	0,34	1,2
СКД-НД3	70	45	0,83	1,3

Физико-механические характеристики резиновых смесей показывают (табл. 3), что чем выше вязкость каучука, тем выше вязкость резиновой смеси (S'_{\max}), значение минимального и максимального крутящих моментов (M_L и M_H) и их разности. Для резиновой смеси на основе СКД-НД3 можно отметить некоторое снижение разности ($M_H - M_L$). Так как этот показатель зависит от однородности и плотности вулканизационной сетки, следует предположить, что повышенное содержание гель-фракции у данного образца отрицательно сказывается на его структуре. Модуль накопления (G'), определенный при низких и высоких амплитудах динамического воздействия, при проведении полимеризации при 70 °С ниже, чем при 50 °С.

Таблица 3. Вулканизационные характеристики и резиновых смесей

Наименование показателя	Номер образца		
	СКД-НД1	СКД-НД2	СКД-НД3
Температура, °С	50	60	70
S'_{max} , дНм	42	38	36
M_H , дНм	32,1	30,3	29,2
M_L , дНм	6,6	4,9	4,7
$M_H - M_L$, дНм	25,6	25,3	24,5
$G'_{1\%}$, кПа	269	203	199
$G'_{4,3\%}$, кПа	97	75	76
$\Delta(G'_{1\%} - G'_{4,3\%})$, кПа	172	128	123

Повышение температуры полимеризации оказывает негативное влияние на деформационно-прочностные характеристики резиновых смесей (табл. 4). Даже незначительные изменения структуры полимера, сопровождающиеся снижением молекулярной массы полимера, увеличением содержания гель-фракции и разветвленности, приводят к существенному ухудшению таких свойств резин, как условное напряжение при удлинении ($M_{100,300}$), условная прочность при растяжении (σ_p), относительное остаточное удлинение ($\epsilon_{ост.}$), твердость по Шору (Н, ед. ШорА).

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики опытных резин

Номер образца	Наименование показателя				
	M_{100} , МПа	M_{300} , МПа	σ_p , МПа	$\epsilon_{ост.}$, %	Н, ед. ШорА
СКД-НД1	2,9	12,6	21,1	8	64
СКД-НД2	2,7	11,7	19,6	5	63
СКД-НД3	2,6	11,0	16,7	4	62

Следует отметить, что по физико-механическим характеристикам полученные образцы бутадиенового каучука не уступают промышленным аналогам (табл. 5) – Buna CB-24 (фирма Lanxess), СКДН (ОАО «Нижекамскнефтехим»), а по ряду показателей даже превосходят их [10].

Таблица 5. Физико-механические характеристики вулканизатов на основе полибутадиенов

Показатель	Buna CB-24	СКДН	СКД-НД2
Вязкость по Муни (МБ 1+4, 100 °С), усл. ед.	45	45	49
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	10,5	9,7	11,7
Условная прочность при растяжении, МПа	17,9	17,4	19,6
Относительное удлинение при разрыве, %	440	430	520

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что температура процесса полимеризации бутадиена в присутствии «неодимовой» каталитической системы оказывает влияние на молекулярные характеристики полибутадиена. Повышение температуры приводит к снижению молекулярной массы, изменению микроструктуры каучуков, а также ухудшению физико-механических свойств резиновых смесей. Несмотря на перечисленные недостатки, данные вулканизаты по своим физико-механическим свойствам соответствуют характеристикам лучших промышленных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука: учебник для вузов / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1987. – 269 с.
2. Монаков Ю.Б. Полимеризация диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов / Ю.Б. Монаков, Н.Г. Марина, З.М. Сабиров // Высокомолекулярные соединения. Серия

- А. – Т. 36. – 1994. – № 10. – С. 1680–1697.
3. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах / В.И. Аксенов, С.С. Галибеев, И.Н. Тихомирова и др. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 322 с.
 4. Порри Л. Механизм стереоспецифической полимеризации сопряженных диенов. Новые подходы и проблемы / Л. Порри, А. Джаруссо, Дж. Риччи // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – Т. 36. – 1994. – № 10. – С. 1698–1711.
 5. Бубнова С.В. Кинетика полимеризации изопрена под влиянием каталитических систем на основе карбоксилатных солей лантаноидов / С.В. Бубнова, А.И. Твердов, В.А. Васильев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – Т. 30. – 1988. – № 7. – С. 1374–1380.
 6. Монаков Ю.Б. Природа активных центров и ключевые стадии полимеризации диенов с лантаноидными каталитическими системами / Ю.Б. Монаков, З.М. Сабилов, Н.Г. Марина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – Т. 38. – 1996. – № 3. – С. 407–417.
 7. Di- and Triphenylacetates of Lanthanum and Neodymium. Synthesis, Structural Diversity, and Application in Diene Polymerization / D.M. Roitershtein, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov etc // Organometallics. – 2013. – 32. – P. 1272–128.
 8. Neodymium-catalyzed polybutadienes: patent United States, pub. no.: US 2013/0237669 A1; pub. date: sept. 12, 2013.
 9. Reaction of vinylgermaniums with butadiene / S.R. Rafikov, I.M. Salimgareeva, N.G. Bogatova etc // Russian Chemical Bulletin. – 1982. – V. 31. – № 4. – P. 812–817.
 10. Полимеризация бутадиена в присутствии модифицированной «неодимовой» каталитической системы / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова, И.И. Салахов и др. // Каучук и резина. – 2010. – № 1. – С. 9–11.

Поступила 02.04.2014 г.