

М.Ю. Литвинов, И.И. Осовская

Жидкие каучуки

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2019**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

М.Ю. Литвинов, И.И. Осовская

Жидкие каучуки

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2019

УДК 676.41

ББК 35.71я7

О 352

Литвинов М.Ю., Осовская И.И. Жидкие каучуки: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2019.-С.32.

Учебное пособие содержит теоретический материал о жидких каучуках, содержащих концевые функциональные группы и без функциональных групп, о способах их получения, свойствах и применении.

Рекомендовано для бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология».

Рецензент: канд. хим. наук. Евдокимов А.Н.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рекомендовано методической комиссией института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Редактор и корректор

Техн. Редактор Л.Я. Титова

Темплан 2019, поз.56

Подп. к печати 30.08.2019 Формат 60x84/18. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л. 2.0; уч.-изд.л. 2.0 Тираж 25 экз. Изд. №56 Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4. 2019

© Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных
технологий и дизайна,

© Литвинов М.Ю., Осовская И.И., 2019

Оглавление

Введение.....	5
1. Методики получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами.....	8
1.1. Анионная полимеризация.....	8
1.2. Радикальная полимеризация.....	12
1.3. Свойства жидких каучуков с концевыми функциональными группами.....	18
2. Получение жидких каучуков без концевых функциональных групп.....	22
2.1. Радикальная полимеризация.....	22
2.2. Анионная полимеризация.....	25
2.3. Катионная полимеризация.....	25
2.4. Свойства жидких каучуков без концевых функциональных групп.....	26
3. Особенности технологии производства жидких каучуков.....	29
Заключение.....	31
Библиографический список.....	32

Введение

Важную роль в структуре химического комплекса развитых стран играет промышленность синтетического каучука, которая имеет огромное научно-техническое значение из-за различных сфер применения эластомеров.

За последнее годы все большее значение в промышленности синтетического каучука занимают жидкие каучуки.

Жидкие каучуки – низкомолекулярные линейные олигомеры, при вулканизации которых получают эластомерные материалы.

Успехи синтеза каучуков сделали возможным их получение с заранее заданным составом, микроструктурой и молекулярной массой.

Большой набор свойств делает целесообразным применение жидких каучуков в ряде отраслей промышленности, причем самыми перспективными направлениями являются получение на их основе композиций и композиционных материалов по прогрессивной литьевой технологии, которая дает возможность перевода предприятий резинотехнической промышленности на полностью автоматизированную, непрерывную технологию изготовления изделий. Также способствует сокращению рабочих площадей и повышает производительность труда.

Особый интерес жидкие каучуки представляют в резинотехнической промышленности, поскольку при добавлении различных олигомерных добавок могут существенно изменяться характеристики получаемых изделий (эластичность, прочность, твердость, динамические и усталостные характеристики и т.д.).

Кроме того, крупнейшим потребителем жидких каучуков является строительная промышленность, в которой используется от 25 до 30 % общего объема производства каучуков. Одна из приоритетных областей применения жидких каучуков в строительстве – это создание на их основе полимербетонов, которые обладают уникальным набором физико-механических, химических и технологических свойств.

При этом одним из недостатков олигомерных каучуков является достаточно высокая температура их вулканизации (порядка 120°C), что ведет к значительным затратам энергии при изготовлении полимербетонных композиций и усложняет технологию их получения. Поэтому чрезвычайно актуальной задачей является разработка методов снижения температуры вулканизации жидких диеновых каучуков.

Различают две группы жидких каучуков: не содержащие функциональные группы и со статистическим расположением функциональных групп.

Наличие в жидких каучуках функциональных групп на концах полимерных цепей позволяет проводить их взаимодействие с изоцианатами, аминами, эпоксидными и акрилатными смолами и другими соединениями.

Такое взаимодействие приводит к удлинению цепи и пространственному структурированию. При этом образуются материалы близкие по свойствам к получаемым из высокомолекулярных каучуков. Низкая вязкость бифункциональных олигодиенов позволяет совместить в одной технологической операции процессы получения эластомерного материала и изготовления изделия без применения высокого давления, как говорилось ранее, методом свободного литья.

Именно этот фактор, а также возможность получения жидких каучуков с заранее заданным составом, микроструктурой и молекулярной массой, определил бурное развитие химии и технологии жидких каучуков.

Синтез жидких каучуков осуществляется методами ионной, растворной и эмульсионной полимеризации. Получение жидких каучуков с концевыми функциональными группами требует применения ряда операций, которые обеспечивают вхождение этих групп только на концевые фрагменты цепей. Также в процессах такого рода необходимо исключить побочные реакции, вызывающие потерю функциональности полимерных молекул. Это связано с тем, что при низкой молекулярной массе каучуков роль дефектов сетки, образующейся в результате вулканизации, имеет значительное влияние.

Повышенный интерес к синтезу жидких углеводородных каучуков связан с возможностью получения резиноподобных материалов методом свободного литья из каучуков, содержащих концевые функциональные группы.

Кроме того, в последнее время жидкие каучуки все шире используются в качестве заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности.

1. Получение жидких каучуков с концевыми функциональными группами

В промышленности для получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами в основном используют процессы радикальной и ионной полимеризацией, также применяются такие методы синтеза, как деструкция высокомолекулярных соединений по двойным связям, а также полимераналогичные превращения жидких каучуков с концевыми группами.

1.1. Анионная полимеризация

Одним из распространенных методов синтеза бифункциональных жидких каучуков является каталитическая полимеризация диенов под действием щелочных металлов и их металлорганических соединений. Этот метод позволяет вводить в полимерную цепь концевые функциональные группы различной природы и в определенных пределах регулировать микроструктуру цепи олигодиенов и их ММР. Процесс получения олигодиенов с концевыми функциональными группами осуществляют в несколько стадий: синтез бифункционального металлорганического катализатора; получение «живого» олигомера полимеризацией или сополимеризацией мономеров на катализаторе; замена концевых атомов металла в «живом» полимере на функциональные группы; выделение каучука.

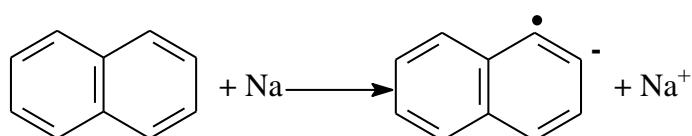
Таблица 1.1. Условия синтеза бифункциональных металлорганических катализаторов

металл	мономер	растворитель	Температура, °С
Литий	Изопрен, бутадиен, α -Метилстирол	Диэтиловый эфир, тетрагидрофуран	20
Натрий			20
Натрий и калий		Диметиловый, метилэтиловый и диэтиловый эфиры	15-30
Литий	Диметилбутадиен	Диэтиловый эфир	20-25

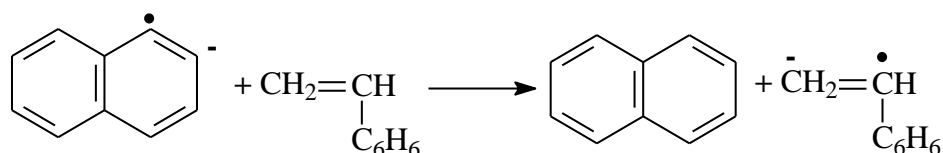
Существует несколько способов синтеза бифункциональных металлорганических катализаторов. Наиболее простой способ состоит во взаимодействии диена с избытком щелочного металла в среде полярного

растворителя. В полярном растворителе значения констант скоростей инициирования и роста цепи достаточно близки. Поэтому удастся выделить олигомеры, состоящие из 2-10 мономерных звеньев, с концевыми атомами щелочного металла. В качестве мономером употребляют диолефиновые или винилароматические углеводороды. Также необходимо учитывать, что чем больше полярность растворителя, тем больше отношение металл:мономер, тем меньше звеньев содержит катализатор. Условия синтеза бифункциональных металлоорганических катализаторов представлены в таблице 1.1.

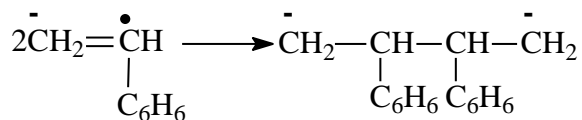
Другой способ синтеза бифункциональных металлоорганических катализаторов основан на взаимодействии щелочных металлов с некоторыми ароматическими углеводородами (нафталином, антраценом, фенантроном, дифенилстильбеном, дифенилэтиленом и др.) в среде полярных растворителей через стадию образования ион-радикала:



В присутствии другого мономера происходит перенос ион-радикала:



Вновь образующийся ион-радикал димеризуется и дает бифункциональный катализатор полимеризации:



Бифункциональные катализаторы могут быть получены также при взаимодействии дисперсии лития и дигалогенсодержащего органического соединения.

Реакцию проводят в среде полярного углеводородного растворителя при пониженных температурах. Полимеризацию и сополимеризацию диенов проводят в присутствии бифункционального металлоорганического

катализатора, введенного в количествах, необходимых для получения олигомеров заданной молекулярной массы. Воспроизводимость процесса и возможность получения олигодиенов с узким ММР в значительной степени определяются растворимостью катализатора в реакционной системе.

Большинство обычных бифункциональных металлоорганических катализаторов плохо растворимы в неполярных средах. Применение полярных растворителей (тетрагидрофурана, простых эфиров и др.) обеспечивает хорошую растворимость катализатора, но при полимеризации диенов приводит к образованию олигомеров с высоким содержанием 1,2-звеньев (таблица 1.2).

Одним из возможных путей синтеза олигодиенов с преобладающим содержанием 1,4-звеньев в цепи является полимеризация диенов в неполярных средах под действием дилитийорганических катализаторов, хорошо растворимых в углеводородах.

Этот катализатор весьма эффективен при полимеризации изопрена и бутадиена и позволяет получать бифункциональные олигодиены с содержанием 1,4-звеньев более 85%.

Вместе с тем отмечается, что при применении такого катализатора возможно отклонение функциональности от заданной вследствие взаимодействия одного из атомов металла с имеющимися в системе примесями.

Из-за сложности получения дилитийорганические катализаторы пока не нашли практического применения для синтеза жидких каучуков с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев. Известно, что при полимеризации диенов под действием металлического лития в неполярных средах образуются высокомолекулярные полимеры с содержанием 1,4-звеньев (до 90-95%). Однако даже при значительном избытке лития получить в этих условиях олигомеры не представляется возможным вследствие низкой скорости инициирования полимеризации.

Разработан способ получения олигодиенов с концевыми функциональными группами полимеризацией диеновых углеводородов в массе или неполярных растворителях в присутствии металлического лития и

алюминийорганических соединений. Аллюминий органические соединения выполняют роль регуляторов молекулярной массы полимеров.

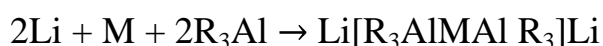
Таблица 1.2. Влияние природы катализатора и среды на микроструктуру олигодиенов

Катализатор	Растворитель для синтеза катализатора	Растворитель для синтеза мономера	Содержание 1,4-звеньев, %
1,5-Дилитийпентан	Бензол	Гептан	79
1,4-Дилитийбутан	Диэтиловый эфир	Циклогексан	18
Дилитий полиизопрен	Диэтиловый эфир	Циклогексан	60-75
Дилитий-2,3-полиметилбутадиен	Неполярный	Неполярный	90
Литий + триалкилаллюминий	Неполярный	Изопентан	80-90

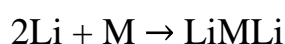
Наибольшее практическое применение из этих соединений получил триалкилаллюминий.

Процесс включает в себя следующие стадии:

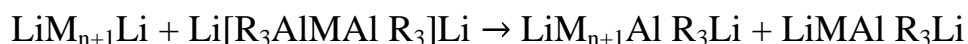
1) образование первичного литийаллюминийорганического комплекса:



2) инициирование и рост полимерной цепи:



3) обмен между растущей цепью и первичным металлорганическим комплексом:



Вследствие весьма небольшой скорости инициирования и высокой скорости реакции обмена концентрация свободного литийорганического соединения в системе крайне незначительна и молекулярная масса полимера практически не зависит от исходного количества лития.

Средняя степень полимеризации в области низких молекулярных масс определяется начальными концентрациями мономера [M] и триалкилаллюминия [AlR₃]:

$$P = \frac{2[M]x}{[AlR_3]} \quad (1)$$

Где x -конверсия мономера.

Введение алюминийорганического соединения в систему не вызывает изменения микроструктуры полимерной цепи. Олигодиены, полученные по этому способу, содержат 80-90% 1,4-звеньев.

Одним из главных условий синтеза жидких каучуков с функциональными группами, расположенными на обоих концах полимерных цепей, является сведение к минимуму побочных реакций образования моно- и полифункциональных макромолекул.

Нарушение бифункциональности «живых» цепей в процессе полимеризации может обуславливаться разными причинами: взаимодействием активного конца «живой» цепи с примесями в реакционной среде (влаги, кислород и др.) или с растворителем; термическим распадом полимерных металлоорганических соединений; передачей цепи на мономер или растворитель. Вероятность протекания побочных реакций существенно возрастает при проведении полимеризации в среде полярных растворителей (например, в тетрагидрофуране или в других соединениях эфирного типа).

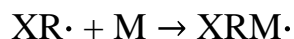
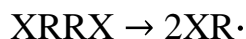
Поэтому анионную полимеризацию диенов с целью получения жидких бифункциональных каучуков предпочтительнее осуществлять в среде неполярных растворителей (алифатических углеводородов).

1.2. Радикальная полимеризация

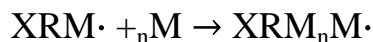
Процесс радикальной полимеризации для получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами может быть основан на: использовании бифункциональных инициаторов полимеризации; использовании реакции переноса цепи (теломеризации). Особенностью обоих методов является осуществление процесса с применением больших количеств инициатора или агента передачи цепи.

Полимеризация в присутствии бифункционального инициатора может быть представлена следующей схемой (X – функциональная группа):

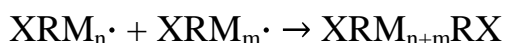
1) инициирование



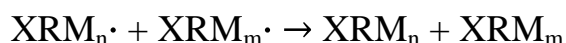
2) рост цепи



3) обрыв цепи путем рекомбинации



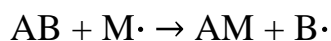
4) обрыв цепи путем диспропорционирования

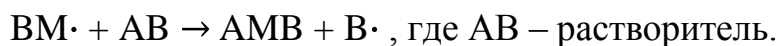
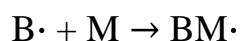


Для получения бифункциональных полимеров должны быть выполнены следующие требования: инициатор должен содержать функциональные группы и обладать биструктурой; обрыв цепи при полимеризации должен происходить путем рекомбинации, а не диспропорционирования, должны быть незначительными константы передачи цепи на полимер, растворитель.

Принципиально, что при радикальной полимеризации диенов, стирола доля реакций обрыва цепи путем диспропорционирования крайне незначительна. Вследствие этого образующиеся олигомеры содержат преимущественно бифункциональные макромолекулы. Отклонение от требуемой функциональности олигомеров в процессе их синтеза может быть обусловлено протеканием реакций передачи цепи. Как уже отмечалось, вероятность передачи цепи на полимер возрастает, если полимеризация проводится в массе мономера.

Синтез жидких каучуков с концевыми функциональными группами осуществляют, как правило, в среде растворителя. При практической реализации процесса выбор растворителя определяется рядом факторов. Кроме соображений технологического характера следует принимать во внимание вероятность участия растворителя в реакции передачи цепи и его влияние на скорость распада инициатора и эффективность инициирования полимеризации. Перенос цепи на растворитель проходит по схеме:

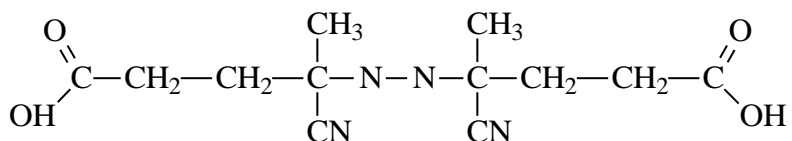




В качестве бифункциональных инициаторов, обеспечивающих получение жидких каучуков с концевыми функциональными группами, применяют в основном два класса соединений: азосоединения (чаще всего производные алифатических азодинитрилов) и пероксиды.

Наибольшее практическое применение для синтеза олигодиенов и низкомолекулярных сополимеров диенов с акрилонитрилом и стиролом находят азодинитрильные инициаторы. Инициаторы не участвуют в реакциях передачи цепи, скорость их разложения не зависит от природы растворителя.

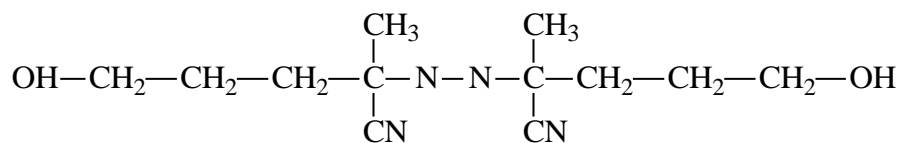
Введение в состав азодинитрильных инициаторов функциональных групп не оказывает заметного влияния на их иницирующую способность. Олигодиены с концевым и карбоксильными группами синтезируют в присутствии 4,4'-азобис(4-циановалериановой) кислоты:



При полимеризации бутадиена в присутствии карбоксилсодержащего азодинитрильного инициатора в среде ацетона при 70°C получается олигомер с высоким содержанием бифункциональных макромолекул. Количество разветвленных трифункциональных макромолекул не превышает 2,5-3,5% при конверсии мономера до 60%.

По содержанию трифункциональных полимерных молекул можно определить среднее число разветвлений в молекуле олигомера и рассчитать соотношение констант скорости передачи цепи на полимер и скорости иницирования. Низкие значения (0,017-0,031) свидетельствуют о крайне малой активности первичных радикалов, образующихся при распаде азодинитрильных инициаторов в реакциях передачи цепи на полимер.

Жидкие каучуки, содержащие на концах макромолекул гидроксильные группы, получают при использовании в качестве инициатора 2,2'-азобис(5-гидрокси-2'-метилвалеронитрил).



Дробная подача инициатора в отличие от введения инициатора в один прием приводит к повышению степени конверсии мономера и увеличению молекулярной массы и вязкости олигомера. При этом обеспечивается постоянство молекулярной массы и вязкости. Установлено, что с повышением начальной концентрации мономера в растворе молекулярная масса и вязкость олигомера возрастают.

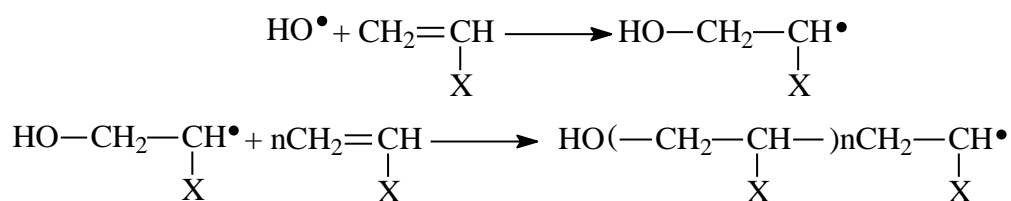
В последние годы показана возможность получения олигодиенов, содержащих концевые бромалкильные, гидразидные, амидоксимные и первичные аминные группы в присутствии различных азосоединений.

Пероксидные инициаторы имеют ряд существенных особенностей. Скорость их распада и эффективность инициирования в значительной степени зависят от природы применяемого в процессе полимеризации растворителя.

В отличие от радикалов, образующихся при распаде азодинитрильных инициаторов, радикалы с реакционным центром на атоме кислорода (НО-, РО-) весьма активны в реакциях отрыва атома водорода. Вследствие этого первичные радикалы, возникающие при распаде пероксидных инициаторов, могут принимать участие в реакциях передачи цепи на полимер.

В условиях повышенных концентраций инициатора при синтезе низкомолекулярных полимеров доля этих реакций увеличивается, происходит образование разветвленных структур и нарушается бифункциональность олигомеров. Отношение констант скоростей передачи цепи на полимер и инициирования в случае ди(3-карбоксивалеронил)пероксида составляет 0,34-0,40, что на порядок выше значений, полученных для азодинитрильных инициаторов.

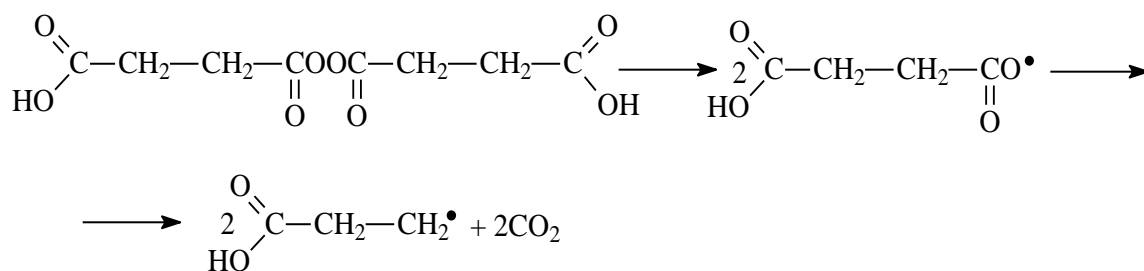
Наиболее, доступным пероксидным инициатором, используемым для получения олигодиенов с концевыми гидроксильными группами, является пероксид водорода. Гидроксильные радикалы, возникающие при его распаде, инициируют полимеризацию диенов, приводящую в результате рекомбинации растущих цепей к образованию бифункциональных макромолекул:



Полимеризация обычно проводится при 80-130°C в полярных органических растворителях (спиртах, эфирах, кетонах), обеспечивающих высокую скорость распада пероксида и гомогенное смещение мономера и инициатора. Образующиеся олигомеры, как правило, не растворяются в реакционной смеси и постепенно осаждаются в виде вязкой массы. Эффективность инициирования, скорость разложения пероксида, функциональность олигомера и природа концевых функциональных групп могут существенно изменяться в зависимости от условий проведения полимеризации.

В некоторых случаях наряду с гидроксильными группами образуется заметное количество альдегидных групп за счет индуцированного разложения пероксида и других побочных реакций. Пероксид водорода в значительной мере расходуется на окисление растворителя, мономера и олигомера.

Введение в полимерную цепь олигодиенов концевых карбоксильных групп может осуществляться при использовании в качестве инициатора полимеризации пероксидов диацильного типа, которые содержат карбоксильные группы: ди(3-карбоксипропионил)пероксида и ди(4-карбоксибутаноил)пероксида. При термическом распаде таких пероксидов образуется два типа радикалов: первичные и декарбоксилированные. Распад ди(3-карбоксипропионил)пероксида протекает по схеме:

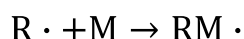
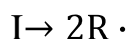


Получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами с применением агентов передачи цепи (метод теломеризации) используется в меньшей степени. Процесс осуществляется в присутствии обычных инициаторов радикальной полимеризации и соединений, характеризующихся высокой константой передачи цепи (телогенов). В качестве телогена может использоваться растворитель, в среде которого проводится полимеризация, либо специально введенное вещество.

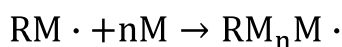
Обычно при получении олигомеров радикальной теломеризацией в качестве телогенов применяются органические соединения, распадающиеся по связям C - Cl, C - Br или S - S.

Теломеризация с применением в качестве телогена CX_4 осуществляется по схеме:

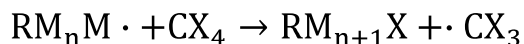
1) Инициирование



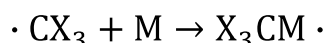
2) Рост цепи



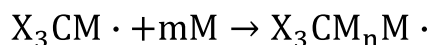
3) Передача цепи на телоген



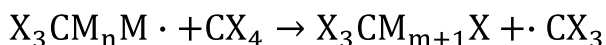
4) Реинициирование



5) Рост цепи



6) Передача цепи на телоген



Поскольку при теломеризации константа скорости передачи цепи намного превышает константу скорости роста, то получаемые олигомеры имеют очень низкие молекулярные массы. Скорость полимеризации в присутствии телогена существенно не изменяется, если активность свободных радикалов на его основе близка к активности растущих макрорадикалов.

В соответствии с приведенной схемой функциональные группы телогена фиксируются на концах олигомерных цепей. Так как концентрация инициатора в этом процессе мала, доля макромолекул, образующихся по реакции, весьма незначительна. Обрыв цепи за счет рекомбинации двух макрорадикалов, содержащих концевую группу CX_3 , или рекомбинации этих макрорадикалов с радикалом $\cdot\text{CX}_3$ приводит к образованию бифункциональных макромолекул.

Однако обеспечить условия получения олигодиенов с высоким содержанием бифункциональных макромолекул таким методом крайне затруднительно в связи с протеканием реакций передачи цепи на полимер и других побочных реакций.

Известно применение метода теломеризации для синтеза олигобутадиена с концевыми бромаллильными группами. Процесс осуществляется в присутствии CBr_4 .

1.3. Свойства жидких каучуков с концевыми функциональными группами

На данный момент в промышленном масштабе выпускают преимущественно олигобутадиены и низкомолекулярные сополимеры бутадиена с изопреном, акрилонитрилом или стиролом, содержащие на концах цепей гидроксильные, карбоксильные или галогеналлильные группы.

Наиболее распространенным методом их синтеза является метод радикальной полимеризации.

Для жидких бифункциональных каучуков очень важными показателями и являются функциональность и распределение по типам функциональности (РТФ), которые оказывают большое влияние на формирование пространственной сетки в процессе структурирования жидких каучуков и,

следовательно, в значительной мере определяют качество получаемых на их основе эластомерных материалов. Средняя функциональность определяется как среднее число функциональных групп, приходящихся на одну макромолекулу. При синтезе бифункциональных олигомеров наряду с полимерными молекулами, содержащими функциональные группы на обоих концах цепи, могут образовываться дефектные макромолекулы с меньшим или большим числом функциональных групп. Для характеристики относительного содержания в олигомере макромолекул различной функциональности служит показатель распределения по типам функциональности.

Используя по аналогии со средними молекулярными массами значения среднечисловой F_n и среднемассовой F_w функциональностей, можно оценить полидисперсность олигомеров по функциональности на основе отношения F_w/F_n . Для олигомеров, содержащих макромолекулы только одного типа функциональности, например бифункциональных, отношение равно 1. Для олигомеров, содержащих набор макромолекул различной функциональности, отношение больше 1.

Молекулярные параметры жидких каучуков с концевыми функциональными группами, полученных различными методами приведены в таблице 1.3. Наиболее высокое содержание бифункциональных макромолекул, приближающееся к 100%, имеют олигомеры, полученные радикальной полимеризацией с применением азодинитрильных инициаторов. В присутствии пероксидных инициаторов, вызывающих в значительной степени протекание реакции передачи цепи, образуются олигодиендиолы с относительно высокой полидисперсностью по функциональности и молекулярной массе. Анионной полимеризацией диенов удастся получить жидкие каучуки с содержанием фракции бифункциональных макромолекул до 95% и узким ММР. Эти каучуки отличаются от олигодиендиолов, синтезируемых радикальной полимеризацией, значительно более низкой вязкостью.

Таблица 1.3. Молекулярные параметры жидких каучуков, полученных различными методами

Показатели	Анионная полимеризация	Радикальная полимеризация	
		Азодинитрильный инициатор	Пероксидный инициатор
Содержание ОН-групп, %	1,0-2,3	0,8-1,7	1,5-2,8
Вязкость при 25°C, Па·с	1,5-3,0	6,0-35,0	5,0-10,0
M_n	1500-3000	2500-4000	1700-3000
M_w/M_n	1,1-1,2	1,3-1,4	1,7-2,8
F_n	1,8-2,0	1,9-2,1	1,8-3,0
F_w	1,95-2,10	1,95-2,10	2,3-5,0
РТФ бифункциональные молекулы, %	80-95	92-98	60-80

Молекулярные параметры жидких каучуков с концевыми карбоксильными и другими реакционноспособными группами, так же как и олигодиендиолов, зависят, прежде всего, от метода их синтеза, причем в случае полимеризации по радикальному механизму определяющее значение имеет природа применяемого инициатора, что показано в таблице 1.4.

Результаты определения РТФ жидких каучуков, синтезированных радикальной полимеризацией, позволяют оценить возможность протекания того или иного типа побочных реакций по относительной доле макромолекул различной функциональности. Образование трифункциональных фракций олигомера происходит только за счет реакции передачи цепи на полимер, тогда как монофункциональные макромолекулы могут возникать в результате передачи цепи на полимер, мономер и растворитель.

Таблица 1.4. Молекулярные параметры бутадиеновых каучуков с концевыми функциональными группами, полученных радикальной полимеризацией

Показатели	Азодинитрильный инициатор -COOH	Пероксидный инициатор		
		-COOH	-Cl	-OON
M_n	3000-6000	2000-4000	3000	2000
M_w/M_n	1,4-1,5	1,5-1,6	1,5-1,6	1,6
F_n	2,0	2,0	2,0	1,75
F_w	-	2,5	2,5	2,0
РТФ бифункциональные молекулы, %	91-95	75-80	75-80	50

Исходя из этого, можно заключить, что в процессе синтеза олигодиена с концевыми пероксидными группами доля реакций передачи цепи на полимер, мономер и растворитель довольно велика.

На основании данных приведенных в таблицах 1.3 и 1.4 можно сделать вывод, что наличие функциональных групп на концах полимерных цепей приводит к существенному повышению вязкости олигодиенов.

В таблице 1.5 приводятся данные, показывающие влияние природы концевых функциональных групп на вязкость олигодиенов.

Таблица 1.5. Зависимость вязкости олигодиенов от природы концевых функциональных групп

Радикальная полимеризация	
Концевые группы	Вязкость при 25°C, Па·с
-CN	4,0-7,0
-OH	5,0-10,0
-OH; -CN	12,0-15,0
-COOH	12,0-15,0
-COOH; -CN	20,0-27,0

Увеличение вязкости тем значительнее, чем больше склонность концевых фрагментов, содержащих функциональные группы, к ассоциации. Именно поэтому у олигодиены с концевыми гидроксильными или карбоксильными группами, полученные в присутствии азодинитрильных инициаторов, имеют вязкость, существенно превышающую вязкость аналогичных олигомеров, синтезированных с применением пероксидных инициаторов или анионной полимеризацией.

2. Получение жидких каучуков без концевых функциональных групп

Получение таких полимеров осуществляется либо в гомогенной среде (в растворе или в массе), либо в эмульсии. В промышленности в основном используются процессы радикальной и ионной полимеризации бутадиена и изопрена.

В связи с развитием синтетических каучуков, для получения новых мономеров применяются такие методы синтеза, как стереоспецифическая полимеризация, полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла, деструкция высокомолекулярных каучуков и др.

2.1. Радикальная полимеризация

Получение жидких каучуков радикальной полимеризацией диенов и их сополимеризацией с виниловыми мономерами проводится при достаточно высоком содержании инициатора или в присутствии специально введенных агентов передачи цепи. Возможность регулирования молекулярной массы полимера за счет изменения соотношений концентраций мономера и инициатора определяется известными зависимостями, вытекающими из общей теории радикальной полимеризации. Для расчета длины кинетической цепи при термическом распаде инициатора и отсутствии реакций передачи цепи обычно применяют следующее уравнение:

$$v = \frac{k_p[M]}{2(fk_{расп})^{1/2}k_o^{1/2}[I]^{1/2}} \quad (2)$$

Где $k_{\text{расп}}$ – константа скорости распада инициатора; k_p – константа скорости роста цепи; k_o – константа скорости обрыва цепи; f – эффективность инициирования; $[M]$ – концентрация мономера; $[I]$ – концентрация инициатора.

Среднечисловая степень полимеризации \bar{P}_n зависит от длины кинетической цепи и механизма ее обрыва. При обрыве цепи в результате рекомбинации макрорадикалов $\bar{P}_n = 2\nu$, а в случае диспропорционирования $\bar{P}_n = \nu$.

Известно, что обрыв растущих цепей при радикальной полимеризации диенов происходит преимущественно за счет реакции рекомбинации. Подобный механизм обрыва характерен и для полимеризации таких виниловых мономеров, как стирол и акрилонитрил.

Регулирование молекулярной массы, как следует из уравнения, может осуществляться за счет изменения отношения $[M]/[I]^{1/2}$. Повышая концентрацию инициатора, можно получать жидкие каучуки с заданной молекулярной массой. Уравнение не учитывает реакций передачи цепи. Однако в реальных условиях полимеризации в той или иной степени протекают реакции передачи цепи на мономер, инициатор, растворитель и полимер. В результате молекулярная масса образующихся олигомеров отличается от рассчитанной с учетом реакций обрыва цепи только путем рекомбинации радикалов. Поэтому для относительной оценки их влияния следует рассмотреть значения констант передачи цепи на мономер, инициатор и растворитель, определенные для радикальной полимеризации стирола и других виниловых мономеров. Для большинства виниловых мономеров значения констант передачи цепи на мономер относительно невелики (для стирола, акрилонитрила, метилакрилата и метилметакрилата) они составляют $(0,035-1,1) \cdot 10^{-4}$ при 60°C .

Константы передачи цепи на растворитель при радикальной полимеризации виниловых мономеров близки к константам передачи цепи на мономер. Так, при полимеризации стирола при 60°C значения констант

передачи цепи на бензол, циклогексан, гептан, толуол, н-бутиловый спирт и ацетон изменяются от $0,023 \cdot 10^{-4}$ до $0,42 \cdot 10^{-4}$.

Как правило, константа передачи цепи для определенного соединения возрастает с увеличением реакционной способности растущего полимерного радикала. Известно, что реакционная способность растущих бутадиенового и изопренового радикалов ниже реакционной способности полимерных виниловых радикалов. Из этого следует, что значения констант передачи цепи на растворитель при радикальной полимеризации диенов в большинстве случаев должны быть несколько ниже, чем при полимеризации стирола и других виниловых мономеров.

При осуществлении радикальной полимеризации в массе мономера, а также с повышением глубины полимеризации возрастает вероятность протекания реакций передачи цепи на полимер. В результате этих реакций образуется разветвленный полимер. Разветвленные структуры при полимеризации и сополимеризации диенов возникают в основном за счет отрыва атом водорода от -метиленовой группы и последующего роста боковой цепи.

Примеры практического применения способа радикальной полимеризации и сополимеризации диенов при повышенных концентрациях инициатора для получения жидких каучуков без концевых функциональных групп недостаточно широко освещены в литературе.

Олигодиены, синтезированные в присутствии большого количества инициаторов, применяются в основном в качестве пленкообразователей в лакокрасочной промышленности. Низкомолекулярные сополимеры диенов с виниловыми мономерами, содержащими функциональные группы, представляют наибольший интерес для создания эластичных герметизирующих материалов.

При синтезе жидких каучуков без концевых функциональных групп радикальной полимеризацией диенов в присутствии больших количеств эффективных агентов передачи цепи используют регуляторы молекулярной

массы, широко применяемые в практике получения высокомолекулярных эмульсионных каучуков (главным образом, меркаптаны и органические дисульфиды).

2.2. Анионная полимеризация

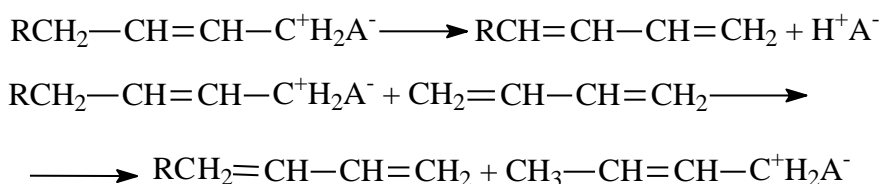
Применение щелочных металлов в качестве катализаторов полимеризации диенов приводит к получению бифункциональных металлоорганических соединений. Такие соединения образующиеся либо непосредственно в процессе полимеризации, либо синтезированные заранее, позволяют получать «живой» полимер, содержащий на обоих концах цепи атомы металла. Используя соответствующие реагенты, можно заменить атомы металла на водород или различные функциональные группы. Этот метод применяется для получения жидких бутадиеновых и изопреновых каучуков без функциональных групп. Однако наибольшее значение он приобрел для синтеза олигодиенов с концевыми функциональными группами, который был подробно рассмотрен в предыдущем разделе.

Также жидкие каучуки без функциональных групп можно получить также анионной полимеризацией диенов в присутствии моnofункциональных литийорганических катализаторов, чаще всего бутиллития, или натрийорганических соединений.

2.3. Катионная полимеризация

Катионную полимеризацию диенов проводят в присутствии обычных катализаторов кислотного характера: протонных кислот, катализаторов Фриделя-Крафтса, алкилалюминийгалогенидов. Активность в катионной полимеризации увеличивается в ряду бутадиен<изопрен<пиперилен<2,3-диметилбутадиен. Образующиеся полимеры обычно имеют низкую молекулярную массу, что свидетельствует о существенной роли реакций передачи и обрыва цепи.

По-видимому, ограничение роста цепи при катионной полимеризации диенов обуславливается протеканием следующих реакций:



Образующиеся при катионной полимеризации диенов полимеры независимо от природы катализатора, растворителя и температуры процесса содержат преимущественно 1,4-транс- и 1,2(или 3,4)-звенья. Установлено, что катионные катализаторы могут инициировать миграцию двойных связей и цис-транс-изомеризацию звеньев в полимерной цепи. В связи с особенностями строения образующихся продуктов (низкая ненасыщенность, наличие циклических структур и др.) катионная полимеризация диенов не находит широкого практического применения для синтеза низкомолекулярных полимеров.

2.4. Свойства жидких каучуков без концевых функциональных групп

Олигодиены и низкомолекулярные сополимеры диенов с виниловыми мономерами, не содержащие концевые функциональные группы, являются более доступными и дешевыми, чем жидкие каучуки с концевыми функциональными группами. В настоящее время некоторые типы жидких каучуков без концевых реакционноспособных групп выпускаются в промышленном масштабе. Основными представителями таких каучуков являются низкомолекулярные полимеры и сополимеры бутадиена. Они широко применяются для пластификации высокомолекулярных каучуков, в лакокрасочной промышленности, для изготовления разнообразных защитных и дорожных покрытий, фактисов, заливочных композиций и герметиков, клеев, пластмасс и других материалов.

Наиболее важными показателями и жидких каучуков этого типа являются их состав, определяемый природой и соотношением исходных мономеров, молекулярная масса, вязкость и микроструктура. В некоторых случаях при использовании жидких каучуков существенное значение имеют их температура стеклования и ММР.

В СССР были синтезированы как жидкие полибутадиены с акрилонитрилом, содержащие статически распределённые карбоксильных группы. Наличие в сополимере небольшого количества карбоксильных групп обуславливает высокие адгезионные свойства, возможность бессерной вулканизации, повышенную стойкость к окислительным процессам, снижение температуры стеклования.

Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом используют для хрупких смол с целью придания им эластичности, а также в качестве связующих для различных покрытий.

Некоторые свойства отечественных жидких каучуков без функциональных групп и низкомолекулярных сополимеров бутадиена с виниловыми мономерами, содержащих статически распределённые в цепи функциональные группы, приведены в таблицах 2.6 и 2.7.

Таблица 2.6. Свойства жидких каучуков с функциональными группами, статически распределёнными в полимерной цепи

Каучук	Молекулярная масса	Вязкость Па·с	Температура стеклования, °С	Метод получения
Карбоксилсодержащий полибутадиен	1500-5000	10-100	- 75	Радикальная полимеризация в растворе
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	-	25-250	-40	
Карбоксилсодержащий Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	5000-6000	80-140	-40	
Сополимер бутадиена (70-90%) с диметилвинилэтинилметил-трет-бутилпероксидом (10-30%)	550-750	0,02-0,03	-	Радикальная полимеризация в эмульсии

Таблица 2.7. Свойства жидких каучуков без функциональных групп

Каучук	Молекулярная масса, 10^{-3}	Вязкость Па·с	Температура стеклования, °С	M_w/M_n	Содержание звеньев в полибутадиене, %		
					Цис-1,4	Транс-1,4	1,2
Стереорегулярный полибутадиен НМПБ (титановая система)	35-38	700-800	-100	5-13	82-85	-	-
Стереорегулярный полибутадиен СКДН-Н (никелевая система)	1,5-3,0	0,65-3,0	- 105	2-2,5	70-80	20-30	1-2
Эмульсионный полибутадиен СКДЖ	1,5-10,0	1,5-4,0	-70	-	0-5	65-77	23-30
Эмульсионный сополимер бутадиена (54%) с пипериленом (46%) СКП-50Ж	-	1,5-3,0	-	-	-	-	-
Полибутадиен полученный анионной полимеризацией СКБС-Н	-	35-45	-	-	6-25	16-35	40-78

3. Особенности технологии производства жидких каучуков

Технология получения жидких каучуков аналогична технологии, принятой в производстве высокомолекулярных каучуков. Синтез осуществляется либо периодически в одном реакторе, либо по непрерывной схеме в каскаде полимеризаторов. При получении олигомеров с концевыми функциональными группами методом радикальной полимеризации особое значение приобретают условия введения реагентов в полимеризационную систему, что обуславливает некоторые особенности технологии. Для данного мономера и инициатора конечное значение молекулярной массы олигомера является функцией их начальных концентраций. В ходе процесса полимеризации мономер и инициатор расходуются с различными скоростями и, следовательно, отношение $[M]/[I]^{1/2}$, определяющее молекулярную массу, будет изменяться с глубиной полимеризации. В большинстве случаев инициатор расходуются с большей скоростью, чем мономер, в результате чего молекулярная масса олигомера возрастает в ходе процесса. Незначительное изменение молекулярной массы с глубиной полимеризации и соответственно узкое ММР образующегося олигомера удается получить за счет регулируемого введения инициатора в систему в течение всего процесса, обеспечивая при этом соотношение $[M]/[I]^{1/2}$, близким к постоянному. Для расчета необходимого режима подачи инициатора могут быть использованы уравнения, в которые входят кинетические константы полимеризации.

Наиболее существенные отличия в технологической схеме получения жидких каучуков имеют узлы выделения и сушки. Особенность физического состояния жидких каучуков не позволяет использовать на конечных стадиях их получения традиционные методы переработки, принятые в производстве высокомолекулярных эластомеров. Жидкие каучуки, синтезируемые полимеризацией в растворе, выделяют путем отгонки растворителя в аппаратах различной конструкции. Наибольшее распространение получили тонкопленочные роторные испарители высокой производительности, обеспечивающие достаточно полное удаление растворителя из олигомера.

Значительная эффективность процесса обычно достигается при осуществлении дегазации под вакуумом последовательно в двух или более испарителях. Для отгонки растворителя из жидкого каучука могут использоваться валковые машины с распределением раствора олигомера в виде тонкой пленки на поверхности обогреваемых валков. Жидкие эмульсионные каучуки обычно выделяют коагуляцией латекса электролитами. Сушка выделенного каучука проводится в аппаратах колонного типа, снабженных ситчатыми тарелками, при противотоке олигомера и горячего воздуха или азота. Для этих целей можно использовать также тонкопленочные роторные испарители.

Технологическая схема получения жидких углеводородных каучуков может включать стадию водной отмывки раствора каучука или непосредственно олигомера от продуктов разрушения катализатора или не растворившегося инициатора и соединений, образующихся при его разложении. Основная трудность при проведении этой стадии заключается в возможности образования стойкой эмульсии олигомер - вода или раствор каучука-вода, разделение которых требует применения специальных приемов. К таким приемам относится пропускание эмульсии через фильтры из пористого, порошкообразного или волокнистого материала и ряд других методов.

Заключение

В учебном пособии «Жидкие каучуки» представлены основные особенности получения и свойств жидких каучуков, содержащих концевые функциональные группы и без функциональных групп.

Также рассмотрены важнейшие закономерности радикальной и анионной полимеризации диенов.

Подводя итоги можно сказать, что большинство жидких каучуков описанных в этом пособии выпускаются в опытных или опытнопромышленных условиях и обладают сравнительно высокой стоимостью. Поэтому важной задачей является продолжение исследований и улучшение свойств жидких каучуков и резин на их основе, а также увеличение масштабов их производства.

Библиографический список

1. Гармонов, И.В. Синтетический каучук / И.В. Гармонов. —Л.: Химия, 1976. — 752 с.
2. Бэмфорд, К. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений / К. Бэмфорд, У. Барб, А. Онъон. — М.: Издательство, 1960. — 345 с.
3. Башкатов, Т.В. Технология синтетических каучуков / Т.В. Башкатов, Я.Л. Жигалин. — Л.: Химия, 1987. — 360 с.
4. Багдасарьян, Х.С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд / Х.С. Багдасарьян. — М.: Наука, 1966. — 299 с.
5. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. — М.: Химия, 1978. — 544 с.
6. Могилевич, М.М. Жидкие углеводородные каучуки / М.М. Могилевич, Б.С. Туров, Ю.Л. Морозов. — М.: Химия, 1983. — 200 с.
7. Сутягин, В.М. Химия и физика полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. — Томск.: ТПУ, 2003. — 208 с.