

УДК 678.045.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНА КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СТОППЕРЫ СИНТЕЗА ЭМУЛЬСИОННЫХ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

© 2004 г. А.Н. Юрьев, В.Н. Папков, Ю.К. Гусев, Г.В. Шаталов

*Воронежский филиал ФГУП «Научно-исследовательский институт СК»
Воронежский государственный университет*

Обсуждена проблема стоппериования полимеризации при получении диеновых эмульсионных каучуков. Обоснована необходимость принудительного обрыва полимеризационного процесса при определённой конверсии мономеров. Сформулированы основные требования, предъявляемые к стопперам промышленной эмульсионной полимеризации. Приведены результаты по сравнению стопперирующей активности некоторых производных гидроксилamina. Оценено их влияние на коллоидно-химические свойства латексов и пласто-эластические свойства получаемых каучуков.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных факторов, определяющих технологические свойства эмульсионных каучуков и их вулканизатов, является глубина полимеризационного процесса. Несомненно, проведение полимеризации до предельных конверсий, в идеальном случае – до полного превращения мономеров в полимер, представляется весьма заманчивым. Это позволило бы исключить из технологической схемы (или значительно облегчить) достаточно непростую и энергоёмкую стадию регенерации незаполимеризовавшейся части мономеров и возвращения их в производственный цикл. Однако практика показала, что с точки зрения качества получаемой продукции эмульсионный синтез диеновых каучуков наиболее рационально проводить до конверсии 60-65% в случае полибутадиена и 65-70% в случае бутадиен-стирольных каучуков. Дальнейшее увеличение степени превращения приводит к снижению скорости реакции и получению полимеров с неудовлетворительными технологическими свойствами. Так, диеновые каучуки, полученные при конверсии выше 65-70%, плохо смешиваются с ингредиентами при приготовлении резиновых смесей. Из-за наличия в полимерах разветвлений и трёхмерных структур образуется неравномерная вулканизационная сетка, скорость вулканизации колеблется в широких пределах, наблюдается подвулканизация («скорчинг») и ухудшаются свойства вулканизатов [1]. Износоустойчивость, прочность при раздире и сопротивление образованию трещин снижаются, а механические потери и теплообразование при многократной деформации увеличиваются [2, 3].

Напротив, стоппериование полимеризации при определённой глубине превращения (в сочетании с эффективными способами регулирования молекулярной массы и разветвлённости макромолекул) обеспечивает возможность получения образцов с достаточно высокими пласто-эластическими и физико-механическими свойствами.

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СТОППЕРАМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С целью принудительного обрыва процесса полимеризации до начала структурирования и гелеобразования в реакционную систему при степени превращения ~65% необходимо вводить специальные вещества – стопперы. Для успешного использования в промышленности эмульсионных каучуков эти вещества должны обладать следующими свойствами:

- 1) эффективно обрывать рост полимерных цепей;
- 2) иметь высокую реакционную способность по отношению к инициаторам и свободным радикалам, образующимся при их распаде;
- 3) быть дешёвыми и доступными;
- 4) обладать универсальной применимостью в различных полимеризационных рецептах;
- 5) хорошо растворяться в водной и мономерной фазах;
- 6) обладать высокой летучестью с парами воды и мономеров;
- 7) не оказывать отрицательного влияния на свойства получаемых латексов и стабильность полимеров;
- 8) не быть взрывоопасными и токсичными.

Помимо этого надо учитывать, что термическая обработка латекса, которой он подвергается в процессе выделения непрореагировавших мономеров, может способствовать нерегулируемой термополимеризации с образованием структурированного полимера. Особенно часто это наблюдается при сохранении в полимеризационной среде некоторого количества иницирующей системы. Поэтому стопперы эмульсионной полимеризации должны быть достаточно эффективны не только при температуре синтеза ($5-8^{\circ}\text{C}$), но и при нагревании латекса до $60-70^{\circ}\text{C}$ – температуры, при которой производится отгонка незаполимеризовавшегося бутадиена и стирола.

Высокая летучесть стоппера является необходимым условием эффективного ингибирования так называемой ω -полимеризации, которая наблюдается в реальных производственных условиях при отгонке непрореагировавшей части мономеров, их переработке (в ректификационных колоннах, трубопроводах) и хранении. ω -Полимеризация обусловлена окислением бутадиена кислородом воздуха и следами пероксидных соединений с образованием активных центров, инициирующих рост полимерных цепей [4]. Образующийся при этом «губчатый» полимер накапливается в аппаратуре и может приводить к нарушению технологического процесса, а в ряде случаев – и к аварийным ситуациям.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТОППЕРИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИЛАМИНА

В связи с жёсткими требованиями, предъявляемыми к промышленным стопперам, их ассортимент весьма ограничен. Одним из наиболее эффективных и широко применяемых стопперов эмульсионной полимеризации, является диэтилгидроксиламин (ДЭГА). В промышленности диеновых каучуков он используется с начала 1960-х гг. [5]. Однако вследствие высокой стоимости диэтилгидроксиламина проблема поиска более дешёвых и доступных аналогов ДЭГА остается актуальной.

В 1970-80-х гг. Воронежским филиалом ФГУП «НИИСК» были проведены исследования по использованию некоторых N,N_2 -диалкил- и диарилзамещённых гидроксиламина в качестве ингибиторов радикальных реакций. Испытание этих веществ показало их высокую эффективность при ингибировании термической полимеризации стирола и стоппировании эмульсионной полимеризации при получении каучука СКС 30 АРКП в

ходе опытно-промышленных испытаний [6-9]. В настоящее время в филиале разработан и находится на стадии промышленного внедрения процесс синтеза гидроксиизопропилгидроксиламина (ГОПГА), который можно рассматривать как потенциальный заменитель ДЭГА. Из импортных аналогов заслуживает внимания сравнительно недорогой и доступный изопропилгидроксиламин (ИГА) [10]. Известны также случаи применения смесей ингибиторов, включающих в себя N, N' -ди- C_{1-20} -замещённые парафенилендиамина, N, N' -ди- C_{3-20} -замещённые гидроксиламина и C_{1-12} -замещённые динитрофенола [11-14], однако их использование связано главным образом с предотвращением полимеризации винилароматических соединений при их очистке посредством перегонки.

Предварительные испытания ингибирующего действия ДЭГА, ГОПГА и ИГА были проведены в ходе ампульной полимеризации стирола. В ходе эксперимента свежий стирол-ректификат помещался в стеклянные ампулы и нагревался с испытуемыми веществами (или без них) при температуре $90-100^{\circ}\text{C}$. Дозировка последних составляла от 0,02 до 0,10 масс. ч. на 100 масс. ч. стирола. О силе ингибитора судили по количеству полимера, образующегося за равные промежутки времени. Кривые зависимости % полистирола – время нагревания показаны на рис. 1. Содержание полиме-

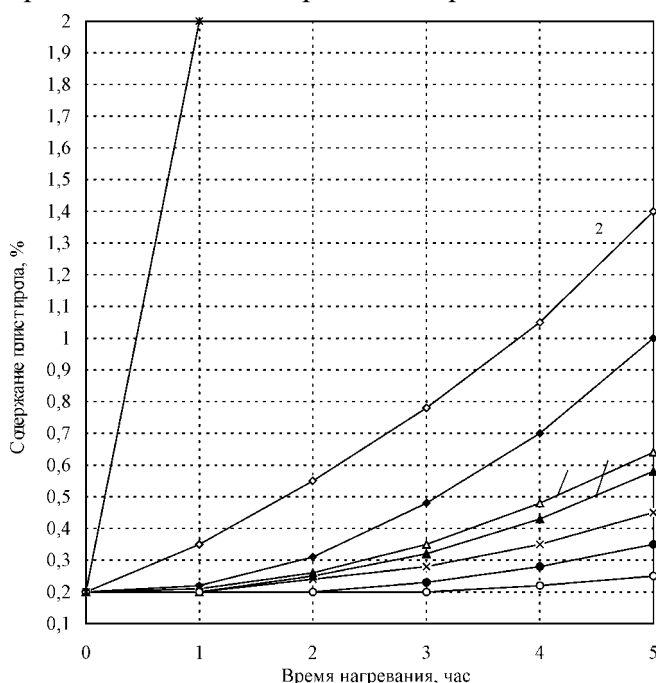


Рис. 1. Блок-полимеризация стирола в присутствии производных гидроксиламина (дозировки указаны в масс. ч. на 100 масс. ч. стирола): 1 – 0,06 ДЭГА; 2 – 0,06 ИГА; 3 – 0,06 ГОПГА; 4 – 0,10 ИГА; 5 – 0,10 ГОПГА; 6 – ДЭГА + ГОПГА 0,02 + 0,02; 7 – ДЭГА + ГОПГА 0,03 + 0,03; 8 – контрольный опыт (без ингибитора)

ра в стироле определяли по показателю преломления, используя эмпирическое уравнение (1):

$$P = 2050 n_d^{20} - 3170, \quad (1)$$

где P – содержание полистирола в %, n_d^{20} – показатель преломления (определяли на рефрактометре Аббе) [15].

Следующим этапом исследования стало изучение стопперирующей активности ДЭГА, ГОПГА и ИГА при нагревании бутадиенового латекса ЭПБ-М-27 в присутствии данных веществ в качестве агентов обрыва. Для экспериментальной проверки были выбраны дозировки стопперов от 0,02 до 0,10 масс. ч. (на 100 масс. ч. полимера). В ходе эксперимента через равные промежутки времени определяли величину сухого остатка латекса и по калибровочной кривой находили соответствующую величину конверсии бутадиена. Прирост последней являлся критерием, позволяющим сравнить эффективность исследуемых стопперов полимеризации. Результаты опытов представлены на рис.2.

Расширенные испытания производных гидросиламина, в том числе оценка их влияния на коллоидно-химические свойства получаемых латексов и пласто-эластические свойства каучуков, были проведены применительно к синтезу эмульсионного полибутадиена. Полимеризацию про-

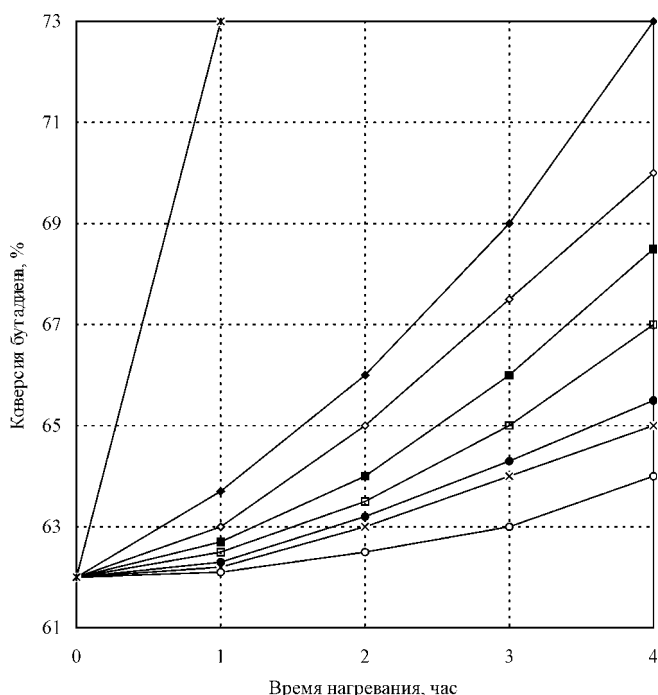


Рис. 2. Стопперирование полибутадиенового латекса производными гидросиламина (дозировки указаны в масс. ч. на 100 масс. ч. полимера): 1 – 0,06 ДЭГА; 2 – 0,08 ИГА; 3 – 0,08 ГОПГА; 4 – 0,10 ИГА; 5 – 0,10 ГОПГА; 6 – ДЭГА + ГОПГА 0,02 + 0,02; 7 – ДЭГА + ГОПГА 0,03 + 0,03; 8 – контрольный опыт (без стоппера)

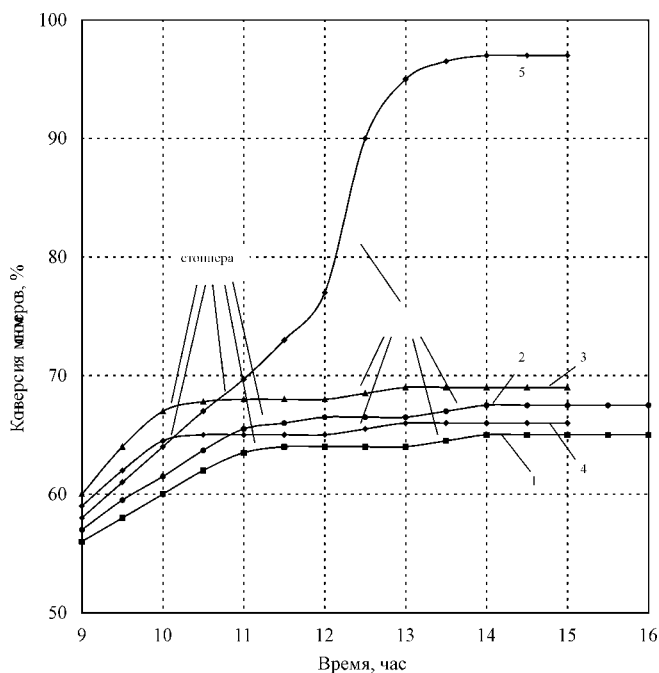


Рис. 3. Стопперирование эмульсионной полимеризации бутадиена производными гидросиламина (дозировки указаны в масс. ч. на 100 масс.ч. полимера): 1 – 0,06 ДЭГА ; 2 – 0,10 ГОПГА; 3 – 0,10 ИГА

водили на пилотной установке филиала «НИИСК» с использованием стандартного рецепта низкотемпературных диеновых каучуков. Дозировки компонентов составляли (в масс. ч. на 100 масс. ч. бутадиена):

гидроперекиси пинана – 0,05-0,08; ронгалита – 0,08; железо-трилонового комплекса – 0,01 [по сульфату железа (II)];

третичного додецилмеркаптана – 0,22.

Кинетика стопперирования показана на рис.3.

Эффективность стопперирования $\mathcal{E}_c$ вычисляли по формуле (2):

$$\mathcal{E}_c = \frac{K_0 - K_2}{K_0 - K_1}, \quad (2)$$

где K_0 – конверсия бутадиена после прогрева латекса без стоппера; K_1 – конверсия до прогрева латекса, заправленного стоппером; K_2 – конверсия после прогрева латекса, заправленного стоппером.

Особое внимание при использовании производных гидросиламина в качестве агентов обрыва следует обращать на коллоидно-химические свойства получаемых при этом латексов. При наличии в образце стоппера больших количеств примесей неорганических солей (особенно, хлоридов) его подача в полимеризационную систему приводит к уменьшению устойчивости адсорбционных слоёв на поверхности латексных частиц. Присутствие в образце солей кальция и магния, химичес-

Стопперирование полимеризации бутадиена производными гидроксилamina

№	Дозировка стоппера, масс.ч. на 100 масс.ч. полимера	Дозировка гидроперекиси пинана, масс.ч.	Эффективность стопперирования	Вязкость по Муни*	Жёсткость по дефо, гс*	Эластиче- ское вос- становление, мм*
1.	0,06 ДЭГА	0,08	1,0	97	1850	4,6
2.	0,04 ДЭГА	0,08	1,0	102	1870	4,6
3.	0,03 ДЭГА	0,05	1,0	107	1900	4,6
		0,08	1,0	104	1950	4,6
4.	0,02 ДЭГА	0,05	1,0	110	2050	4,7
		0,08	0,9	124	2350	4,8
5.	0,01 ДЭГА	0,05	1,0	120	2300	4,8
		0,08	0,8	132	3100	5,1
6.	0,08 ГОПГА	0,08	0,9	128	2800	5,0
7.	0,10 ГОПГА	0,08	1,0	107	1920	4,6
8.	0,08 ИГА	0,08	0,8	148	3400	5,3
9.	0,10 ИГА	0,08	1,0	108	2000	4,7
10.	0,02 ДЭГА + 0,02 ГОПГА	0,08	1,0	103	1870	4,6
11.	0,03 ДЭГА + 0,03 ГОПГА	0,08	1,0	95	1820	4,5

* – указаны средние значения для 2-3 опытов

ки взаимодействующих с эмульгатором и переводящим его в нерастворимые в воде мыла, также отрицательно сказывается на агрегативной устойчивости системы. При определённых условиях (например, при температурном или механическом воздействии) это может вызвать частичную коагуляцию латекса и забивку технологического оборудования полимером. Для оценки влияния производных гидроксилamina на коллоидно-химические свойства синтезируемых латексов были определены такие показатели, как содержание сухого вещества, водородный показатель (рН), механическая и термомеханическая устойчивость, поверхностное натяжение и вязкость. Результаты испытаний представлены в табл.1.

Для оценки пласто-эластических свойств полученных каучуков были использованы такие показатели, как вязкость по Муни, жёсткость по дефо и эластическое восстановление. Эти показатели косвенно характеризуют среднюю молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера, а также степень разветвлённости его макромолекул. Наличие в полимере разветвлённых макромолекул и микрогеля приводит к увеличению вязкости по Муни по сравнению с полимерами, содержащими линейные макромолекулы равной молекулярной массы и полидисперсности [2, 16, 17]. Анализ соотношения эластического вос-

становления и степени разветвлённости каучука при одинаковой жёсткости по дефо показывает, что с повышением разветвлённости макромолекул эластическое восстановление каучуков увеличивается. Эластическое восстановление возрастает также с расширением молекулярно-массового распределения [18]. Влияние условий и эффективности ингибирования на пласто-эластические свойства каучуков отражено в табл.2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных экспериментальных данных говорит о том, что производные гидроксилamina обладают различной стопперирующей активностью, в порядке её уменьшения их следует расположить следующим образом:

ДЭГА > ГОПГА > ИГА.

Снижение стопперирующей активности ГОПГА и ИГА по сравнению с ДЭГА, на наш взгляд, связано с большим размером их молекул, что вызывает пространственные затруднения при диффузии ГОПГА и ИГА к растущим макроцепям и радикалам, появляющимся в системе при повышении температуры.

Снижение дозировки ДЭГА с 0,06 масс. ч. (дозировка, обычно применяющаяся в промышленности) до 0,03 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера не оказывает отрицательного влияния на эффек-

Коллоидно-химические свойства полибутадиеновых латексов

№	Дозировка стоппера, масс.ч. на 100 масс.ч. полимера	до отгонки бутадиена				после отгонки бутадиена					
		Сухой остаток, %	рН	Устойчивость, % коагулюма		Сухой остаток, %	рН	Устойчивость, % коагулюма		Поверхностное натяжение, мН/м	Вязкость, мПа·с
				к механическим воздействиям	к термомеханическим воздействиям			к механическим воздействиям	к термомеханическим воздействиям		
1.	0,06 ДЭГА	24,8	10,0	6,5	3,5	24,6	9,9	5,8	2,2	64,5	4,91
2.	0,04 ДЭГА	25,5	10,0	7,9	4,0	24,6	10,1	7,0	2,4	63,5	5,03
3.	0,03 ДЭГА	25,6	10,0	7,5	4,3	25,2	10,0	6,3	5,7	62,8	5,52
4.	0,02 ДЭГА	24,7	9,9	10,2	6,1	25,0	9,9	9,2	4,4	64,6	6,44
5.	0,01 ДЭГА	25,8	9,8	13,4	7,8	23,9	9,7	11,9	5,0	65,2	7,06
6.	0,08 ГОПГА	26,0	9,9	11,2	5,2	23,1	9,8	7,9	6,3	62,5	7,49
7.	0,10 ГОПГА	25,2	9,9	7,8	3,7	25,0	10,0	6,6	4,2	64,4	4,87
8.	0,08 ИГА	25,8	10,0	14,8	7,4	24,8	10,1	9,3	6,0	62,3	6,08
9.	0,10 ИГА	25,3	10,1	17,6	6,1	24,1	10,1	16,3	5,5	64,6	5,25
10.	0,02 ДЭГА + 0,02 ГОПГА	26,2	10,0	7,2	3,9	25,3	10,1	6,9	2,5	65,9	5,19
11.	0,03 ДЭГА + 0,03 ГОПГА	25,4	10,1	7,0	3,2	24,9	10,2	5,8	3,0	64,8	4,93

тивность стоппериования и пласто-эластические свойства получаемых каучуков. Однако, дозировка 0,03 масс. ч. может оказаться недостаточной для предотвращения ω -полимеризации в отгонных колоннах. Дальнейшее уменьшение дозировки ДЭГА при формальном сохранении хорошей эффективности стоппериования приводит к повышению значений вязкости по Муни, жёсткости по дефо и эластического восстановления, что свидетельствует о структурировании полимерных молекул в процессе отгонки непрореагировавших мономеров.

При совместном использовании ДЭГА и ГОПГА наблюдается синергетический эффект их стопперирующего действия. Это позволяет значительно снизить дозировку дорогостоящего ДЭГА и частично заменить его на более доступный и сравнительно недорогой ГОПГА. Из табл.2 видно, что при снижении суммарной дозировки агентов обрыва до 0,04 масс. ч. не только обеспечивается высокая эффективность стоппериования, но и сохраняются пласто-эластические свойства, соответствующие использованию 0,06 масс. ч. ДЭГА. Для гарантированного предотвращения ω -полимеризации дозировку ДЭГА, как более летучего (температура кипения 133-134°C) и легко отгоняющегося вместе с мономером при его отгонке, можно увеличить с 0,02 до 0,03 масс. ч.

Латексы, полученные при использовании нового стоппера ГОПГА, по своим свойствам практически идентичны латексам, синтезированным с использованием ДЭГА. Напротив, введение в полимеризационную систему импортного ИГА оказывало отрицательное влияние на её агрегативную устойчивость и вызывало преждевременную коагуляцию латекса при отгонке непрореа-

гировавших мономеров, – наблюдалось снижение величины сухого остатка, поверхностного натяжения и вязкости. Наиболее вероятной причиной этого является повышенное содержание в импортном образце неорганических солей.

Таким образом, для обеспечения эффективного стоппериования полимеризации, поддержания стабильного технологического режима и сохранения оптимального комплекса физико-механических свойств получаемых бутадиеновых каучуков наиболее целесообразно и экономически выгодно применять смесь ДЭГА и ГОПГА в количестве 0,04 0,06 масс. ч. на 100 масс.ч. полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гречановский В.А., Иванова Л.С., Ковалёва Н.Ф. // «Каучук и резина». – 1975, №2. – С. 3-6.
2. Wall F.F. // J. Amer. Chem. Soc. – 1947, Т.69, №4. – Р. 904.
3. Марей А.И., Сидорович Е.А. // «Каучук и резина». – 1965, №4. – С. 1-3.
4. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: «Наука», 1982. – С. 133-134.
5. Plastiques Elastomeres. 1981. – № Т-4. – Р. 22.
6. Папков В.Н., Моисеев В.В. и др. Замещённые гидроксилламина как стопперы радикальной полимеризации. «Промышленность СК». – 1972, №8. – С. 12.
7. Моисеев В. В., Полуэктов И. Т. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980.
8. «Промышленность СК». – 1981, №5. – С. 14.
9. Моисеев В. В., Папков В. Н. и др. Применение диэтилгидроксилламина для стоппериования эмульсионной полимеризации. «Промышленность СК». – 1982, №4. – С. 9-11.

10. Рекламный проспект фирмы «The Dow Chemical Company». 2003 г.
11. Пат. США № 5 282 957, С 10 G 9/16. – Заявл. 19.08.92, Оpubл. 01.02.94.
12. Пат. США № 5 396 004, С 07 С 7/20. – Заявл. 08.10. 93, Оpubл. 07.03.95.
13. Пат. США № 5 446 220, С 07 С 7/20. – Заявл. 24.08.94, Оpubл. 29.08.95.
14. Пат. США № 5 489 720, С 07 С 7/20. – Заявл. 30.06.94, Оpubл. 06.02.96.
15. Шаталов В. П., Раевский А. Б. // «Каучук и резина». – 1960, № 4. – С. 9.
16. Федоров Ю.Н., Сучкова Н.Г. и др. // «Каучук и резина». – 1971, №8. – С. 3-5.
17. Недойнова Л.А., Гречановский В.А., Поддубный И.Я. и др. // «Каучук и резина». – 1972, №12. – С. 18-20.
18. Гречановский В.А., Поддубный И.Я. В сборнике «Синтетический каучук». Под ред. И.В. Гармонова. Л.: «Химия», 1976. – С. 82.