

На правах рукописи



Фирсова Алена Валерьевна

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
СТАТИСТИЧЕСКИХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ») и в Воронежском филиале Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука» (ВФ ФГУП «НИИСК»)

Научный руководитель: Доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой
Карманова Ольга Викторовна
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, доцент
Наумова Юлия Анатольевна
ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)

Кандидат химических наук, доцент
Вострикова Галина Юрьевна
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»)

Ведущая организация: **Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волжский**

Защита состоится 11 марта 2020 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.035.08 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> «16» декабря 2019 г.

Отзывы об автореферате (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Автореферат размещен в сети Интернет на официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ <https://vak.minobmouki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> «27» декабря 2019 г.

Автореферат диссертации разослан «28» января 2020 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
на соискание ученой степени кандидата наук,
на соискание ученой степени доктора наук
Д 212.035.08, к.т.н.



Власова Л.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современное производство бутадиен-стирольных сополимеров с высоким содержанием винильных звеньев для технологии «зеленой» шины становится приоритетным. Ожидается, что спрос на данные каучуки в ближайшие годы будет возрастать в связи с активным применением их в шинной промышленности. Протекторы на основе дивинилстирольных статистических каучуков (ДССК) обеспечивают превосходное сцепление шин с дорожным покрытием, имеют низкие гистерезисные потери, характеризуются низким сопротивлением качению, что отражается на экономии топлива.

В настоящее время за рубежом для получения бутадиен-стирольных сополимеров со средним (45-50 %) и высоким (>60 %) содержанием винильных звеньев в бутадиеновой части, а также содержащих функциональные группы в «голове» или «хвосте» полимерной используются каталитические системы на основе литийорганических соединений и модификаторов, представляющих собой электронодоноры типа эфиров, оксиалкилированных гликолей, тетраметилендиамина (ТМЭДА), оксоланила. При выделении сополимера из раствора методом водной дегазации указанные соединения, хорошо растворимые в воде удаляются из эластомерной матрицы, попадают в сточные воды и, являясь биологически не разлагаемыми, загрязняют пресноводные водоемы. Разработка технологии получения бутадиен-стирольных каучуков с использованием модификаторов *n*-бутиллития на основе спиртов, содержащих >NH-группу, фрагменты которых при полимеризации входят в состав сополимера; исследование особенностей процесса полимеризации в их присутствии, и в итоге – создание композиций на основе статистических модифицированных ДССК с функциональными группами «в голове» и «хвосте», обеспечивающих высокие показатели эксплуатационных характеристик резин является актуальной.

Цель работы. Разработка композиций на основе модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков, обеспечивающих высокий уровень физико-механических и динамических характеристик вулканизатов на их основе.

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение структуры и молекулярно-массовых характеристик получаемых модифицированных (функционализированных) бутадиен-стирольных каучуков в зависимости от состава иницирующей системы, в том числе, содержащих углеродные нанотрубки.
2. Разработка математической модели сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии новых иницирующих систем.

3. Исследование технологических, вулканизационных характеристик резиновых смесей и физико-механических, упруго-гистерезисных свойств вулканизатов на основе полученных модифицированных бутадиен-стирольных каучуков.

4. Оценка эффективности действия полученных модифицированных каучуков в рецептурах промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления «зеленых» шин.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Впервые получены функционализированные бутадиен-стирольные каучуки в присутствии новых иницирующих систем, состоящих из алкиллития и модифицирующей добавки, представляющей собой смешанные алкоголяты натрия, кальция (или цинка) на основе N,N',N'' -*три*-(β -оксипропил)этилендиамина и ТГФС; оксипропилированного анилина; N,N,N',N' -*тетра*-(β -оксипропил)этилендиамина, ТГФС и оксипропилированного анилина (или толуидина), а также иницирующие системы на основе алкоголятов натрия, кальция оксиалкилированных анилинов, содержащих в своем составе нанокремниевые материалы.

2. Показано влияние микроструктуры (1,2-звеньев бутадиеновой части макромолекулы) полученных функционализированных бутадиен-стирольных каучуков на эксплуатационные свойства шин на их основе.

3. Разработана математическая модель процесса статистической сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии амидов лития, позволяющая исследовать влияние технологических параметров (температуры, соотношения компонентов иницирующей системы) на молекулярно-массовые характеристики получаемого сополимера и прогнозировать свойства вулканизатов на его основе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан и осуществлен в промышленных условиях процесс получения функционализированных каучуков ДССК-2560Ф на основе новых модификаторов, представляющих собой смешанные алкоголяты натрия, кальция (или цинка) на основе N,N',N'' -*три*-(β -оксипропил)этилендиамина и тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС); оксипропилированного анилина; N,N,N',N' -*тетра*-(β -оксипропил)этилендиамина, ТГФС и оксипропилированного анилина (или толуидина), а также применены иницирующие системы на основе алкоголятов натрия, кальция оксиалкилированных анилинов, содержащих в своем составе нанокремниевые материалы.

Получены бутадиен-стирольные каучуки с функциональными группами в «голове» и в «хвосте» полимерной цепи заданной микроструктуры, обеспе-

чивающие улучшение упруго-гистерезисных характеристик резин и предназначенные для протекторных резиновых смесей «зеленых» шин.

Установлено, что полученные функционализированные каучуки обеспечивают высокий уровень физико-механических свойств протекторных резин и по отдельным показателям превосходят зарубежные и отечественные аналоги.

В условиях Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» осуществлен промышленный выпуск функционализированного ДССК-2560Ф. Выявлено, что введение до 20 % функциональных групп в каталитический комплекс при получении каучука повышает ряд основных показателей протекторных резин. Использование модификаторов с функциональной группой при получении ДССК-2560Ф не требует модернизации технологической схемы в рамках существующего производства бутадиен-стирольных каучуков.

Выпущены опытные партии функционализированного ДССК-2560Ф, при получении которых обеспечивается значительное снижение затрат на теплоносители. Экономический эффект при выпуске 1000 т/год каучука составил 4,49 млн. руб. Каучуки успешно прошли апробацию в рецептурах протектора «зеленых» шин.

Положения, выносимые на защиту:

- выбранные составы иницирующих систем для синтеза функционализированных бутадиен-стирольных каучуков с учетом особенностей формирования роста активных центров полимерной цепи с точки зрения технической целесообразности в промышленных условиях;
- данные по исследованию структуры и свойств получаемых каучуков с функциональными группами в зависимости от применяемых иницирующих систем на основе модификаторов, содержащих в своем составе >NH-группы (М-17, Анокс-1, Анокс-2, М-11А и М-11Т), образование которых происходит в режиме «in situ»;
- результаты исследования структуры и свойств функционализированных бутадиен-стирольных каучуков, полученных в присутствии новых иницирующих систем, содержащих нанокремниевые материалы;
- математическая модель сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии новых иницирующих систем, позволяющая осуществить выбор условий синтеза для обоснования требуемых параметров молекулярно-массового распределения (ММР) сополимера;
- обоснованные подходы к созданию рецептур резин на основе полученных каучуков и области их применения;

– результаты исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов, на основе функционализированных бутадиен-стирольных каучуков, предназначенных для изготовления «зеленых» шин.

Методология и методы исследования. Научная методология исследований основана на базовых знаниях закономерностей изменения свойств каучуков при использовании различных иницирующих систем. Основными методами исследования являлись: титриметрический метод анализа для определения состава модификаторов, метод ИК-спектроскопии для оценки микроструктуры каучуков, гельпроникающая хроматография (ГПХ) для оценки молекулярно-массовых характеристик, стандартизированные методы оценки свойств резиновых смесей и вулканизатов.

Достоверность и обоснованность результатов работы. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе, базируются на значительном объеме экспериментальных данных, которые согласуются с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением апробированных методик и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений. Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва 2015, 2016), международных научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ» (Минск 2015, 2016), XII международной научной конференции «Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий» (Воронеж 2019), Всероссийской научной конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж 2019).

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, участии в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, систематизации и интерпретации результатов, формулировке научных положений и выводов, подготовке патента и публикаций по теме исследования.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»: 1. Полимеры синтетические, карбоцепные, полученные по цепным реакциям полимеризации. 2. Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, включающая стадии синтеза полимеров,

композитов и изделий на их основе. 3. Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик химическими, механическими, оптическими и др. методами.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, одна – в журнале из базы Scopus, 12 публикаций в сборниках и материалах конференций. Получен патент РФ на изобретение.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 158 наименований, приложений. Работа изложена на 138 страницах, содержит 46 таблиц, 18 рисунков и 6 приложений.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен анализ литературы в области получения и применения ДССК. Приведены характеристики инициатора и модификаторов анионной полимеризации, используемых для получения ДССК-2560Ф. Рассмотрены особенности получения функционализированных бутадиен-стирольных статистических сополимеров. На основании литературных источников сформулированы цель и основные задачи работы.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, изложены экспериментальные методы испытаний и методики расчетов.

Объектами исследований являлись бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации, полученные в присутствии различных иницирующих систем «*n*-бутиллитий + модификатор»: серийный образец – модификатор М-11, опытные образцы - М-17, Анокс-1, Анокс-нано, Анокс-2, М-11А и М-11Т. Синтез каучуков осуществляли в реакторе объемом 13 дм³ и опытно-промышленной установке (ВФ ФГУП «НИИСК»).

Изготовление резиновых смесей на основе исследуемых каучуков проводили с использованием резиномесителя К1 Mk4 Intermix MIXER ф. Farel. Для исследования структуры каучуков применяли ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet 6700», гельпроникающей хроматограф – прибор «Waters». Оценку вязкости по Муни осуществляли на вискозиметре «Mooney MV-2000»; резиновые смеси анализировали на приборе РПА-2000; вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли с использованием прибора MDR 2000 фирмы «Alpha Technologies»; физико-механические показатели вулка-

низатов определяли методом, определенным стандартами ASTM Д3182 и ASTM Д3185.

В третьей главе изложены результаты исследований, экспериментальные данные и их обсуждение.

Для получения серии каучуков ДССК-2560Ф с функциональными группами в «голове» полимерной цепи использовали иницирующие системы на основе различных модификаторов: М-17, Анокс-1, Анокс-2, Анокс-нано, М-11А и М-11Т.

Все модификаторы получены двухстадийным способом, включающим получение алкоголятов натрия по реакции взаимодействия высококипящих спиртов с гидроксидом натрия в толуоле, а затем введение натрия, кальция или цинка в среде толуола для полного замещения атомов водорода атомами металлов в гидроксильных группах. В итоге полученный модификатор представляет собой смешанный алкогольат щелочного и щелочноземельного металла, содержащий >NH-группы, фрагменты которых при полимеризации входят в состав сополимера.

Модификатор М-17 – смешанный алкогольат натрия, кальция N,N,N'-*три*-(β-оксипропил)этилендиамина и тетрагидрофурурилата кальция.

Модификаторы Анокс-1, Анокс-нано, Анокс-2 получены на основе амидов лития вторичных аминов, а также вторичного амина эфирного ряда – оксиалкилированные ароматические амины (Анокс-1 – натрий-кальциевый алкогольат оксипропилированного анилина, Анокс-2 – натрий-цинковый алкогольат оксипропилированного анилина, Анокс-нано – модификатор на основе Анокс-1 с добавкой 0,2 %-й дисперсии одностенных нанотрубок - НУМ). Совместно с *n*-бутиллитием в режиме «in situ» эти модификаторы в присутствии электронодоноров (ДТГФП, диглим, ТГФ) образовывали каталитические комплексы растворимые в неполярных углеводородах.

Модификатор на основе смешанных алкогольатов натрия, кальция N,N,N',N'-*тетра*-(β-оксипропил)этилендиамина и ТГФС является активным компонентом в стереорегулировании ДССК-2560, но при его получении образуется побочный продукт - гидрид кальция, на отделение которого требуется длительное время. Для решения данной задачи получены 2 вида модификаторов М-11А и М-11Т на основе трех спиртов N,N,N',N'-*тетра*-(β-оксипропил)этилендиамина, ТГФС и оксипропилированного анилина (М-11А) или толуидина (М-11Т). Установлено, что применение данных спиртов ускоряет отделение шлама в 4 раза.

В качестве образца сравнения использовали промышленный модификатор М-11 для производства серийных каучуков ДССК-2560.

Полученные модификаторы совместно с *n*-бутиллитием образовывали иницирующий комплекс в режиме «in situ» в присутствии мономеров и использовались для синтеза функционализированного ДССК-2560Ф.

Состав модификаторов представлен ниже:

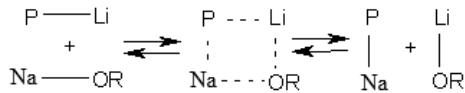
Наименование показателей	М-11	М-17	Анокс -1	Анокс -2	Анокс -нано	М-11А	М-11Т
Общая щелочность, моль/дм ³	2,4	2,6	0,87	2,0-2,48	2,53	2,4	2,5
Молярная концентрация азота (в >NH-группах), моль/дм ³	0,22	0,66	0,87	0,99-1,91	1,04	0,18	0,14
Массовая доля натрия	1,38	1,71	0,47	1,92-2,38	0,67	1,39	1,28
Молярная концентрация кальция, моль/дм ³	0,45	0,28	0,2	-	0,83	0,39	1,28
Молярная концентрация цинка, моль/дм ³	-	-	-	0,024-0,05	-	-	-
Молярная концентрация ТГФС, моль/дм ³	1,2	1,0	-	0,09-1,49	1,04	1,2	1,2

Микроструктура диеновой части сополимера контролировалась натриевым противоионом. После водной дегазации ДССК-2560Ф в «голове» полимерной цепи функциональные группы оставались в полимере.

Получение образцов ДССК-2560Ф на пилотной установке осуществляли путем сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом периодическим способом в атмосфере азота в гексановом растворителе. Для обеспечения высокой полимеризационной активности иницирующей системы и высокого содержания винильных звеньев в бутадиеновой части сополимера, формирование иницирующей системы происходило в режиме «in situ» в присутствии мономеров путем последовательной подачи раствора электронодонора (в случае использования Анокс-1, -2, -нано с целью образования растворимого комплекса в неполярном растворителе), модификатора и *n*-бутиллития. Реакционная масса нагревалась до 28-30 °С и далее процесс проводили в адиабатическом режиме. Общая длительность синтеза - 1 час, конверсия мономеров по сухому остатку достигала 98 %. По окончании процесса содержимое аппарата охлаждалось, выгружалось в смесители на стабилизацию, затем направлялось на сушку термомеханическим способом.

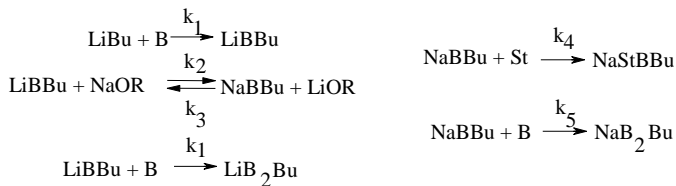
Таким образом, получена серия функционализированных каучуков с использованием разработанных модификаторов: ДССК-2560Ф1 (М-17), ДССК-2560Ф2 (Анокс-1), ДССК-2560Ф3 (Анокс-2), ДССК-2560ФН (Анокс-нано), ДССК-2560Ф4 (М-11А), ДССК-2560Ф5 (М-11Т).

С целью исследования процесса проведено его математическое моделирование на иницилирующих системах, содержащих смесь алкиллития и алко-голята щелочного металла. Центр роста цепи находится в динамическом таутомерном равновесии с двумя металлами, статистическое распределение стирола в сополимере определяется соотношением Na/Li в иницилирующей системе:



где P – полимерная цепь, R – аллил.

При этом кинетическую схему процесса можно представить в виде:



где B – бутадиев, St – стирол, $LiBu$ – n -бутиллитий, k_i ($i=1,5$) – константы скоростей элементарных реакций.

Система дифференциальных уравнений, описывающая предложенную кинетическую схему сведена к конечной с использованием метода моментов. Результирующая система уравнений относительно моментов молекулярно-массового распределения имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[NaOR]}{dt} &= -k_2[NaOR]([LiBu]_0 - [NaOR]_0 + [NaOR]) + k_3([NaOR]_0 - [NaOR])^2 \\
 \frac{d[B]}{dt} &= -k_1[B]([LiBu]_0 - [NaOR]_0 + [NaOR]) - k_5([NaOR]_0 - [NaOR]) \\
 \frac{d[St]}{dt} &= -k_4[St]([NaOR]_0 - [NaOR]) \\
 \frac{d\mu_1^1}{dt} &= -k_2[NaOR]\mu_1^1 + k_3([NaOR]_0 - [NaOR])\mu_1^2 + k_1[B]([LiBu] - [NaOR]_0 + [NaOR]) \\
 \frac{d\mu_2^1}{dt} &= k_2[NaOR]\mu_2^1 - k_3([NaOR]_0 - [NaOR])\mu_2^2 + k_4[St] - [NaOR] \\
 \frac{d\mu_2^2}{dt} &= -k_2[NaOR]\mu_1^2 + k_3([NaOR]_0 - [NaOR]) + k_1[B](2\mu_1^1 + [LiBu]_0 - [NaOR]_0 + [NaOR])
 \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_2^2}{dt} = k_2[NaOR]\mu_1^2 - k_3([NaOR]_0 - [NaOR])\mu_2^2 + k_4[St](2\mu_2^1 + [NaOR]_0 - [NaOR]) + k_5[B](2\mu_2^1 + [NaOR]_0 - [NaOR])$$

где $\mu_1^0(0) = [LiBu]$; $\mu_2^0(0) = \mu_2^1(0) = \mu_2^2(0) = \mu_1^1(0) = 0$, где $\mu_1^j = \sum_k k^j LiP_k$ и $\mu_2^j = \sum_k k^j NaP_k$.

Решение системы уравнений позволяет оценивать изменение степени превращения мономеров (x), значений среднечисленной (P_n) и среднemasсовой (P_w) степени полимеризации и коэффициента полидисперсности (K_n) в зависимости от условий синтеза в периодическом процессе:

$$x = \frac{[B]_0 + [St]_0 - [St] - [B]}{[B]_0 + [St]_0} \cdot 100\%; P_n = \frac{[B]_0 + [St]_0 - [B] - [St]}{[LiBu]_0};$$

$$P_w = \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{\mu_1^1 + \mu_2^1} = \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{[B]_0 + [St]_0 - [B] - [St]}; K_n = \frac{M_w}{M_n}$$

Кинетические параметры оценены с использованием процедур нелокальной оптимизации. В качестве критерия оптимизации использован модальный критерий. В результате идентификации математической модели получены следующие значения параметров (константы скоростей элементарных реакций) с учетом уравнения Аррениуса: $k_{01} = 9,13 \cdot 10^{30}$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$; $k_{02} = 1,55 \cdot 10^4$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$; $k_{03} = 2,5 \cdot 10^7$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$; $k_{04} = 6,2 \cdot 10^{15}$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$; $k_{05} = 2,21 \cdot 10^{11}$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$; $E_1 = 11,74$ кДж/моль ; $E_2 = 11,01$ кДж/моль ; $E_3 = 30,06$ кДж/моль ; $E_4 = 7,82$ кДж/моль ; $E_5 = 6,65$ кДж/моль .

Результаты расчетов значений конверсии, полученных по модели, согласуются с данными эксперимента. Средняя ошибка отклонения расчетных значений степени превращения мономеров от экспериментальных не превышает 5 %. Разработанная модель может быть использована для имитационного моделирования и выбора оптимальных параметров процесса.

Исследование свойств функционализированных каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на их основе

При исследовании процесса получения и свойств функционализированных каучуков установлено, что опытный образец ДСС-2560Ф1, полученный в присутствии модификатора М-17, характеризовался высокой скоростью сополимеризации мономеров (конверсия за 1ч составляла 91 %).

Изменения в содержании 1,4-*цис*-звеньев, 1,2-звеньев полибутадиеновой части сополимера обусловлены присутствием в составе модификатора М-17 электронодонора ТГФС (табл. 1). Молекулярно-массовые характеристики для опытного образца ДССК-2560Ф1, полученного на М-17 и образца сравнения ДССК-2560 (на М-11) близки, оба каучука характеризовались узким ММР ($M_w/M_n \approx 1,5$). Высокая прочность при растяжении вулканизатов обеспечена снижением содержания 1,2-звеньев в этом каучуке (табл. 1).

Иницирующая система на основе Анокс-1 обеспечивает не только высокие показатели конверсии мономеров (до 95 %), но и регулирование микроструктуры сополимеров с параметрами, близкими к аналогу (содержание 1,2-звеньев – 65-66 % мас., содержание 1,4-*транс*-звеньев – 18-20 % мас.).

Таблица 1 – Характеристика структуры исследуемых каучуков

Наименование показателей	ДССК-2560	Опытные каучуки ДССК-2560Ф					
		Ф1	Ф2/Ф2*	ФН	Ф3/Ф3*	Ф4	Ф5
Модификатор	М-11	М-17	Анокс-1/ Анокс-1+SnCl ₄	Анокс-нано	Анокс-2/ Анокс-2+SnCl ₄	М-11А	М-11Т
Содержание модификатора, ммоль	1,50	1,80	0,50/0,50	0,77	0,70/0,10	2,50	2,0
Содержание St, %	25,0	27,0	23,7/22,8	26,0	24,8/26,9	22,3	21,2
Содержание 1,2-звенья, %	65,0	56,0	65,4/64,9	49,0	65,0/63,0	66,7	65,8
Содержание 1,4- <i>транс</i> -звенья, %	18,0	19,0	20,5/18,0	30,0	16,0/15,0	18,0	13,3
Содержание 1,4- <i>цис</i> -звенья, %	17,0	25,0	14,1/17,1	21,0	19,0/22,0	15,3	20,9
Mn, 10 ⁻³	239	241	140/160	133	145/108	-	125
Mw, 10 ⁻³	362	343	165/211	217	210/190	-	190
Mw/Mn	1,48	1,42	1,18/1,31	1,63	1,45/1,76	-	1,51

На основе Анокс-1 и Анокс-2 получены ДССК-2560Ф2* и ДССК-2560Ф3* с дополнительной функционализацией в «хвосте» полимерной цепи введением пост-полимеризационной добавки - сочетающего агента (SnCl₄) при температуре выдерживания реакционной массы 70-75 °С в течении 30 мин. Это обеспечило увеличение 1,4-*цис*-звеньев и расширение ММР с 1,18 до 1,31 у ДССК-2560Ф2* и с 1,45 до 1,76 у ДССК-2560Ф3*.

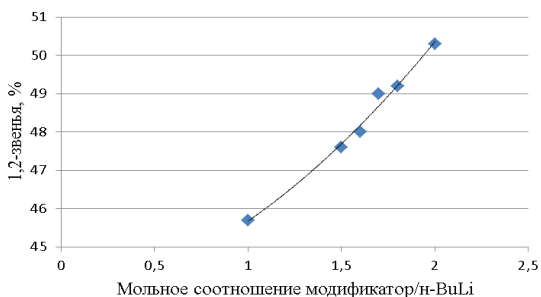
Опытные образцы ДССК-2560ФН-1 и ДССК-2560ФН-2 получены на основе Анокс-нано, с содержанием НУМ в каучуке – 0,02 %. В качестве образца сравнения использовали ДССК-2560Ф2 с применением модификатора Анокс-1 без добавок НУМ. Использование модификатора Анокс-нано обеспечивает увеличение 1,4-*транс*-звеньев 1,4-*цис*-звеньев и расширение ММР до 1,63.

Преимущество иницирующей системы на основе Анокс-2 заключается в том, что раствор модификатора не содержал мелкодисперсный коллоидный шлам (гидрид кальция). Установлено, что при его использовании снижается дозировка электронодонора в процессе синтеза сополимера до мольного соотношения алкиллитий:Анокс-2(по азоту):электронодонор, равного 1,0:(0,1-

1,0):(0-20,0) за счет повышения полярности среды при введении ТГФС. Значения конверсий мономеров достигает 97-99 %. Данная иницирующая система при варьировании содержания компонентов обеспечивает возможность регулирования микроструктура сополимера, содержание 1,2-звеньев в котором составило 52-65 % мас., 1,4-*транс*-звеньев – 14-28 % мас.

На пилотной установке получен каучук ДССК-2560Ф4 с использованием иницирующей системы (модификатор М-11А+*n*-BuLi) с различными мольными соотношениями компонентов каталитической системы М-11А/*n*-BuLi - 1,0-2,9; мольными соотношениями азот/Li - 0,2-0,7. Содержание 1,2-звеньев в диеновой части полимерной цепи возрастало с увеличением мольного соотношения М-11А/*n*-BuLi (рис. 1), т.е. чем больше активных центров иницирования растущей цепи, тем более разветвленная структура сополимера образуется (рис. 1).

Использование модификатора М-11Т для синтеза функционализированных каучуков ДССК-2560Ф5 позволило регулировать микроструктуру диеновой части сополимера.



*Рисунок 1 - Содержание 1,2-звеньев в зависимости от мольного соотношения модификатор М-11А:*n*-BuLi*

Полученные функционализированные каучуки прошли испытания в рецептуре модельных протекторных резиновых смесей каучука ДССК-2560 и промышленных протекторных резиновых смесей. На основе полученных каучуков изготовлены резиновые смеси по рецептуре протектора легковых шин с применением кремнекислотного наполнителя и технического углерода, а также вулканизаты на их основе. Анализ результатов испытаний показал, что резиновые смеси на основе функционализированных каучуков характеризовались более высокой скоростью вулканизации, а вулканизаты имели лучшие показатели упруго-прочностных свойств (табл. 2).

При близких значениях физико-химических показателей опытного ДССК-2560Ф1 и серийного каучуков (с М-11) следует учитывать, что расход модификатора на полимеризацию снизился на 10 % при высокой скорости сополимеризации.

Следует отметить, что дополнительная функционализация в «хвосте» применением сочетающего агента SnCl_4 обеспечила повышение прочности с 16,5 МПа у ДССК-2560Ф2* до 17,8 МПа у ДССК-2560Ф3*.

Таблица 2 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе исследуемых каучуков

Наименование показателей	ДССК-2560	Опытные каучуки ДССК-2560Ф				
		Ф1	ФН	Ф3	Ф4	Ф5
Модификатор	М-11	М-17	Анокс-нано	Анокс-2	М-11А	М-11Т
Вязкость по Муни, усл. ед.	57	59	62	60	53	52
Вулканизационные характеристики резиновых смесей, 160 °С						
M_L , дН·м	0,8	1,0	0,9	1,0	1,9	1,8
M_H , дН·м	9,3	7,7	11,3	9,9	17,6	17,2
τ_S , мин	7,2	5,0	6,6	7,2	4,1	3,9
τ_{50} , мин	10,9	7,8	8,7	11,3	9,2	9,3
τ_{90} , мин	21,1	19,9	17,8	20,0	16,7	17,7
Физико-механические показатели вулканизатов, 160 °С, 20 мин						
M_{300} , МПа	8,3	9,3	10,4	10,1	12,0	7,4
f_p , МПа	18,1	18,6	19,4	16,5	17,1	16,9
ϵ , %	408	416	420	410	410	381
N_A , усл. ед.	63	60	62	54	69	63

При исследовании упруго-гистерезисных свойств протекторных резин установлено, что образцы на основе функционализированных каучуков имеют существенно более высокие значения коэффициента сцепления с дорогой (по $\text{tg } \delta$ при 0 °С) по сравнению с ДССК-2560. Значения $\text{tg } \delta$ при 60 °С для всех опытных каучуков ДССК-2560Ф ниже, чем для образца сравнения (табл. 3), что свидетельствует о уменьшении гистерезисных потерь в исследуемых образцах и снижении сопротивления качению. Наиболее эффективное распределение наполнителей происходит в опытных резиновых смесях на основе функционализированных каучуков, на что указывали более низкие изменения модуля эластической составляющей $\Delta G'$ (табл. 3).

Таблица 3 – Упруго-гистерезисные характеристики протекторных резин

Показатели	ДССК-2560	ДССК-2560ФН	ДССК-2560Ф3	ДССК-2560Ф4	ДССК-2560Ф5
$\text{tg } \delta$ (60 °С)	0,162	0,168	0,082	0,135	0,152
$\Delta G'$, кПа	96	81	92	92	82

Результаты исследования свойств протекторных резин на основе функционализированных бутадиен-стирольных каучуков, полученных в присутствии иницирующих систем, содержащих НУМ, свидетельствуют об улучшении теплостойкости резин на основе образцов ДССК-2560ФН.

Анализ результатов испытаний резин на основе ДССК-2560Ф4 показал, что иницирующая система, образованная модификатором М-11А обеспечила получение функционализированного каучука с улучшенными характеристиками: лучшее качество смешения каучука с наполнителями, высокие прочностные и динамические свойства.

***Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков
ДССК-2560Ф4 и ДССК-2560Ф5, полученных в присутствии
модификаторов М-11А и М-11Т***

Опытный образец модификатора М-11А выпущен в количестве 93,6 кг по сухому веществу. Использование иницирующей системы на основе модификатора М-11А и *n*-бутиллития в процессе получения ДССК-2560Ф4 позволило проводить сополимеризацию бутадиена со стиролом в адиабатическом режиме без отвода тепла экзотермической реакции до 100 %-ой конверсии мономеров (рис. 2).

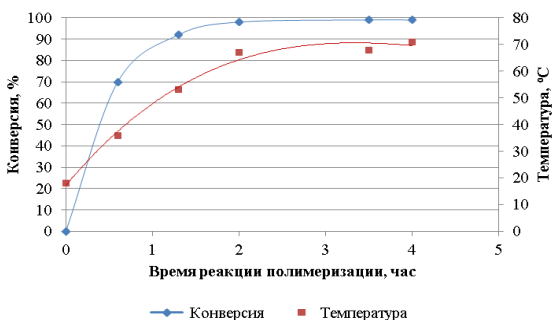


Рисунок 2 - Кинетика превращения мономеров при синтезе ДССК-2560Ф4 с использованием модификатора М-11А и температурная зависимость процесса

Установлено, что резиновые смеси на основе ДССК-2560Ф4 (с модификатором М-11А), в отличие от серийного, характеризуются высокой скоростью вулканизации, а резины - лучшими свойствами при термическом старении, улучшенными динамическими характеристиками, что обеспечивается содержанием 1,2-звеньев (60-63 % мас.) и 1,4-*транс*-звеньев (18-20 % мас.) в бутадиеновой части сополимера. Сохранение свойств опытных образцов при их термическом старении объясняется

тем, что фрагменты оксипропилированного анилина, входящие в полимерную цепь проявляют свойства антиоксиданта.

Опытный образец модификатора М-11Т выпущен в количестве по сухому веществу – 114 кг. При использовании модификатора М-11Т (молярное соотношение М-11Т:*n*-бутиллитий равное 1,2:1) получен ДССК-2560Ф5 следующей микроструктуры: содержание 1,2-звеньев – 71 % мас., 1,4-*транс*-звеньев - 13,1 % мас., 1,4-*цис*-звеньев - 15,8 % мас., что полностью соответствует нормам, принятым при выпуске серийного аналога. Конверсия за 1 час достигала 91 % (рис. 3).

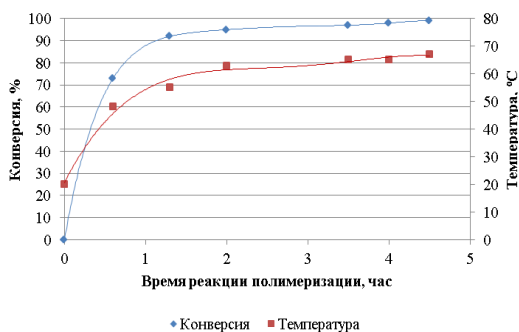


Рисунок 3 - Кинетика превращения мономеров при синтезе ДССК-2560Ф5 с использованием модификатора М-11Т

По ряду свойств, таких как условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, каучук ДССК-2560Ф5, полученный с использованием модификатора М-11Т превосходил серийный на 7 и 14 %, соответственно.

Результаты промышленной апробации функционализированных каучуков опытно-промышленной партии ДССК-2560Ф4 и ДССК-2560Ф5 в рецептуре протекторных резин легковых шин показали, что с увеличением содержания 1,2-звеньев, а также изменении соотношения 1,4-*транс*-/ 1,4-*цис*-структур (табл. 1) у модифицированных каучуков снижается вязкость по Муни, улучшаются вулканизационные характеристики резиновых смесей и прочностные показатели вулканизатов, а также эксплуатационных характеристик протекторных резин оценены по отношению $\text{tg } \delta (0^\circ\text{C}) / \text{tg } \delta (60^\circ\text{C})$.

На основе технико-экономических расчетов подтверждена целесообразность использования модификаторов М-11А, М-11Т для получения функционализированных каучуков ДССК-2560Ф4, ДССК-2560Ф5. Экономический эффект обеспечивается за счет снижения расхода теплоносителей в технологическом процессе получения каучуков и при годовом выпуске каучуков 1000 т составил 4,49 млн. руб.

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована технология процесса получения функционализированных растворных бутадиен-стирольных каучуков серии ДССК-2560Ф в присутствии новых иницирующих систем, формируемых в процессе сополимеризации в режиме «in situ», что позволяет освоить их промышленное производство в рамках существующих технологических схем.

2. Для синтеза серии каучуков ДССК-2560 использовались новые модификаторы, представляющие собой смешанные алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов, позволяющие осуществить функционализацию в «голове» и «хвосте» полимерной цепи и получить каучуки, резиновые смеси и вулканизаты на их основе с улучшенными свойствами.

3. Показано, что при получении ДССК-2560Ф новых модификаторов на основе алколятов натрия и кальция N,N',N''-три-(β-оксипропил)этилендиамина и тетрагидрофурфурилового спирта; натрия и кальция оксиалкилированного анилина; натрия и цинка оксиалкилированного анилина; натрия и кальция N,N,N',N''-тетра-(2-оксипропил)этилендиамина, тетрагидрофурфурилового спирта и оксиалкилированного анилина; натрия и кальция N,N,N',N''-тетра-(2-оксипропил)этилендиамина, тетрагидрофурфурилового спирта и оксиалкилированного толуидина совместно с n-бутиллитием, формирование иницирующей системы происходит в режиме «in situ», что не требует модернизации технологической схемы в рамках существующего производства бутадиен-стирольных каучуков.

4. Установлено повышение скорости сополимеризации бутадиена со стиролом, о чем свидетельствуют высокие значения конверсии мономеров до 98 % уже за 1 ч от начала процесса полимеризации при использовании модификаторов, содержащих в своем составе >NH-группы (М-17, Анокс-1, Анокс-2, М-11А и М-11Т).

5. Получено экспериментальное подтверждение регулирования микроструктуры бутадиеновой части сополимера при использовании модификаторов на основе оксиалкилированного анилина: повышение содержания 1,2-звеньев до 65-66 % мас. при соотношении модификатор:n-бутиллитий = 0,5:1; снижение 1,2-звеньев и увеличение трансструктур до 30 % мас. при соотношении модификатор:n-бутиллитий = 0,7:1.

6. Разработана математическая модель сополимеризации бутадиена со стиролом при получении функционализированных каучуков. Кинетические параметры системы оценены с использованием процедур нелокальной оптимизации, преобразование системы дифференциальных

уравнений осуществлено с использованием метода моментов. Результаты расчетов значений конверсии, полученных по модели согласуются с данными эксперимента для полученных каучуков в условиях опытно-промышленного производства. Использование модели позволяет осуществить исследование влияния параметров процесса (температуры, концентрации компонентов) на молекулярно-массовые характеристики сополимера, а также прогнозировать свойства резин на его основе.

7. Изучены микроструктура и свойства каучуков ДССК-2560ФН, полученных с использованием модификатора Анокс-нано. Показано, что введение в состав модификатора нанотрубок увеличивало содержание 1,4-транс-звеньев в образцах ДССК-2560ФН до 30 мас. %, что способствует лучшему распределению наполнителей в резиновой смеси, при этом резины лучше сохраняли прочностные характеристики после старения при 100 °С.

8. Проведена оценка эффективности действия функционализированных сополимеров в рецептурах промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления «зеленых» шин. Установлено улучшение вулканизационных и эксплуатационных характеристик протекторных резин на основе полученных каучуков.

Список основных публикаций по теме диссертации Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С., Земский Д.Н. Изучение влияния смешанных алкоколятов оксипропилированных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых // Вестник ВГУИТ. 2014. № 4. С. 147-150.

2. Кузнецов В.А., Папинова А.В. (Фирсова А.В.), Кушев П.О., Шаталов Г.В. Самоорганизующиеся системы поли-N-винилпирролидон – сульфанол в разбавленных водных растворах // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. 2015. № 1. С.10-15.

3. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С., Ситникова В.В. Синтез бутадиен-стирольных статистических сополимеров на магнийсодержащем инициаторе // Вестник ВГУИТ. 2015. № 1. С. 159-163.

4. Фирсова А.В., Карманова О.В., Ситникова В.В., Блинов Е.В. Бутадиен- α -метилстирольный термоэластопласт, синтез и свойства // Вестник ВГУИТ. 2016. № 2. С. 218-222.

5. Блинов Е.В., Глуховской В.С., Фирсова А.В. Влияние наноуглеродных материалов на свойства бутадиен- α -метилстирольного термоэластопласта (ДМСТ-Р) // Каучук и резина. 2018. Т. 77. № 2. С. 100-103.

6. Pogodaev A.K., Karmanova O.V., Firsova A.V., Glukhovskoy V.S., Tikhomirov S.G., Podvalny S.L. Synthesis and properties of functionalized styrene-butadiene rubbers // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2019. V. 54. № 6. P. 1137-1140. (Scopus)

Публикации в сборниках трудов научных конференций

7. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С. Получение функционализированных диеновых полимеров // Сборник трудов конференции «Материалы ЛШ отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2014 г., посвященный 85-летию ВГУИТ». – Воронеж, 2015. С. 212.

8. Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Ситникова В.В., Блинов Е.В., Земский Д.Н., Линькова Т.С., Фирсова А.В. Новые иницирующие системы для получения полимеров и сополимеров диенов со стиролом // Материалы XX Юбилейной научно-практической конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2015. С. 45-46.

9. Фирсова А.В., Ситникова В.В., Глуховской В.С. и др. Синтез и свойства статистических сополимеров бутадиена и изопрена // Материалы XX Юбилейной научно-практической конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2015. С. 48-51.

10. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С. Синтез оловосшитых статистических сополимеров (ДССК) // Сборник тезисов докладов конференции «Наука – шаг в будущее. IX Научная конференция студентов, магистрантов и аспирантов факультета Технология органических веществ». – Минск, 2015. С. 67.

11. Фирсова А.В., Карманова О.В. Регулирование структурных характеристик каучуков ДССК на стадии их синтеза // Материалы I международной студенческой научно-практической конференции, посвященной 85-летию ВГУИТ «Инновации в химических и нефтехимических производствах и биотехнологии». – Воронеж, 2015. С. 28-30.

12. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С. Изучение структуры и свойств функционализированных каучуков ДССК // Тезисы докладов 80-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов конференции «Технология органических веществ». – Минск, 2016. С. 48.

13. Фирсова А.В., Ситникова В.В., Глуховской В.С. и др. Влияние наноглеродных материалов на свойства бутадиен- α -метилстирольного термоэластопласта (ДМСТ-Р) // Материалы XXI научно-практическая конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2016. С. 29-30.

14. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С. Синтез и свойства растворного функциоанализированного бутадиен-стирольного каучука // Сборник трудов конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» ПИРХТ-2016. – Воронеж, 2016. С. 36-37.

15. Фирсова А.В., Карманова О.В. Синтез бутадиен-метилстирольного термоэластопласта и изучение его свойств // Сборник тезисов докладов «Материалы LV отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2016 г.». – Воронеж, 2017. С. 140.

16. Глуховской В.С., Карманова О.В., Фирсова А.В. Влияние наноглеродных материалов на свойства бутадиена- α -метилстирольного // Материалы

«LVI отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2017 г.». – Воронеж, 2018. С. 150.

17. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Фирсова А.В., Глуховской В.С. Моделирование процесса синтеза функционализированных бутадиен-стирольных каучуков // Сборник трудов XII международной научной конференции «Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий» ПМТУКТ-2019. – Воронеж, 2019. С. 173-176.

18. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С. Новые модификаторы для функционализации бутадиен-стирольных каучуков // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» ПИРХТ-2019. – Воронеж, 2019. С. 356-357.

Патент

19. Пат. № 2644775 РФ, МПК C08F 236/06, C08F 212/08, C07F 1/02. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом / В.С. Глуховской, В.В. Ситникова, А.В. Фирсова, Е.В. Блинов; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИСК» – № 2016132535; опубли. 14.02.2018, Бюл. № 5.

Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., заведующему лабораторией растворной полимеризации ВФ ФГУП «НИИСК» Глуховскому Владимиру Стефановичу за помощь в проведении и обсуждении экспериментов.

Подписано в печать 25.12.2019. Формат 60 x 84 1/16

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 04 .

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий»

(ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Отдел полиграфии ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

Адрес университета и отдела полиграфии:

394036, Воронеж, пр. Революции, 19