

УДК 539.3:541.64:547.462

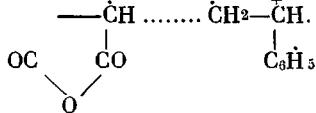
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВ МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Н. Л. Махмудбекова, Н. К. Барамбай

Исследовано влияние ряда винильных мономеров на реакцию механохимического карбоксилирования полиизопренов малеиновым ангидридом (МА). Показано, что степень конверсии МА может быть повышена, а образование сшитых продуктов предотвращено при введении в систему винильных мономеров, образующих активные комплексы с МА. Введение стирола, метилметакрилата, винилацетата, акриловой кислоты и акрилонитрила повышает конверсию МА; исключают спивание только стирол и метилметакрилат. Исследована кинетика механомодифицирования в таких системах, разделены и проанализированы продукты механомодификации.

Ранее было показано [1], что смешение малеинового ангидрида (МА) с винильным мономером, обладающим большой скоростью сополимеризации с ним, позволяет резко увеличить степень связывания МА при механохимическом карбоксилировании.

В данной работе приведены результаты исследования влияния ряда винильных мономеров на механосополимеризацию МА с полиизопренами. С этой целью вводили следующие мономеры: винилацетат (ВА), стирол (Ст), метилметакрилат (ММА), акриловую кислоту (АК), акрилонитрил (АН). Известно, что МА хорошо растворим в этих мономерах и легко сополимеризуется. Механизм сополимеризации МА с этими мономерами связывают с образованием комплексов МА — мономер [2, 3] типа



типу полурадикальному состоянию легче полимеризуется, чем каждый из мономеров в отдельности. Авторы [3] считают, что подобные комплексы образуются уже непосредственно при растворении МА в мономерах. При механохимической сополимеризации без МА с натуральным каучуком (НК) выбранные комплексообразующие мономеры ведут себя по-разному [4]: Ст и ММА реагируют с образованием линейных продуктов, ВА не сополимеризуется, а АК и АН вызывают структурирование. Можно предположить, что мономеры каждой из перечисленных групп будут различно влиять и на процесс карбоксилирования НК малеиновым ангидридом. Для подтверждения роли мономеров параллельно проводилась переработка смесей, где некоторые мономеры заменяли их гидрированными аналогами: Ст — этилбензолом (ЭБ), ВА — этилацетатом (ЭА).

Экспериментальная часть

В работе использовали НК с $\bar{M}_n = 1,2 \cdot 10^6$ и, его синтетический структурный аналог цис-1,4-полиизопрен (ПИ) с $\bar{M}_n = 3,3 \cdot 10^5$ в виде чистых технических продуктов; $[\eta]$ определяли вискозиметрически в бензole при 25° и \bar{M}_n рассчитывали по уравнению $[\eta] = 5,02 \cdot M^{0,87}$ [5]. Мономеры были очищены, высушены и перегнаны по общепринятым методикам [6]; МА — марки х.ч. Растворители — толуол, бензол, этанол,

а также триэтаноламин перегоняли или использовали марки ч.д.а. Методика синтеза механосополимеров и очистки модифицированных продуктов описаны ранее [1].

Образование сополимерных продуктов подтверждено сравнительным экстрагированием продуктов механосинтеза и модельных смесей, например НК – сополимер, и селективным структурированием дизоцианатами по карбоксильным группам [7]. Турбидиметрическое титрование исходных и очищенных модифицированных продуктов проводили на приборе «ТИТР». Растворитель – бензол, осадитель – этанол, начальная концентрация – 0,05 г/100 мл. Количество карбоксильных групп определяли по [8], процентное содержание гель-фракции – по отношению веса нерастворимого остатка к исходной навеске [9]. Общие сведения о процессе механосополимеризации в целом были получены после детального анализа фракционного состава смеси продуктов сополимеризации.

Результаты и их обсуждение

Механопереработка смеси НК – МА (100:10, вес. ч.) с рядом мономеров показала, что мономеры по-разному влияют на процесс. Присутствие ВА, его гидрированного аналога ЭА, АКН и АК в реакционной системе в количестве 25 вес. ч. не исключает образование спшитого продукта (табл. 1), что, вероятно, связано с образованием активных макроради-

Таблица 1

Свойства продуктов механохимического карбоксилирования

Вспомогательный мономер *	НК – МА (100 : 10), вес. ч.			ПИ – МА (100 : 10), вес. ч.		
	гель, %	щелочная емкость, мг КОН/г полимера	СООН-группы, %	гель, %	щелочная емкость, мг КОН/г полимера	СООН-группы, %
—	76,0	34,0	2,74	60,0	20,0	1,61
ВА	72,0	36,0	—	55,0	28,5	—
ЭА	68,0	34,0	2,74	48,0	25,6	2,06
Ст	0	43,0	3,44	0	31,0	2,5
ЭБ	0	33,0	2,65	0	14,0	1,12
АКН	74,0	47,0	3,78	63,5	23,0	1,85
АК	65,0	40,0	3,22	—	—	—

* 25 вес. ч.

калов, которые способны реагировать как с двойными связями, так и подвижными атомами водорода α – СН₂-групп, вызывая структурирование.

Для проверки обнаруженного ранее [10] регулирующего действия аминосоединений в смесь ВА – МА (25:10) вводили 2 вес. ч. триэтаноламина (ТЭА), что сразу же приводило к образованию вязкого раствора. Если каучуку дать набухнуть в подобной смеси, а затем переработать, то гель не образуется. Однако щелочная емкость увеличивается, если ввести ТЭА перед переработкой (табл. 2). Определены суммарно число омыления и щелочная емкость, раздельно ВА и МА не определялись.

Введение в сополимеризующую систему НК – МА (100:10) 25 вес. ч. Ст и ЭБ соответственно, а также ММА позволило избежать процесса гелеобразования. Как видно из рис. 1, с уменьшением количества ЭБ до 20 вес. ч. образуется 54% геля; в то же время введение 15 вес. ч. Ст способствует образованию растворимого продукта. Для подтверждения прививки проведено турбидиметрическое титрование исходного и карбоксилированных продуктов, которое показало увеличение устойчивости растворов карбоксилированных каучуков к действию полярного осадителя (рис. 2).

Введение Ст не только способствует образованию растворимого продукта, но и увеличивает степень связывания МА, что наглядно видно из рис. 3. Вводимый в систему НК – МА этилбензол лишь препятствует гелеобразованию за счет разбавления системы, степень же прививки МА даже снижается по сравнению с системой НК – МА.

Количество связанных МА зависит от состава исходной смеси. Было исследовано влияние количеств как самого МА (при постоянном составе смеси НК – Ст=100:25), так и Ст (при постоянном составе смеси НК –

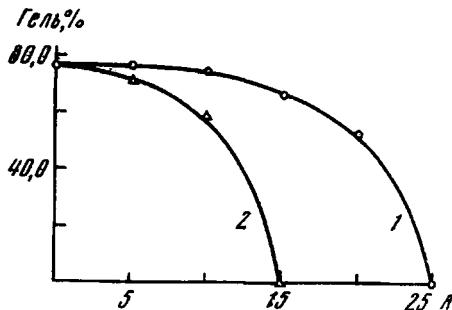


Рис. 1

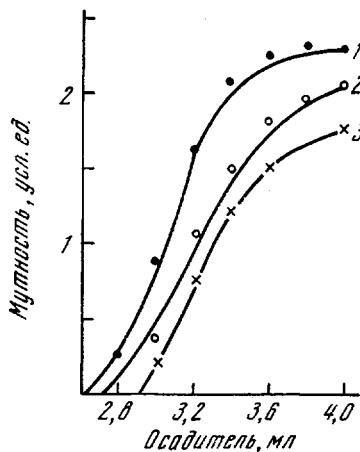


Рис. 2

Рис. 1. Гелеобразование НК при пластикации с 10 вес. ч. МА в присутствии 25 вес. ч. ЭБ (1) и Ст (2); А – вспомогательный компонент, вес. ч. на 100 вес. ч. НК

Рис. 2. Турибидиметрическое титрование этанолом раствора 0,05 г полимера/100 мл толуола; 1 – НК; 2 – НК : ЭБ : МА=100 : 25 : 10; 3 – НК : Ст : МА=100 : 25 : 10

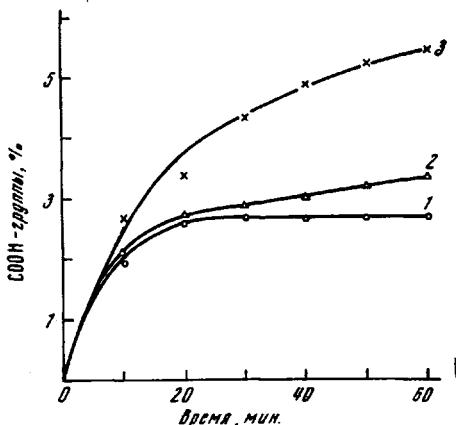


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика карбоксилирования НК при переработке с 10 вес. ч. МА в присутствии 25 вес. ч. ЭБ (1); Ст (3); без добавок (2)

Рис. 4. Влияние содержания МА (1) и стирола (2) на сополимеризацию и гелеобразование (3); 1 – 100 НК : 25 Ст, вес. ч.=const; 2 – 100 НК : 10 МА, вес. ч.=const

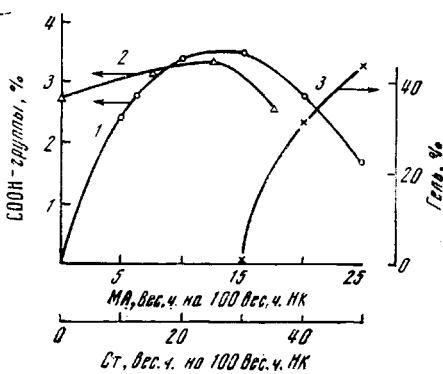


Рис. 4

МА=100:10). Полученные результаты показали (рис. 4), что наибольшая степень прививки достигается при исходном соотношении компонентов 100:25:10. При увеличении содержания МА до 20 вес. ч. начинается гелеобразование. Как видно из рис. 3, с увеличением времени переработки растет количество связанных СООН-групп и достигает максимального значения при 60 мин. переработки смеси (5,42 против 2,6% при введении МА через ЭБ). Естественно предположить, что присоединившиеся мономеры создают все новые узлы жесткости, которые способствуют концентрации механических напряжений на непрореагировавших участках цепочек, инициируя дальнейшую прививку МА.

Кинетические кривые, представленные на рисунках, безусловно, отражают конечный результат связывания каучуков с МА, не описывая хода процесса механохимического модифицирования. Баланс продуктов

Таблица 2

Влияние ТЭА на карбоксилирование НК

Система *	Гель, %	Способ введения 2 вес. ч. амина	Щелочная емкость мг КОН/г полимера
НК — ЭА — МА	68,0	—	34,0
НК — ВА — МА	72,0	—	37,0
НК — ВА — МА	Золь	Амин введен в смесь мономеров до набухания НК	37,0
НК — ВА — МА	Золь	Амин введен в смесь НК — мономеры после набухания каучука	47,0

* Соотношение (вес. ч.) 100 : 25 : 10.

разделения смеси дал дополнительные сведения о процессе механосинтеза (на примере системы НК — Ст — МА=100:25:10).

Продукт механомодифицирования —	→ сополимер НК — Ст — МА	—82,0%
	→ сополимер Ст — МА	—12,0%
	→ извлекаемый водой МА	—0,7%
	→ прочие низкомолекулярные примеси	—5,3%

Таким образом, серьезные затруднения в обычных условиях подобного механосинтеза (наличие избытка МА) при этом способе инициирования устраняются тем, что не связанный с каучуком свободный МА превращается в сополимер Ст — МА, выполняющий практически те же модифицирующие функции. Этот сополимер мог образоваться как при передаче цепи на комплекс, так и при отщеплении от каучука при действии сдвиговых деформаций жестких блоков наращиваемого сополимера.

При выбранных на примере НК оптимальных количествах МА и вспомогательного мономера были переработаны различные смеси на основе ПИ (табл. 1). Уменьшение процента содержания геля и количества связанного МА объясняется различием исходного молекулярного веса, что отражается на выходе свободных макрорадикалов, инициирующих прививку мономеров.

Московский технологический институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
12 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Н. Л. Махмудбекова, Высокомолек. соед., *B13*, 428, 1971.
2. M. Mihoru, A. Katschura, J. Polymer Sci., *6*, A-1, 1441, 1968.
3. П. С. Шанторович, Л. С. Сосновская, Изв. АН СССР, сер. химич., 1970, 358.
4. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
6. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953.
7. Н. Браун, Химия и технология полимеров, 1964, № 3, стр. 15.
8. H. Brown, Rubber Chem. and Technol., *30*, 1347, 1957.
9. Е. В. Резцова, Г. В. Чубарова, Высокомолек. соед., *7*, 1335, 1965.
10. Н. К. Барамбайм, Н. Л. Махмудбекова, Высокомолек. соед., *B14*, 418, 1972.