

УДК 541.64:678.6

Л.В. ЕРМОЛЬЧУК, В.П. БОЙКО, В.К. ГРИЩЕНКО, Е.В. ЛЕБЕДЕВ

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЖИДКИХ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ ПЕРКИСЛОТАМИ *IN SITU*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Проведено эпоксидирование жидких каучуков и резиновой крошки перекислотами *in situ*. Показано, что при комнатной температуре образуется значительное количество эпоксидных групп. Наличие этих функциональных групп подтверждено химическими методами анализа и ИК-спектроскопией.

Эпоксидные смолы (ЭС) в течение нескольких десятилетий остаются одним из наиболее востребованных классов полимерных материалов [1]. Жидкая консистенция ЭС является их важным технологическим преимуществом. Достоинства эпоксидных смол [2] — высокая адгезия ко многим материалам, малая усадка в процессе отверждения, высокая прочность и жесткость, малая пол-

зучесть под нагрузкой. В то же время ЭС присущ такой существенный недостаток как невысокие ударо- и трещиностойкость в условиях ударных и вибрационных нагрузок, а также температурных перепадов, что ограничивает их применение в ряде областей, в частности, в радиотехнических изделиях [3]. Устранению этого недостатка посвящены многочисленные работы; одним из

© Л.В. Ермольчук, В.П. Бойко, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев, 2008

основных приемов является модифицирование эпоксидных смол каучуками [4,5]. Особенно эффективно использование жидких каучуков (ЖК) благодаря их жидкой консистенции и, главным образом, наличию функциональных групп. Этот подход показывает высокую эффективность при работе с композициями, в которых используются ЭС [6–8]. Так, например, введение 5 мас. % сополимера бутадиена с акрилонитрилом увеличивает ударную прочность эпоксикомпозиций в 15 раз [9].

Другой подход к совмещению свойств ЭС и ЖК – эпоксидирование ЖК. Литература по эпоксидированию каучуков весьма широка [10,11] – первый обстоятельный обзор появился еще в 1967 году [12]. Однако эффективный и удобный процесс эпоксидирования каучуков пока отсутствует. Практически рабочим способом эпоксидирования до настоящего времени остается эпоксидирование *m*-хлорпербензойной кислотой [13]. Эпоксидирование двойных связей в ЖК осуществляется разными способами. Так, Кошель и Туров [14] эпоксидировали низкомолекулярный бутадиеновый каучук СКДН-Н гиперизом или пероксидом трет-бутила на 75–90% (эпоксигруппы составляют 5–23 мас. %) при практически полной конверсии гидропероксида. Катализатор реакции – бис-(ацетонилацетонато)диоксимолибден (VI) MoO₂(Ac, Ac). Температура стеклования низкомолекулярного *цис*-ПБ при эпоксидировании падает с < –95 до –54°C при содержании эпоксидных групп 23 мас. %; молекулярная масса возрастает с 1670 до 1980. Индекс полидисперсности – 2,5. Динамическая вязкость резко повышается при достижении степени эпоксидирования 15 мас. %. Показано, что эпоксидные группы распределяются в цепи хаотично [15]. Увеличение степени эпоксидирования приводит к появлению блочных бутадиеновых триад, следовательно, и блоков эпоксидированных звеньев, что и приводит к увеличению вязкости. На практике степень эпоксидирования ЖК не превышает 30%. Методом молекулярной динамики исследовано [16] температурное поведение и проведен сравнительный анализ эпоксидированных олигобутадиенов *цис*- и *транс*-микроструктуры. В *транс*-изомере сохраняется вытянутая конформация молекул, а молекулы в *цис*-конфигурации приобретают конформацию статистического клубка. По этой причине *транс*-изомеры имеют более высокую вязкость и эпоксидируются медленнее. Но при высоких степенях эпоксидирования *транс*-изомеры эпоксидируются быстрее, так как большая подвижность *цис*-молекул затрудняет подход катализатора и эпоксидирующего агента в клубок, в котором эпоксигруппы взаимодействуют между собой.

Более перспективным представляется способ эпоксидирования олигодиенов с использова-

нием пероксида водорода (ПВ). Ввиду важности этой реакции сейчас проводятся интенсивные исследования по эпоксидированию двойных связей олефинов с использованием ПВ и различных катализаторов [17–19]. Наиболее приемлемым нам кажется использование реакции Прилежаева [20]. По этой реакции эпоксидирование осуществляется надкислотами, которые удобно получать непосредственно в реакционной системе *in situ* из кислоты и ПВ. При этом также важен выбор катализатора [21]. В работе [22] использовали смесь муравьиная кислота – ПВ или уксусная кислота – ПВ для эпоксидирования полиизопрена:



Этот метод пригоден и для обработки поверхности твердых каучуков, а, следовательно, резиновой крошки [23].

Основные закономерности эпоксидирования олигодиенов надкислотами, полученные из анализа литературы, заключаются в следующем:

1. Надкислоты являются электрофильными реагентами, скорость их реакции с двойными связями растет параллельно росту нуклеофильности двойных связей [24]. Поэтому любой заместитель, который повышает электрофильность надкислоты, повышает их реакционную способность по отношению к двойной связи. Алкильный заместитель в олефине увеличивает константу скорости в 25 раз независимо от его длины, а два алкильных – в 500–600 раз [13]. Нуклеофильная двойная связь ведет себя наоборот: ее реакционная способность повышается при наличии электронодонорных заместителей, то есть увеличении нуклеофильности. Поэтому реакционная способность двойных связей по отношению к надкислотам увеличивается в ряду:



Электронноакцепторные группы, например, карбонильная или карбоксильная, присоединенные к атому водорода двойной связи, приостанавливают или совсем прекращают реакцию с надкислотами.

2. Реакции эпоксидирования описываются уравнением второго порядка.

3. Влияние микроструктуры [13] можно продемонстрировать по полупериоду эпоксидирования высокомолекулярных каучуков, мин.: *цис*-1,4-полиизопрен – 52, *транс*-1,4-полиизопрен – 75, *цис*-1,4-полибутадиен – 360, *транс*-1,4-полихлоропрен – 2880. *Цис*- и *транс*-1,4-звенья в каучуках эпоксидируются с примерно одинаковой скоростью. Двойная связь в полибутадиене эпоксидируется в 5–7 раз, а в полихлоропрене – приблизительно в 50 раз медленнее, чем в 1,4-полиизопрене.

4. Монозамещенные звенья 1,2 в полибутадиене эпоксидируются с неизмеримо меньшей скоростью, чем звенья структур 1,4 [13,21].

5. В жидком полибутадиене [21] скорость эпоксидирования в 2,3 раза выше для 1,4-групп, чем для 1,2-групп при одинаковой вязкости раствора и в 1,9 раза при одинаковой молекулярной массе. За 4,5 ч при 30°C все двойные связи в звеньях 1,4 реагируют полностью.

6. Кроме эпоксидных групп в незначительных количествах в олигомерах содержатся гидроксильные, ацетоксильные, эфирные, кетонные и альдегидные группы, которые образуются в результате побочных реакций.

7. Межмолекулярные реакции гидроксильных групп с эпоксидными могут приводить к образованию сшитых нерастворимых продуктов.

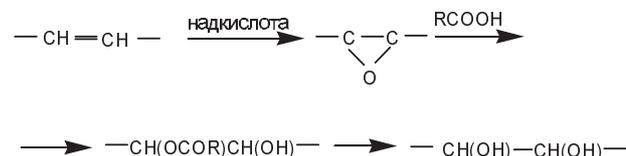
В настоящей работе использовались промышленные нефункциональные жидкие каучуки российского производства. Каучук СКДН-Н Ефремовского завода синтетического каучука получен ионно-координационной полимеризацией с никелевой системой. Каучук ПБН Воронежского филиала ФГУП "НИИСК" получен ионно-координационной полимеризацией с титановой системой. Как типичные каучуки они растворяются в углеводородных растворителях и имеют низкую вязкость, чем удобны для проведения полимераналогичных превращений. Молекулярная масса каучуков около 2000. Краткая характеристика этих продуктов приведена ниже:

– СКДН-Н: микроструктура – 80% винильных звеньев; условная вязкость – 170–215 с;

– ПБН: микроструктура – 25% винильных звеньев; условная вязкость – 182,6 с.

В работе использовали резиновую крошку фракции размером 0,8–1,0 мм из металлокордных шин производства СДП "Завод по переработке изношенных шин" внешнеторгового предприятия "МАГ" (г. Комсомольск Полтавской обл.) по ТУ-У 6-25521987.010 – 2000. Эту фракцию получали рассеиванием на ситах более широкой фракции. Исходя из вышеприведенных закономерностей, был выбран метод эпоксидирования системой органическая кислота – пероксид водорода [22]. Очевидно, что при действии надкислот сначала образуется эпоксисоединение, ко-

торое при определенных условиях возможно выделить. В кислой среде реакционноспособное эпоксисоединение довольно легко переходит в моноацилированную производную, то есть образование эпоксисоединения и гидроксильное его при действии надкислот настолько тесно связаны между собой, что невозможно рассматривать одну из этих реакций отдельно от другой:



Как органическую кислоту использовали муравьиную кислоту. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают навеску каучука или резиновой крошки, растворяют в бензоле, и прибавляют 85%-ную муравьиную кислоту. При энергичном перемешивании при комнатной температуре добавляют 25%-ый пероксид водорода. Смесь выдерживают на протяжении 4-х часов. По окончании реакции продукт фильтруют и промывают водой до нейтральной среды и сушат под вакуумом при температуре 80°C до постоянной массы. Эпоксидные группы и гидроксильные группы определяли по методике [25].

Результаты модификации жидкого каучука СКДН-Н муравьиной кислотой *in situ* приведены в табл. 1.

При модификации каучука без растворителя продукт получается сшитым. У образцов, полученных при повышенных температурах в растворителе, значительно увеличилась вязкость. Это может быть обусловлено тем, что при повышенных температурах некоторое количество эпоксидных групп раскрывается с образованием гидроксильных групп, и эти группы реагируют между собой. Из табл. 1 видно, что при комнатной температуре даже при непродолжительной реакции образуется значительное количество эпоксидных групп. Для всех образцов были проведены исследования методом ИК-спектрокопии, которые представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что в модифицированном каучуке наблюдаются пик в области 896 см⁻¹,

Таблица 1

Свойства модифицированного СКДН-Н

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, ч	Эпоксидные группы		Гидроксильные группы	
			Содержание, мас. %	Функциональность	Содержание, мас. %	Функциональность
1*	313–323	4,0	—	—	4,26	5,01
2	293	2,5	16,62	7,73	0,75	0,88
3	333	4,0	6,48	3,01	2,47	2,90
4	293	4,0	9,01	4,19	0,87	1,02

Примечание: * – образец получен без растворителя и обработан 3 н. раствором NaOH

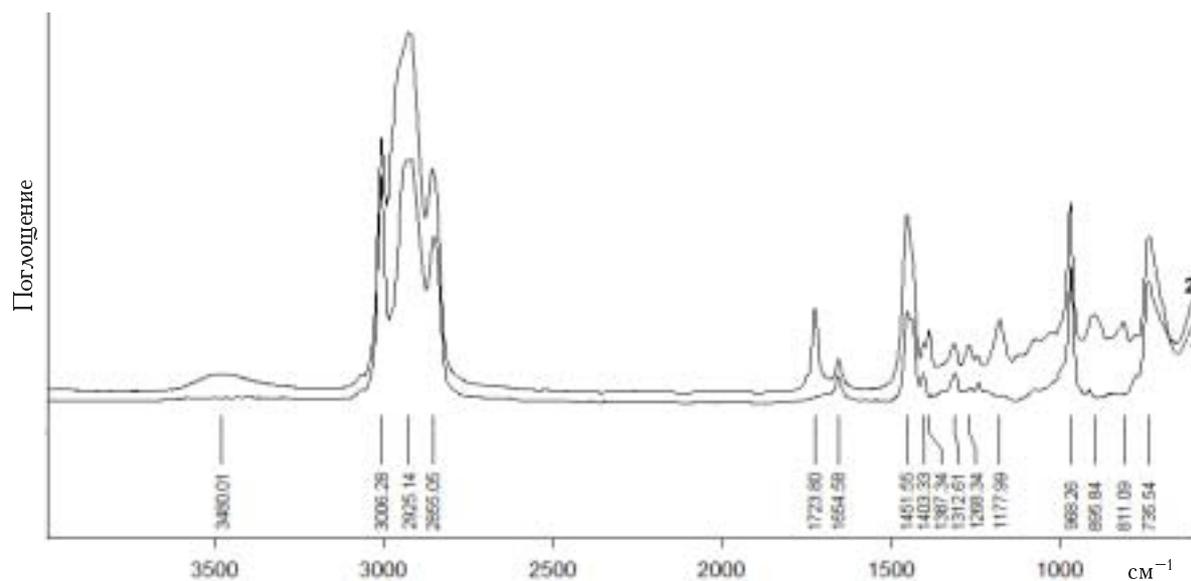


Рис. 1. ИК-спектры немодифицированного каучука СКДН-Н – 1, и модифицированного СКДН-НЭ – 2

Таблица 2

Свойства модифицированного ПБН

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Эпоксидные группы		Гидроксильные группы	
			Содержание, мас.%	Функциональность	Содержание, мас.%	Функциональность
1*	288	4,0	2,43	1,13	2,89	3,40
2	293	2,5	5,54	2,58	0	0
3	293	1,0	6,99	3,25	0,49	0,58
4	293	4,0	15,47	7,20	1,68	1,98
5	339	4,0	3,43	1,60	2,82	3,32
6	298	4,0	4,69	2,18	0,21	0,25

Примечание: * – образец полученный без растворителя

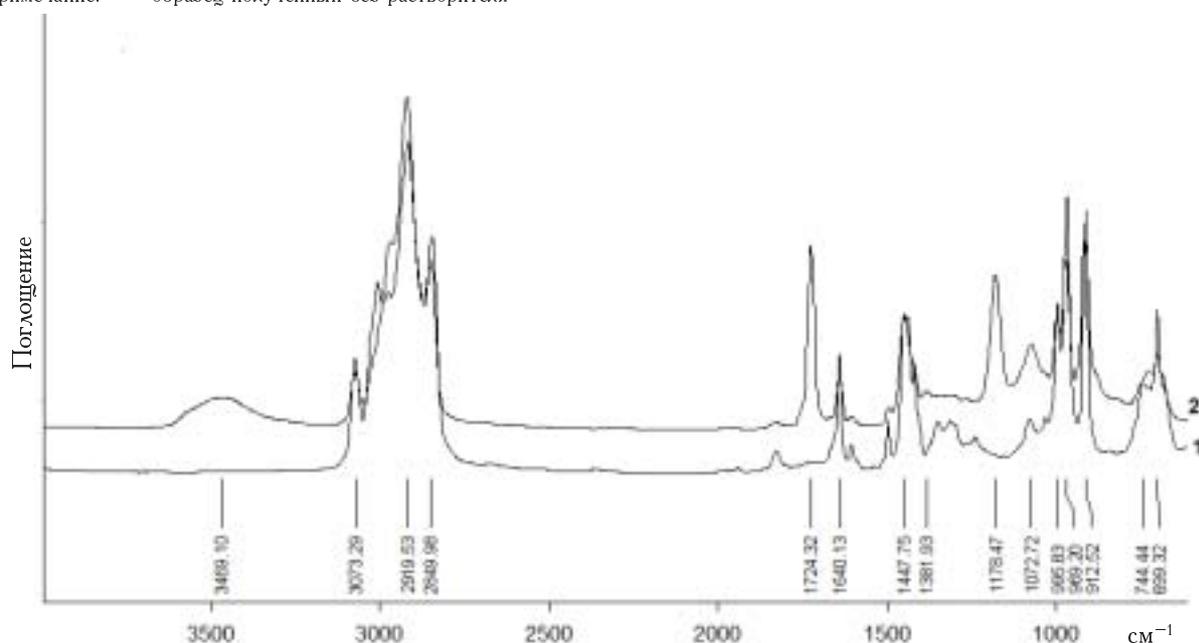


Рис. 2. Ик-спектры немодифицированного каучука ПБН – кривая 1 и для модифицированного – кривая 2

соответствующий эпоксидным группам, а также пики в области 3480 и 1178 cm^{-1} гидроксильных групп. Пик в области 1724 cm^{-1} соответствуют $\text{C}=\text{O}$ группам.

Результаты модификации жидкого каучука ПБН надмуравьиной кислотой *in situ* приведены в табл. 2.

Как и для каучука СКДН-Н, для ПБН при

Свойства модифицированной резиновой крошки

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Содержание эпоксидных групп, %	Содержание гидроксильных групп, %
1*	313–323	4	–	1,17
2	293	4	2,38	0,76
3	324	4	0,93	1,00

Примечание: * – образец полученный без растворителя и обработан 3 н. раствором NaOH

повышенных температурах вязкость значительно увеличивается. Из табл. 2 видно, что с растворителем даже при комнатной температуре образуется значительное количество эпоксидных групп и незначительное количество гидроксильных групп. Присутствие этих групп подтверждено ИК-спектрами, представленными на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что появляются пики в области 3469 и 1178 см⁻¹, которые соответствуют наличию гидроксильных групп. Для исходного ПБН в области 912 см⁻¹ прописывается пик, который может соответствовать связям СН. На кривой 2 видно, что образуется плечо на пике 912 см⁻¹, что может соответствовать наличию эпоксидных групп.

Результаты модификации резиновой крошки пермуравьиной кислотой *in situ* приведены в табл. 3.

Как и для модифицированных жидких каучуков, в случае резиновой крошки при повышенных температурах количество эпоксидных групп ниже, чем при комнатной температуре.

Таким образом, обработка жидких каучуков и резиновой крошки приводит к введению как в каучуки, так и в крошку эпоксидных и гидроксильных групп. Эпоксидные группы можно перевести в гидроксильные обработкой раствором щелочи. Наличие этих функциональных групп важно при получении резинопластов – композитов, полученных из смеси вторичного полиэтилена и резиновой крошки, так как обеспечивается химическое взаимодействие и улучшается совместимость обоих компонентов композита – вторичного термопласта и резиновой крошки. Корреляция между содержанием функциональных групп в жидких каучуках (резиновой крошке) и свойствами резинопластов будет приведена в следующем сообщении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Тютторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
2. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пласт. массы. – 2005. – № 10. – С.9-16.
3. Zachariasiewicz M. The poly bd urethane challenge. /

/ Plast. and Rubber Int. – 1986. – Vol.11. – № 5. – P.36-39.

4. О динамических механических свойствах и удельной ударной вязкости эпоксикаучуковых композиций / Готлиб Е.М., Соколова Ю.А., Шарифулин А.Ш., Киселева Р.С., Воскресенский Е.А. // Синтез и физ.-хим. полимеров. – 1978. – Вып.22. – С.69-71.

5. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer / Ramosa V.D., da Costa H.M., Soaresb V.L.P., Nascimento R.S.V. // Polymer Testing. – 2005. – Vol.24. – № 3. – P.387-394.

6. Bussi P., Ishida H. Partially Miscible Blends of Epoxy Resin and Epoxidized Rubber: Structural Characterization of the Epoxidized Rubber and Mechanical Properties of the Blends // J. Appl. Polym. Sci. – 1994. – Vol.53. – № 3. – P.441-454.

7. Bussi P., Ishida H. Composition of the continuous phase in partially miscible blends of epoxy resin and epoxidized rubber by dynamic mechanical analysis // Polymer. – 1994. – Vol.35. – № 5. – P.956-966.

8. Грищук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Модификация эпоксиакрилатуретановых смол реакционноспособными каучуками // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 3. – С.83-86.

9. Willoughby B.C. Liquid rubbers. – In Development Block Copolymers. – L. – N.Y., 1985. – P.239-292.

10. Жидкие углеводородные каучуки / М.М. Могилевич, Б.С. Туров, Ю.Л. Морозов и др. – М.: Химия, 1983. – 200 с.

11. Luxton A.R. The preparation, modification and application of nonfunctional liquid polybutadienes // Rubb. Chem. Technol. – 1981. – Vol.54. – № 3. – P.596-627.

12. Гринспен Ф. Эпоксидирование. // Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса. – М.: Мир, 1967. – С.140-157.

13. Aguiar M., Menezes S.M.C., Akselrud L. Configuration double bond selectivity in the epoxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene with w-chlorobenzonic acid // Makromol. Phys. Chem. – 1994. – Vol.195. – P.3937-3948.

14. Кинетика и механизм эпоксидирования низкомолекулярного дис-бутадиенового каучука гидроперекисью трет-бутила / Кошель Н.Е., Сапунов В.И., Туров Б.С., Попова В.В., Уставщиков Б.Ф. // Высокомолек. соедин. Сер. А. – 1980. – Т.22. – № 11. – С.2411-2415.

15. Структура и свойства низкомолекулярного эпокси-дис-бутадиенового каучука гидроперекисью трет-бутила / Туров Б.С., Кошель Н.Е., Шапиро Ю.Е., Мусабеев Ю.Ю., Быкова В.Н., Антонов Э.Л. // Высокомолек.

соед. Сер. Б. — 1981. — Т.23. — № 3. — С 216-219.

16. Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С. Молекулярно-динамическое исследование эпоксирированных олигобутиадиенов различной микроструктуры // Высокомолекулярное соед. Сер. А. — 2007. — Т.49. — № 6. — С.1113-1120.

17. Ishihara J. Solvent-free epoxidation using a tungstic acid catalyst on fluoroapatite // Tetrahedron Letters. — 2001. — Vol.42. — № 4. — P.695-697.

18. Kasch H. A novel highly effective and stereoselective epoxidation of allylic and homoallylic alcohols using chloral hydrate and hydrogen peroxide // Tetrahedron Letters. — 1996. — Vol.37. — № 46. — P.8349-8350.

19. Пат. 10201951 Германия, Cl. C08F8/08> Manufacture of acid-free epoxidized polybutadiene / Ondruschka B., Scholz P. (Германия); Ger. Offen. DE. — 10163784; Заявл. 22.12.01, Опубл. 3.09.03. — 12 с.

20. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. — М.: БИНОМ. Лаборатория

знаний. — 2006. — 282 с.

21. Zuchowska D. Polidieny modificowane metoda epoksidowania // Polimery. — 1986. — Vol.31. — № 6. — P.358-364.

22. Kouzai H., Kushina S., Ikeda Y. Solid state oxidation of diene polymers with hydrogen peroxide and formic acid // Kobunshi Ronbunshu — 2004. — Vol.61. — № 6. — P.358-364.

23. Пат. 2837827 Япония, Cl. C08J7/14 Method for surface treatment of a rubber product / Kaya H., Sugai T., Yamada Y. (JP) Fr. Demande JP Appl. — № 2002/98335; Заявл. 20.04.02, Опубл. 03.10.03. — 15 с.

24. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. — М.: Химия, 1976. — 367 с.

25. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, Ленингр. отд., 1972. — 311 с.

Поступила в редакцию 21.07.2008.