

На правах рукописи



ТКАЧЕВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
СТАТИСТИЧЕСКИХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

Специальность 05.17.06 – технология и переработка полимеров
и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Воронежском филиале ФГУП «НИИСК» в лаборатории растворной полимеризации, на АО «Воронежсинтезкаучук» и на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич
заведующий кафедрой химической технологии
пластических масс Российского химико-
технологического университета имени
Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Люсова Людмила Ромуальдовна
заведующая кафедрой химии и технологии
переработки эластомеров Московского
технологического университета

доктор технических наук, профессор
Морозов Юрий Львович
советнику генерального директора по научным
вопросам ООО «Научно-исследовательский институт
эластомерных материалов и изделий»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»

Защита состоится «15» февраля 2017 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9. В конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.01 _____ Биличенко Ю. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные отечественные и зарубежные исследования показали, что получаемый в растворах бутадиен-стирольный каучук (ДССК) обеспечивает улучшенный комплекс свойств протекторных резин. Настоящие и будущие потребности конкурентоспособной шинной промышленности связаны с каучуками ДССК с высоким содержанием винильных звеньев, наполненными маслом-пластификатором типа TDAE, а также с модифицированными полимерными цепями.

Для получения каучуков указанного типа в качестве инициатора используют н-бутиллитий в сочетании с электронодонерами, например N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином, гликолевыми эфирами, этилтетрагидрофуриловым эфиром, 2,2-бис(2-тетрагидрофурил)пропаном.

Однако осуществление промышленного производства ДССК с использованием электронодонорных соединений связано со сложностью очистки возвратного растворителя, а также проблемой перехода электронодонора в сточные воды в процессе выделения полимера из раствора водной дегазацией и загрязнением водоемов.

Известно использование алкоголятов в составе каталитической системы, таких как буюксид натрия, калия, рубидия и цезия в комплексе с н-бутиллитием для получения бутадиен-стирольных сополимеров. Но сведения о промышленном использовании алкоголятов в синтезе бутадиен-стирольных каучуков к моменту начала настоящей работы отсутствовали.

Для решения этой задачи необходимо было разработать новые экологически чистые иницирующие системы на основе н-бутиллития и щелочных и щелочноземельных металлов.

Цель работы. Создание энергосберегающей и малоотходной технологии промышленного получения растворных бутадиен-стирольных каучуков со статистическим распределением звеньев стирола и содержанием в диеновой части полимерной цепи 60÷70 % 1,2-звеньев, с регулируемым молекулярно-массовым распределением каучуков и высокими физико-механическими показателями вулканизатов на их основе.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи.

1. Выявление основных закономерностей модельной полимеризации стирола в растворе смешанного растворителя циклогексан – нефрас в присутствии н-бутиллития.

2. Установление влияния состава иницирующей системы и условий промышленного синтеза на строение и молекулярно-массовые характеристики макромолекул сополимеров бутадиена и стирола.

3. Изучение кинетики анионной сополимеризации бутадиена со стиролом при промышленном синтезе и разработка промышленной технологии получения ДССК непрерывной полимеризацией мономеров на новой каталитической системе.

4. Изучение технологических и эксплуатационных показателей полученных каучуков и вулканизатов на их основе.

Научная новизна.

1. При полимеризации стирола в смешанном растворителе (циклогексан + нефрас) в присутствии *n*-бутиллития установлены влияние состава растворителя на конверсию и степень исчерпания катализатора.

2. На примере сополимеризации стирола и бутадиена в смеси циклогексан + нефрас, показано отсутствие фронтального иницирования и постепенное расходование *n*-бутиллития в течение всего процесса.

3. Разработана новая иницирующая система для синтеза статистических бутадиен-стирольных сополимеров (ДССК), представляющая собой *n*-бутиллитий + алкоголят высококипящего аминспирта и установлена возможность регулирования процесса синтеза указанных сополимеров с изменением состава иницирующей системы и способа подачи ее в реактор.

Практическая значимость работы. В условиях непрерывной сополимеризации мономеров в адиабатическом режиме с применением иницирующей системы «*n*-бутиллитий + модификатор» разработана и реализована промышленная технология производства бутадиен-стирольного синтетического каучука ДССК с содержанием винильных звеньев бутадиена до 73% и комплексом свойств, удовлетворяющих требования потребителей.

Минимизирован побочный процесс образования высокомолекулярного нерастворимого полимера при непрерывной сополимеризации мономеров в каскаде реакторов за счет использования реакции передачи цепи и регулирования температурного режима.

Автор выносит на защиту:

1. Обоснование выбора иницирующей системы для промышленной реализации растворного технологического процесса получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров ДССК с оптимальной микроструктурой диеновой части полимерных цепей каучука.

2. Оптимальные условия синтеза растворных статистических бутадиен-стирольных сополимеров непрерывной полимеризацией мономеров с применением

инициирующих систем н-бутиллитий + модификатор и оптимальным способом их подачи в реактор.

3. Способы понижения доли высокомолекулярного нерастворимого полимера при непрерывной сополимеризации мономеров в каскаде реакторов.

4. Результаты исследования вулканизатов на основе каучука ДССК.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены:

На XIV международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Москва, 2008).

На XVIII международной научно-практической конференции НТЦ "НИИШП" XVIII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии, 21-25 мая 2012г.

Публикации по теме диссертации: опубликовано 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК и 3 тезиса докладов, получен патент РФ.

Структура работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста без учета приложений, включает 31 таблицу и 26 рисунков. Библиография насчитывает 145 литературных источников. Работа состоит из введения, литературного обзора (5 разделов), объектов и методов исследования (2 раздела), основного содержания работы (3 раздела), разработки промышленной технологии получения ДССК (12 разделов), выводов, списка используемой литературы и 7 приложений.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являются технология получения статистических сополимеров бутадиена со стиролом с использованием новых иницирующих систем и изучение сополимеров.

В работе использованы следующие физико-химические методы исследований: титриметрия - для определения состава модификаторов; инфракрасная спектроскопия с использованием прибора ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet 6700», гель-проникающая хроматография – прибор «Waters», оценку вязкости по Муни осуществляли на вискозиметре «Mooney MV-2000», резиновые смеси анализировали на приборе РПА-2000, упруго-гистерезисные свойства оценивали методом ДМА.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Некоторые закономерности полимеризации стирола

На первом этапе работы исследованы некоторые закономерности гомополимеризации стирола в циклогексане и в смеси циклогексан + нефрас в присутствии н-бутиллития. Изучение кинетики гомополимеризации стирола в смешанном растворителе в присутствии н-бутиллития вызвано тем, что при

синтезе статистических сополимеров бутадиена со стиролом в смешанном растворителе первым актом инициирования является присоединение стирола к активному центру. Об этом свидетельствует то, что на начальной стадии сополимеризации бутадиена со стиролом сополимер обогащен звеньями последнего.

При полимеризации стирола в смеси циклогексан + нефрас в начальный период система гомогенна и скорость реакции роста цепи равна скорости роста в циклогексане, в котором образующийся полистирол (ПС) растворим (рис. 1).

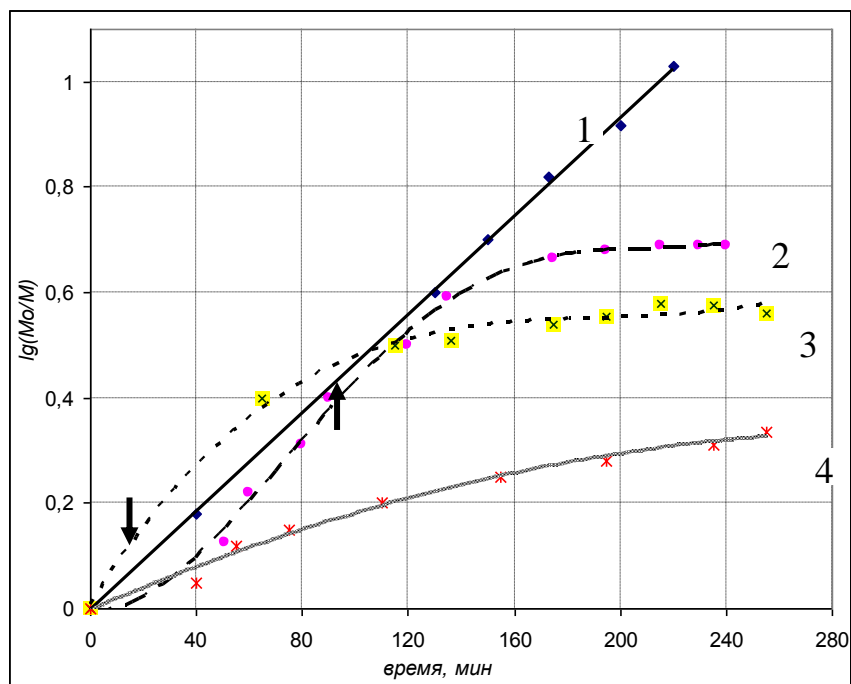


Рисунок 1 – Изменение конверсии в процессе гомополимеризации стирола в смеси циклогексан+нефрас (стрелкой показано начало появления гетерогенной фазы). Концентрация стирола 1,5 моль/л; $RLi=1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Содержание нефраса в смеси с циклогексаном % об.: 1 - 0; 2 - 18; 3 - 34; 4 – 45.

По мере уменьшения содержания стирола начинается расслаивание реакционной массы, причем тем раньше, чем выше содержание нефраса в его смеси с циклогексаном. Появление гетерогенности не сказывается на скорости полимеризации и процесс еще в течение некоторого времени идет с прежней скоростью. Для стабилизации выпадающего в осадок ПС использовали бутадиен-стирольный сополимер в количестве 0,5 % масс к стиролу.

На рис. 2 приведены кривые расхода н-бутиллития и стирола во времени, свидетельствующие о высоком остаточном содержании катализатора на завершающих стадиях процесса.

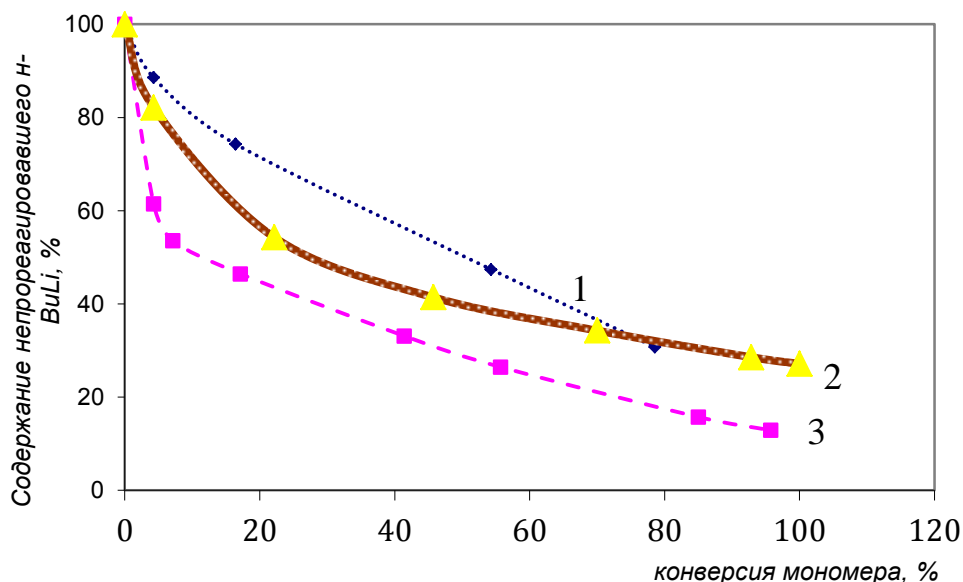


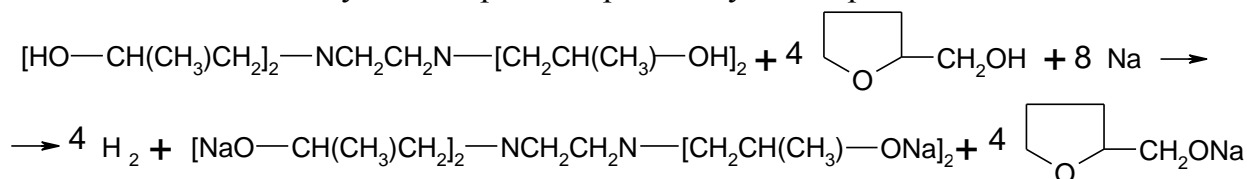
Рисунок 2 – Зависимость между количеством непрореагировавшего n-бутиллития и степенью превращения стирола (кривая построена по условно рассчитанной степени превращения инициатора по результатам опытов в реакторе объемом 16 м³). [BuLi]·10³, ммоль/л: 1 – 10,5; 2 – 4,5; 3 – 0,75.

Модификаторы n-бутиллития

Для получения бутадиен-стирольных сополимеров со статистическим распределением стирольных звеньев с использованием анионных инициаторов необходимо, чтобы относительные реакционные способности стирола и бутадиена в углеводородной среде были близки. Для этой цели к анионным инициаторам добавляют электронодоноры (ЭД) – модификаторы n-бутиллития. В качестве модификаторов в настоящей работе были выбраны алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов.

Для получения растворимых в толуоле алкоголятов использованы четырехатомный спирт N,N,N',N'-тетра(β-оксипропил)этилендиамин (лапрамол-294) и тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС). Последний повышает эффективность иницирующей системы n-бутиллитий + модификатор.

Разработан способ и технологическая схема получения модификатора (M-1) с использованием указанных спиртов и натрия в толуоле. Сущность процесса получения модификатора M-1 заключается в том, что смесь спиртов лапрамол-294 и ТГФС взаимодействуют с натрием в среде толуола по реакции:



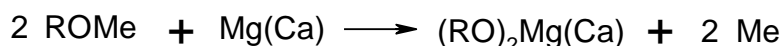
Благодаря тому, что алкогольаты сильно ассоциированы и склонны к комплексообразованию, использование разнородных спиртов в модификаторе М-1 позволило получить растворы достаточно высокой концентрации. Ниже приведены некоторые характеристики модификатора М-1.

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Подвижная прозрачная жидкость
Общая щелочность, моль/л	0,7÷2,5
Концентрация натрия, моль/л	0,6÷2,1
Концентрация свободных гидроксильных групп, моль/л	< 0,01

Наличие в модификаторе М-1 тетрагидрофурурилатных фрагментов при (со)полимеризации повышает содержание винильных звеньев до 80 % в диеновой части каучука ДССК и увеличивает скорость полимеризации.

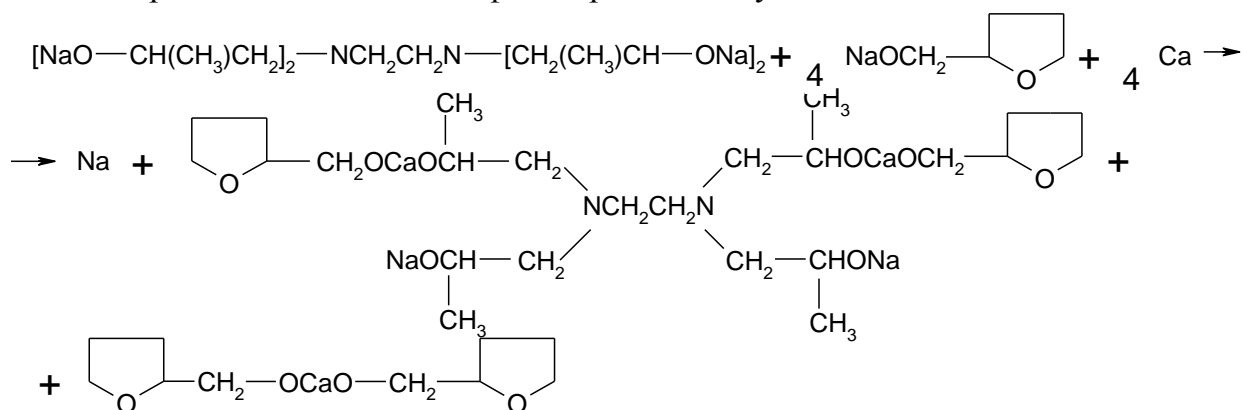
Модификатор М-1 стабилен при хранении в течение длительного времени (более одного года) при концентрациях в толуоле не ниже 2 моль/л, в то время как чистый тетрагидрофурурилат натрия при хранении выпадает в осадок и даёт растворы с концентрацией не выше 0,5 моль/л.

Для полного замещения водорода в гидроксильных группах на металл синтезировали смешанные алкогольаты щелочных и щелочноземельных металлов по схеме:



Щелочноземельный металл замещает щелочной металл, который выделяется в свободном виде и используется повторно. По указанной реакции получены смешанные алкогольаты натрия и магния и смешанные алкогольаты натрия и кальция. Гидроксильные группы используемых спиртов полностью находятся в алкогольатной форме.

Содержащий кальций модификатор М-11 получали по схеме:



Состав натрийкальциевого модификатора М-11 представлен ниже.

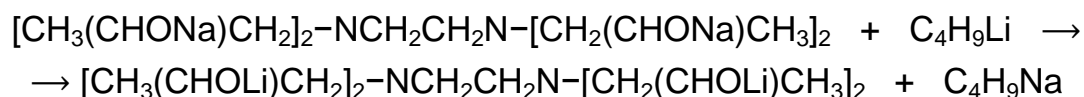
Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Подвижная прозрачная жидкость
Общая щелочность, моль/л	2,5
Массовая доля натрия, % масс	1,49
Концентрация кальция, моль/л	0,35
Содержание сухого вещества, % масс	25,0
Плотность раствора, г/см ³	0,94
Концентрация звеньев ТГФС, моль/л	1,2
Концентрация азота, г-ат/л	0,22

Иницирующая система для получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров

В результате реакции алкоголята щелочного металла с н-бутиллитием образуются перекрестные ассоциаты, обладающие особыми химическими свойствами, отличающимися от свойств механических смесей компонентов. При этом между металлуглеродными и металлкислородными связями может существовать динамическое таутомерное равновесие, приводящее к иным центрам роста полимерной цепи, нежели в случае применения одного н-бутиллития.

Добавки алкоголятов щелочных металлов наряду с изменением скорости сополимеризации вызывают изменение в микроструктуре диеновой части сополимера, увеличивая от 6 до 70 % содержание винильных звеньев, которое зависит от температуры сополимеризации, типа металла в алкогольате и соотношения алкогольат : н-бутиллитий.

При взаимодействии в нефрасе толуольных растворов модификатора М-1 и н-бутиллития образуется осадок ярко-лимонного цвета, содержащий бутилнатрий в комплексе с алкогольатом лития по реакции:



при этом часть бутилата лития находится в растворе.

Аналогичным образом ведет себя и модификатор М-11, содержащий натрий-кальциевый алкогольат.

В связи с тем, что при получении каучука ДССК модификатор и н-бутиллитий взаимодействуют в шихте (растворитель и мономеры) в режиме «in situ» происходит реакция иницирования и осадок постепенно переходит в раствор. Сополимеризация мономеров протекает в растворе на образовавшемся комплексе бутилнатрий – модификатор, и при этом микроструктура

контролируется натриевыми активными центрами в присутствии электронодонорных тетрагидрофуруриловых фрагментов.

Влияние модификаторов М-1 и М-11 на процесс сополимеризации бутадиена со стиролом

В условиях пилотной установки при периодической сополимеризации мономеров в смешанном растворителе изучен состав сополимеров полученных в присутствии н-бутиллития и модификатора М-1.

Сополимеризацию проводили при концентрации мономеров в шихте 14 % масс; концентрация н-бутиллития 0,07 г/100 г мономеров; температуре 40 °С.

Сополимеризация бутадиена со стиролом на одном н-бутиллитии из-за различия в активности сомономеров дает конверсионно неоднородный сополимер. Использование иницирующей системы н-бутиллитий + модификатор М-1 позволяет получить сополимер бутадиена со стиролом со статистическим распределением звеньев стирола на всех стадиях процесса сополимеризации (табл. 1), что свидетельствует о сближении констант сополимеризации сомономеров.

Таблица 1 Содержание звеньев стирола в сополимере при различной конверсии мономеров. Состав шихты: стирол:бутадиен 22:78 концентрация мономеров 10 % масс, температура сополимеризации 50 °С

Время от начала полимеризации, мин	Конверсия мономеров, % *	Содержание звеньев стирола в сополимере, % масс.
10	28	21,3
15	46	21,5
25	68	21,6
45	90	23,6
120	100	19,6

* - по сухому остатку

Установлено, что в условиях периодической сополимеризации модификаторы н-бутиллития выполняют следующие функции:

- обеспечивают статистическое распределение звеньев стирола;
- регулируют микроструктуру диеновой части полимера, позволяя получать от 15 до 80 % масс винильных звеньев;
- повышают скорость сополимеризации мономеров;
- обеспечивают сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1,8 \div 2,2$);
- способствуют образованию высокомолекулярного полимера линейной структуры (вязкость по Муни 120-130 усл. ед.);
- предотвращают гелеобразование;

- связывают примеси в шихте такие полярные как вода, O_2 , CO_2 и другие, разрушающие н-бутиллитий, что обеспечивает более низкий расход н-бутиллития.

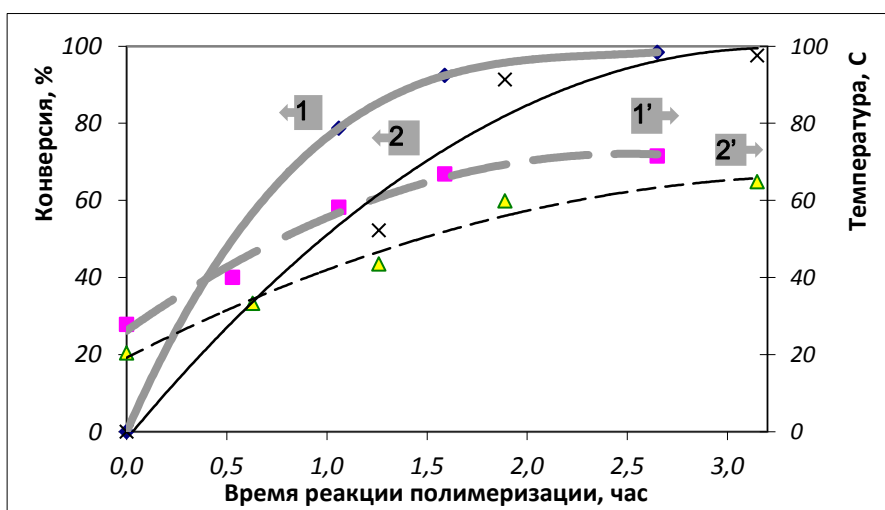
Промышленная технология получения ДССК

Полученные по периодической технологии результаты сополимеризации бутадиена со стиролом были использованы для разработки промышленной технологической схемы непрерывной сополимеризации указанных мономеров на новой иницирующей системе.

Технология получения бутадиен-стирольных сополимеров на иницирующей системе н-бутиллитий + модификатор М-11 (М-1) включает следующие стадии: приготовление шихты, сополимеризацию, остановку процесса, заправку антиоксидантом и пластификатором, выделение каучука из раствора и сушку.

Разработанная технологическая схема позволяет получать ряд марок каучука ДССК. До 2009 г наиболее востребованной была марка ДССК-2545М27 (содержание стирола – 25 % масс, количество 1,2-звеньев – 45-55 % масс, содержание масла-пластификатора – 27 % масс), для получения которой использовали иницирующую систему н-бутиллитий + модификатор М-1. В связи с востребованностью высоковинильного сополимера выпускается марка ДССК-2560М27 (содержание стирола – 25 % масс, количество 1,2-звеньев – 64 ± 2 % масс, содержание масла-пластификатора – 27 % масс), для синтеза которой использована иницирующую систему н-бутиллитий + модификатор М-11.

На рис. 3 показано изменение конверсии и температуры в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом при использовании модификаторов М-1 и М-11.



Молярное соотношение модификатор М-1 : н-бутиллитий равно 0,8 : 1,0 (1, 1') и молярное соотношение модификатор М-11 : н-бутиллитий равно 2,0 : 1,0; (2, 2'); 1, 2 - конверсия мономеров; 1', 2' - изменение температуры.

Рисунок 3 – Сополимеризация бутадиена со стиролом в адиабатическом режиме при дозировке н-бутиллития – 2,74 моль/т мономеров.

Полученные данные свидетельствуют практически о полной конверсии мономеров при максимальной температуре не выше 75 °С.

На примере синтеза каучука ДССК-2545 показано, что сополимер на всех стадиях процесса содержит одинаковое количество звеньев стирола за исключением начального периода сополимеризации где он незначительно обогащен последними.

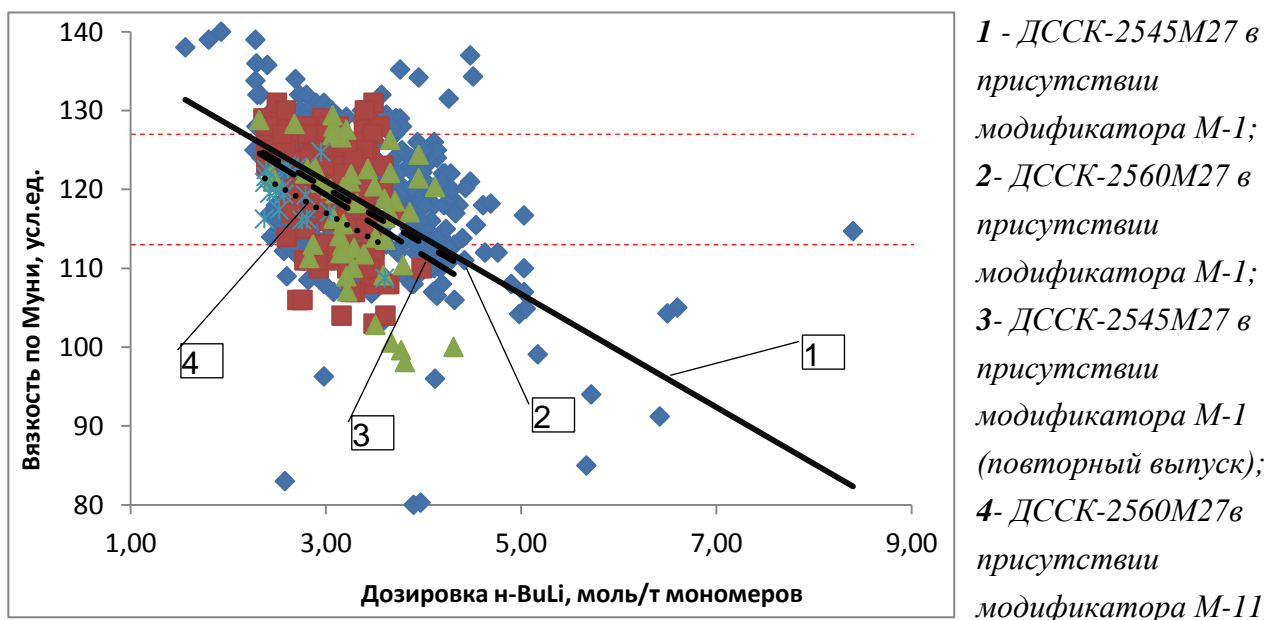
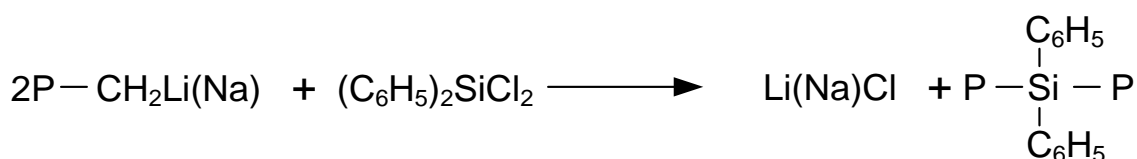


Рисунок 4 – Влияние дозировки n-BuLi на вязкость полимера по Муни (до маслонаполнения) при выпуске каучуков ДССК-2545М27 (1, 3) и ДССК-2560М27 (2,4) в присутствии модификатора М-1 (1-3) и М-11 (4). Пунктир – область допустимых пределов регулирования вязкости по Муни.

Как видно из рис. 4 диапазон дозировок n-бутиллития для достижения оптимальных значений вязкости по Муни практически совпадает для каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 и находится в интервале 2,5-4,0 моль/т мономеров при использовании модификаторов М-1 и М-11.

Повышение начальной температуры сополимеризации приводит к уменьшению доли 1,2-звеньев в диеновой части сополимера, причем в тем большей степени, чем ниже мольное соотношение модификатора: n-бутиллитий (рис. 5)

Показана возможность увеличения показателя «вязкость по Муни» путем сочетания «живущих» полимерных цепей при их взаимодействии с дифенилдихлорсиланом (ДФДХС):



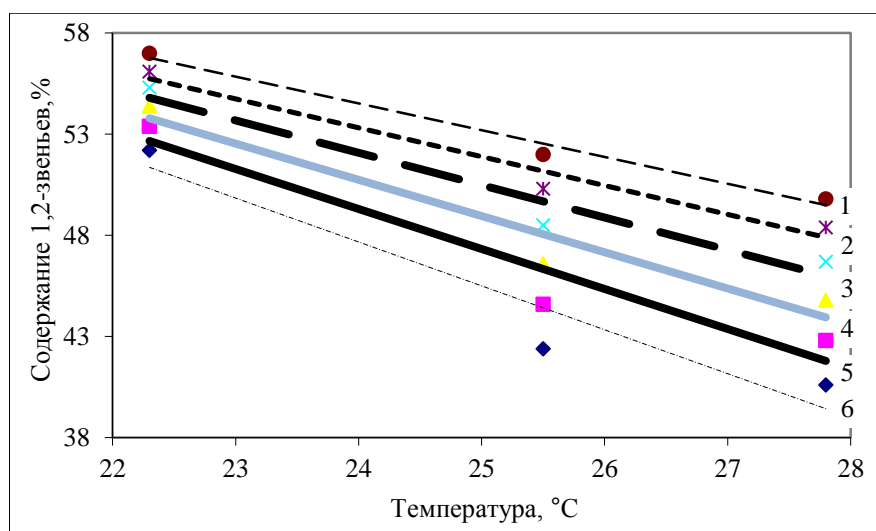


Рисунок 5 – Влияние начальной температуры шихты на содержание 1,2-звеньев бутадиена в каучуке ДССК2545М27 при мольных соотношениях модификатор М-1 к н-бутиллитию 0,85 (1), 0,8 (2), 0,75 (3), 0,70 (4), 0,65 (5), 0,60 (6)

Изменение вязкости сополимера по Муни в зависимости от мольного отношения ДФХДС : н-бутиллитий оценивали после завершения процесса при температуре 71°C (69÷76°C) и конверсии не менее 98%.

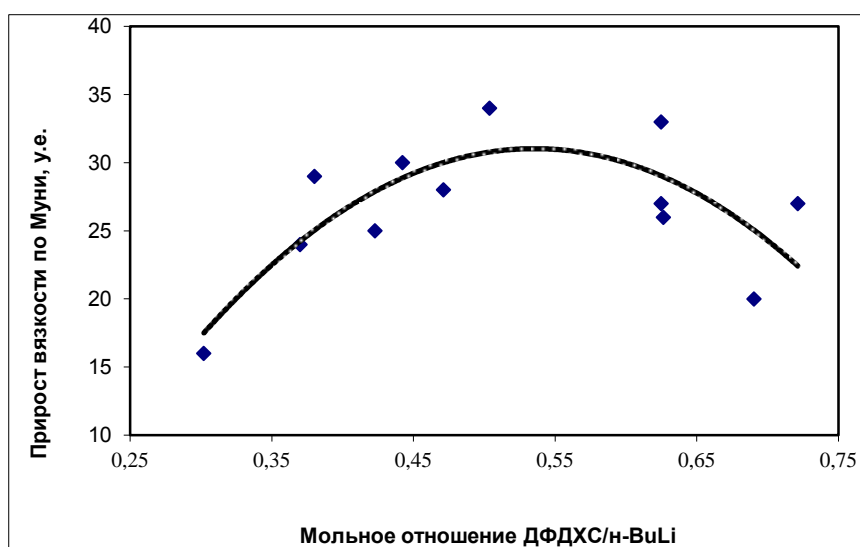


Рисунок 6 – Влияние мольного соотношения ДФХДС: н-бутиллитий на изменение вязкости полимера (количество н-бутиллития 3,9 моль/т мономеров, соотношение модификатор М-11 : н-бутиллитий 0,64: 1,00)

Как следует из рис. 6, максимальный прирост вязкости по Муни достигается при мольном соотношении ДФХДС : н-бутиллитий 0,50 – 0,55.

На основании установленных закономерностей процесса синтеза каучука ДССК в непрерывных условиях с использованием иницирующих систем *n*-бутиллитий + модификаторы М-1 или М-11 разработаны технологические режимы производства этого каучука, которые используют в настоящее время (табл. 2).

Таблица 2. Типичные технологические режимы процесса полимеризации при выпуске каучука ДССК различных марок

Показатель	Значения показателей для каучуков		
	ДССК-2560	ДССК-2560М27	ДССК-2545М27
Расход растворителя, т/ч	23,5÷24,0	20,0÷21,0	20,0÷21,0
Расход мономеров, т/ч	2,5÷2,6	2,0÷2,3	2,0÷2,3
Концентрация мономеров в шихте, %	9,6÷10,0	9,0÷9,2	9,0÷9,2
Содержание стирола в смеси мономеров, %	24,0÷24,5	25,0÷25,5	25,0÷25,5
Дозировка <i>n</i> -BuLi, моль/т (кг/т)	4,2÷4,9 (0,27÷0,31)	2,4÷3,0 (0,15÷0,19)	2,6÷3,0 (0,17÷0,19)
Дозировка модификатора М-11, моль/т (кг/т)	8,5÷9,5 (0,79÷0,88)	7,0÷8,0 (0,65÷0,75)	2,6÷3,2
Мольное соотношение модификатора М-11/ <i>n</i> -BuLi	1,9÷2,3	2,3÷3,1	0,8÷1,1
Температура (°С): шихты по полимеризаторам номер:	15÷20	16÷21	18÷22
1	36÷42	36÷39	36÷39
2	53÷56	50÷53	50÷53
3	61÷62	53÷59	53÷59
4	62÷66	59÷60	59÷60
5	62÷64	60÷62	60÷62

Свойства каучуков ДССК и вулканизатов на их основе

При промышленных выпусках каучуков ДССК в оптимальных режимах сополимеризации достигнуты свойства, обеспечивающие требуемые значения физико-механических показателей вулканизатов. Высокое содержание винильных звеньев бутадиена (48 – 64 %) обуславливает пониженную эластичность вулканизатов при нормальных условиях. Характеристики вулканизатов соответствуют требованиям потребителей и представлены в таблице 3.

При промышленном выпуске в оптимальных температурных режимах полидисперсность выпущенных партий ДССК-2545М27, составила 1,9-2,2, что свидетельствует об эффективности иницирующей системы.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что с повышением содержания 1,2-звеньев бутадиена температура стеклования повышается при одинаковом содержании звеньев стирола. Введение масла в количестве ~ 26-29 % снижает температуру стеклования каучука на 8-10 °С.

Таблица 3 Характеристики и физико-механические свойства каучуков и вулканизатов на их основе

Наименование показателей	Значение показателей для марок каучука				
	ДССК-2545М27 (партия 1)	ДССК-2560М27 (партия 1)	ДССК-2545М27 (партия 2)	ДССК-2545М27 (ЛС) (партия 2)	ДССК-2560М27 (партия 2)
1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 ⁰ С), усл. ед.	49	50	49	49	50
Массовая доля сольвентного экстракта, %	27	28	27	26	29
Массовая доля звеньев стирола, %	26	27	27	25	26
Массовая доля 1,2-звеньев, %	48	62	51	46	64
Молекулярно-массовые характеристики полимера:					
$M_n \cdot 10^{-3}$	177	192	198	176	196
$M_w \cdot 10^{-3}$	382	415	372	368	456
M_w / M_n	2,2	2,2	1,9	2,1	2,3
Свойства вулканизатов:					
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	10,2	9,0	9,1	9,8	11,0
Условная прочность при растяжении, МПа	19,5	18,0	18,2	18,7	20,0
Относительное удлинение при разрыве, %	478	460	466	462	510

Качественные показатели каучука ДССК-2560М27 подтверждены независимыми исследованиями произведенными фирмами «Мишлен» и «Континенталь», которые являются одними из ведущих производителей в шинной промышленности.

АО «Воронежсинтезкаучук» в настоящее время является единственным предприятием в России, которое производит каучуки ДССК-2560М27, ДССК-2560 в промышленном масштабе. Эта продукция востребована ведущими производителями шин. Имеются положительные отзывы.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая иницирующая система н-бутиллитий + модификатор – смешанный алкогольят щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Mg, Ca) металлов, с использованием которой установлены оптимальные условия сополимеризации бутадиена со стиролом, реализованные в промышленной технологии производства бутадиен-стирольных каучуков марок ДССК.

2. Найдены оптимальные соотношения исходных металлов (Na, K, Mg, Ca) и спиртов [N,N,N',N'-тетра(β-оксипропил)этилендиамина и тетрагидрофурфурилового спирта], позволяющие синтезировать растворы модификаторов н-бутиллития высокой концентрации стабильные при длительном хранении.

3. На примере гомополимеризации стирола на разработанной иницирующей системе установлены закономерности расхода инициатора и влияние состава растворителя (циклогексан и нефрас) на скорость полимеризации стирола.

4. В условиях непрерывной сополимеризации стирола и бутадиена в присутствии иницирующей системы н-бутиллитий + модификатор установлены оптимальные соотношения н-бутиллитий : модификатор и скорость дозировки каталитической системы, позволяющие получать сополимеры со статистическим распределением звеньев стирола.

5. С использованием полученных результатов проведена адаптация существующей технологической схемы для производства каучуков ДССК на новой иницирующей системе и начато промышленное производство этих каучуков с регулируемым содержанием 1,2-звеньев бутадиена

6. Разработанная технология позволила резко понизить количество нерастворимой фракции сополимера, что увеличило время работы технологического оборудования до чистки и повысило экономическую эффективность производства.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Гусев А.В., Рачинский А.В., Ситникова В.В., Ткачев А.В., Киреев В.В., Глуховской В.С. Технический синтез статистических бутадиен-стирольных сополимеров // Каучук и резина. 2010. №1. С. 12-14.

2. Гусев А.В., Рачинский А.В., Ситникова В.В., Ефремов А.А., Ткачев А.В., Бочаров В.Л., Киреев В.В., Глуховской В.С. Свойства промышленных высоковинильных бутадиен-стирольных растворных каучуков // Каучук и резина. 2010. №1. С. 14-16.

3. А. В. Ткачев, Седых В. А. Современные технологии анионной полимероизхации // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2013. № 57. С. 143 – 157.

4. Глуховской В.С. Литвин Ю.А., Прохоров Н.И., Ситникова В.В., Рачинский А.В., Ткачев А.В., Деев В.В., Способ получения бутадиен-стирольных статистических полимеров: Патент РФ № 2434025, 2010 г.

5. Ткачев А.В., Ситникова В.В., Малыгин А.В., Рачинский А.В., Авдеенко Н.А., Глуховской В.С. Промышленный синтез растворного бутадиен-стирольного каучука непрерывной полимеризацией // XVIII Международная научно-практическая конференция НТЦ "НИИШП" XVIII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии. Москва: 21-25 мая 2012.

6. Ситникова В.В., Малыгин А.В., Туренко С.В., Хатунцева Т.В., Ткачев А.В., Шевченко М.П., Глуховской В.С. Синтез и свойства функционализированного бутадиен-стирольного каучука ДССК // XVIII Международная научно-практическая конференция НТЦ "НИИШП" XVIII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии. Москва: 21-25 мая 2012г.

7. Ситникова В.В., Малыгин А.В., Хатунцева Т.В., Ткачев А.В., Сулоева Т.Р., Струкова И.Ю. Синтез бутадиен-стирольных каучуков ДССК с использованием эфирного модификатора // XVIII Международная научно-практическая конференция НТЦ "НИИШП" XVIII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии. Москва: 21-25 мая 2012г.

8. Лынова А.С., Фаляхов М.И., Михалева Н.А., Ткачев А.В. и др. Сравнительные испытания резиновых смесей и вулканизатов на основе синтетического цис-бутадиенового СКД-НД-ВВ и импортного аналога // Тезисы XX Юбилейная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» - Москва, 2015 – с.40

9. Лынова А.С., Фаляхов М.И., Михалева Н.А., Ткачев А.В. и др. Влияние содержания связанного стирола в синтетическом бутадиен-стирольном каучуке на свойства протекторных резин // Тезисы XX Юбилейная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» - Москва, 2015 – с.41

10. Лынова А.С., Фаляхов М.И., Михалева Н.А., Ткачев А.В. и др. Исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 ВВ // Тезисы XX Юбилейная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» - Москва, 2015 – с.42