

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

ТКАЧЕВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

Специальность 05.17.06 – технология и переработка полимеров
и композитов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

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

2016г.–Москва

ОГЛАВЛЕНИЕ

Нормативные ссылки	-4
Обозначения и сокращения	-5
Введение	-6
Глава 1. Литературный обзор	-11
1.1. Предпосылки применения вулканизатов на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков для современных шин	-11
1.2. Метод анионной сополимеризации диенов и винилароматических соединений	-14
1.3. Иницирующие системы для синтеза ДССК	-18
1.4. Гелеобразование в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом и способ его устранения	-29
1.5. Заключение. Постановка задачи и программа исследований	-32
Глава 2. Объекты и методы исследования	-35
2.1. Объекты исследования	-35
2.2. Методы исследования	-37
Глава 3. Основное содержание работы.	-38
3.1. Некоторые закономерности полимеризации стирола	-38
3.2. Модификаторы н-бутиллития.	-44
3.3. Технология промышленного получения модификаторов	-46
Глава 4. Разработка промышленной технологии получения ДССК	-52
4.1. Новые иницирующие системы для получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров	-52
4.2. Изучение условий синтеза ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 на пилотной установке	-54
4.3. Исследование взаимосвязи дозировки инициатора и конверсии стирола в процессе периодической сополимеризации мономеров	-57
4.4. Описание технологической схемы при промышленном выпуске каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27	-60

4.4.1. Приготовление шихты и полимеризация-60
4.4.2. Выделение каучука из раствора-62
4.4.3. Сушка и упаковка каучука-63
4.4.4. Контроль процесса получения каучука ДССК-2560М27-64
4.5. Узел ввода шихты и компонентов каталитического комплекса (подбор способа дозирования)-65
4.6. Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 методом непрерывной сополимеризации мономеров в присутствии модификатора М-1 и М-11-69
4.6.1. Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2560М27 и ДССК-2545М27 в присутствии модификатора М-1-70
4.6.2. Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2560М27 в присутствии модификатора М-11-74
4.7. Изучение влияния дозировки инициатора н-BuLi модифицированного М-1 (М-11) на вязкость полимера-77
4.8. Изучение влияния содержания агента линейного сочетания ДФДХС на вязкость полимера-79
4.9. Изучение влияния температуры сополимеризации и молярного отношения модификаторов М-1 (М-11) к н-BuLi на образование винильных звеньев в бутадиеновой части ДССК-80
4.10. Изучение кинетики сополимеризации бутадиена со стиролом на предлагаемых иницирующих системах при промышленном синтезе-84
4.11. Изучение процессов гелеобразования в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом и условия устранения-89
Глава 5.. Свойства каучуков ДССК-2560М27, ДССК-2560М27, ДССК-2545М27(ЛС) и вулканизатов на их основе-97
Выводы-102
Литература-103
Приложения-115

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

1. ASTM-D 1646-07 Стандартная методика испытания каучуков – Оценка вязкости, релаксации внутренних напряжений и характеристик вулканизации (вискозиметром Муни)
2. ASTM-D 5668 Стандартный метод испытаний синтетического каучука – Летучее вещество
3. ASTM-D 5774 Стандартные методы испытаний синтетического каучука – Химический анализ экстрагируемых веществ
4. ASTM-D 5667 Стандартные методы испытаний синтетического каучука – Содержание общей и растворимой в воде золы
5. ASTM-D 3185-06 Стандартные методы испытаний резин – Оценка характеристик стирол-бутадиеновых каучуков (SBR), включая их смеси с маслом
6. ASTM-D 5289-07a Стандартные методы свойств каучуков – Вулканизация с использованием кюрометров без ротора
7. ASTM-D 412-06 Стандартные методы испытаний вулканизированных каучуков и термопластичных эластомеров – Растяжение
8. ГОСТ 270-75 Резины. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении
9. ГОСТ 263-75 Резины. Метод определения твердости по Шору А
9. ГОСТ 27110-86 Резины. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ДССК	– дивинил-стирольный синтетический каучук;
ММР	– молекулярно-массовое распределение;
БСК	– бутадиен-стирольный каучук;
э-БСК	– эмульсионный бутадиен-стирольный каучук;
р-БСК	– растворный бутадиен-стирольный каучук;
ФМП	– физико-механические показатели;
ПДК	– предельно допустимая концентрация;
ОПВ	– опытно-промышленный выпуск;
НТЦ	– научно-технический центр;
ГПХ	– гельпроникающая хроматография;
ТГФ	– тетрагидрофуран;
ТГФС	– тетрагидрофурфуриловый спирт;
ДФДХС	– дифинилдихлорсилан;
СКД	– синтетический каучук дивинильный (на титановой каталитической системе);
СК	- синтетический каучук;
ММ	- молекулярная масса;
ПС	- полистирол;
СКИЛ	- синтетический каучук изопреновый литиевый;
СКДЛ	- синтетический каучук дивинильный литиевый.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно изменились приоритетные требования, предъявляемые к автомобильным шинам. Возросло значение безопасности езды, экономии топлива, экологической безопасности. Проблемы чистоты воздуха, воды и сохранения природы стали насущными проблемами человечества. Особенно актуально это для жителей больших городов и мегаполисов.

Применительно к шинам на первое место выдвинулись такие требования как высокие сцепные свойства, а в частности, высокое сцепление с мокрой дорогой, низкие потери на качение, благоприятные экологические характеристики [1, 2]. Увеличилась дифференциация по назначению шин [3, 4, 21, 22].

Сцепление шин с мокрой дорогой является результатом высокочастотного деформирования скользящей поверхности и в значительной степени определяется гистерезисными свойствами протекторных резин. При торможении шины на дороге в зоне контакта развиваются высокие температуры, по некоторым данным около 100-150°C. Отсюда главное направление – снижение теплообразования в протекторных резинах.

В связи с переменами в автомобильной промышленности требования к автомобилям изменились. На одно из ведущих мест вышли: глобальное потепление, сохранение озонового слоя земли, загрязнение воздушной среды в больших городах, утилизация отходов и другие. В частности стала задача снижения выбросов углекислого газа в атмосферу образующегося при сжигании топлива, поэтому повышение эффективности использования энергии топлива совершенно необходимо.

Одним из каучуков, обеспечивающих необходимые требования, является «экологически чистый» бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации со средним и высоким содержанием винильных звеньев [5-11].

Растворные бутадиен-стирольные каучуки постепенно вытесняют эмульсионные, ввиду достигнутых физико-механических и эксплуатационных свойств полимера и вулканизатов, а так же и экологической безопасности.

В настоящее время увеличивается спрос на ДССК с содержанием винильных звеньев на уровне $50\pm 2\%$ и $66\pm 4\%$.

По сравнению с эмульсионным бутадиен-стирольным каучуком ДССК обеспечивающий более низкий гистерезис и более высокий модуль и когезионную прочность. Регулирование содержания винильных звеньев позволяет снижать температуру стеклования ДССК, что дает возможность больше наполнять его теуглеродом и маслом – пластификатором, не снижая необходимых физикомеханических свойств. По сравнению с другими каучуками ДССК с высоким наполнением теуглеродом более 50% является высокоэкономичным. Более низкое теплообразование в шинах из ДССК является существенным преимуществом по сравнению с другими каучуками и предпочтительно для длительной безопасности пробега даже в условиях пустыни.

Резины на основе ДССК позволяют повысить плавность хода, сократить потребление топлива и как следствие снижение загрязнения воздушного бассейна продуктами сгорания топлива. Одновременно эти резины улучшают сцепление с мокрой и заснеженной дорогой при сохранении общего пробега шины [13].

Известно, что р-БСК, имеющие повышенное содержание 1,2-звеньев придают шинам уникальную комбинацию таких свойств как хорошее сцепление с дорожным покрытием и низкое сопротивление качению [14]. В условиях жесткой эксплуатации теплообразование а, следовательно, и сопротивление качению у этого каучука оказалось меньше, чем у полимеров с обычной структурой. Так же низкое теплообразование в шинах из р-БСК является существенным преимуществом по сравнению с другими каучуками и предпочтительно для длительного безостановочного пробега [15].

Резины из растворных БСК имеют более высокую скорость вулканизации, что существенно увеличивает производительность оборудования по сравнению с другими каучуками в аналогичных условиях.

Каучуки р-БСК (отечественная марка ДССК), не содержащая олигомерных фракций, производят методом анионной полимеризации, позволяющей регулировать состав, макро- и микроструктуру полимера в широком диапазоне, получать статистические каучуки линейной и разветвленной структуры [16-20].

Ряд компаний производят подобные каучуки высокого качества и продолжают поиск способов производства более конкурентоспособных полимеров, удовлетворяющих требованиям автомобильной промышленности.

Возросшая конкуренция на мировом рынке синтетических каучуков усиливает возможность прогресса в этой отрасли [12]. Отсюда актуальной задачей является разработка каталитических систем и поиск способов производства высоковинильных экологически чистых полимеров с требуемой микроструктурой и необходимыми физико-механическими свойствами.

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 *n*-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 по-

лучения 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 н-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 инициирования и постепенное расходование н-бутиллития в течение всего процесса.

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

Практическая значимость работы. В условиях непрерывной сополимеризации мономеров в адиабатическом режиме с применением инициирующей системы «н-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 инициирующей 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.

На XX Юбилейной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: Сырье, Материалы, Технологии» - Москва, 2015

Публикации по теме диссертации: опубликовано 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК и 6 тезисов 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Предпосылки применения вулканизатов на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков со для современных шин

Развитие производства шин с минимальным сопротивлением качению при сохранении неизменными сопротивления истиранию и сопротивления скольжению по мокрой поверхности базируется на оптимальном использовании метода получения растворного бутадиен-стирольного каучука и применения осажденного кремнекислотного наполнителя. Это позволяет добиться значительного уменьшения сопротивления качению при одновременном улучшении сопротивления скольжению по мокрой дороге при тех же параметрах истирания, снизить расход топлива на 5 - 7%.

Это ведет к использованию вместо классических полимеров для изготовления протектора растворных бутадиен-стирольных каучуков р-БСК со специальными свойствами взамен эмульсионных.

В последние годы в связи с энергетической ситуацией, которая стала определяющим фактором экономики, экономия топлива является одним из важнейших показателей. Значительная доля, до 7% от общего расхода, топлива легкового автомобиля приходится на сопротивление качению в шинах, причем 60-70% из них приходится на протектор [85]. Поэтому исследователями проводятся интенсивные работы по созданию шин с низким сопротивлением качению. При этом условия безопасности движения должны быть сохранены, т.е. протекторные резины должны иметь высокий уровень сцепления с дорожным покрытием.[84-92].

Известно, что бутадиен-стирольные сополимеры, имеющие повышенное содержание 1,2-звеньев бутадиена придают шинам уникальную комбинацию свойств хорошего сцепления с дорожным покрытием и низким сопротивлением качению. В условиях жесткой эксплуатации теплообразование а, следова-

тельно, и сопротивление качению у этого каучука оказалось меньше, чем у полимеров с обычной структурой [86, 88, 93-95].

В настоящее время по данным зарубежной информации растворные бутадиен-стирольные (ДССК) каучуки постепенно стали заменять эмульсионные БСК, и потребление ДССК медленно, но непрерывно возрастает, особенно, для изготовления шин с низким сопротивлением качению.

По данным фирмы "Мишлен", которая располагает собственным производством ДССК, шинный сектор составляет основную область применения ДССК. Протекторы шин на основе ДССК обеспечивают превосходное сцепление с дорожным покрытием. При одинаковом наполнении техуглеродом шины из растворного ДССК обладают более низким сопротивлением качению, что отражается на экономии топлива, так как только один этот фактор составляет 40 % общих потерь энергии, когда шины находятся в движении.

По сравнению с эмульсионным БСК, ДССК проявляет более низкий гистерезис и более высокий модуль, и когезионную прочность. Регулирование содержания винильных звеньев позволяет снижать $\text{tg}\delta$ ДССК, что дает возможность больше наполнять его техуглеродом и маслом-пластификатором, не снижая необходимых физико-механических свойств.

По сравнению с другими каучуками, ДССК с высоким наполнением техуглеродом $> 50\%$ является высокоэкономичным.

Более низкое теплообразование в шинах из ДССК является существенным преимуществом по сравнению с другими каучуками и предпочтительно для длительной безопасности пробега даже в условиях пустыни.

Резины из ДССК имеют большую скорость вулканизации по сравнению с э-БСК, что существенно увеличивает производительность оборудования по сравнению с другими каучуками в аналогичных условиях. Изделия из ДССК превосходно сохраняют цвет, и даже в суровых условиях эксплуатации окраска не выцветает и не изменяется.

В настоящее время за рубежом производство растворных бутадиен-стирольных каучуков (р-БСК) непрерывно возрастает.

Основную область применения р-БСК составляет шинный сектор. В последние годы в связи с энергетической ситуацией, которая стала определяющим фактором экономики, экономия топлива является одним из важнейших показателей. Значительная доля, до 7% от общего расхода, топлива легкового автомобиля приходится на сопротивление качению в шинах, причем 60-70% из них приходится на протектор. Поэтому исследователями проводятся интенсивные работы по созданию шин с низким сопротивлением качению, причем условия безопасности движения должны быть сохранены, т.е. протекторные резины должны иметь высокий уровень сцепления с дорожным покрытием [23-28, 84]. Протекторы шин на основе р-БСК обеспечивают превосходное сцепление с дорожным покрытием. При одинаковом наполнении техуглеродом шины из растворного БСК обладают более низким сопротивлением качению, что отражается на экономии топлива (снижение загрязнения воздушного бассейна продуктами сгорания топлива), так как только этот один фактор составляет около от 40÷60% по различным литературным источникам общих потерь энергии, когда шины находятся в движении [122].

Известно, что р-БСК, имеющие повышенное содержание 1,2-звеньев придают шинам уникальную комбинацию свойств хорошего сцепления с дорожным покрытием и низким сопротивлением качению [123]. В условиях жесткой эксплуатации теплообразование а, следовательно, и сопротивление качению у этого каучука оказалось меньше, чем у полимеров с обычной структурой [16, 23-28, 89, 122]. Так же низкое теплообразование в шинах из р-БСК является существенным преимуществом по сравнению с другими каучуками и предпочтительно для длительного безостановочного пробега.

В связи с вышеуказанным, актуальной задачей является получение ДССК с высоким содержанием (64 ± 4 %) винильных звеньев [23-29].

Для решения данной проблемы было проведено ряд исследований и поиск каталитической системы, позволяющей получать растворный ДССК с высоким содержанием 1.2-звеньев бутадиена.

Таким образом, возрастающие требования к энергосбережению, безопасности движения автомобильного транспорта, экологии, а так же достаточный уровень научных исследований в области анионной полимеризации мономеров явились предпосылками создания технологии получения востребуемых рынком растворных сополимеров диенов и винилароматических мономеров со специальными свойствами.

1.2. Метод анионной сополимеризации диенов и винилароматических соединений

Обширные исследования проведены по полимеризации диенов и винилароматических соединений методом анионной полимеризации. Механизму полимеризации посвящены работы Еросалимского, Короткова и др. [44-48].

Анионная полимеризация с использованием литийорганических инициаторов по механизму «живых» цепей позволяет получать линейные полимеры с узким ММР и практически с любой заданной молекулярной массой. Наиболее широко изучены закономерности анионной полимеризации в присутствии щелочных металлов и их соединений [30-32].

При совместной полимеризации бутадиена и стирола в среде алифатических и ароматических растворителей на литийорганических катализаторах сначала происходит полимеризация бутадиена, а затем, после полного расходования бутадиена, начинается полимеризация стирола [33-37].

При отдельной полимеризации стирол более активен, чем бутадиен [38-43].

При сополимеризации бутадиена со стиролом в углеводородной среде под действием литийалкилов (LiR), литийполибутадиеновый активный центр является более стабильным, чем литийполистирольный. Соответственно, более высокая реакционная способность бутадиена при анионо-координационной сополимеризации со стиролом может быть обусловлена большей стабильностью активного центра, образующегося после присоединения бутадиена к концу

растущей цепи (литий полибутадиен) по сравнению с активным центром, в котором литий связан со стирольным звеном (литийполистирил).

Известно, что металлорганические соединения существуют в ассоциированной форме, но активной в реакциях полимеризации является мономерная неассоциированная молекула. Степени ассоциации приписываются различные значения. Диссоциация $(RMe)_n \rightarrow n RMe$ может осуществляться в одну или несколько стадий: скорость ее зависит от природы Me (щелочной металл), строения R, свойств растворителя. Нет однозначного мнения и о природе мономерного R-Me, участвующего в реакции инициирования. Это могут быть ионы, ионные пары или их агломераты в зависимости от многих факторов [49].

Во многих работах представлены константы сополимеризации бутадиена со стиролом [33, 43, 50-55] в присутствии литий органических инициаторов их значения колеблются в широких пределах.

Явление обращения активностей Джонсон и Вольсфорд выявили [43], исследуя сополимеризацию бутадиена и стирола спектроскопическим методом, определили абсолютные значения констант скоростей четырех перекрестных реакций 1.1-1.4:



,где PS - полистириллитий;

PB - полибутадиенлитий;

S - стирол;

B - бутадиен;

PS и PB представляют собой «живые» полимерные цепи соответственно со стирольными или бутадиеновыми карбонионами на концах.

Эффект обращения был объяснен следующим образом.

Реакция (II-2) протекает очень быстро, поэтому при сополимеризации подавляющее количество цепей имеет на концах бутадиеновые карбонионы, которые реагируют с бутадиеном со скоростью обычной при гомополимеризации. Они будут медленно реагировать со стиролом (реакция II-3), образуя стирольный карбонион. Но, образовавшись однажды, полистирольный карбонион очень быстро взаимодействует с бутадиеном, вновь образуя полибутадиенильный карбонион. Таким образом, на первой стадии сополимеризации не образуется заметной концентрации стириллития, а значит скоростью реакции стирол-полистириллитий можно пренебречь. Такое положение сохраняется пока не исчерпается почти весь бутадиен, тогда скорость может быть изменена из-за взаимодействия стирола, оказавшегося в значительно высокой концентрации с полибутадиенлитием, с образованием полистирольного карбониона. Скорость поглощения стирола увеличивается до обычной скорости гомополимеризации.

По литературным данным [57-60], при переходе с углеводородных растворителей на электроннодонорные, константы сополимеризации бутадиена и стирола заметно сближаются, и происходит изменение в составе сополимеров, как от количества, так и от типа добавляемого эфира. По данным [61-65] тенденция к сближению констант сополимеризации возрастает в ряду триэтиламин, диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран. В среде чистого тетрагидрофурана стирол будет более активным, чем бутадиен, т.к. в растворителях с высокой сольватирующей способностью вследствие сольватации противоиона и экранирования его поля, наблюдается типично анионный процесс, при котором активные центры представляют собой ионные пары или свободные карбонионы. С повышением электродонорных свойств растворителя в ряду амин, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран возрастает доля 1,2-звеньев (винильных) бутадиена, т.е. типично анионных структур. В этом же направлении

действует переход от полимеризации на LiR к полимеризации на NaR и KR в углеводородных средах [63-68].

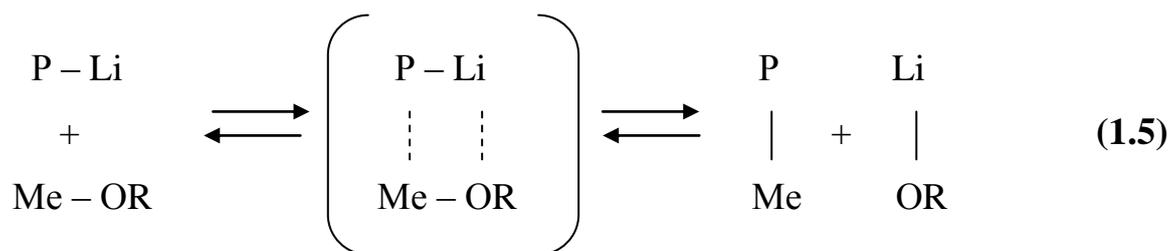
Впервые полимеризацию, инициированную алкиллитием в сочетании с алкоксидами щелочных металлов (MeOR) исследовали Hsich и Wofford [69]. Они показали, что небольшие добавки бутилатов калия, натрия, рубидия и цезия резко повышает скорость полимеризации бутадиена и стирола, которая зависит от температуры процесса, типа мономера, природы щелочного металла, молярного отношения бутюксид металла : алкиллитий.

Как полагают авторы, в результате реакции алкоксида щелочного металла и алкиллития образуются перекрестные ассоциаты – комплексы, обладающие особыми химическими свойствами, отличающимися от свойств механических смесей компонентов. При этом между металлоуглеродными и металлоокислородными связями должно существовать динамическое таутомерное равновесие, приводящее к совершенно иным центрам роста полимерной цепи, нежели в случае применения одного алкиллития. Добавки алкоксидов щелочных металлов наряду с изменением скорости полимеризации вызывают изменение в микроструктуре полибутадиена, значительно увеличивается (от 6 до 70%) содержания винильных звеньев, которое зависит от температуры полимеризации, типа металла в алкоксиде и соотношения алкоксид металла : алкиллитий.

Более целесообразно сближение констант сополимеризации бутадиена и стирола осуществлять путем введения в реакционную среду ионов Na, K, Rb или Cs. Алкоксиды щелочных металлов наряду с эфирами, аминами и другими полярными соединениями являются эффективными модификаторами литийорганических инициаторов в случае полимеризации диеновых мономеров [70-74]. Выявлено существенное влияние алкоксидов щелочных металлов на молекулярные характеристики образующихся полибутадиенов. Сведения из литературы показывают, что предельные значения содержания винильных структур в полимерах при полимеризации диенов в углеводородах и использовании модификаторов полярных соединений (аминов, ТГФ и т.д.) находятся на уровне 40-60% массовых [75-81].

Соединения типа MeOR, будучи добавлены в небольших количествах к алкиллитию, обеспечивают образование статистического сополимера, при этом структура бутадиеновой цепи меняется незначительно. Отмечено ускорение гомополимеризации стирола и бутадиена в зависимости от увеличения отношения Me/Li, причем это ускорение больше для стирола, чем для бутадиена. Алкоголяты лития не меняют заметно скорости гомополимеризации бутадиена и стирола [33].

Соединения типа MeOR и литийорганические соединения образуют комплексы, точная стехиометрия которых неизвестна. По утверждению авторов [69, 81], существует таутомерное динамическое равновесие между связью C-Me и O-Me (1.5), которое приводит к совершенно другим центрам роста, отличным от одного литийалкила [51, 82]:



Протекание процесса непосредственно на четырехцентровом активном комплексе обеспечивает статистическое распределение звеньев вдоль цепи [51,69, 81, 83, 84].

Несмотря на эффективность иницирующей системы литийорганических соединений с различными рендомизерами и полярными добавками, она имеет ряд недостатков: дефицитность литийорганических соединений, сложность очистки сточных вод от лития, токсичность лития. Последние годы ведутся разработки замены токсичных литий содержащих систем [85, 23, 96-99].

Таким образом, современный уровень научных исследований в области анионной полимеризации мономеров позволяет регулировать скорость сополимеризации диенов со стиролом и содержание винильных звеньев бутадиена изменением полярности растворителя и ионов металлов алкоксидов в рендо-

мизере. Однако отсутствуют данные о влиянии на молекулярно-массовые характеристики, вязкость сополимера и ФМП вулканизатов на их основе.

1.3. Иницирующие системы для синтеза ДССК

С целью получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров (ДССК) имеется обширная патентная информация. Здесь приводится лишь часть способов получения ДССК, отличающихся только каталитической системой, а именно модификатором н-бутиллития, которые наиболее близки к каталитической системе, реализуемой в промышленности.

В известных работах детально изучались условия полимеризации бутадиена в присутствии н-бутиллития, модифицированного трет-бутилатом натрия в различных растворителях: толуоле, гептане, циклогексане [100-104]. Однако, указанная иницирующая система имеет недостаток – трет-бутилат натрия не растворим в углеводородах и к использованию в промышленных условиях оказалась непригодна.

Известен способ получения диеновых каучуков, характеризующихся хорошим комплексом физико-механических и технологических свойств, использующихся для приготовления шин, полимеризацией сопряженных диенов (бутадиена, изопрена) или их сополимеризацией с винилароматическими мономерами (стиролом, винилтолуолом) при температуре порядка 60°C в углеводородной среде под влиянием металлоорганических соединений щелочных или щелочноземельных металлов (бутиллитий, в комбинации с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамина) с добавкой 0,005 – 0,100 г на 100 ч мономеров сшивающего агента (дивинилбензола) с последующим обрывом полимеризации смесью галогенида олова (SnCl₄) и органического соединения, содержащего группу C (= X) N, где X = O, или S (например, ароматическим амино (тио) альдегидом или кетоном) [105]. Способ позволяет получать (со)полимеры с высоким содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части (70%).

Недостатком этого способа является необходимость поддержания температуры (со)полимеризации не выше 55-65°C для обеспечения высокого содержания 1,2-звеньев в диеновой части, что существенно осложняет отвод тепла реакции, особенно в промышленных аппаратах большого объема и предполагает применение хладагентов с низкими температурами. Для частичного устранения указанного недостатка необходимо снижение концентрации мономеров в растворе. Этот прием приводит к уменьшению выхода (со)полимера, а, следовательно, снижает экономические показатели процесса за счет уменьшения производительности оборудования.

Известен способ получения диеновых полимеров с регулируемым содержанием 1,2-звеньев в диеновой части путем варьирования каталитической системы, применяемой на стадии (со)полимеризации и состоящей из литиевого инициатора (этиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, трет-бутиллитий, фениллитий, 2-нафтиллитий, 4-бутилфениллитий, 4-фенилбутиллитий, циклогексиллитий), алкоксида натрия (формулы NaOR, где R-алкильная группа, содержащая 3-8 атомов углерода (н-пентоксид Na)) и полярного модификатора (диэтиловый эфир, ди-н-пропиловый эфир, диэтиленгликольдиэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, триэтиленгликольдиметиловый эфир, триметиламин, N, N, N', N' - тетраметилэтилендиамин, N-метилморфолин и алкилтетрагидрофуриновые эфиры) при молярном соотношении алкоксид натрия : полярный модификатор : литиевый инициатор = 0,5-1,00 : 0,40-3,00 : 1, соответственно, и проведении (со)полимеризации в углеводородном растворителе, представляющем собой одно или более ароматическое парафиновое или циклопарафиновое соединение с 4-10 атомами углерода в молекуле [106].

Недостатками предложенного способа являются:

- использование модификаторов, растворимых в воде, что требует разработки методов очистки сточных вод, т.к. при выделении полимера из раствора водной дегазацией часть полярных модификаторов попадает в сточные воды;

- низкий уровень предельно-допустимых концентраций указанных полярных модификаторов не влияющие на работу очистных сооружений (не выше 0,5 мг/л), что при минимальной дозировке полярного модификатора, предусмотренной в этом способе, присутствие его в сточные воды составит более 1 мг/л;
- невозможность получения заданного количества 1,2-звеньев (45-55%) в диеновой части полимера при температуре выше 60°C влечет за собой трудности по отводу теплоты реакции в полимеризационных реакторах и, как следствие, затраты на получение хладагента. Данный способ получения статистических бутадиен-стирольных каучуков сополимеризацией мономеров в нескольких реакторах в среде углеводородного растворителя в присутствии литийорганического катализатора, например, литийбутила и модифицирующей добавки, в качестве которой используют N, N, N', N' - тетра(калийоксипропил)этилендиамин, при мольном соотношении к литийорганическому катализатору 0,05-2,50 или смесь N,N,N',N'-тетра(калийоксипропил)этилендиамина с соединением, выбранным из группы, включающей простые эфиры, диметиловый эфир диэтиленгликоля, тетрагидрофуран, тетрагидрофурфурилат калия, производные оксипропилированных спиртов в молярном соотношении компонентов смеси из литийорганического катализатора (0,05-2,50) : (0,025-1,000) : 1 соответственно [107]. Этот способ позволяет повысить управляемость и воспроизводимость процесса за счет выравнивания констант сополимеризации мономеров, стабилизировать вязкость по Муни каучука и снизить выход некондиционного каучука, обеспечить образование 1,2-звеньев в структуре диеновой части сополимера, способствующих повышению прочности связи шин с влажной дорогой.

Однако, максимальное содержание 1,2-звеньев в диеновой части сополимера, достигаемое при осуществлении процесса полимеризации по данному способу, составляет всего 27,3%, что не может позволить получить необходи-

мо высокий комплекс свойств бутадиеновых и статистических бутадиенстирольных каучуков для успешного применения их в производстве шин.

Известен способ получения сополимеров, в частности, сополимеризацией бутадиена и стирола при их массовом соотношении 85-90 : 15-10, соответственно в инертном органическом растворителе в присутствии каталитической системы, представляющей собой продукт взаимодействия н-бутиллития, изопрена и N, N, N', N' – тетра - (натрийоксипропил)этилендиамина, взятых в молярном соотношении бутиллитий: N, N, N', N' - тетра - (натрийоксипропил)этилендиамин : изопрен 1 : 0,07-0,15:15-25, соответственно. Причем каталитическую систему получают путем одновременного смешения н-бутиллития, изопрена и N, N, N', N' - тетра(натрийоксипропил)этилендиамина в инертном органическом растворителе и взаимодействия при температуре реакции [108]. Данный способ позволяет получать сополимеры и протекторные резины, которые имеют высокие динамические и усталостные свойства, теплостойкость, сцепление с мокрым дорожным покрытием, низкое сопротивление качению, что обусловлено высоким содержанием 1,2-звеньев в диеновой части (51,5%). Однако столь высокое содержание 1,2-звеньев в диеновой части достигается при достаточно низкой температуре сополимеризации (30-60°C), что вызывает описанные выше технологические трудности при поддержании температуры на указанном уровне.

Известен способ получения диеновых (со)полимеров с повышенным содержанием 1,2-звеньев, в частности, бутадиена и стирола с содержанием стирола в сополимере 18÷25% масс. в присутствии катализатора, включающего этиллитий, с последующим введением в реакционную массу мономера(ов) (этилен, бутадиен, изопрен, пиперилен, стирол или смесь бутадиена со стиролом) в молярном соотношении этиллитий (активный литий) : мономер(ы) = 0,25-1,00 : 1,0 и модификаторов : продукта взаимодействия N, N, N', N' - тетраоксиэтилендиамина с дисперсией натрия в молярном соотношении 1 : 4,05-4,10 соответственно при 98-100°C и полярное азотсодержащее соединение триэтиленгептаметилпентамин в молярном соотношении литийорганический

инициатор по активному литию: алкоксид натрия по натрию: азотсодержащий модификатор, равном 1 : 0,3-1,0 : 0,3-1,0, соответственно [109]. Предлагаемый способ позволяет получать (со) полимеры бутадиена со стиролом с высоким содержанием 1,2-звеньев со статистическим распределением стирола в полимерной цепи, при температуре полимеризации до 75°C, то есть обеспечивается высокая производительность.

Недостатком известного способа является то, что при непрерывном способе (со) полимеризации мономеров, затруднено выдерживание соотношения литийорганический катализатор: натрийорганический модификатор, в результате чего получается полимер с широким разбросом по содержанию 1,2-звеньев от 32 до 47% вместо 45%.

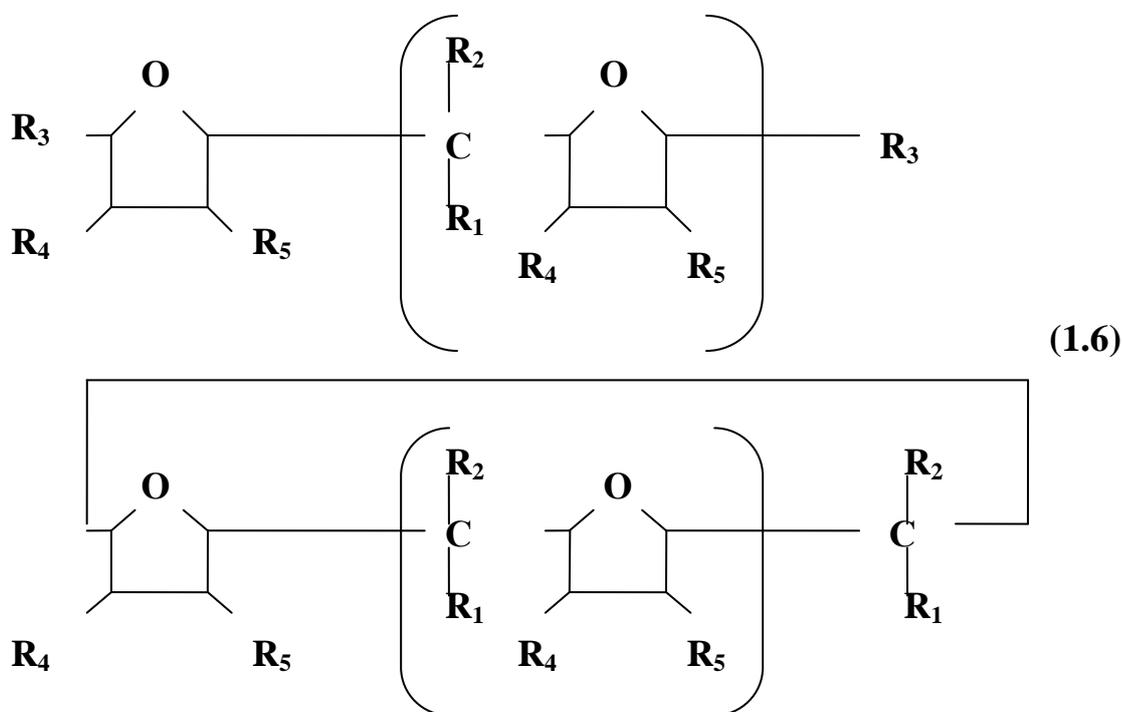
Наиболее приемлемым способом производства высоковинильного каучука по технической сущности, является способ получения карбоцепных полимеров с регулируемым содержанием 1,2-звеньев [110]. В качестве катализатора применяют комплексы общей формулы $Li(R_1)_nR_2R_3OMe$, где R_1 - бутадиенил или изопренил, n - целое число $4 \div 20$; R_2 и R_3 - бутил, Me - натрий или калий, при соотношении $Me : R$ равном 0,05 : 1,5 соответственно.

Недостатками указанного способа являются:

- используемый для синтеза катализатора бutoксид натрия или бutoксид калия нерастворим в углеводородных растворителях и выпадает в осадок;
- при хранении приготовленного комплекса происходит потеря активности катализатора.

В последнее время фирма "Sasol" рекламирует добавку модификатор н-бутиллития СМХ (гликолевый эфир). Этот продукт разработан на химическом заводе компании "Huels" (Германия) для получения растворного стирол-бутадиенового и 3,4-изопренового каучуков для заводов фирмы "Buna". Модификатор СМХ является сокатализатором н-бутиллития, который применяется для производства гомополимеров и сополимеров бутадиена-изопрена и стирола со статистическим распределением звеньев стирола и содержанием 1,2-звеньев до 70 %.

Однако для получения статистического распределения блоков, наряду с использованием добавки СМХ, фирма "Sasol" рекомендует добавлять в реакционную среду алкоголяты щелочных металлов. К недостаткам применения добавки СМХ относится и то, что для получения высокого содержания винильных звеньев требуется выдерживать молярное соотношение СМХ : *n*-бутиллитий не менее 5 : 1. Эффективным модификатором *n*-бутиллития, для получения высоковинильных бутадиен-стирольных сополимеров является олигомерный оксоланилалкан [111] общей формулы 1.6. Оксоланилалкан позволяет получать полибутадиен с содержанием винильных звеньев до 95 % при температуре полимеризации 5°C. К недостатку указанного модификатора можно отнести сложность его получения.

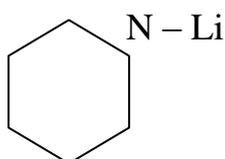


Было найдено, что получать высоковинильные полимеры бутадиена и сополимеров бутадиена со стиролом с высокой скоростью полимеризации можно на каталитической системе *n*-бутиллитий + алкоксид натрия в присутствии полярного модификатора, например, тетрагидрофурана (ТГФ) [112]. Повышение скорости полимеризации связывается с высокой основностью системы, полученной с алкоксидом натрия и бутиллития. Полимеры, полученные с указанной каталитической системой, могут быть разветвленными вследствие ме-

таллирования главной полимерной цепи основанием, входящим в каталитическую систему.

В настоящее время нашли широкое применение полимеры с функциональными группами [113]. Это объясняется тем, что совместимость наполнителей с растворными бутадиен-стирольными каучуками улучшатся при введении соответствующих функциональных групп на конец полимерной цепи, что в свою очередь приводит к значительному улучшению свойств вулканизатов на основе ДССК.

Авторы [114] осуществили синтез гомогенных инициаторов, углеводородных аминных инициаторов в алифатических растворителях. Для этой цели использовали альдимины и бутиллитий получая соединения типа 1.7.



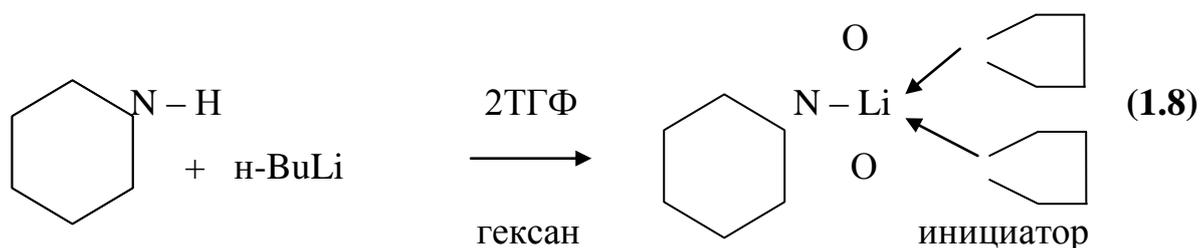
(1.7)

Полученный инициатор использовался при синтезе растворного бутадиен-стирольного каучука с добавкой модификатора тетраметилэтилендиамина. Были получены растворные БСК со средним содержанием винильных звеньев ($\approx 50\%$). После завершения полимеризации полимер-клей обрабатывается сочетающим агентом четыреххлористым оловом (SnCl_4). Полимер смешивали с техуглеродом по обычной рецептуре. Вулканизаты имели величину гистерезисных потерь, оцениваемую по величине $\text{tg}\delta$ при температуре 50°C , на 40-50% ниже чем у инициированного бутиллитием БСК с такой же молекулярной массой.

Содержание связанного каучука с техуглеродом в вулканизационной смеси составило 32% (измеренного в виде % масс. содержания каучука в саженаполненной смеси, которой остается нерастворимым после выдерживания в толуоле в течение 2 суток при комнатной температуре в условиях покоя), что приблизительно на 50 % выше чем у БСК полученного в присутствии бутил-

лития. Под воздействием концевой шивки с SnCl_4 гистерезисные потери еще снижались, а количество связанного каучука возрастало.

Реакция осуществляется по следующему типу 1.8:



В источнике [115] рассмотрен способ связывания концов полимерной цепи полидиенов галогенированным нитрилом, гетероциклическим ароматическим азотсодержащим соединением или алкилбензоазотом.

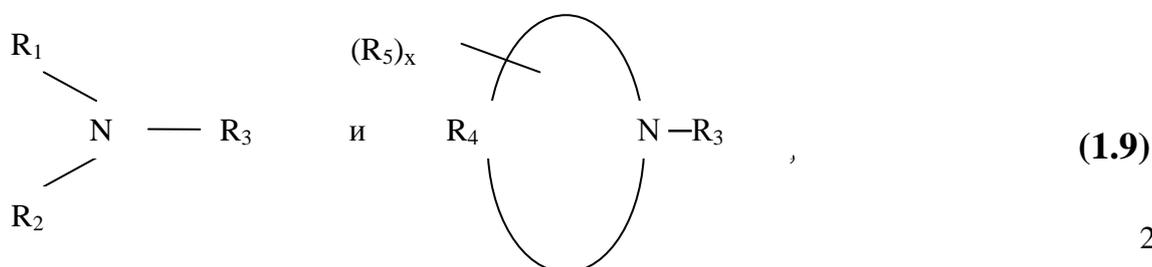
В источнике [116] рассматривается применение фениллитиевого инициатора, а в другом источнике [117] применяется литийорганический инициатор полученный на основе галофенола в углеводородной среде. Но инициаторы на основе фениллития оказались не стабильными.

В источнике [118] в качестве инициаторов использованы аминотункциональные соединения позволяющие получать полимеры с моно-, ди- первичными ариламиными концевыми группами получающимися в результате гидролиза.

В источнике [117] рассмотрены модифицирующие агенты включающие диалкиламино-замещенные ароматические винилсоединения. Такие как $\text{N,N}'$ -диметиламинбензофенон и p -диметиламиностирол.

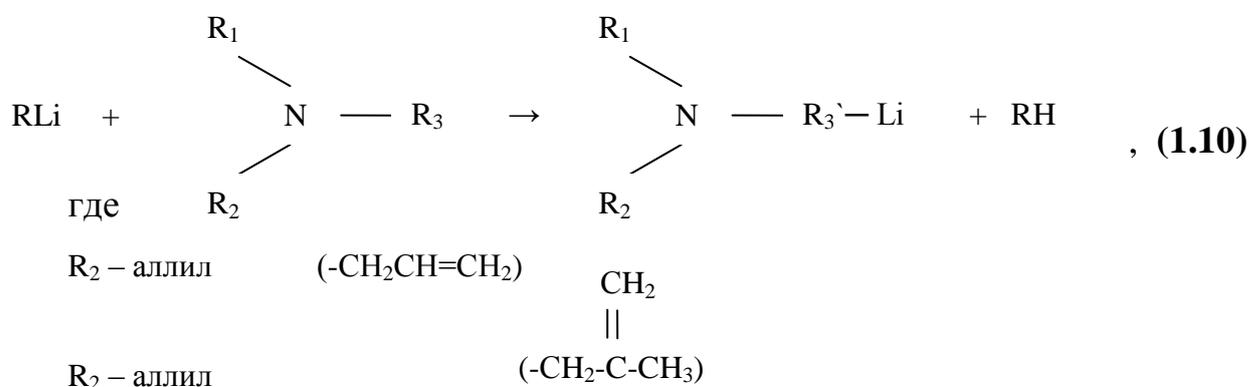
В литературном источнике [118-120] проводили полимеризацию мономера содержащего аминогруппу - 2, N, N' -диметиламиностирол с целью получения диенового полимера содержащего аминогруппу.

В литературном источнике [121] описан способ получения функционализованного инициатора металлизацией литийорганическим соединением третичного аминсоединения общей формулы 1.9:

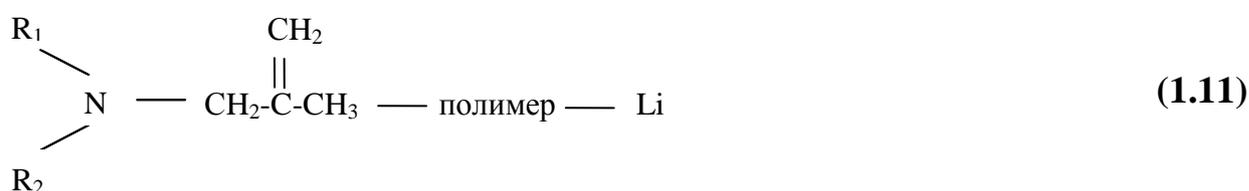


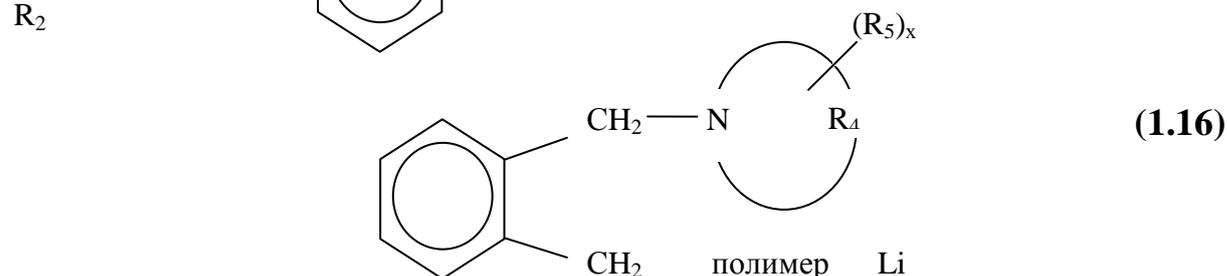
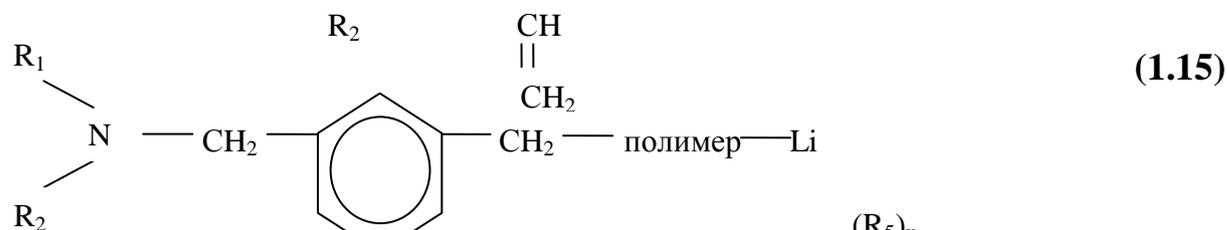
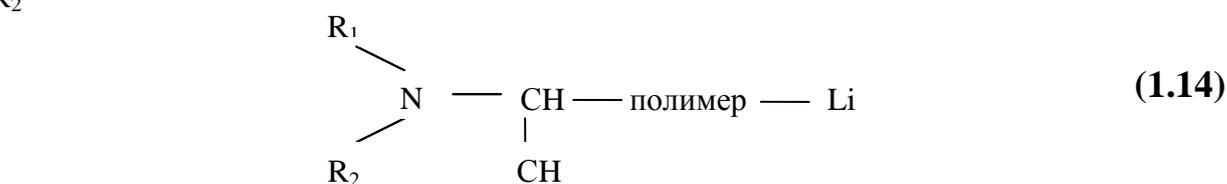
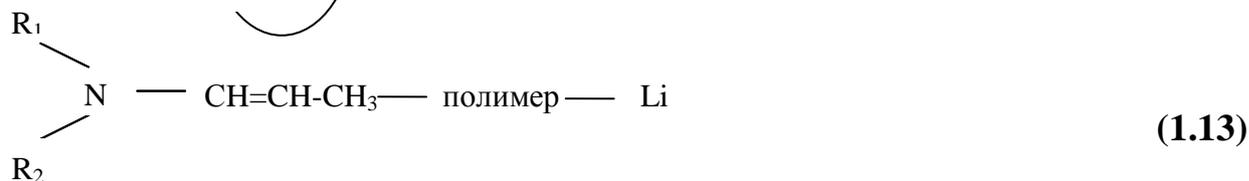
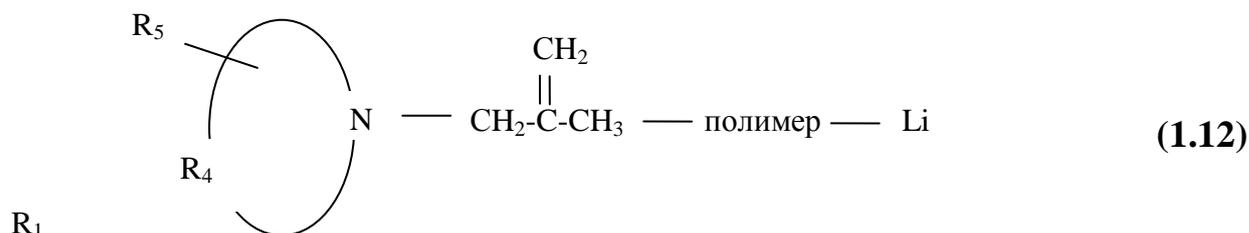
где R_1, R_2 – являются одинаковыми или разными и выбираются из группы алкилов, циклоалкилов, алкилов с 1 – 12 атомов углерода, R_3 – группа выбрана из аллила, 2-метилаллила и ксилсила, R_4 – карбоциклическая группа с 3 – 20 метиленовыми группами, R_5 – алкил с 1 – 20 атомами углерода, x – число от 0 до 10.

Для получения функционализированного инициатора используют реакцию металлирования 1.10:



Примером использования инициаторов являются: гексаметилен – амино-о-ксилиллитий, пиррилидоно-о-ксилиллитий, пиперидино-о-ксилиллитий, гексаметилениминометиллитий, гексаметилениминоаллаллитий. Инициатор в соответствии с данным патентом получали путем добавления к раствору в углеводородном растворителе аллил- или ксилиламинного соединения раствора литийорганического соединения и выдерживали при температуре 25-30°C в течении 24 ч. Процесс металлирования начинается после добавки небольшого количества полярного растворителя. ТГФ в количестве 2-10 моль на 1 моль аминоксодержащего соединения и 1-1,4 моль бутиллития. В качестве растворителя можно добавить другие эфиры. Полученный таким способом инициатор используется для получения полимера с полярными группами следующих структур (1.11-1.16):





С целью повышения содержания винильной структуры при полимеризации диенов добавляют полярную координационную добавку, количество которой зависит от типа полярной добавки, заданного количества винильных звеньев, стирола, температуры полимеризации и выбранного инициатора. В качестве полярной добавки используют ТГФ, линейные и циклические олигомеры оксалонилалканы, например 2,2'-бис(тетрагидрофурфурилпропан), диалкил-эфиры, третичные амины и другие соединения.

Для получения дифункционального полимера используют соединения дающие концевые функциональные группы например тетрахлорид олова, R_3SnCl , R_2SnCl_2 , RSnCl_3 , карбадимида, N-циклические амиды, изоцианиты, 4,4' бис(диэтиламино)бензофены и др.

Эти функциональные группы имеют сродство с такими соединениями, как двуокись кремния или техуглерод. Полимеры полученные с использованием указанных инициаторов позволяют готовить вулканизаты с более низким гистерезисными потерями, более низким сопротивлением качению. Полимеры могут смешиваться с любыми типами сажи в количестве от 5 до 80 масс. частей на 100 масс. частей каучука. В качестве техуглерода могут использоваться марки, которые имеют площадь поверхности не менее 20 м²/г, лучше 35-200 м²/г.

Все работы, посвященные поиску эффективных модификаторов н-бутиллития, направлены на получение каталитических систем, которые бы позволяли получать растворные бутадиен-стирольные каучуки, способные смешиваться с осажденным кремнекислотным наполнителем.

Таким образом, предложены рецептуры иницирующих систем анионной полимеризации диенов, со стиролом позволяющие получать сополимеры функциональными группами.

1.4. Гелеобразование в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом и способы его устранения

При получении маслonaполненного каучука ДССК-2545М27 линейной структуры исходный полимер для маслonaполнения должен иметь высокие молекулярную массу $\sim 300 \cdot 10^3 \div 400 \cdot 10^3$ и вязкость по Муни (117 ÷ 127 усл.ед.) Получение полимера с такими характеристиками сопровождается образованием геля в аппаратах в условиях протекания полимеризации по механизму «живых» цепей.

Для предотвращения гелеобразования необходимо использовать антигелевые добавки не оказывающие отрицательного влияния на процесс полимеризации и обеспечивающие высокую молекулярную массу полимера $\sim 300 \cdot 10^3 \div 400 \cdot 10^3$. Такими добавками могут быть вещества участвующие в реакциях с переносом цепи [126].

Впервые реакция передачи цепи на растворитель была обнаружена Higginson и Wooding [127] при исследовании гомогенной полимеризации стирола на амиде калия в жидком аммиаке, а также и Robertson и Marion [128] при исследовании гетерогенной полимеризации бутадиена на натрийорганических соединениях в растворе толуола. Затем Bower и Melormik [129] и позже Brooks [130] обнаружили понижение молекулярных масс полимеров по сравнению с рассчитанными из соотношения мономер-инициатор при полимеризации стирола в растворе толуола на натрийорганических соединениях.

По способности передачи цепи растворители расположены в следующем порядке [131]: толуол > изобутилен > кумол > бензол.

Применительно к полимеризации бутадиена на натрийорганических соединениях они представляют следующий ряд по способности растворителей к передаче цепи [132, 133]:

толуол > ксилол > гексен > этилбензол > кумол > бензол.

Это подтверждается величиной константы передачи цепи при использовании этих растворителей (таблица 1.4.1.).

Таблица 1.4.1. Влияние природы растворителя на константу передачи цепи при полимеризации бутадиена на натрийорганических соединениях

Растворитель	Константа передачи $\cdot 10^4$
1	2
Толуол	5,9
Ксилол	4,6
Гексен	2,5
Этилбензол	1,8
Кумол	1,2
Бензол	0,2

В анионной полимеризации большое влияние на скорость и стереоспецифичность оказывает природа щелочного металла в инициаторе [136] (таблица 1.4.2).

Таблица 1.4.2. Влияние природы иона металла на константу передачи цепи на толуол

Ион	Константа передачи цепи 10^4
Li	0,1
Na	5,9
K	13,0

Отмечено [131-135], что скорость реакции передачи цепи через толуол при полимеризации диеновых углеводородов резко возрастает при переходе от LiR к KR.

Увеличение константы передачи цепи при использовании в качестве противоиона калия [134], указывает на то, что полярность связи C-Me играет большую роль в реакциях переноса цепи.

Исследование температурной зависимости реакций передачи цепи [134] показало, что константа передачи уменьшается с понижением температуры (таблица 1.4.3).

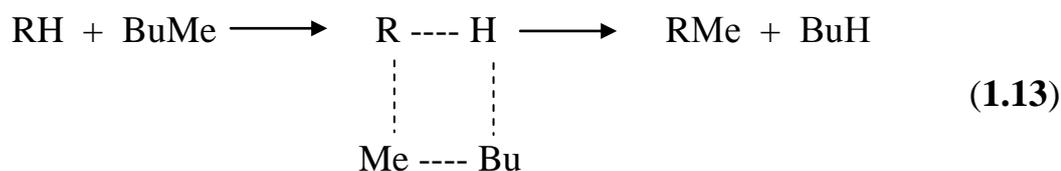
Таблица 1.4.3. Влияние температуры на константу передачи цепи на толуол с использованием в качестве инициатора Na-R

Температура, °C	Константа передачи 10^4
40	6,7
20	5,9
0	1,9
Минус 30	0,6

Сравнивая реакцию передачи цепи и реакцию металлизации углеводородов посредством органического соединения щелочного металла авторы [136-138] обнаружили, что обе реакции имеют один и тот же механизм, а именно, образование нового органического соединения щелочного металла вследствие переноса протона. Отсюда следует, что реакцию передачи цепи можно рассматривать как реакцию металлизации.

Этот вывод подтверждается зависимостью констант передачи цепи от природы противоиона, а также последовательностью реакционной способности замещенных ароматических углеводородов.

Механизм металлизации [139, 140] состоит в координации металлирующего агента с C-H- связью 1.13:



Металлирование ароматических соединений предпочтительно в α -положение боковых цепей.

Исследования степени конверсии на передачу цепи при сополимеризации стирола и бутадиена под действием системы алкиллитий – третичный бутилат калия [141, 142], показало, что увеличение конверсии от 50% до 100% приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Реакция передачи цепи и реакция роста цепи являются конкурирующими. С увеличением степени конверсии, концентрация мономеров уменьшается, в то время как концентрация агента передачи цепи - толуола остается практически постоянной. С увеличением степени конверсии должна увеличиваться доля реакций передачи цепи, что приводит к снижению молекулярной массы полимера с конверсией.

Для предотвращения гелеобразования используются алкилбензолы-толуол, ксилол, кумол, изопропилбензол и др. При наличии алкилбензолов в растворителе и в присутствии активатора переносчика цепи (алкоголяты щелочных металлов) протекает реакция передачи цепи на алкилбензол и полимеризация идет по нескольким (или множеству) активных центров, обеспечивая заданную молекулярную массу полимера. На этом принципе (реакция с переносом цепи) основан синтез «жидких» каучуков – например, низкомолекулярный полибутадиен получают в толуоле в присутствии *n*-бутиллития и алкоголята калия и сокращения гелеобразования, т.е. предотвращение получения сверхвысокомолекулярного полимера [18, 132].

Для предотвращения гелеобразования при получении высокомолекулярных каучуков необходимо использовать антигелевые добавки, регулировать температуру, менять природу иона металла в рендомизере.

Таким образом, рассмотрены причины, условия, механизм гелеобразования при анионной полимеризации. Приведены полярные добавки и ионы щелочных металлов влияющие на гелеобразование. При получении *p*-БСК определены температурные границы присоединения бутадиен в 1,2-положение до 50% и достижения 100%-ой конверсии мономеров.

1.5. Заключение. Постановка задачи и программа исследований

В результате проведенного литературного обзора установлено, что на момент начала настоящей работы сведения о промышленном процессе получения ДССК с использованием модификаторов (смешанных алкоголятов) н-бутиллития отсутствовали.

Необходимо было разработать экологически чистые иницирующие системы на основе н-бутиллития и алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов, выявить закономерности сополимеризации бутадиена со стиролом, разработать технологические решения по получению ДССК на промышленной установке.

Принципиально новым подходом к технологии получения ДССК является использование новых иницирующих систем н-бутиллитий + модификатор, выбор порядка ввода компонентов каталитической системы на промышленной установке, оптимизация технологического процесса получения каучука со стабильными свойствами соответствующих требованиям потребителей.

К преимуществам разработанной технологии получения современного полимера ДССК можно отнести:

- применение новой иницирующей системы (на основе н-бутиллития и модификаторов смешанных алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов) обеспечивающей получение каучука с заданным комплексом свойств;
- предотвращение гелеобразования в непрерывном процессе сополимеризации мономеров, что обеспечивает исключение дорогостоящего и трудоемкого процесса вскрытия и чистки полимеризаторов;
- низкий расход дорогостоящего н-бутиллития 2,7-3,0 моль/т мономеров;
- созданы промышленные процессы получения модификаторов смешанных алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов

Для этого необходимо было провести исследования по следующим направлениям:

- 1) Выявить основные закономерности модельной полимеризации стирола в смешанном растворителе циклогексан-нефрас в присутствии н-бутиллития так, как первым актом при сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии иницирующей системы является присоединение стирола к активному центру.
- 2) Подобрать модификатор н-бутиллития для сополимеризации бутадиена со стирола.
- 3) Установить влияние состава иницирующей системы и условий промышленного синтеза на строение и ММР макромолекул ДССК.
- 4) Изучить кинетику сополимеризации бутадиена со стиролом при промышленном синтезе получения ДССК.
- 5) Изучить технологические и эксплуатационные показатели полученных полимеров и вулканизатов на их основе.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1.Объекты исследования

Объектами исследования являлись:

а)растворитель - Нефрас П-1 65/75 (ТУ 38.1011228-90) проходил азеотропную осушку и ректификацию от тяжелокипящих примесей, затем адсорбционную очистку от микропримесей. Характеристика растворителя поступающего на полимеризацию, приведена в таблице 2.1.1;

б)бутадиен - ТУ 38.103658-88 марки А проходил очистку, принятую в производстве СК: азеотропную осушку от влаги и ректификацию от тяжелокипящих примесей и антиоксиданта. Содержание влаги в бутадиене, поступающем на полимеризацию, приведено в таблице 2.1.1;

Таблица 2.1.1. *Содержание микропримесей в растворителе, бутадиене и стироле, поступающих на полимеризацию*

Бутадиен	Стирол		Растворитель	
	Содержание полимера, % масс	Содержание влаги, % масс	Содержание кислорода, % масс	Содержание влаги, % масс
1	2	3	4	5
0,0010	-	0,0028	-	-
0,0005	0,001	0,0028	0,00036	0,0015
0,0008	0,001	0,0025	-	0,0028
0,0010	-	0,0030	-	0,0028
0,0005	0,001	0,0025	0,00034	0,0018
0,0010	-	-	-	0,0018
0,0010	Отс.	0,0021	-	0,0015
0,0006	Отс.	0,0026	0,00034	0,0016
0,0007	-	-	-	0,0016
0,0006	0,001	0,0026	-	0,0016
0,0007	0,001	0,0029	0,00036	0,0017
0,0006	0,001	0,0021	-	0,0017
0,0008	0,001	0,0026	-	0,0017
0,0006	0,001	0,0028	0,00036	0,0018
0,0005	-	0,0026	-	0,0014
0,0005	0,001	0,0026	-	0,0014
0,0005	0,001	0,0026	0,00036	0,0016

1	2	3	4	5
0,0005	0,001	0,0026	-	0,0016

в) стирол - ГОСТ 1000-90, заправленный антиоксидантом, дополнительно проходил азеотропную осушку от влаги и ректификацию от тяжелокипящих примесей и антиоксиданта. Содержание полимера и влаги в стироле, поступающем на полимеризацию, приведено в таблице 2.1.2;

г) нормальный-бутиллитий - импортный, поступил в виде ~24 % масс раствора в циклогексане, до рабочей концентрации 0,099-0,198 моль/л разбавлялся растворителем, принятым для полимеризации;

д) модификатор (М-1) - в виде 12-14 % масс в толуоле производился опытным заводом Вф ФГУП НИИСК по техническим условиям 38.40324-2007 (основные показатели приведены в таблице 2.1.2) с концентрацией ~ 0,09-0,075 моль/л (по натрию) разбавлялся толуолом;

Таблица 2.1.2. Качественные показатели модификатора М-1

Наименование показателя	Ед.измерения	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

е) модификатор М-11 в растворе толуола нарабатывается в Вф ФГУП НИИСК основные показатели приведены в таблице 2.1.3), разбавляется толуолом или циклогексаном до рабочих концентраций ~0,05 м/л. Концентрация рабочего раствора определялась как (общая щелочность x 0,8) моль/л;

Таблица 2.1.3. Качественные показатели модификатора М-11

Наименование показателя	Ед.измерения	Значение показателя
1	2	3
Внешний вид	-	Подвижная прозрачная жидкость
Общая щелочность	Моль/л	2,5
Концентрация натрия	Моль/л	1,49
Концентрация кальция	Моль/л	0,35
Концентрация свободных гидроксильных групп	Моль/л	<0,01

1	2	3
Концентрация звеньев ТГФС	Моль/л	1,2
Концентрация азота	Моль/л	0,22
Плотность раствора	Гр/см ³	0,94
Содержание сухого вещества	% масс.	25

ж) антиоксидант АлСиб (Новантокс 8ПДФА) - антиоксидант аминного типа окрашивающий. Применялся в виде 2-5 % масс раствора в растворителе, принятом для полимеризации

з) масло ПН-6к, масло Норманн-346 - пластификатор нефтяной ТУ 38.1011217-89. (См. таблицу 2.1.4.)

Таблица 2.1.4. Характеристика используемых масел

№ п/п	Показатели	Норманн-346	ПН-6к
1	2	3	4
1	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,940-0,970	0,950-0,970
2	Содержание механических примесей	Отс.	Отс.
3	Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	25-35	30-35
4	Массовая доля серы, % не более	3,0	-
5	Температура вспышки, °С	220	230
6	Анилиновая точка, °С	62-72	55-67

2.2. Методы исследования

В работе использованы следующие физико-химические методы исследований:

титрометрия – для определения состава модификаторов;

инфракрасная спектроскопия с использованием прибора ИК-Фурье спектрометр «Nicolet 6700»;

гельпроникающая хроматография – прибор «Waters»;

определение вязкости по Муни на вискозиметре «Mooney MV-2000»;

резиновые смеси анализировали на приборе РПА-2000;

упруго-гистерезисные свойства анализировали прибором ДМА.

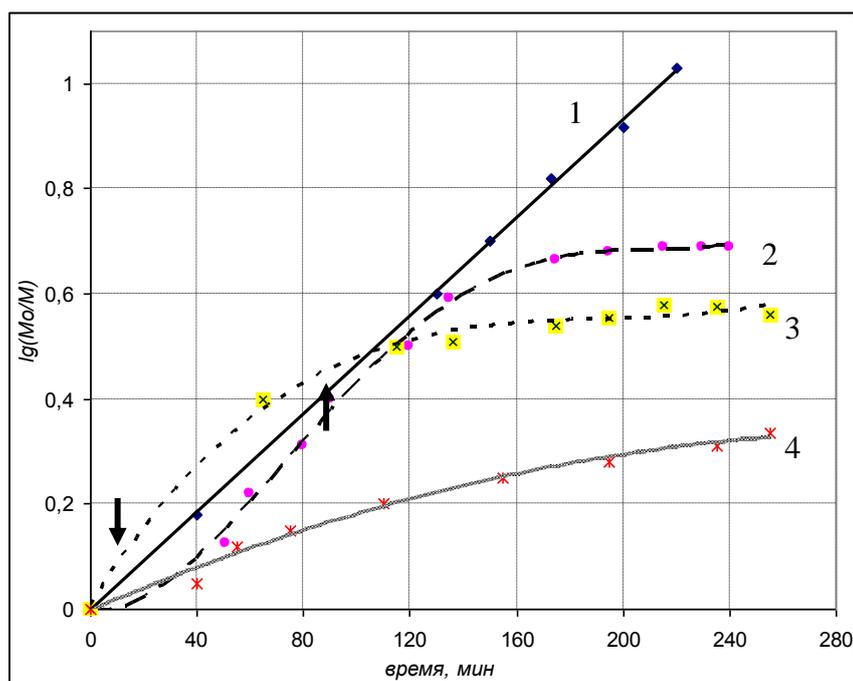
ГЛАВА 3. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

3.1. Некоторые закономерности полимеризации стирола

На первом этапе работы исследованы основные 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 и полярных добавок 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. 3.1.1).

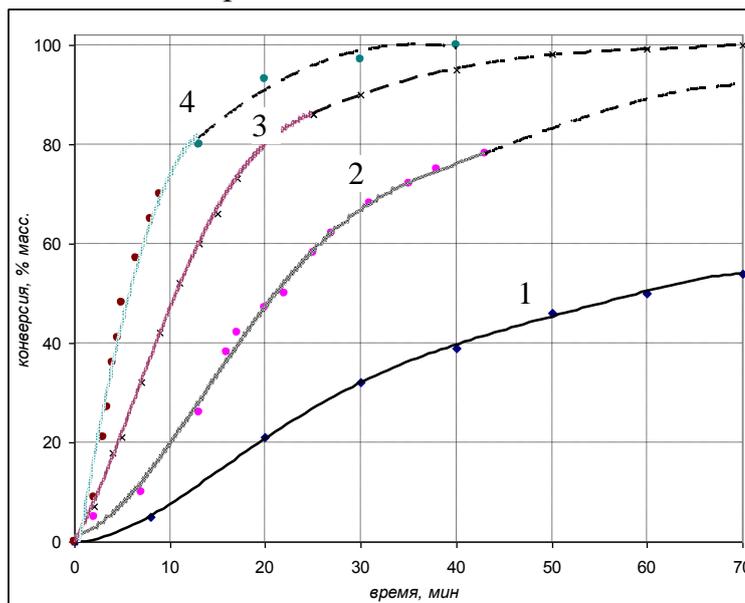
Рисунок 3.1.1 – Изменение конверсии в процессе гомополимеризации стирола в смеси циклогексан+нефрас (стрелкой показано начало появления гетерогенной фазы). Концентрация стирола 1,5 моль/л; $RLi=1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Содержание нефраса в смеси с циклогексаном % об.: 1 - 0; 2 - 18; 3 - 34; 4 - 45.



Для стабилизации выпадающего осадка ПС использовали бутадиен-стирольные блок-сополимеры и изучали кинетику полимеризации стирола при различных соотношениях циклогексан-нефрас от 80-20 до 35-65.

Увеличение гептана в смеси приводило к появлению индукционного периода, особенно с понижением температуры реакции (рис. 3.1.2).

Рисунок 3.1.2. Кинетика полимеризации стирола в смешанном растворителе в присутствии блок-сополимера



- 1 -концентрация: мономера 1,05моль/л; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -0,124ммоль/л⁻¹; нефраса — 65%масс.
- 2 -концентрация: мономера 1,05моль/л; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -0,300ммоль/л⁻¹; нефраса — 65%масс.
- 3 -концентрация: мономера 1,05моль/л; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -0,307ммоль/л⁻¹; нефраса — 22%масс.
- 4 -концентрация: мономера 1,05моль/л; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -0,400ммоль/л⁻¹; нефраса — 22%масс.
- - - - - конец части кривых построены по уравнению (3.3).

По участку кривой (рис. 3.1.2) методом наименьших квадратов найдены константы скорости $K=K(n)$. В основу расчета принято уравнение первого порядка по мономеру:

$$dm/dt=K[m] \quad (3.1)$$

где m — текущая концентрация мономера моль/л,

Приняв x — относительная степень конверсии мономера и $x=(m_0-m)/m_0$ (m_0 — начальная концентрация мономера) и преобразовав уравнение (3.1), получим:

$$dx/dt=(1-x)*K \quad (3.2)$$

кривые, рассчитанные по уравнению (3.2), удовлетворительно совпали с экспериментальными до конверсии 70% при найденных значениях K (см также

табл. 3.1.1). Проверка полученных констант скорости (K) проводили решением дифференциального уравнения (3.3) методом Рунге-Кутты. При степени конверсии 70% скорость полимеризации может зависеть от целого ряда факторов и описать «хвост» кривой уравнением (3.3) не удастся.

Предложим, что

$$dm/dt=K[m]^n \quad (3.4)$$

где n- порядок реакции по мономеру.

Преобразив уравнение (3.4), как и выше, получим:

$$dx / dt = K[m]^{n-1}(1-x)^n \quad (3.5)$$

На примере опытов 16-19 (таблица 3.1.1, рис 3.1.2 пунктирные части кривых) удалось показать, что при найденных значениях K экспериментальные кривые (выше степени конверсии 70%) могут быть формально описаны уравнением (3.5).

Таблица 3.1.1. Условия и результаты опытов полимеризации стирола в смешанных растворителях

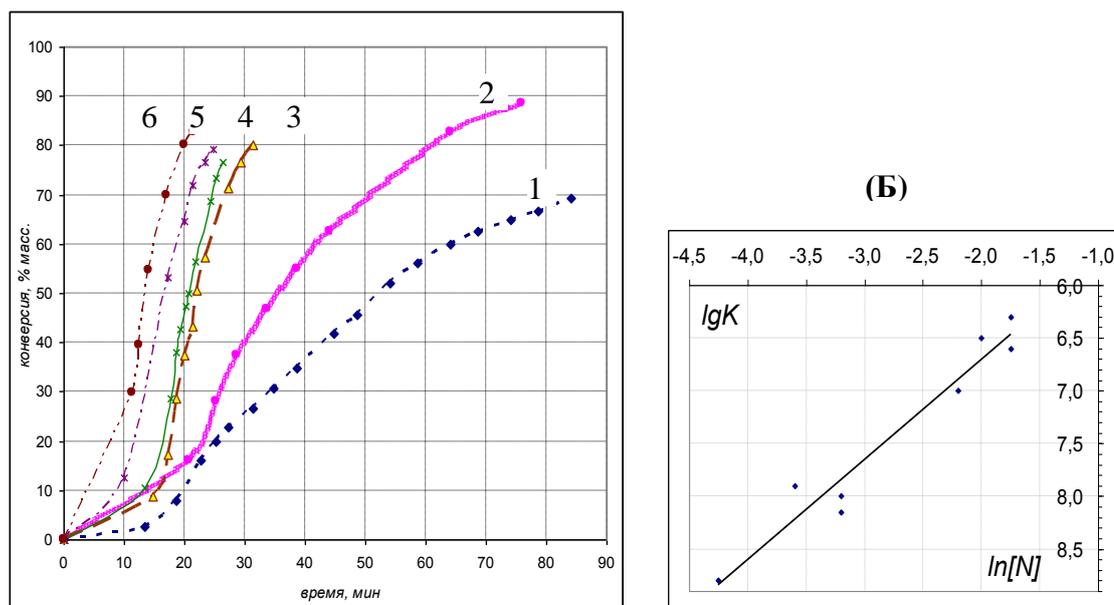
№ п/п	Состав растворителя (циклогексан-нефрас)	Концентрация мономера, моль/л ⁻¹	Концентрация н-бутиллития, моль/л ⁻¹	Бутадиен-стирольный блок-сополимер, %масс	Температура, К	ММ * 10 ³ полистирола	К, мин ⁻¹ 10 ⁻¹	К=K/N ₀ мин ⁻¹ моль ⁻¹	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	100:0	1,5	1,0	0	298	156	0,0978	9,78	Без дополнительной добавки
2	100:0	1,5	1,0	0	313	156	0,474	47,40	
3	83:17	1,244	2,9	5,0	313	45,8	0,546	18,77	бутадиен-стирольный блок-сополимер с [η]=0.6
4	83:17	1,244	2,1	5,0	313	61,3	0,45	21,90	
5	83:17	1,244	0,50	5,0	313	248,9	0,396	78,37	
6	83:17	1,244	0,47	5,0	313	272,0	0,342	67,83	
7	78:32	1,47	0,29	5,0	313	496,6	0,152	52,11	бутадиен-стирольный блок-сополимер с [η]=2.2
8	78:32	1,47	0,33	5,0	323	444,9	0,395	119,64	
9	78:32	1,47	0,27	5,0	343	537,5	0,798	292,44	
10	78:32	1,29	0,133	3,03	313	972,3	0,0888	67,13	
11	78:32	1,29	0,093	3,03	333	1387,0	0,455	490,00	
12	78:32	1,29	0,0965	3,03	323	1336,0	0,102	167,94	
13	35:65	1,027	0,078	2,35	313	1323,0	0,0056 7	7,27	
14	35:65	1,027	0,124	2,35	323	823,1	0,0407	32,81	
15	35:65	1,027	0,116	2,35	343	880,6	-	-	
16	78:22	1,05	0,307	4,5	313	342,4	0,11	386,14	бутадиен-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17	78:22	1,05	0,399	4,5	323	262,6	0,37	260,5	стирольный блок- сополимер с [η]=1.1-1.2
18	78:22	1,05	0,405	4,5	333	258,7	0,80	92,26	
19	78:22	1,05	0,403	4,5	343	260,1	1,56	40,0	

Для определения порядка реакции по инициатору проводили серию опытов с различной концентрацией н-бутиллития при 323К.

Приняв в данном случае $K_{эф} = K[N]^{\gamma}$ (3.6), где γ - порядок реакции по инициатору, и логарифмируя, получим $\ln K_{эф} = \ln K + \gamma \ln [N]$. Построив график (рис 3.1.3.(Б), табл. 3.1.2) в координатах $\ln K_{эф} - \ln [N]$, нашли $\gamma = 1$ (решение производили методом наименьших квадратов и подтвердили, что порядок по инициатору равен единице).

Рисунок 3.1.3. Кинетические кривые полимеризации стирола в смеси циклогексан-нефрас при различных концентрациях н-С₄H₉Li при 323К
(А)



Номера опытов из табл. 3.1.2 с 1 по 6 соответствуют в порядке убывания слева направо

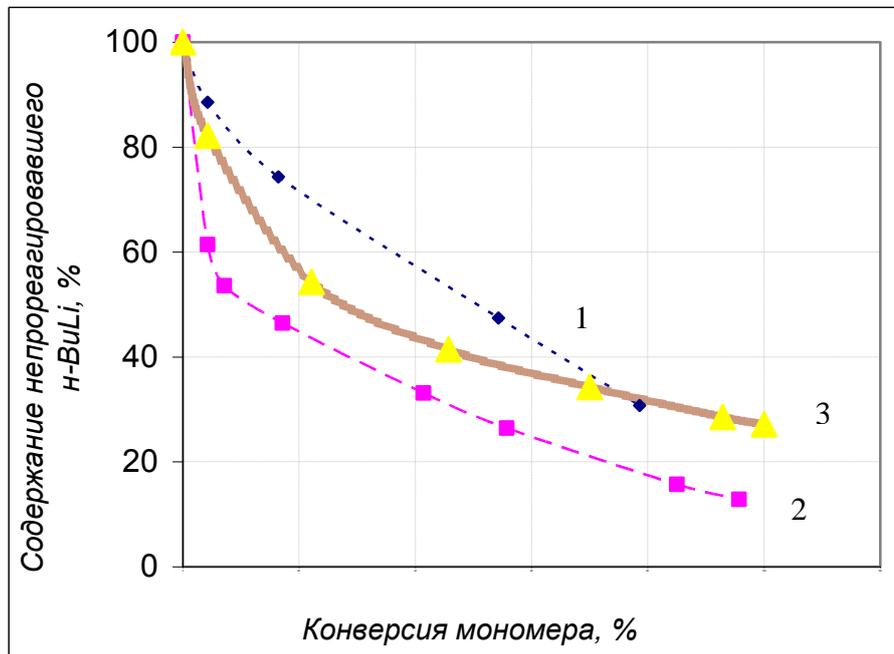
Таблица 3.1.2. Условия и результаты опытов полимеризации стирола в смешанных растворителях

№ п/п	Концентрация мономера, моль/л	Концентрация инициатора (нС ₄ H ₉ Li), моль/л*10 ⁻⁴	Константа скорости Кэф, мин ⁻¹ *10 ⁻¹	ln K _{эф}	ln [γ ₀]
1	2	3	4	5	6
1	1.74	1.27	0.1671	-4.0917	-8.97
2	1.74	3.23	0.4183	-3.1741	-8.037
3	1.74	10.2	1.1096	-2.198	-6.8878
4	1.74	18.3	1.397	1.968	-6.303

1	2	3	4	5	6
5	1.74	14.8	1.3909	-1.9726	-6.5157
6	2.00	14.1	1.4638	-1.92	-6.564
7	1.47	3.3	0.39	-3.244	-8.016
8	1.05	4.01	2.66	-3.626	-7.8215

На рис. 3.1.4 так же приведены кривые расхода инициатора и мономера во времени.

Рисунок 3.1.4. 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.



Для описания этих кривых принята система уравнений:

$$dx / dt = K_p * N_o * (1-x) + \gamma_o * (1-y) * (1-x) * (K_u - K_p) \quad (3.7)$$

$$dy / dt = K_u * (1-y) * m * (1-x) \quad (3.8)$$

,где

$x = (m_o - m) / m_o$ - относительная глубина превращения мономера;

$y = (N_o - N) / N_o$ - относительная глубина превращения катализатора;

K_u – константа инициирования;

K_p – константа роста цепи.

Остальные обозначения приведены выше.

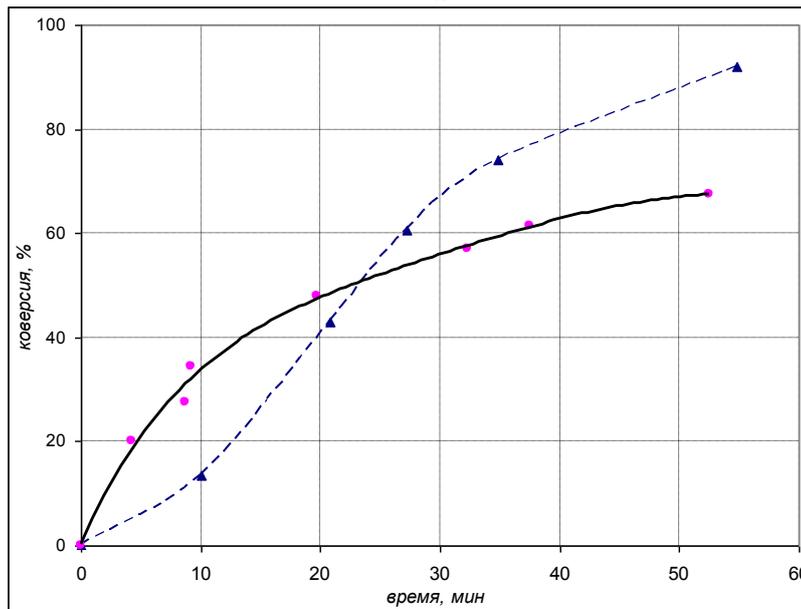
Предварительная оценка констант инициирования и роста цепи найдена решением уравнений (3.7) и (3.8) с использованием экспериментальных данных и составили:

$$K = 1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad \text{и} \quad K_p = 5-8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

В результате решения системы уравнений уточнены константы инициирования и роста цепи, вычислены конверсия катализатора и мономера в зависимости от температуры и времени полимеризации. Рассчитанные кинетические кривые удовлетворительно совпадают с экспериментальными при $K = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $K_p = 5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Максимальная степень превращения н-бутиллития зависит от его начальной концентрации (рис. 3.1.5) и в изученных условиях составляла 0,7-0,85 при степени превращения мономера близкой к 1. Для установления температурной зависимости скорости полимеризации изучали реакцию в интервале температур 313-343 К по уравнению Аррениуса $K = A e^{-E/RT}$.

Рисунок 3.1.5. Кинетика полимеризации стирола и расхода н-С₄H₉Li в растворителе циклогексан-гептан при 313 К



Экспериментальные данные указаны точками; $m_0 = 1.41 \text{ моль/л}$, $N_0 = 1.05 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$;
 - - - - - конверсия мономера построена по уравнению $dy/dt = K_u \cdot (1-y) \cdot m \cdot (1-x)$;
 ————— расход н-С₄H₉Li построена по уравнению $dx/dt = K_p \cdot N_0 \cdot (1-x) + \gamma_0 \cdot (1-y) \cdot (1-x) \cdot (K_u - K_p)$.

Решение методом наименьших квадратов дало $E = 70,6 \text{ кДж/моль}$ и $A = 0,66 \cdot 10^{13}$ для стадии роста и $61,7 \text{ кДж/моль}$ и $1 \cdot 10^9$ соответственно для стадии инициирования.

Рисунок 3.1.3(Б), построенный в координатах $\ln K - \ln(1/T)$ представляет прямую, что подтверждает допущение о неизменном механизме реакции в изученном интервале условий.

Таким образом, константа инициирования $K_{ин} = e^{-61700/RT}$ и константа роста $K_{роста} = 0,66 * 10^{13} * e^{-61700/RT}$, а уравнение, описывающее стадию роста (до степени конверсии 70%) имеет вид:

$$dx / dt = 0,66 * 10^{13} * e^{-61700/RT} * [N] * [1-x] \quad (3.9)$$

Из полученных данных следует, что н-бутиллитий не вызывает фронтального инициирования, а расходуется в процессе полимеризации во времени, а следовательно образуется полимер с широким ММР (для полистирола $M_w/M_n=1,4-1,6$). Для повышения скорости стадии реакции инициирования вводят электронодонорные добавки [145] модификаторы н-бутиллития.

3.2. Модификаторы н-бутиллития.

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

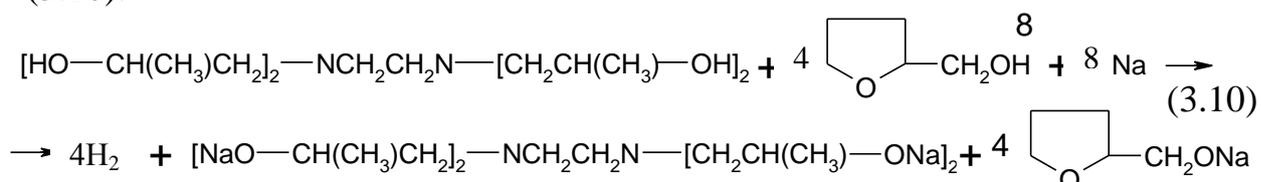
Разработан способ получения нового класса модификаторов н-бутиллития - алкоголята щелочных (Na) и щелочноземельных (Ca и Mg) металлов.

Алкоголяты –металлоорганические соединения у которых радикал связан с атомом металла через атом кислорода. Алкоголяты, как сложные эфиры неорганических кислот, крайне чувствительны к действию влаги, ассоциированы и склонны к комплексообразованию. Они не плавятся, не перегоняются и их термическое разложение происходит при температуре 200-300°C.

Для получения растворимых в толуоле алкоголятов использованы четырехатомный спирт N,N,N',N'-тетра(β-оксипропил)этилендиамин (лапрамол-

294) и тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС). Последний повышает эффективность иницирующей системы *n*-бутиллитий + модификатор.

Разработан способ и технологическая схема получения модификатора (М-1) с использованием указанных спиртов и натрия в толуоле. Сущность процесса получения модификатора М-1 заключается в том, что смесь спиртов лапролом-294 и ТГФС взаимодействуют с натрием в среде толуола по реакции (3.10):



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.

Определено, что оптимальным молярным соотношением лапроломат натрия : тетрагидрофурфурилат натрия является 1 : 4, т.е. на каждую группу –ОН Лапроломата-294 необходимо вводить 1 моль ТГФС.

Наличие в модификаторе М-1 тетрагидрофурфурилатных 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 тетрагидрофурфурилат натрия при хранении выпадает в осадок и даёт растворы с концентрацией не выше 0,5 моль/л. Состав представлен в таблице 2.1.2.

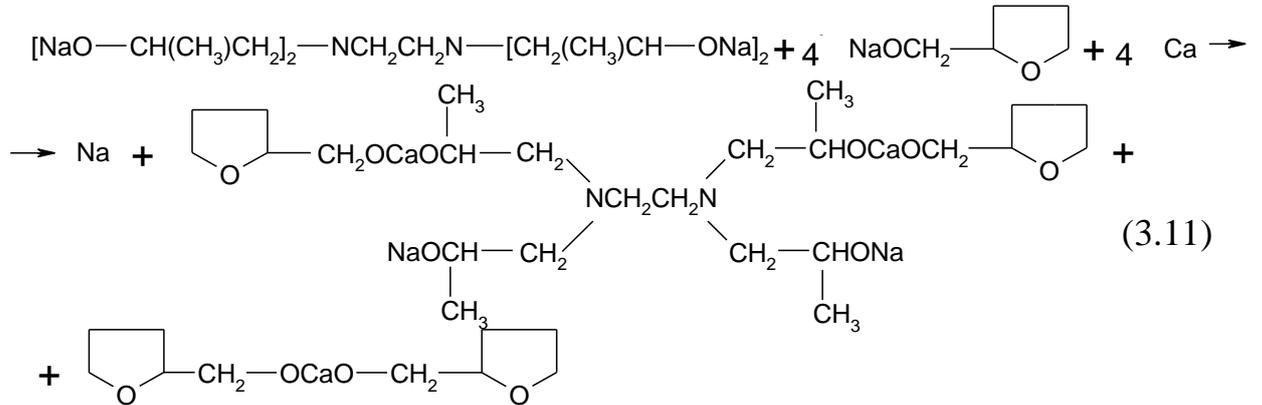
Для полного замещения водорода в гидроксильных группах на металл синтезировали смешанные алкогольаты щелочных и щелочноземельных металлов. Найдена новая реакция, не описанная в литературе и патентах, получения смешанных алкогольатов щелочных и щелочноземельных металлов путем взаимодействия алкогольатов щелочных со щелочноземельными металлами – магнием и кальцием.

Сущность способа получения смешанных алкогольатов щелочных и щелочноземельных металлов заключается в том, что алкогольат щелочного металла взаимодействует по реакции (3.11):



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

Содержащий кальций модификатор М-11 получали по схеме (3.11):



Состав натрий-кальциевого модификатора М-11 представлен в таблице 2.1.3.

Отличие модификатора М-11 от М-1 состоит в том, что часть натрия алкоголятной группы $-\text{ONa}$ заменен на кальций.

Преимущество М-11 перед М-1:

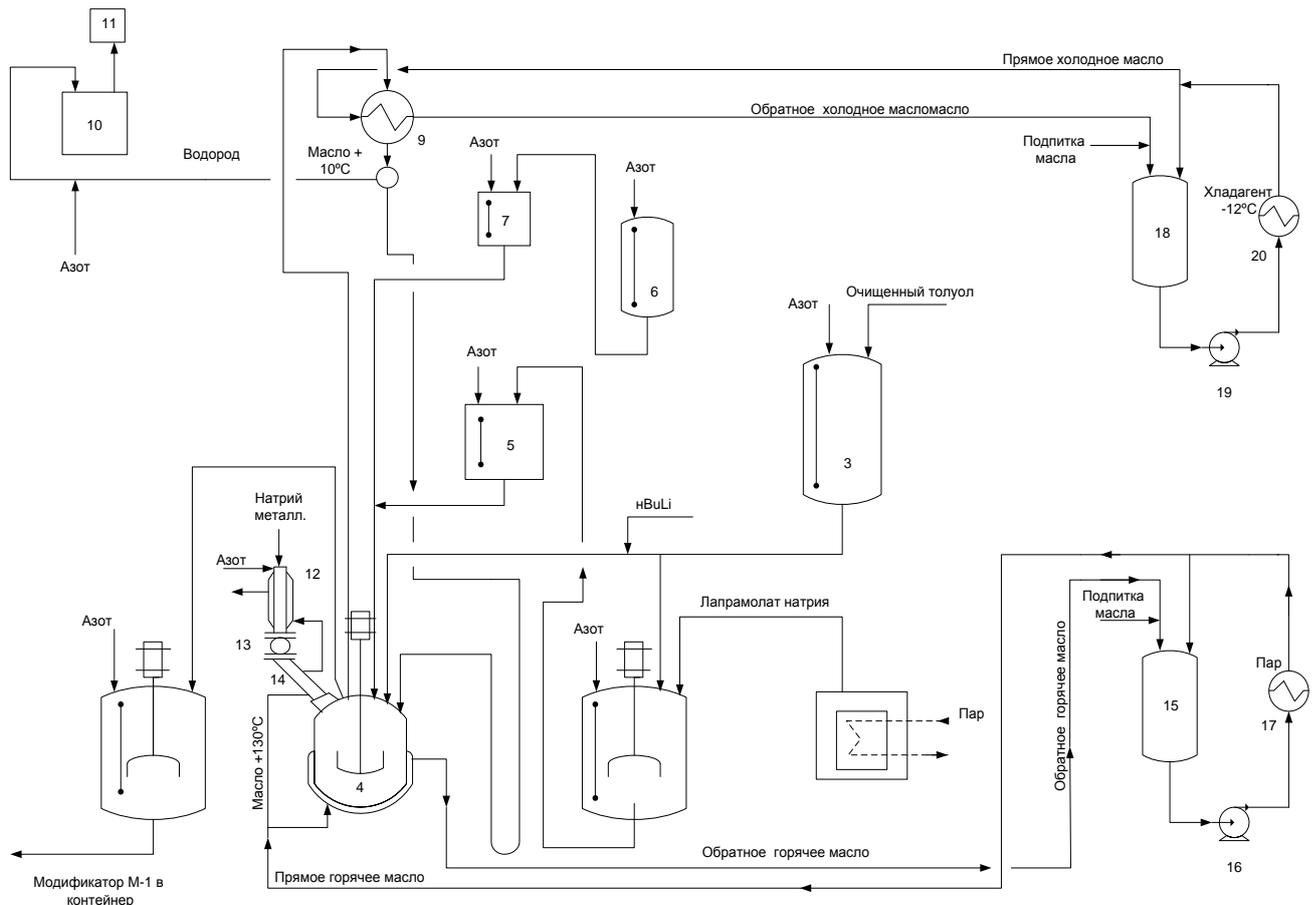
- Ввод кальция полностью обеспечивает перевод групп $-\text{OH}$ в алкоголятную форму за счет того, что при замещении Na в группе $-\text{ONa}$ ни кальций а выделяющийся натрий покрывает частицу СК. При этом увеличивается поверхность Na , т.е. он не в виде капель, а на поверхности частицы кальция в виде тонкой пленки и за счет этого происходит полное замещение водорода в $-\text{OH}$ группе на металле.
- Выделяющийся Na используется повторно, что снижает стоимость модификатора, т.к. кальций более дешевый металл, чем натрий.

3.3. Технология промышленного получения модификаторов

Синтез модификатора М-1 проводится по периодической схеме с использованием металлического натрия (Рис.3.3.1) в аппарате 4 снабженном мешалкой и рубашкой.

Заготовки металлического натрия, покрытые масляной пленкой, в токе азота загружаются через люк в плавитель 12, люк закрывается и включается обогрев горячим маслом. В аппарат 4 из емкости 3 загружается расчетное количество толуола и так же включается обогрев горячим маслом. После того как металлический натрий расплавится (30-40 минут) в плавителе, через обогреваемый маслом пробковый кран 13 и обогреваемый маслом патрубков 14 он подается в аппарат 4. металлический натрий при температуре 100-105°C диспергируется 15-20 минут, после чего в аппарат 4 из дозера 5 постепенно в течении 4,0-4,5 часов подается расчетное количество раствора лапромола в толуоле (~50% масс.). Дозировка Лапрамола-294 ведется таким образом, чтобы температура в аппарате 4 поддерживалась на уровне 100-115°C. Во время дозировки лапрамола, обогрев аппарата 4 периодически может отключаться.

Рисунок. 3.3.1. Принципиальная технологическая схема синтеза модификатора М-1.



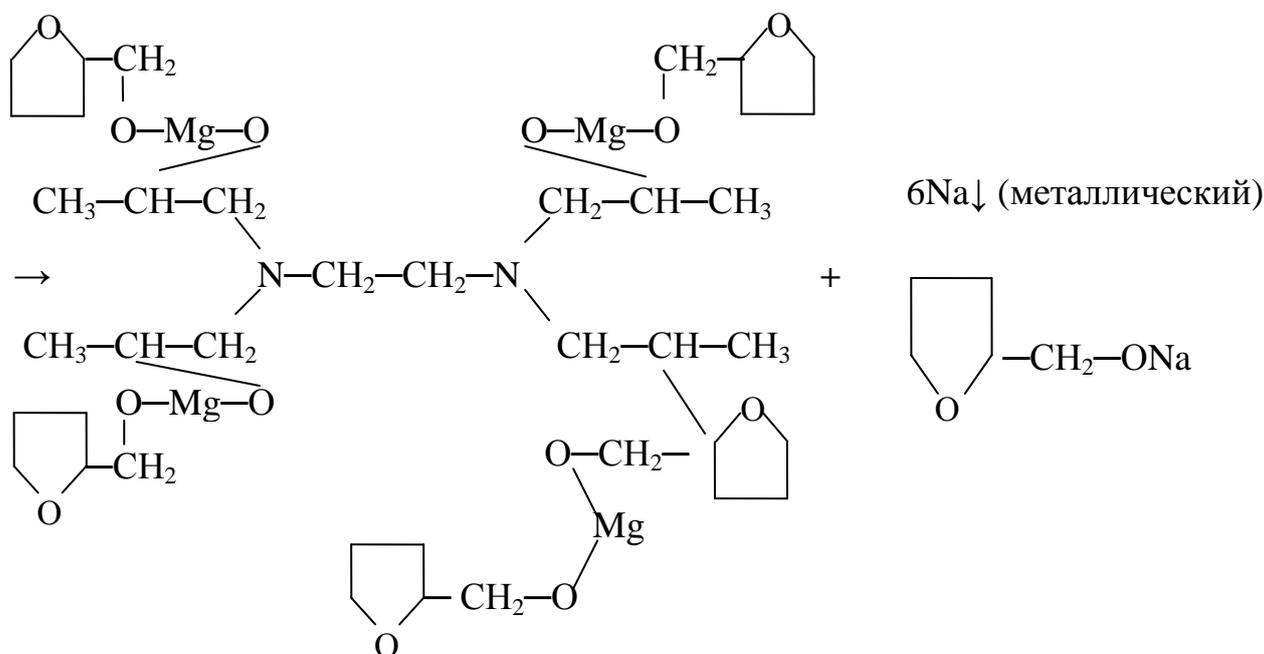
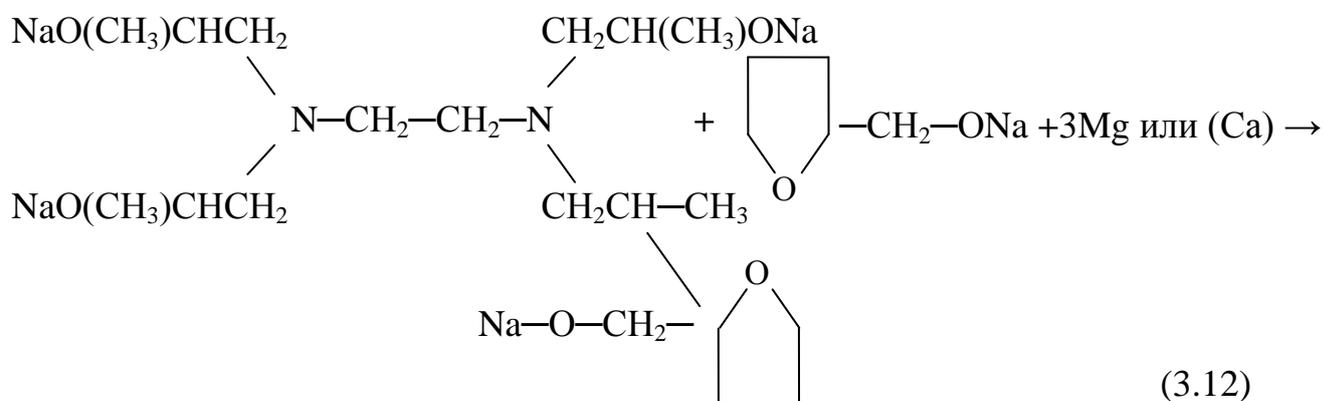
Образующийся в результате реакции водород с парами толуола поступает в теплообменник 9, охлаждаемый маслом с температурой 10°C. Сконденсированный толуол возвращается в аппарат 4, а водород смешивается с азотом и через масляный гидрозатвор 10 и огнепреградитель 11 выбрасывается в атмосферу. После окончания дозировки лапрамола, реакционная масса в апп. 4 при перемешивании и подогреве до 100 ÷ 105 °С выдерживается 2 часа.

На второй стадии в апп. 4 из аппарата 6 через дозер 7 постепенно в течение 4,0 - 4,5 часов подается расчетное количество тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС). Дозировка ведется таким образом, чтобы температура в апп. 4 поддерживалась на уровне 100÷105 °С. Для удаления влаги до содержания ее в тетрагидрофурфуриловом спирте 0,1 - 0,2 % масс. последний подвергали перегонке. Во время дозировки ТГФС обогрев периодически может отключаться. Образующийся на второй стадии водород с парами толуола поступает в теплообменник 9, сконденсированный толуол возвращается в апп. 4, а водород, после разбавления азотом, через масляный затвор и огнепреградитель 11 выбрасывается в атмосферу. После окончания дозировки ТГФС реакционная масса в апп. 4 при перемешивании и подогреве до 100 - 105 °С выдерживается 2 часа, затем мешалка и обогрев останавливаются и реакционная масса охлаждается при выключенной мешалке.

Для совершенствования свойств ДССК был разработан промышленный процесс получения натрий-магниевого и натрий-кальциевого алкоголятов - модификаторов М-11 с использованием технологического оборудования представленного на рисунке 3.3.1.

В реактор загружают металлический натрий, порошок металлического магния или кальция (диаметр частиц до 2мм) и толуол. Затем дозируют растворы Лапромола-294 и ТГФС последовательно или одновременно. После окончания реакции металлического натрия со спиртами (контроль ведется по выделению водорода) нагревают реакционную массу до температуры 110÷118°C и при непрерывном перемешивании реакцию ведут в течение 10 часов. Выделившийся металлический натрий образует отдельную фазу в виде

капель. Схема реакции металлических магния или кальция с алкоголятом натрия (3.12):



Вместо магния аналогично реагирует кальций.

С 2009г. наиболее востребованным на рынке оказался полимер ДССК со следующей спецификацией (таблица 3.3.1).

Таблица 3.3.1 Требования к каучуку ДССК-2560М27.

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение / Диапазон
1	2	3	4
1	Содержание связанного стирола	% масс.	25(24÷26)
2	Содержание 1,2-звеньев	% масс.	64(61÷68)
3	Содержание 1,4-цис звеньев	% масс.	18(14÷22)

1	2	3	4
4	Содержание 1,4-транс звеньев	% масс.	18(14÷22)
5	Температура стеклования	°С	Минус 19 («-17»÷«-21»)
6	Содержание масла TDAE	% масс	27,3 (25,8÷28,8)
7	Вязкость по Муни	У.Е.	50 (46÷54)
8	Полидисперсность	-	2,1(1,9÷2,3)

Необходимо было получить ДССК с высоким содержанием 1,2-звеньев и с содержанием не менее 16% 1,4-транс структур. Модификатор М-1 не позволяет получать 1,4-транс звеньев выше 12% масс. при содержании 1,2-звеньев 64% масс. Поэтому был разработан модификатор М-11, содержащий смешанные алкоголяты натрия и кальция производимый в промышленных условиях. Состав представлен в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.2. Качественные показатели модификатора М-11. Серийное производство.

Наименование показателя	Ед.измерения	Значение показателя
1	2	3
Внешний вид	-	Подвижная прозрачная жидкость
Общая щелочность	Моль/л	1,85
Концентрация натрия	Моль/л	1,29
Концентрация кальция	Моль/л	0,24
Концентрация свободных гидроксильных групп	Моль/л	<0,01
Содержание сухого вещества	% масс.	25,8
Концентрация звеньев ТГФС	Моль/л	1,78
Концентрация звеньев азота	Моль/л	0,08
Плотность раствора	Гр/см ³	1,07

Разработанные модификаторы 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.

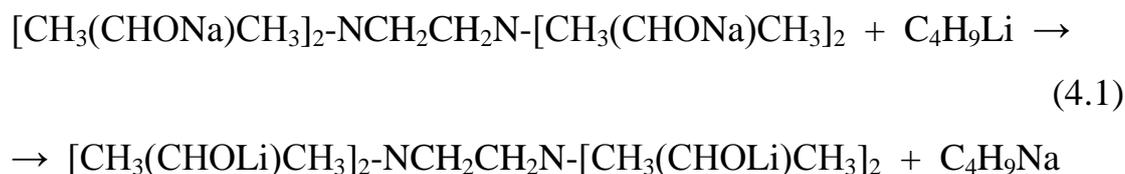
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДССК

4.1. Новые иницирующие системы для получения статистических бута- диен-стирольных сополимеров

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

Добавки алкогольатов щелочных металлов наряду с изменением скорости сополимеризации вызывают изменение в микроструктуре диеновой части сополимера, значительно увеличивая (от 6%масс. до 70%масс.) содержание винильных звеньев, которые зависят от температуры сополимеризации, типа металла в алкогольате и соотношения алкогольат:н-бутиллитий.

При взаимодействии в нефресе толуольных растворов модификатора М-1 и н-бутиллития образует осадок ярко-лимонного цвета бутилнатрия в комплексе с алкогольатом лития по реакции (4.1).

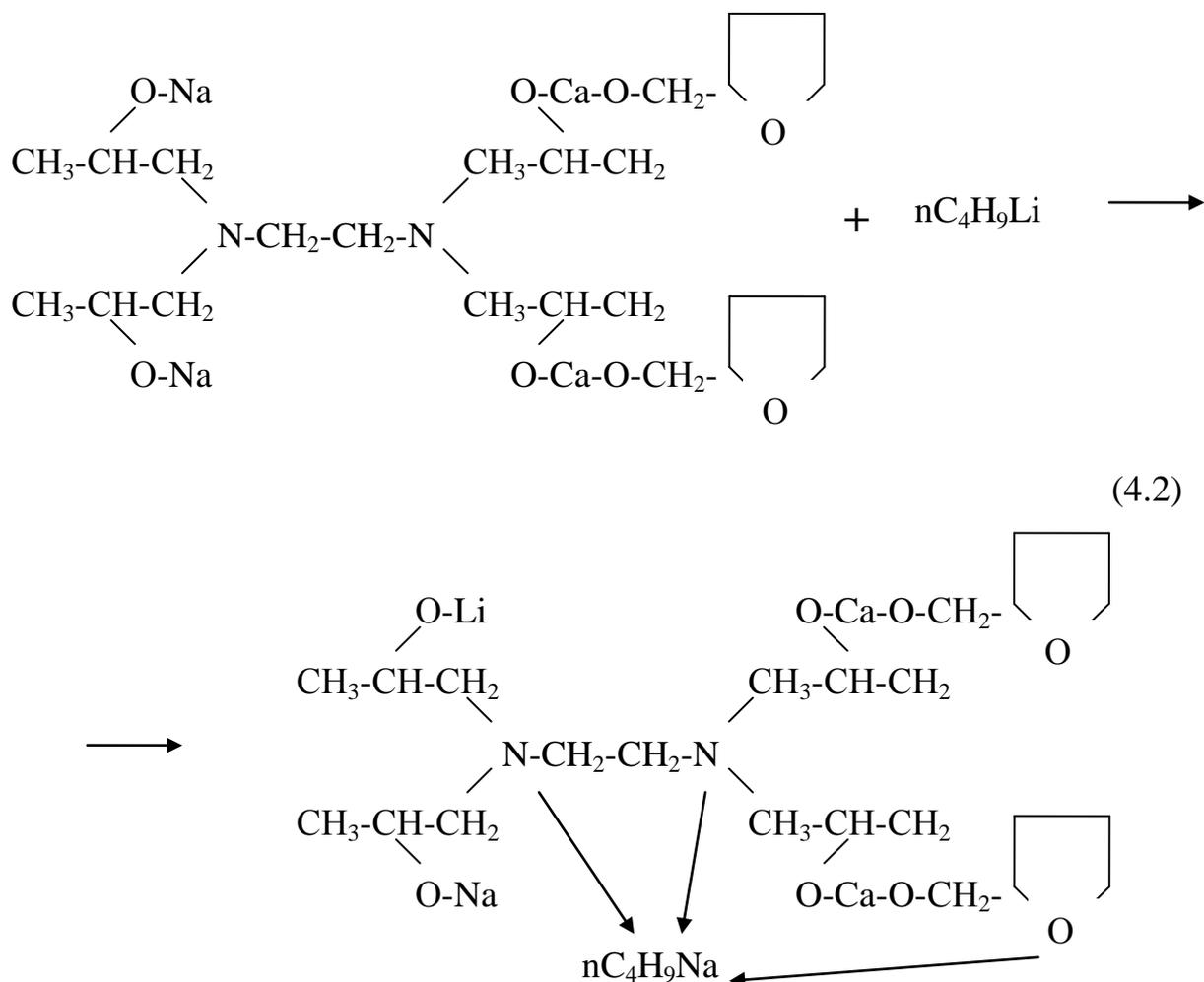


При этом часть н-бутиллития находится в растворе.

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

В связи с тем, что при получении каучука ДССК модификатор и н-бутиллитий взаимодействует в шихте (растворитель и мономеры) в режиме «in situ» происходит реакция иницирования и осадок переходит в раствор сополимеризация мономеров протекает на образовавшемся комплексе бутил-

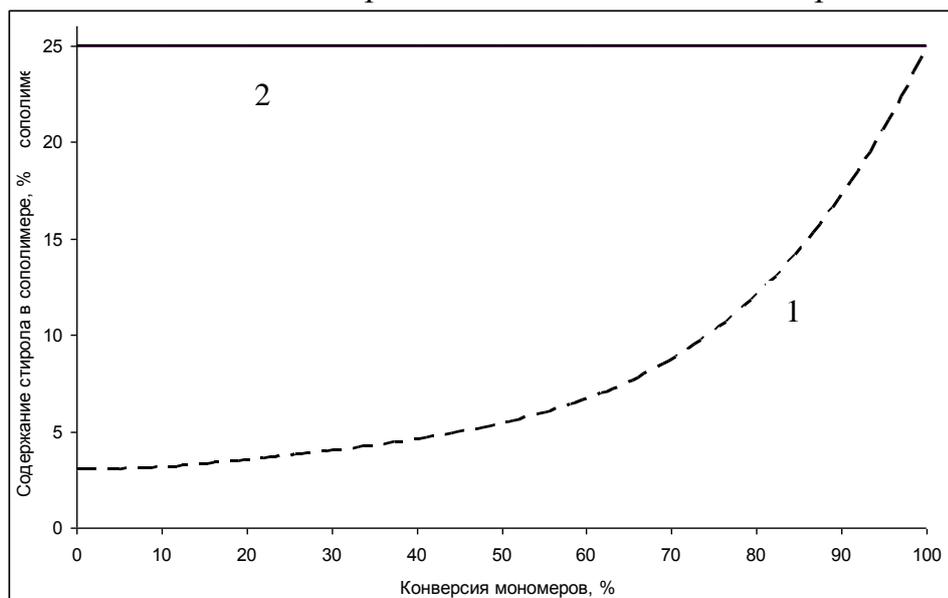
натрий-модификатор, и при этом микроструктура обеспечивается натриевыми активными центрами в присутствии электронодонора - тетрагидрофуруриловых фрагментов. Структура активного комплекса представляется следующей (4.2):



В условиях пилотной установки при периодической сополимеризации мономеров в смешанном растворе изучен процесс сополимеров полученных в присутствии н-бутиллития и модификаторов М-1 и М-11.

Сополимеризаци. проводили при концентрации мономеров в шихте ~14% массовых, концентрации н-бутиллития ~0,07гр на 100гр мономеров при температуре ~40°C.

Сополимеризация бутадиена со стиролом на одном н-бутиллитии из-за различия в активности сомономеров дает сополимер, различающийся по составу по мере конверсии мономеров (рис.4.1.1).

Рисунок 4.1.1. Состав сополимеров в зависимости от конверсии мономеров

- 1- полимеризация в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$;
 ————— 2- полимеризация в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ + модификатор М-1, при отношении $\text{M-1}/n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}=1,25$.

Использование иницирующей системы « $\text{Mn-C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{M-1}$ » позволяет получить сополимер бутадиена со стиролом со статистическим распределением стирола на всех стадиях процесса сополимеризации (табл. 4.1.1), что свидетельствует о сближении констант сополимеризации мономеров.

Таблица 4.1.1. Состав сополимеров при различной концентрации мономеров при соотношении бутадиен: стирол = 75:25 по массе.

№ п/п	Время от начала полимеризации, мин	Конверсия мономеров*, %	Коэфф. преломления	Содержание стирола в сополимере, % масс.
1	10	28	1,5310	19,6
2	15	46	1,5318	21,5
3	25	68	1,5330	21,6
4	45	90	1,5330	23,6
5	120	100	1,5330	21,3

* - конверсия по сухому остатку и содержанию остаточных мономеров

Таким образом, меняя соотношение натрийорганического соединения к литийорганическому, можно в широких пределах изменять константы сополимеризации диеновых углеводородов с винилароматическими мономерами и получать статистические сополимеры с различным распределением звеньев вдоль полимерной цепи. Компоненты иницирующей системы можно дозировать в реакционную массу, как отдельно, так и в виде смеси с заданными соот-

ношением. Указанная каталитическая система позволяет проводить процесс с высокой скоростью. Полученные сополимеры не содержат макро- и микроблочного полистирола в структуре макромолекулы.

4.2. Изучение условий синтеза ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 на пилотной установке

На начальном этапе освоения технологии получение полимеров ДССК отработаны условия их синтеза на пилотной установке. В таблице 4.2.1 приведены условия синтеза ДССК-2545 и его характеристики. Целевым результатом были свойства каучука представленные в приложении 1.

Таблица 4.2.1. Влияние условий периодического синтеза каучука ДССК-2560 при использовании каталитической системе «М-1 : n-BuLi» (Содержание бутадиена, стирола в шихте - 15 и 5,1 % масс., соответственно; загрузка в аппарат нефраса - 5 л, шихты - 5 л; концентрация раствора n-BuLi 0,5 моль/л, концентрация раствора модификатора М-1 по Na - 0,7 моль/л).

Наименование показателей	№ опыта:				
	1	2	3	4	5
Дозировка, ммоль/кг мономеров:					
• модификатор М-1	5	4,6	5,3	5,3	6
• n-BuLi	4	3,5	4	4	4
Мольное отношение М-1: n-BuLi	1,25	1,3	1,3	1,3	1,5
Температура полимеризации (нач./кон.), °С	23/57	23/62	23/62	22/57	23/50
Прирост температуры реакционной смеси, °С	34	39	39	35	27
Вязкость по Муни полимера МБ 1+4 (100°С), усл. ед.	41	55	51	68	50
Массовая доля (%):					
- связанного стирола	26,5	26,5	29,6	28,2	29,3
- 1,2-звеньев бутадиена	54,9	58,7	65,4	62,8	61,8

Из полученных данных следует, что при молярном отношении М-1/n-BuLi равным 1,25/1,0 достигается содержание 1,2-звеньев выше 50% при заданном 45-50%.

В последнее время на рынке востребован каучук типа ДССК-2560М27. По потенциальным данным [149] для синтеза бутадиен-стирольных каучуков с вы-

соким содержанием транс-звеньев используют каталитическую систему, состоящую из литийорганического соединения, алкоксида кальция и алкоксида лития, и получают микроструктуру бутадиеновой части полимера содержащую 50÷70% звеньев и 20% винильных звеньев. Для регулирования величины молекулярной массы добавляют аминоксодержащие соединения.

В связи с этим актуальным является использование нового модификатора на основе натрия и кальция вместо М-1. предполагалось, что такой модификатор (М-11) должен обеспечить получение полимера ДССК не только с заданным содержанием 1,4-транс звеньев, но и высокое содержание 1,2-звеньев в диеновой части благодаря тому, что в состав модификатора М-11 входят: полярный агент – остаток Лапромолата-294, остаток тетрагидрофурурилового спирта, натрий, кальций и литий.

Условия получения и хранения образцов каучука ДССК-2560 на инициаторе М-11:n-BuLi представлены в таблице 4.2.2. Показано, что с повышением молекулярной массы полимера снижается содержание винильных звеньев. При снижении доли винильных звеньев увеличивается содержание 1,4-транс звеньев.

Таблица 4.2.2. Влияние условий полимеризации каталитической системой с М-11 на состав и молекулярные характеристики сополимера ДССК-2560 (до конверсии 100%)

№ п/п	Наименование показателей	№ опыта:						
		10*	11*	12*	13**	14**	15**	16***
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Дозировка, ммоль/ кг мономеров: • модификатор М-11 • n-BuLi	9,0 6,0	6,8 4,5	10,5 7,0	13,5 9,0	13,5 8,0	12,5 9,0	14 7,0
2	Мольное соотношение модификатор (по общей щелочности):n-BuLi	1,5:1,0	1,5:1,0	1,5:1,0	1,5:1,0	1,7:1,0	1,4:1,0	2,0:1,0
3	Температура полимеризации (нач./кон.), °С	от 25 до 65	от 25 до 60	от 24 до 63	от 24 до 63	от 25 до 64	от 25 до 68	от 25 до 65
4	Прирост температуры реакционной смеси, °С	40	40	39	39	39	43	40
5	Вязкость по Муни полимера МБ 1+4 (100°С),	74,9	116,2	120,5	47,4	127	78	102

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	усл. ед.							
6	Масс. доля, %: связанного стирола	22,8	23,3	25,1	24,9	25,0	24,2	25,7
7	1,2-звеньев бутадиена,	63,3	61,7	73,0	67,4	55,2	68	65,7
8	1,4-транс звеньев бутадиена	10,2	13,2	12,0	11,0	29,7	12,2	17,7
9	1,4-цис звеньев бутадиена	26,5	25,1	15,0	21,6	15,1	17,0	16,6
Молекулярномассовые характеристики полимера								
10	$M_n \cdot 10^{-3}$	166	202	210	140	197	171	157
11	$M_w \cdot 10^{-3}$	208	292	323	167	360	222	258
12	$M_z \cdot 10^{-3}$	254	368	423	201	516	262	351
13	M_w / M_n	1,3	1,5	1,5	1,2	1,8	1,3	1,6
14	M_z / M_w	1,2	1,3	1,3	1,2	1,4	1,2	1,4
15	Содержание фракции с макромолекулярной массой более 10^6 , %	0,03	0,4	0,8	0,01	2,1	0,1	0,2

Загрузка в аппарат нефраса – 5,100г, стирола 157г, бутадиена 552г.

Содержание бутадиена в шихте – 12,1 % масс.;

концентрация модификатора М-11 в толуоле:

* по натрию -1,63 моль/л, по кальцию -0,39 моль/л;

** по натрию -1,85 моль/л, по кальцию -0,55 моль/л;

*** по натрию -0,7 моль/л., по кальцию -0,22 моль/л, по магнию – 0,36 моль/л.

Так же из таблицы 4.2.2. следует, что при увеличении доли кальция в М-11 можно увеличить долю 1,4-транс звеньев. Так образец 14 содержал 1,4-транс структуры 29,7%, но при этом содержание 1,2-звеньев было 55,2%.

Как показали предварительные исследования (таблицы 4.2.1 и 4.2.2.), модификатор М-1 и модификатор М-11 позволяют получать содержание 1,2-звеньев выше 60% только с использованием модификатора М-11 (содержащий натрий и кальций) можно получать каучук ДССК соответствующего требованиям компании «Континенталь» других потребителей. На основании проведенных испытаний было проведено опробование разработанных каталитических систем при опытно-промышленном выпуске каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27.

4.3. Исследование взаимосвязи дозировки инициатора и конверсии стирола в процессе периодической сополимеризации мономеров

Был изучен синтез ДССК при использовании разработанной иницирующей системы «н-бутиллитий и модификатор М-1».

Количество бутиллития составляло 0,1÷2,5 миллимоля на 1 миллимоль литийалкила, температуре синтеза 333-343°K. Полное статистическое распределение мономерных звеньев достигается уже при мольном соотношении $[Na]/[Li] = 0,2 \div 0,4$.

На соотношение $[Na]/[Li]$, при котором происходит выравнивание констант сополимеризации, значительно влияют растворитель и температура полимеризации. Так, при сополимеризации бутадиена со стиролом в растворе циклогексана при молярном соотношении $[Na]/[Li] = 0,25$ при температуре 323°K содержание стирола в сополимере ниже, чем содержание стирола в исходной смеси (таблица 4.3.1).

Таблица 4.3.1. Сополимеризация бутадиена со стиролом в растворе циклогексана при 323°K

№ п/п	Каталитическая система	Мольное соотношение $[Na]/[Li]$	Условия приготовления катализатора	Сод. стирола в исходной смеси, %масс.	Конверсия, %масс	Сод. стирола в сополимере, %масс.
1	2	3	4	5	6	7
1	н-С ₄ H ₉ Li + NaOR	0,256	Смешивание при 323°K в присутствии мономера.	20,9	58,1	15,1
2	втор-С ₄ H ₉ Li + NaOR	0,258	Смешивание при 323°K в присутствии мономера.	20,9	60,0	18,0
3	н-С ₄ H ₉ Li + NaOR	0,237	Смешивание и выдерживание в течении 2,5 часов при комнатной температуре.	20,9	52,0	13,7
4	втор-С ₄ H ₉ Li + NaOR	0,252	Смешивание и выдерживание в течении 2,5 часов при комнатной температуре.	20,9	54,8	14,0

При сополимеризации же бутадиена со стиролом в нефрасе в присутствии каталитической системы «н-бутиллитий и модификатор М-1» при мольном соотношении $[Na]/[Li] = 0,25$ достигается полное сближение констант со-

полимеризации бутадиена со стиролом и состав сополимера при любой конверсии становится равным составу исходной смеси (таблица 4.3.2).

Таблица 4.3.2. Состав сополимеров полученных на каталитической системе «*n*-бутиллитий и модификатор М-1» в растворе нефраса. Температура 313°К

№ п/п	Сод. стирола в исходной смеси, %масс.	Конверсия, %масс]	Сод. стирола в сополимере, %масс.	Начальная концентрация бутадиена, моль/л	Начальная концентрация стирола, моль/л	Конечная концентрация бутадиена, моль/л	Конечная концентрация стирола, моль/л
1	30,8	24,2	31,0	1,2894	0,2988	1,0145	0,2338
2	30,0	26,4	32,5	1,2518	0,2810	0,9699	0,2094
3	50,3	26,0	50,0	1,9115	0,6305	0,9192	0,4950
4	65,3	29,0	65,0	1,1043	1,0943	0,8506	0,8506

В таблице 4.3.2 приведены данные по составу сополимеров, полученных при различных соотношениях бутадиена и стирола в исходной смеси в растворе нефраса. Составы сополимеров определяли рефрактометрически и методом ИКС. Вычисленные на основании этих результатов, с помощью метода наименьших квадратов, константы сополимеризации оказались равными: для бутадиена $r_1 = 0,88$, стирола $r_2 = 0,79$.

Таким образом, меняя соотношение натрийорганического соединения к литийорганическому, можно в широких пределах изменять константы сополимеризации диеновых углеводородов с винилароматическими мономерами и получать статистические сополимеры с различным распределением звеньев вдоль полимерной цепи. Компоненты каталитической системы можно дозировать в реакционную массу как отдельно, так и в виде смеси с заданными соотношением. Указанная каталитическая система позволяет проводить процесс с высокой скоростью. Полученные полимеры не содержат блоков винилароматических мономеров, имеют небольшое количество (15÷18%) 1,2-звеньев бутадиеновой части полимера и обладают высокими физико-механическими свойствами.

4.4. Описание технологической схемы при промышленном выпуске каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27

4.4.1. Приготовление шихты и полимеризация

Приготовление шихты проводилось в диафрагменном смесителе перед полимеризаторами подачей растворителя, бутадиена и стирола в расчетных количествах. (рис 4.4.1)

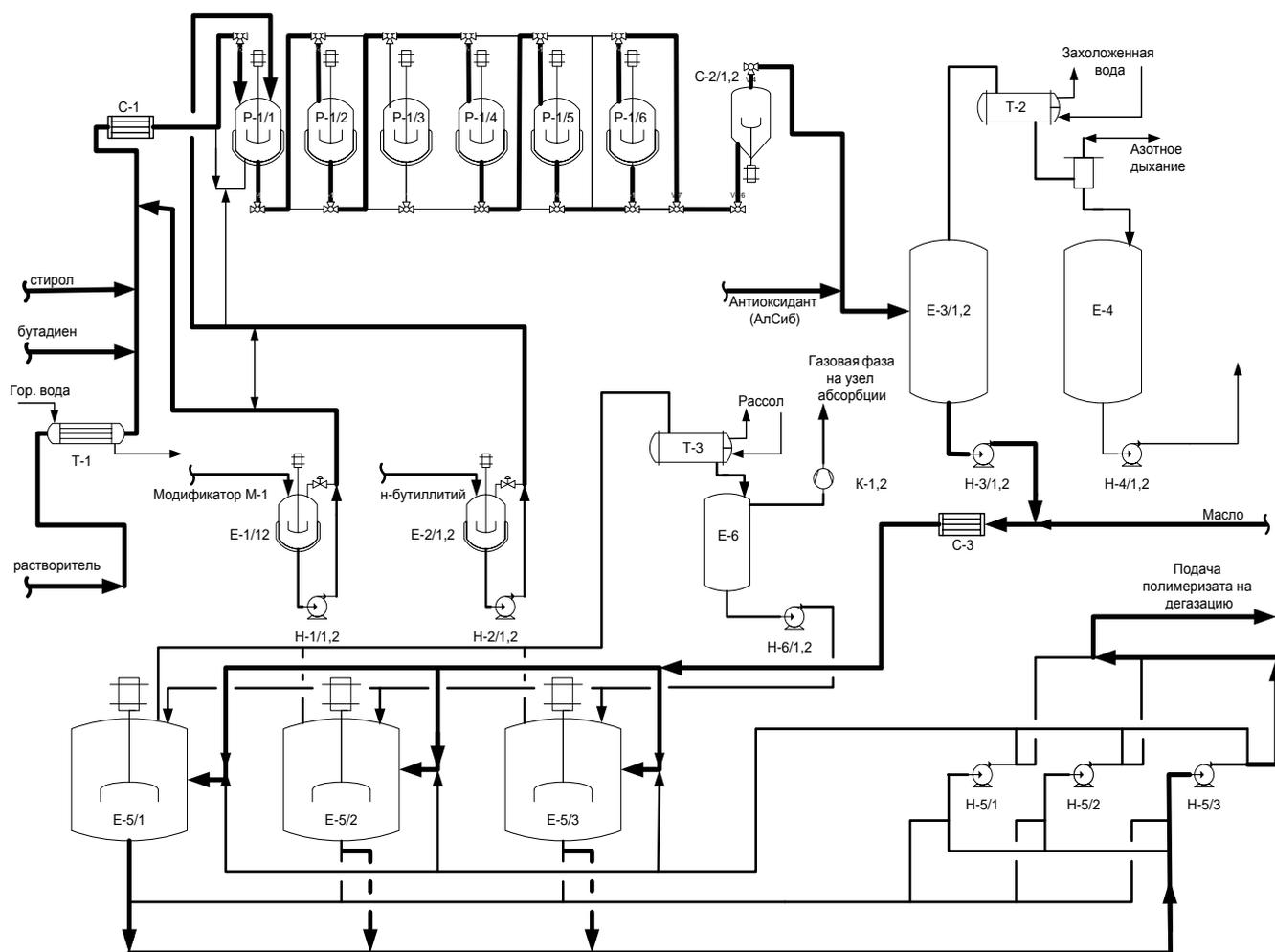
Нормальный бутиллитий с концентрацией 0,05-0,07 моль/л готовился и затем принимался в расходные емкости Е-2/1,2, откуда подавался в расчетных количествах в первый по ходу полимеризатор, хотя имеется возможность подачи рабочего раствора литий бутила в шихту. Непосредственно перед полимеризатором в реакционную массу через безобъемный диафрагменный смеситель С-1 подавался 0,03-0,07 моль/л (по натрию) модификатор М-1. Рабочие растворы модификатора М-1 готовились и затем принимались в дозировочные аппараты Е-1/1,2

Далее реакционная масса поступала в первый по ходу полимеризатор. Батарея состояла из 4-х или 5-и аппаратов Р-1/1-6, соединенных последовательно. Объем аппаратов 16 м³, каждый снабжен скребковой мешалкой с верхним приводом. Мощность электродвигателей мешалок 30 кВт, число оборотов мешалок 24-36 об/мин. В линию перед С-2/1,2 смесителем подавался 3,5÷5,0 % масс, раствор антиоксиданта «АлСиб» в растворителе в количестве ~ 0,27 ÷ 0,35 % масс, на полимер с учетом дальнейшего маслonaполнения. Полимеризат из батареи поступал в буферные емкости Е-3/1,2 где происходило переиспарение растворителя, пары которого конденсировались в теплообменнике Т-2 и самотеком сливались в аппарат Е-4.

Сконденсировавшийся растворитель по мере накопления откачивался насосами Н-4/1,2 в емкостное оборудование узла отстоя для последующей очистки. Полимеризат из аппаратов Е-3/1,2 насосами Н-3/1,2 откачивался в три параллельно работающих усреднителя объемом 330м³ каждый (Е-5/1,2,3)

через диафрагменный смеситель С-3, где производилось маслонаполнение из расчета 25-30% масс, в конечном каучуке. Аппараты Е-5/1,2,3 снабжены мешалками для осуществления перемешивания, а для лучшего усреднения производилась постоянная циркуляция полимеризата в усреднителях. После усреднения и анализа, раствор полимера подавался на выделение методом водной дегазации.

Рисунок. 4.4.1. Принципиальная технологическая схема стадии полимеризации для производств каучуков ДССК непрерывным способом в каскаде реакторов



Нормальный бутиллитий с концентрацией 0,05-0,07 моль/л готовился и затем принимался в расходные емкости Е-2/1,2, откуда подавался в расчетных количествах в первый по ходу полимеризатор, хотя имеется возможность подачи рабочего раствора литий бутила в шихту. Непосредственно перед полимеризатором в реакцию массу через безобъемный диафрагменный смеситель С-1 подавался 0,03-0,07 моль/л (по натрию) модификатор М-1. Рабочие

растворы модификатора М-1 готовились и затем принимались в дозировочные аппараты Е-1/1,2

Далее реакционная масса поступала в первый по ходу полимеризатор. Батарея состояла из 4-х или 5-и аппаратов Р-1/1-6, соединенных последовательно. Объем аппаратов 16 м^3 , каждый снабжен скребковой мешалкой с верхним приводом. Мощность электродвигателей мешалок 30 кВт, число оборотов мешалок 24-36 об/мин. В линию перед С-2/1,2 смесителем подавался $3,5 \div 5,0 \%$ масс, раствор антиоксиданта «АлСиб» в растворителе в количестве $\sim 0,27 \div 0,35 \%$ масс, на полимер с учетом дальнейшего маслонеполнения. Полимеризат из батареи поступал в буферные емкости Е-3/1,2 где происходило переиспарение растворителя, пары которого конденсировались в теплообменнике Т-2 и самотеком сливались в аппарат Е-4.

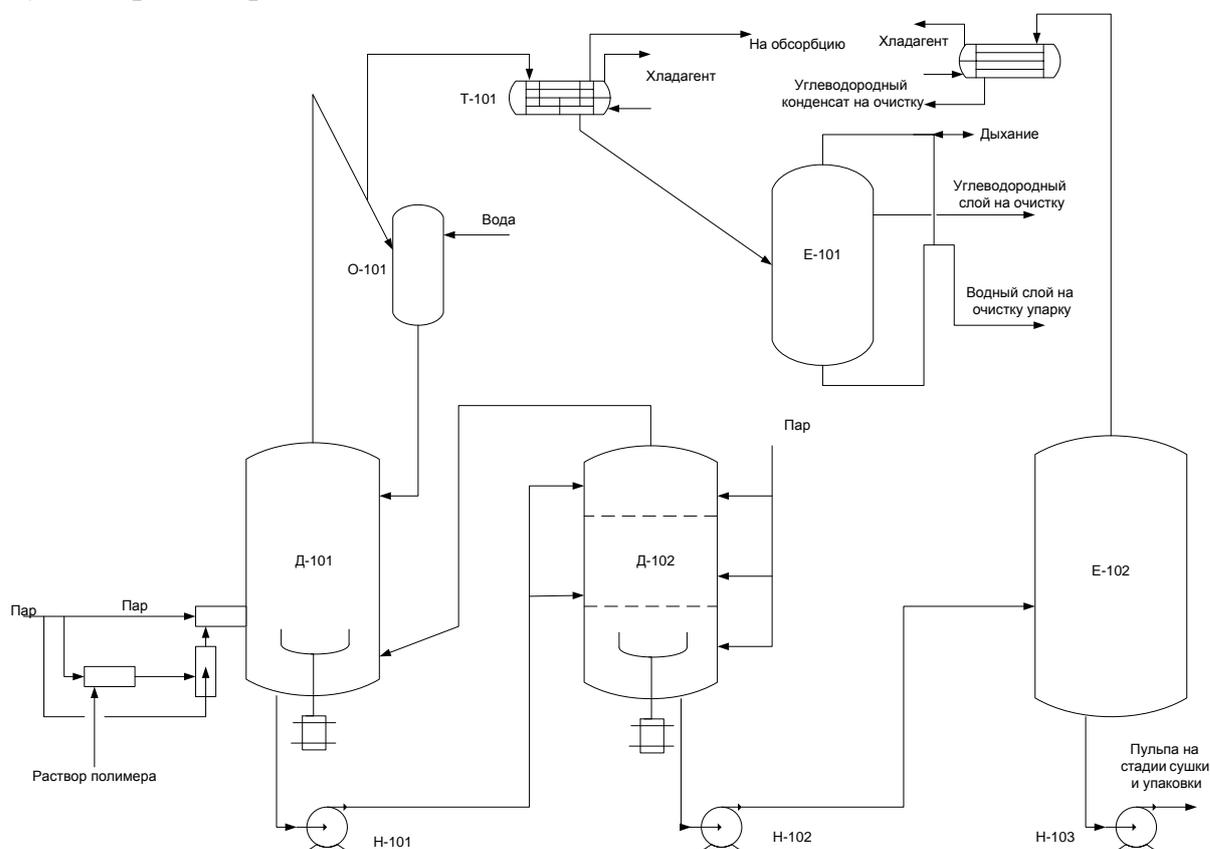
Сконденсировавшийся растворитель по мере накопления откачивался насосами Н-4/1,2 в емкостное оборудование узла отстоя для последующей очистки. Полимеризат из аппаратов Е-3/1,2 насосами Н-3/1,2 откачивался в три параллельно работающих усреднителя объемом 330 м^3 каждый (Е-5/1,2,3) через диафрагменный смеситель С-3, где производилось маслонеполнение из расчета 25-30% масс, в конечном каучуке. Аппараты Е-5/1,2,3 снабжены мешалками для осуществления перемешивания, а для лучшего усреднения производилась постоянная циркуляция полимеризата в усреднителях. После усреднения и анализа, раствор полимера подавался на выделение методом водной дегазации.

Имеется возможность производить подачу хладагента в рубашки реакторов для снятия температуры реакции. Температура в полимеризаторах поддерживалась регулированием температуры растворителя, подаваемого на приготовление шихты с помощью теплообменника Т-1.

4.4.2 Выделение каучука из раствора – дегазация.

Раствор каучука подавался на первую ступень трехступенчатого инжектора аппарата 1-ой ступени дегазации Д-101 (рис. 4.4.2). Одновременно в инжектор подавался водяной пар. Паро-полимерная смесь проходила еще две ступени инжектора, на каждую из которых вводился пар. Перегретая смесь из инжектора поступала в апп. Д-101 (объем 120 м³). Здесь происходило испарение основного количества растворителя.

Рисунок. 4.4.2. Принципиальная технологическая схема стадии выделения каучука из раствора - дегазации.



Далее взвесь крошки полимера в воде (пульпа) из апп. Д-101 подавалась насосом Н-101 в дегазатор второй ступени апп. Д-102, туда же подавался водяной пар для удаления остатков растворителя. Пары воды и растворителя из верха аппарата Д-102 подавались в аппарат Д-101 в качестве рекуперации тепла и поддержания рабочей температуры. Пары воды и растворителя из верхней части апп. Д-101 поступали по наклонному трубопроводу в аппарат О-101 и затем в конденсатор Т-101. Унесенная с парами крошка в аппарате О-101

смывалась циркуляционной водой и возвращалась в аппарат Д-101. Конденсат из теплообменника Т-101 самотеком поступал в отстойник Е-101, где происходило разделение углеводородной и водной фаз. Верхний углеводородный слой откачивался на очистку, а нижний водяной слой поступал в отпарную колонну для удаления углеводородов, после чего использовался в технологических целях либо сбрасывался в ХЗК

После второй ступени дегазации пульпа насосом Н-102 подавалась в емкость окончательного удаления углеводородной фазы позиция Е-102, откуда насосом Н-103 откачивалась на стадии сушки и упаковки. В емкости происходило испарение остатков растворителя, конденсировалось в теплообменнике Т-102 и направлялось на очистку.

4.4.3 Сушка и упаковка каучука

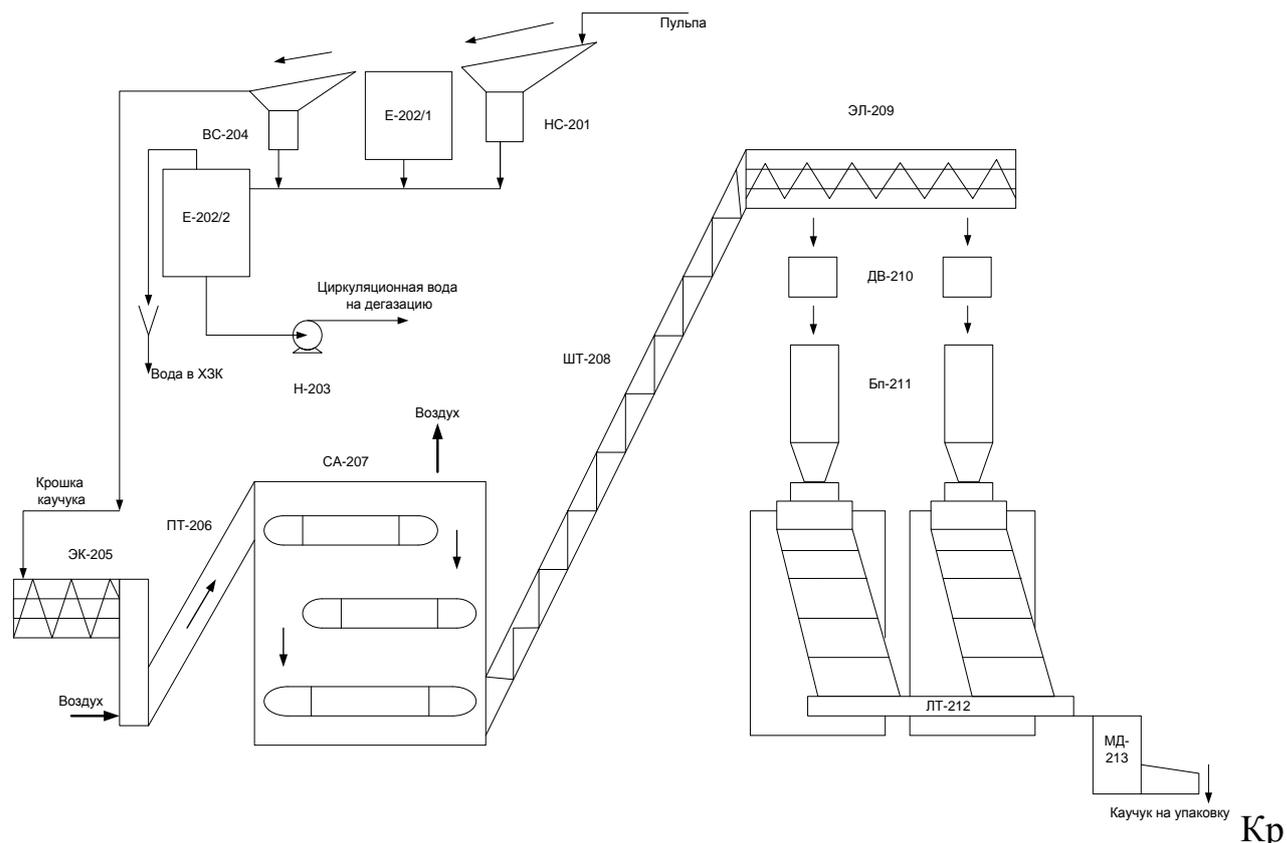
Пульпа из емкости Н-103 подавалась насосом на наклонное сито НС-201, далее в промывную емкость Е-202/1,2 и на вибросито ВС-204, с вибросита ВС-204 крошка поступала в экспеллер ЭК-205 и далее в сушильный агрегат ЛА-207. Вода из емкости Е202/2 откачивалась обратно насосом Н-203 по замкнутому контуру на дегазацию (рис. 4.4.3).

Крошка каучука, отжатая в экспеллере Э-205 от основной массы воды, по пневмотранспортеру ПТ-206 подавалась на 1-ый конвейер трехходовой ленточной сушилки ЛС-207. Пройдя 1-ый, 2-ой и 3-й конвейеры полимер шнековым транспортером ШТ-208 и элеватором ЭЛ-209 подавался к автоматическим дозировочным весам ДВ-210.

Пульпа из емкости Н-103 подавалась насосом на наклонное сито НС-201, далее в промывную емкость Е-202/1,2 и на вибросито ВС-204, с вибросита ВС-204 крошка поступала в экспеллер ЭК-205 и далее в сушильный агрегат ЛА-207. Вода из емкости Е202/2 откачивалась обратно насосом Н-203 по замкнутому контуру на дегазацию

Пульпа из емкости Н-103 подавалась насосом на наклонное сито НС-201, далее в промывную емкость Е-202/1,2 и на вибросито ВС-204, с вибросита ВС-204 крошка поступала в экспеллер ЭК-205 и далее в сушильный агрегат ЛА-207. Вода из емкости Е202/2 откачивалась обратно насосом Н-203 по замкнутому контуру на дегазацию

Рисунок. 4.4.3. Принципиальная технологическая схема стадий сушки и упаковки каучука



ошка каучука, отжатая в экспеллере Э-205 от основной массы воды, по пневмотранспортеру ПТ-206 подавалась на 1-ый конвейер трехходовой ленточной сушилки ЛС-207. Пройдя 1-ый, 2-ой и 3-й конвейеры полимер шнековым транспортером ШТ-208 и элеватором ЭЛ-209 подавался к автоматическим дозировочным весам ДВ-210.

Отвешенные порции каучука поступали в приемную камеру брикетировочного пресса БП-211. Брикет каучука после пресса по ленточному транспортеру ЛТ-212 подавался к металлодетектору МД-213 и затем на упаковку в полиэтиленовую пленку и бумажные мешки в полуавтоматическую машину. Го-

товый упакованный брикет по транспортеру поступал на склад готовой продукции.

4.4.4. Контроль процесса получения каучука ДССК-2560М27

Качество растворителя контролировалось на содержание толуола, бензола, кислорода и влаги по Фишеру. В бутадиене контролировалось содержание влаги вымораживанием, в стироле содержание влаги - по Фишеру. Концентрация рабочих растворов н-бутиллития, модификатора М-1, антиоксиданта Ал-Сиб, масла ПН-бк определялось от каждой новой партии раствора. Состав шихты определялся один раз в смену (хроматографически). Содержание полимера в растворе из аппаратов Р-1/2 и Р-1/6 по сухому остатку определялось два раза в смену, при необходимости производились «фотографии» технологического процесса с отбором полимеризата на сухой остаток. Содержание связанного стирола и 1,2-звеньев (на бутадиеновую часть) методом инфракрасной спектроскопии определялось через каждые восемь часов. Содержание антиоксиданта и масла в полимере из Е-5/1-3 аппарата определялось по мере формирования усреднителей. Один раз в восемь часов производился контроль степени конверсии стирола проведением анализа на остаточный стирол.

Непрерывно с помощью приборов контролировались: температура шихты поступающей на полимеризацию, температура во всех полимеризаторах, нагрузка на электродвигатели мешалок Р-1/1, Р-1/2, Р-1/3, Р-1/4, Р-1/5 и Р-1/6 аппаратов.

В готовой продукции контролировались вязкость по Муни и содержание летучих примесей в каждом сотом брикете. Содержание связанного стирола и 1,2-звенья, содержание блочного стирола, золы, антиоксиданта, масла ПН-бк (либо масла «Норманн»), физико-механические показатели определялись из усредненной пробы от каждой партии.

4.5. Узел ввода шихты и компонентов каталитического комплекса (подбор способа дозирования)

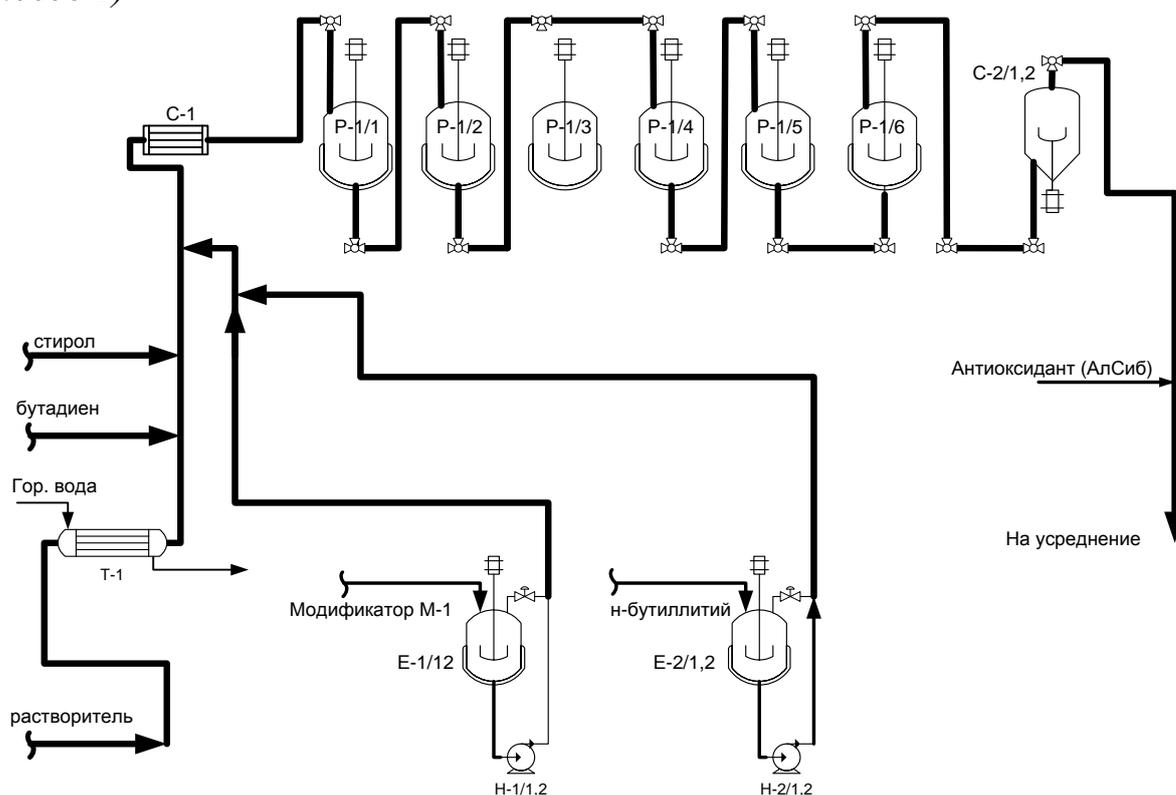
Одной из основных стадий при сополимеризации бутадиена со стиролом, является узел ввода шихты и каталитической системы.

Так же особого внимания требует «схема» работы полимеризационной батареи. Продолжительность работы, полимеризационной батареи определяет конкурентоспособность технологического процесса. В литературных источниках не уделяется должного влияния способам подачи компонентов каталитического комплекса и шихты, а также и схеме распределения потоков при работе полимеризационной батареи. Существуют следующие способы подачи компонентов каталитического комплекса и шихты:

Способ 1.

Подача шихты осуществляется сверху. Компоненты каталитического комплекса (модификатор М-1 и раствор бутадилия) непрерывно подаются в шихту перед диафрагменным смесителем и далее в реактор (рисунок 4.5.1).

Рисунок 4.5.1. Схема подачи шихты и компонентов каталитической системы (способ 1)



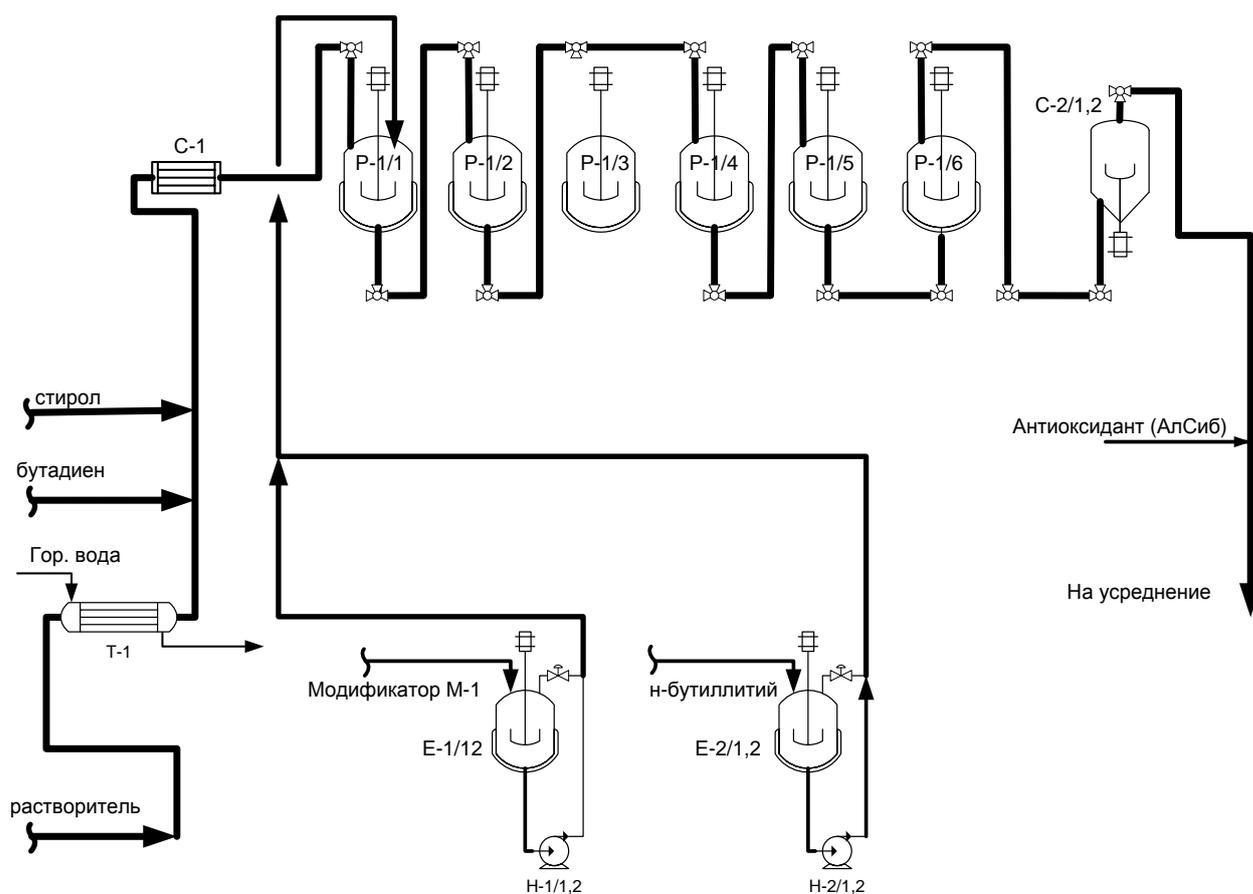
В качестве преимущества, при использовании данного способа сополимеризации является то, что на полимеризацию осуществляется подача уже сформированного каталитического комплекса.

Недостатком в данном случае является то, что трубопровод подачи шихты зарастает полимером и требует чистки, поскольку полимеризация начинается уже в трубопроводе. Снижается время «пробега» технологического оборудования.

Способ 2.

Подача шихты осуществляется сверху в полимеризатор, а компоненты каталитического комплекса подаются непосредственно в аппарат по одному трубопроводу (рисунок 4.5.2).

Рисунок 4.5.2.. Схема подачи шихты и компонентов каталитической системы (способ 2)



Рабочие растворы биметаллического лапрамолата и н-бутиллития смешиваются в трубопроводе непосредственно перед подачей в реактор в молярном соотношении $n\text{-BuLi} : \text{ROM} = 1 : (0,65 \div 1,25)$.

Известно, что при взаимодействии н-бутиллития и лапрамолата натрия в результате обмена реакции образуется комплекс (бутил-натрий - лапрамолат лития), нерастворимый в алифатических растворителях по реакции 4.3:



В лабораторных условиях было установлено, что при смешении концентрированных растворов (~ 1 моль/л) $n\text{-BuLi}$ и RONa образуется тонкая взвесь лимонно-желтого цвета, которая быстро укрупняется и в течение нескольких минут выпадает в виде рыхлого легко взмучиваемого осадка. При смешении же рабочих растворов $n\text{-BuLi}$ и RONa с низкой концентрацией 0,05-0,07 моль/л визуально картина несколько другая.

Дозирование разбавленного раствора RONa в разбавленный раствор $n\text{-BuLi}$ приводит к мгновенному появлению очень тонкодисперсной мути, раствор становится непрозрачным и приобретает оранжевый оттенок. Через несколько часов раствор осветляется и тонкий оранжевый осадок ($\text{BuNa} \cdot \text{ROLi}$) выпадает из раствора.

Таким образом, в образующемся тонко-гетерогенном растворе частицы комплекса достаточно долго находятся во взвешенном состоянии, сохраняя свою подвижность, что дает возможность при промышленном синтезе ДССК предварительно формировать комплекс и подавать в реактор дозировочными насосами. Однако опытным путем, в промышленных масштабах было установлено, что данная схема не позволяет производить долговременную работу. Происходит забивка трубопровода подачи каталитической системы в полимеризатор.

Способ 3

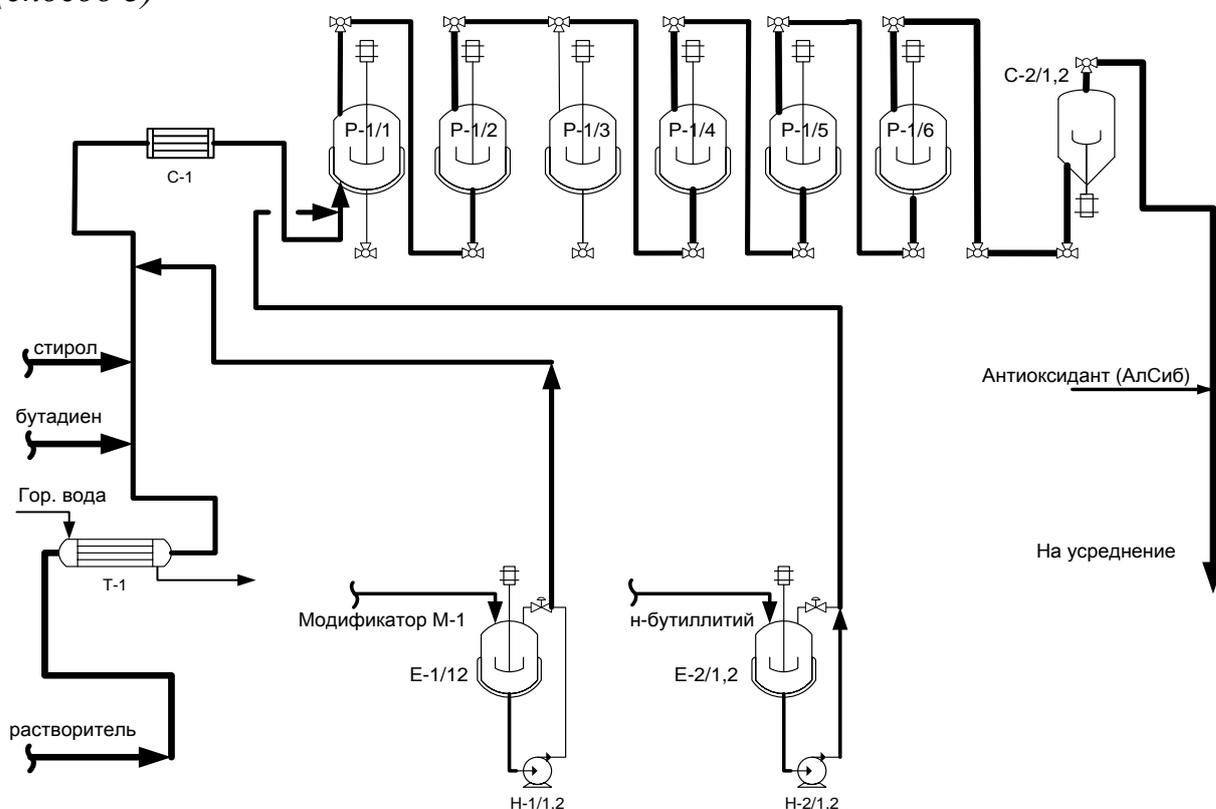
Подача шихты осуществляется снизу полимеризатора, компоненты каталитического комплекса в шихту модификатор М-1 перед диафрагменным сме-

сителем, раствор н-бутиллития непосредственно перед входом в аппарат (рисунок 4.5.3).

При использовании данной схемы работы полимеризационной батареи преимуществом, по сравнению с ранее предложенными вариантами, является наилучшее перемешивание в полимеризаторах.

Однако серьезным недостатком является образования накоплений в реакторах, что приводит к снижению срока службы данной схемы и проведению дорогостоящих операций чистки технологического оборудования.

Рисунок 4.5.3. Схема подачи шихты и компонентов каталитической системы (способ 3)



На основании вышеприведенных способов подачи каталитической системы и шихты при сополимеризации бутадиена со стиролом при использовании каталитической системы модификатор М-1 и н-бутиллитий опытным путем было установлено, что наиболее приемлемой является следующая схема:

подача шихты сверху, модификатора М-1 – в шихту перед, диафрагменным смесителем, а н-бутиллитий непосредственно в аппарат.

При отдельной подаче компонентов каталитического комплекса происходило наименьшее зарастание существующего оборудования. Данный способ

является наиболее приемлемым для использования, на существующем оборудовании, для увеличения «пробега» (срока службы) от чистки-ремонта до чистки-ремонта.

4.6. Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 методом непрерывной сополимеризации мономеров в присутствии модификатора М-1 и М-11

На основании результатов полученных на «пилотной» установке, для подтверждения эффективности разработанной каталитической системы «н-бутиллитий : модификатор М-1» и «н-бутиллитий : модификатор М-11».

4.6.1. Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2560М27 и ДССК-2545М27 в присутствии модификатора М-1.

Были произведены выпуски каучуков ДССК-2560М27 и ДССК-2545М27 на промышленной установке. Отличие технологии получения каучука ДССК-2560М27 от выпуска каучука ДССК-2545М27 заключается только в дозировках модификатора М-1 в расчете на 1 тонну и температурном режиме процесса полимеризации мономеров по аппаратам-полимеризаторам. Выпуск каучука ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 осуществлялся в соответствии с описанием технологической схемы (смотри раздел 4.4). Основное внимание при данном выпуске уделено возможности производства каучука ДССК-2560М27 (табл. 4.6.1).

Таблица 4.6.1. Условия непрерывной полимеризации мономеров при получении каучука ДССК-2560М27 с использованием каталитической системы модификатор М-1 и н-бутиллитий. (Опытно-промышленный выпуск.) *

№ п/п	Параметры процесса	Время							
		21 ⁰⁰ 1-е сутки	22 ⁰⁰ 1-е сутки	23 ⁰⁰ 1-е сутки	24 ⁰⁰ 1-е сутки	01 ⁰⁰ 2-е сутки	01 ⁰⁰ 2-е сутки	01 ⁰⁰ 2-е сутки	01 ⁰⁰ 2-е сутки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Расход растворителя, т/ч	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	Расход бутадиена, т/ч	2,1	2,0	2,0	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0
3	Расход стирола, т/ч	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
4	Расход модификатора М-1, кг/ч	199,8	200,5	200,0	200,0	199,2	186,5	186,2	186,2
5	Расход н-бутиллития, кг/ч	107,7	99,4	103	104,4	102,1	97,8	100,4	100,3
6	Расход антиоксиданта, кг/ч	276,4	273	269,1	268,2	262,7	224,6	224,6	230,3
7	Температура шихты, °С	20,5	21,1	20,4	20,2	21,2	20,8	21,7	20,9
6.	Температура на выходе 2-го, °С	54,1	52,9	53,1	52,3	52,9	52,7	52,3	52,4
8	Температура на выходе 1-го, °С	42,0	41,3	42,0	40,4	41,8	40,9	41,3	40,5
10	Температура на выходе 3-го, °С	61,9	61,0	60,8	60,9	60,4	60,6	60,5	60,5
11	Температура на выходе 4-го, °С	65,1	64,6	64,3	64,1	63,9	64,1	64,1	64,3
12	Давление на входе батареи, МПа	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
13	Давление на выходе батареи, МПа	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14	Концентрация мономеров в шихте, %	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
15	Содержание стирола, %	23,89	23,96	23,98	23,94	23,99	24,00	24,04	23,88
16	Содержание антиоксиданта, %	0,25	0,249	0,249	0,25	0,252	0,260	0,251	0,249
17	Дозировка н-бутиллития, моль/т	2,99	2,77	2,86	2,91	2,84	2,72	2,79	2,89
18	Дозировка модификатора М-1, моль/т	3,18	3,20	3,19	3,20	3,18	2,97	3,00	3,00
19	Мольное соотношение Na/Li	1,06	1,15	1,12	1,10	1,17	1,09	1,08	1,04

* - в схеме полимеризации работало 4-ре полимеризатора (Р-1/3-6).

Рабочий раствор модификатора М-1 готовили в толуоле с концентрацией 0,042моль/л по щелочности.

При подобранном технологическом режиме достигается: стабильность процесса, сближение констант скоростей сополимеризации бутадиена и стирола. Вязкость по Муни перед наполнением маслом-пластификатором (ПН-бк) составляет 110÷125 усл. ед, содержание 1,2-звеньев колеблется в диапазоне 58,4÷73 %, содержание связанного стирола 25÷27 % масс (таблица 4.6.2), а так же обеспечивается синтез каучука с заданными качественными характеристиками согласно приложения 1.

Таблица 4.6.2. Содержание 1,2-звеньев и связанного стирола на выходе из полимеризационной батареи

№ п/п	Аппарат Р-1/6		№ п/п	Готовая партия из усреднителя	
	Содержание 1,2-звеньев, %	Содержание связанного стирола, %		Содержание 1,2-звеньев, %	Содержание связанного стирола, %
1	2	3	4	5	6
1.	73	25,6	1.	59,4	27,0
	70,7	25,9		60,3	27,0
	58,4	25,8		65,2	27,4

1	2	3	4	5	6
2	63,6	27,0	2	59,8	27,2
	60,1	25,3		65,0	27,0
	58,8	28,1		59,0	27,2
3	59,7	26,5	3	62,6	28,0
	60,9	27,3			
	59,4	24,9"			

После полимеризации мономеров раствор полимера смешивался с антиоксидантом и маслом ПН-6к, затем направлялся на усреднение. После усреднения маслonaполненный полимер выделялся водной дегазацией, сушился в конвейерной сушилке.

Молекулярно-массовые характеристики полимера контролировались на всех стадиях процесса: в полимеризационной батарее, на технологической нитке (перед подачей крошки каучука на вибросито), в готовых партиях (таблица 4.6.3).

Таблица 4.6.3. Молекулярно-массовые характеристики полимера ДССК-2560М27

Место отбора	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_n	Фракция с $M_w > 10^6$, %
Р-1/6	153	318	525	2,07	1,65	2,6
Р-1/6	170	371	594	2,18	1,60	4,5
т.н.	167	358	559	2,14	1,56	3,6
Готовая продукция	157	369	606	2,35	1,64	4,8

Полимер на всех стадиях имел близкие молекулярные характеристики и достаточно низкое содержание высокомолекулярных фракций с $M_w > 10^6$, что указывает на стандартное протекание полимеризации и низкое гелеобразование в ходе процесса (табл 4.6.3). Гель-хроматограммы и результаты испытания резиновых смесей прилагаются (Приложение 1).

Изучены свойства полученного высоковинильного каучука ДССК-2560М27. В таблице 4.6.4. представлена рецептура приготовления резиновой смеси. Приготовление резиновых смесей осуществлялось на лабораторных вальцах «ЛБ 320 160/60» с фракцией 1 : 1,24 до 1,27 и частотой вращения медленного вала от $(23 \pm 0,5)$ до $(27,5 \pm 0,5)$ мин⁻¹. Для этого использовали 400г каучука и готовили резиновую смесь следующего состава (табл. 4.6.4.):

Таблица 4.6.4. Рецептúra приготовления резиновой смеси

№ п/п	Наименование ингредиента	Массовая часть
1	2	3
1.	Каучук	100,00
2.	Сера (ГОСТ 127.4 1 или 2 класса, сорт 9995 и 9990)	1,75
3.	Кислота стеариновая ГОСТ 6484, марка Т-10	1,00
4.	Сульфенамид Т (очищенный) эталонный ТУ 2491-295-00204168	1,00
5.	Белила цинковые БЦОМ ГОСТ 202	3,00
6.	Углерод технический Н-330 (эталонный)	50,00
Итого:		156,75

В таблице 4.6.5 представлены физико-механические свойства каучука ДССК-2560М27 при опытно-промышленном выпуске.

Из таблицы 4.6.5 следует, что физико-механические свойства вулканизатов имеют высокие показатели. Полимер хорошо перерабатывается. Наличие высокого содержания винильных звеньев - 60 % обуславливает низкую эластичность при нормальных условиях и более высокую температуру стеклования минус 27°С (для каучука ДССК-2545М27 температура стеклования равна минус 34 °С).

Каучук ДССК-2560М27 полученный в непрерывных условиях полимеризации имеет достаточно узкое ММР для непрерывного процесса производства каучука ДССК молекулярно-массовое распределение $M_w/M_n = 2,15$, $M_n = 158 \cdot 10^3$, $M_w = 339 \cdot 10^3$, $M_z = 536 \cdot 10^3$, содержание фракции $M_w > 10^6 = 3,0\%$.

Таблица 4.6.5. Физико-механические показатели каучука ДССК2560М27

№ п/п	Наименование показателей	Значение показателей	
		Расширенные испытания	Паспортные данные
1	2	3	4
1.	Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100°С), усл. ед.	47	47
2.	Содержание 1,2-звеньев, %	60	60
3.	Массовая доля звеньев стирола, %	27	27
4.	Массовая доля сольвентного экстракта, %	26	26
5.	Вязкость по Муни резиновой смеси, усл. ед.	53	-
6.	Пластичность по Карреру резиновой смеси, у.ед.	0,44	-
7.	Эластическое восстановление, мм	1,1	-
8.	Жесткость по Дефо, гс	700	-

1	2	3	4
9.	Эластическое восстановление	2,4	-
10.	Условное напряжение при 300% удлинении, %	11,6	11,4
11.	Условная прочность при растяжении, МПа	18,3	18,8
12.	Относительное удлинение при разрыве, %	450	450
13.	Твердость по Шору А, усл. ед.	59	-
14.	Эластичность по отскоку, %, при 20°C/100 °C	9/35	12/-
15.	D = Mw/Mn	2,15	2,15
16.	Сопротивление раздиру, кН/м	76	-
17.	Вулканизационные характеристики:		
	MLdHm	2,19	-
	MndHm	13,26	-
	t S ₁₅ , МИН	5,0	-
	t S ₅₀ , МИН	8.3	-
	t S ₉₀ , МИН	15,17	-
18.	Температура хрупкости, °C	-22	-
19.	Температура стеклования, °C	-27	-
20.	Потери массы при сушке, %	0,3	0,3

Проведено испытание образцов каучука ДССК-2560М27 и ДССК-2545 (для сравнения) на приборе «анализатор резиновых процессов». Результаты опытно-промышленного выпуска подтвердили возможность применения предлагаемой каталитической системы в промышленном масштабе.

4.6.2. Результаты опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2560М27 в присутствии модификатора М-11

Для выпуска каучука ДССК-2560М27 на основе модификатора М-11 технологическая схема производства и способы дозирования аналогичны используемым при выпуске каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 при использовании модификатора М-1.

Рабочий раствор М-11 п.1 (согласно табл. 4.6.6) в толуоле с концентрацией 0,047 моль/л использовался с 1 суток по 4 сутки (до 15⁰⁰); рабочий раствор М-11 п.2 в циклогексане с концентрацией 0,047 м/л использовался с 4 суток по 9. сутки.

Таблица 4.6.6. Состав модификатора лапрамолат М-11 по партиям

№ п/п	Наименование показателя	п.1	п.2.
1	2	3	4
1.	Внешний вид	подвижная прозрачная жидкость	подвижная прозрачная жидкость
2.	Общая щелочность, моль/л	1,45	1,85
3.	Содержание кальция, моль/л	0,22	0,24
4.	Содержание натрия, моль/л	0,95	1,29
5.	Содержание азота, моль/л	0,08	0,08
6.	Содержание звеньев ТГФ, моль/л	1,53	1,78
7.	Плотность, г/см ³	0,91	1,07
8.	Содержание сухого вещества, %	14,8	25,8
9.	Объем раствора, л	640	660
10.	Вес сухого вещества, кг	85	182

Было установлено, что в случае использования в качестве растворителя для разбавления (доведения до рабочей концентрации) модификатора М-11 не рекомендуется использовать толуол, так как при синтезе каучука ДССК-2560М27 было установлена явная зависимость вязкости по Муни от дозировки М-11 т.е. от содержания толуола в полимеризационной батарее, рост содержания толуола приводил к снижению молекулярной массы.

Из таблицы 4.6.7 следует, что получен полимер с высокими винильными звеньями 68-69 % и высокой молекулярной массой $M_w \sim 400 \cdot 10^3$, доля фракций с $M_w > 10^6$ снизилась до 7 %. Полидисперсность полимера составила $\sim 2,3$.

В стационарном режиме процесс протекал при невысоких температурах: шихты 10-15 °С; Р-1/1=36-42 °С, Р-1/3= 52-56 °С; Р-1/4= 54-59 °С; Р-1/5= 56-60 °С; Р-1/6= 56-59 °С.

Таблица 4.6.7. Выпуск ДССК-2560 М27 на основе модификатора М-11 («ФОТОГРАФИЯ процесса»)

Дата	№ апп.	с.о., %	1,2-зв, %	1,4-тр, %	Стирол св., %	$M_n 10^{-3}$	$M_w 10^{-3}$	M_w/M_n	Фракция с $M_n > 10^6$, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Опыт 1 (1-е сутки)									
21 ²⁰	Р-1/1	8,7	53,5	25,0	27,0	137	418	3,06	9,4
22 ¹⁰	Р-1/3	9,4	51,6	24,0	27,0	133	408	3,07	8,3
23 ⁰⁰	Р-1/4	9,3				132	420	3,18	9,3
23 ⁵⁰	Р-1/5	9,4				134	424	3,17	9,4
Опыт 2 (3-е сутки)									
00 ⁴⁰	Р-1/6	9,5	58,0	26,0	28,5	129	418	3,24	9,3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Опыт 3 (5-е сутки)									
06 ⁰⁰	P-1/1	7,0	66,7	13,0	26,5	135	343	2,54	5,9
06 ⁴⁰	P-1/3	8,6	68,0	17,0	29,2	172	408	2,37	8,1
07 ²⁰	P-1/4	9,8	65,5	14,0	26,4	175	409	2,33	7,8
08 ⁰⁰	P-1/5	9,8	69,4	15,0	26,8	168	394	2,34	7,0
08 ⁴⁰	P-1/6	9,9	63,8	13,0	25,8	180	409	2,27	7,3

Указанный температурный режим способствует получению полимера с высокими винильными звеньями и снижению гелеобразования в полимеризационной батарее. Как известно, с повышением температуры, при прочих равных условиях, снижается содержание винильных звеньев и интенсифицируются процессы гелеобразования.

В период выпуска ДССК несколько раз была сделана так называемая «фотография» процесса (табл. 4.6.7), т.е. полимер анализировался из каждого аппарата последовательно через 40-50 минут и таким образом прослеживалось изменение свойств полимера с течением полимеризации – от ее начала (аппарат P-1/1) до завершения (аппарат P-1/6).

На основании результатов промышленного выпуска каучука ДССК-2560М27 выявлены основные параметры полимеризации, обеспечивающие получение каучука с заданными свойствами (таблица 4.6.8).

Таблица 4.6.8. Основные параметры сополимеризации при выпуске каучука ДССК-2560М27, при использовании каталитической системы «модификатор М-11 н-бутиллитий»

Наименование показателей	Значение показателей	
	ДССК-2560М27, соответствующий Buna VSL-5025-2	ДССК-2560М27, соответствующий на RC 2564Г
1	2	3
Концентрация шихты, % мас.	10	10
Дозировка катализатора* н-BuLi/ моль/т мономера	2,4-2,9	2,3-2,8
Мольное соотношение модификатор М-11/н-BuLi	0,9-1,0	0,7-0,8
Расход М-11 по сухому веществу, кг/т мономеров	0,45-0,52	0,35-0,42
Температура шихты, °С	10-12	12-15
Температура реакционной массы по аппаратам, °С:		
P-1/1	36-39	38-42
P-1/3	50-54	52-55

1	2	3
P-1/4	55-57	52-60
P-1/5	56-58	58-60
P-1/6	57-58	60-62

ПРИМЕЧАНИЕ:

*) – дозировка $n\text{-BuLi}$ корректируется в зависимости от чистоты исходного сырья.

Для приготовления рабочих растворов М-11 предпочтительно использовать циклогексан (или смесь циклогексана и нефраса).

Полимер на всех стадиях имел близкие молекулярные характеристики и достаточно низкое содержание высокомолекулярных фракций с $M_w > 106$, что указывает на стандартное протекание полимеризации и низкое гелеобразование в ходе процесса.

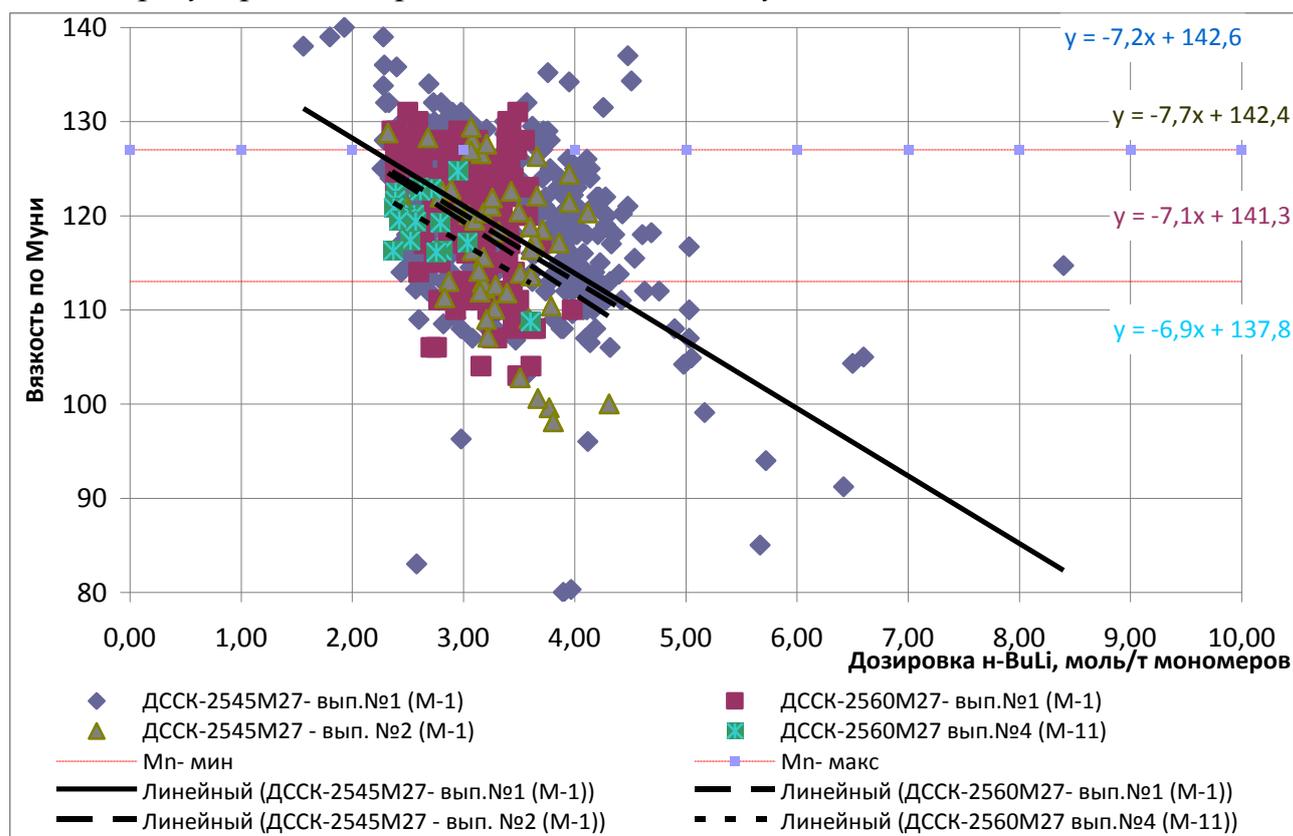
Использование каталитической системы «модификатор М-1 и n -бутиллитий» и «модификатор М-11 и n -бутиллитий» позволяет производить сополимеризацию бутадиена со стиролом без отвода тепла экзотермической реакции и поддерживать температурный режим полимеризации за счет температуры подаваемого растворителя. Требуется меньшее потребление тепловой энергии для нагрева растворителя, подаваемого на полимеризацию. Это значительно снижает затраты на производство, каучуков.

При промышленном использовании разработанной каталитической системы для синтеза синтетических бутадиен-стирольных каучуков методом непрерывной полимеризации мономеров достигается практически полное превращение мономеров при соблюдении необходимых технологических параметров. Это подтверждает высокую эффективность разработанных каталитических систем.

4.7. Изучение влияния дозировки инициатора $n\text{-BuLi}$ модифицированного М-1 (М-11) на вязкость полимера

На рисунке III-15 приведена зависимость вязкости по Муни полимеризата ДССК-2545 и ДССК-2560 от дозировки n -бутиллития в процессе промышленных выпусков при использовании каталитической системы «модификатор

Рисунок 4.7.2. Влияние дозировки *n*-BuLi на вязкость полимера (до маслонаполнения) при выпуске каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 Пунктир – область регулирования пределов вязкости по Мунни.



4.8. Изучение влияния содержания агента линейного сочетания ДФДХС на вязкость полимера

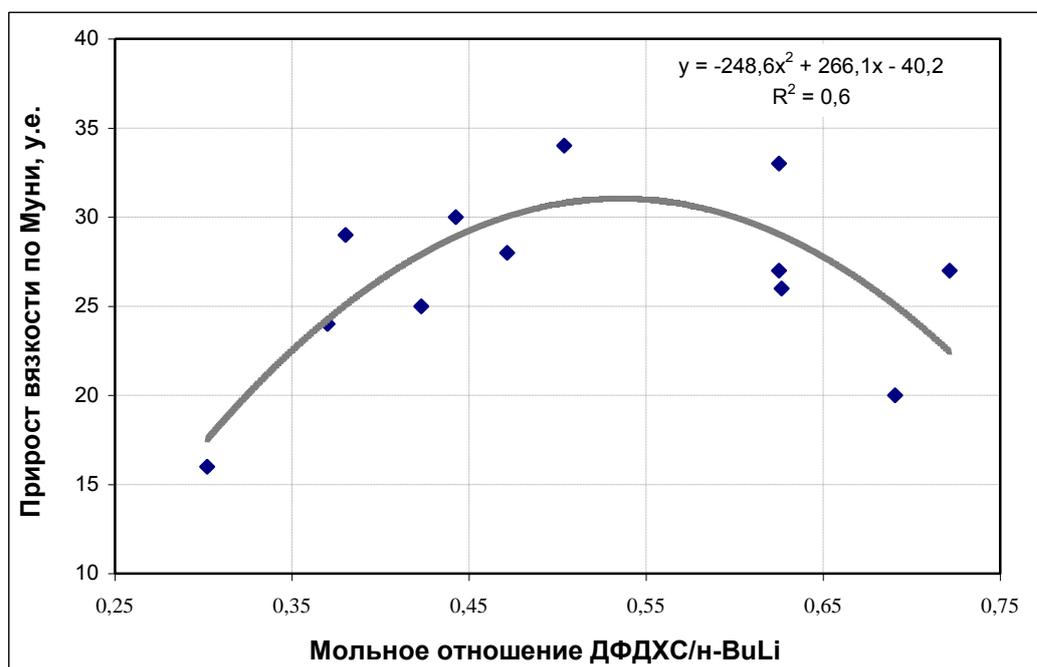
Зависимость изменения вязкости полимера от мольного отношения агента сочетания ДФХДС к *n*-BuLi определялась после доведения процесса синтеза до конверсии не менее 98% и температуры 71°C (рис. 4.8.1).

Установлено, что зависимость изменения «прироста» вязкости полимера от мольного отношения ДФДХС к *n*-BuLi имела экстремальный характер. При недостатке сшивающего агента (ДФДХС) происходит «недосшивка», т.е. часть живых полимерных цепей с пониженной молекулярной массой останется активными. Это не позволит увеличить вязкость полимера. При избытке сшивающего агента происходит не полная сшивка, а излишки сшивающего

агента играют роль «стоппера», т.е. часть живых полимерных цепей «сшита», а другая просто дезактивирована.

Поскольку рассматриваемая зависимость экстремальна, то первая производная уравнения регрессии, приравненная к «0» позволяет получить расчетное значение оптимального мольного отношения ДФХДС/н-BuLi = 0,53, при котором достигается максимальный прирост вязкости по Муни.

Рисунок 4.8.1. Влияние мольного отношения ДФХДС к н-BuLi на прирост вязкости полимера при дозировке н-BuLi равной 3,9 моль/т мономеров и отношении M-11/ н-BuLi = 0,64



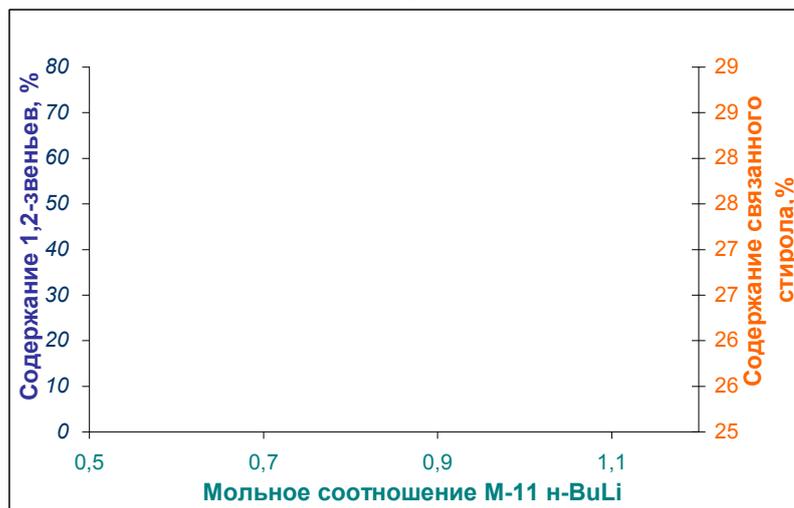
Увеличение дозировки н-BuLi более 3,9 моль/т мономеров приводила к увеличению скорости полимеризации по сравнению с серийным процессом. Кроме того, такая система будет более устойчива к воздействию колебаний качества сырья, поскольку при избытке н-бутиллития система будет менее восприимчива к воздействию каталитических ядов. В результате приемлемого снижения молекулярной массы полимера достигнуто уменьшение отложений на стенках полимеризаторов и трубопроводов, что увеличило пробег технологического оборудования между чистками.

С технологической точки зрения, для уменьшения степени риска ошибочной дозировки ДФХДС, необходимо производить дополнительный контроль

При температуре шихты менее 24-25°C изменился температурный режим синтеза в первых аппаратах полимеризационной батареи которые оказывают непосредственное влияние на образование винильных звеньев бутадиена.

Показано, что содержание 1,2-звеньев бутадиена и связанного стирола увеличилось пропорционально мольному отношению М-11/к н-BuLi в интервале 0,55÷1,05. Это подтвердило, что данная каталитическая система не только сближает константы скорости реакций полимеризации бутадиена и стирола, но и селективно обеспечивает наибольшее число присоединений бутадиена в 1,2-положение (рис. 4.9.3).

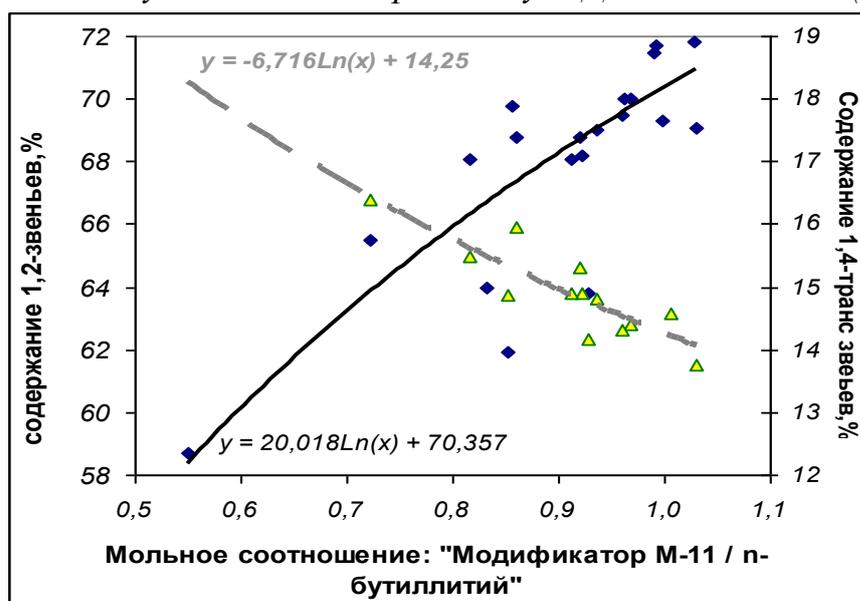
Рисунок 4.9.3. Влияния мольного отношения М-11 к н-С₄H₉Li на содержание 1,2-звеньев бутадиена и связанного стирола ДССК-2560М27



- кривая зависимости содержания 1,2-звеньев бутадиена от мольного соотношения;
 - - - - кривая зависимости содержания связанного стирола в полимере от мольного соотношения.

Установлено, что содержание 1,2-звеньев бутадиена и 1,4 транс звеньев бутадиена разнонаправлено связаны с мольным отношением М-11 / н-BuLi (рис. 4.9.4). При увеличении мольного отношения М-11 / н-BuLi происходило увеличение содержания 1,2-звеньев бутадиена с одновременным снижением 1,4-транс звеньев бутадиена. Следовательно, данная каталитическая система позволяет управлять микроструктурой синтетического каучука.

Рисунок 4.9.4. Влияния мольного отношения М-11/ n-BuLi на содержание 1,2- и 1,4-транс звеньев бутадиена в макромолекуле ДССК-2560М27 (выпуск 4)



- — — — — - кривая зависимости содержания 1,2-звеньев бутадиена от мольного соотношения;
 - - - - - - кривая зависимости содержания 1,4-транс звеньев бутадиена от мольного соотношения.

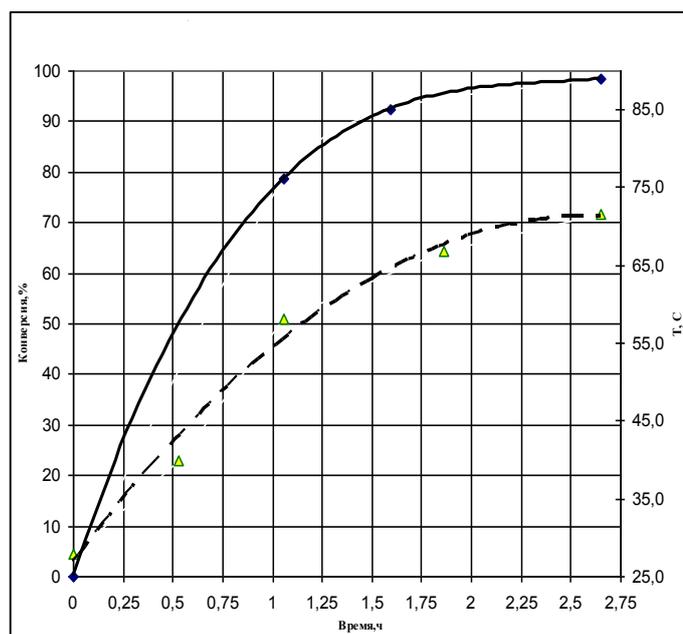
Характер кривых аналогичен зависимостям полученным при использовании каталитической системы «модификатор М-1 : n-бутиллитий». Полученные уравнения регрессии позволяют построить номограммы облегчающие определение оптимальных отношений М-11 к n-BuLi.

4.10. Изучение кинетики сополимеризации бутадиена со стиролом на предлагаемых иницирующих системах при промышленном синтезе

На рисунке 4.10.1 представлена кинетика процесса сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе модификатор М-1 и n-бутиллитий каучука ДССК-2545М27

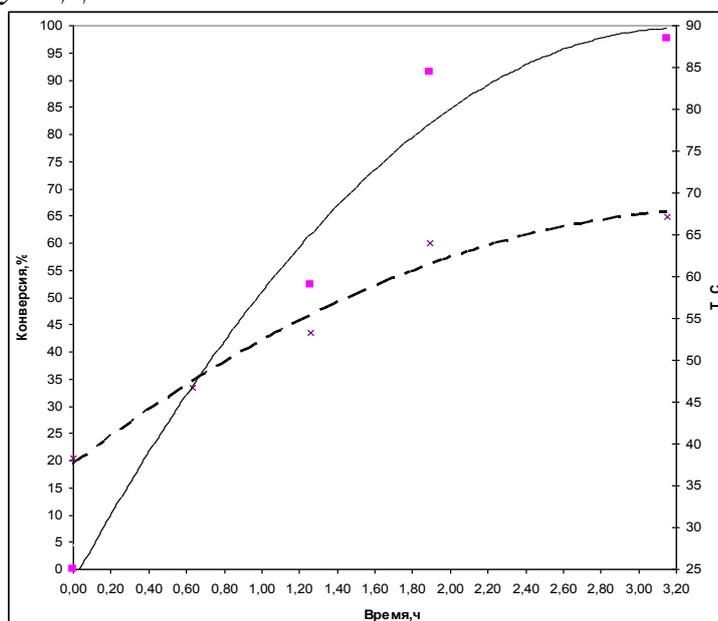
Показано, что характер изменения температуры по полимеризаторам соответствует изменению конверсии по полимеризаторам. Таким образом, изменение температурного режима по аппаратам полимеризационной батареи характеризует степень превращения мономеров.

Рисунок 4.10.1. Кинетика промышленной сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе M-1 и n-BuLi при получении каучука ДССК-2545М27



- - конверсия мономеров;
- - - - температурный режим;
- * - усредненная температура шихты 27,8°C.

Рисунок 4.10.2. Кинетика процесса сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе модификатор M-1 и n-бутиллитий при промышленном синтезе каучука ДССК-2560 М27



- - конверсия мономеров;
- - - - температурный режим;
- * - усредненная дозировка n-бутиллития 3,09 моль/т.

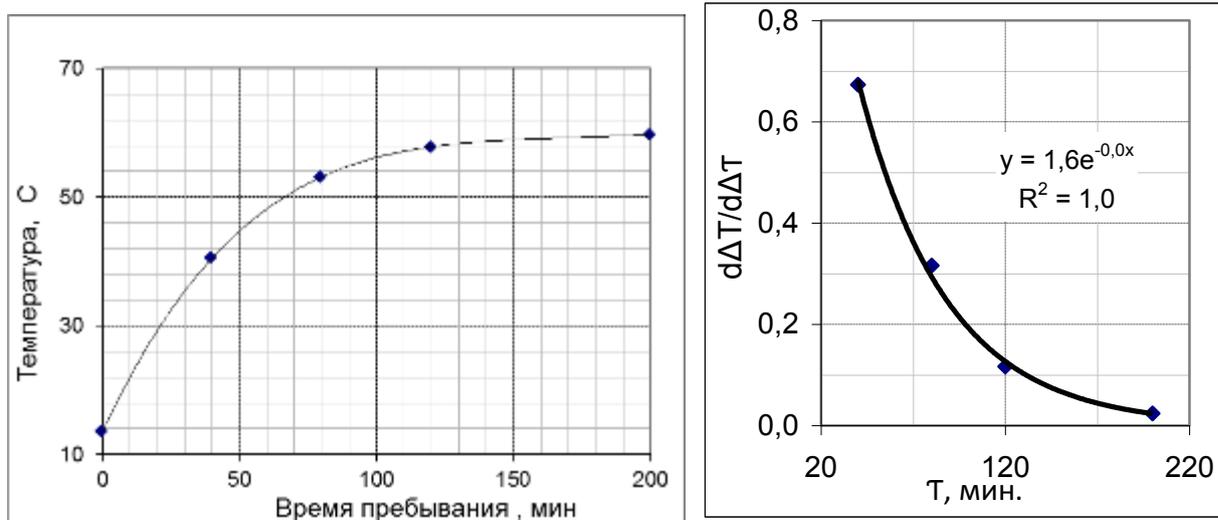
На рисунке 4.10.2 представлена кинетика процесса сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе модификатор M-1 и n-BuLi

при промышленном синтезе каучука ДССК-2560. Характер изменения температуры, как и при получении каучука ДССК-2545, соответствует изменению конверсии по полимеризаторам. Таким образом, изменение температурного режима по аппаратам полимеризационной батареи характеризует степень превращения мономеров. Далее описание кинетики сополимеризации мономеров, для упрощения анализа, будет построена на изменении температурного режима полимеризационной батареи.

Кинетика синтеза ДССК при использовании каталитической системы М-11 и *n*-BuLi аналогична кривым при использовании каталитической системы М-1 и *n*-BuLi (рис. 4.10.3, 4.10.4).

Показано, что температура реакционной среды коррелируется с конверсией мономеров. Таким образом, изменение температурного режима по аппаратам полимеризационной батареи может быть принята как косвенный показатель, характеризующий степень превращения мономеров при оценке предполагаемого результата ведения непрерывного технологического процесса анионной сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе «модификатор М-1 и *n*-бутиллитий».

Рисунок 4.10.3. Кинетика изменения температуры в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе М-11 и *n*-BuLi при промышленном синтезе каучука ДССК-2560М27.



Усредненная дозировка *n*-бутиллития 2,74 моль/т мономеров.

У - dT/dT

X - время (T), мин.

Рисунок 4.10.4. Кинетика промышленной сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе M-1 и n-BuLi при получении каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27

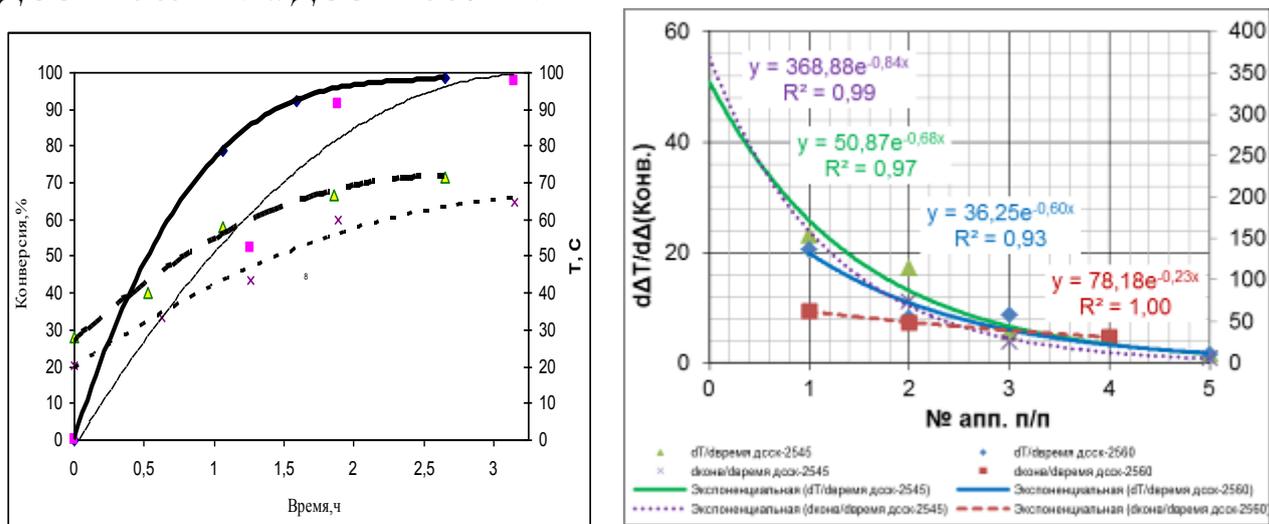
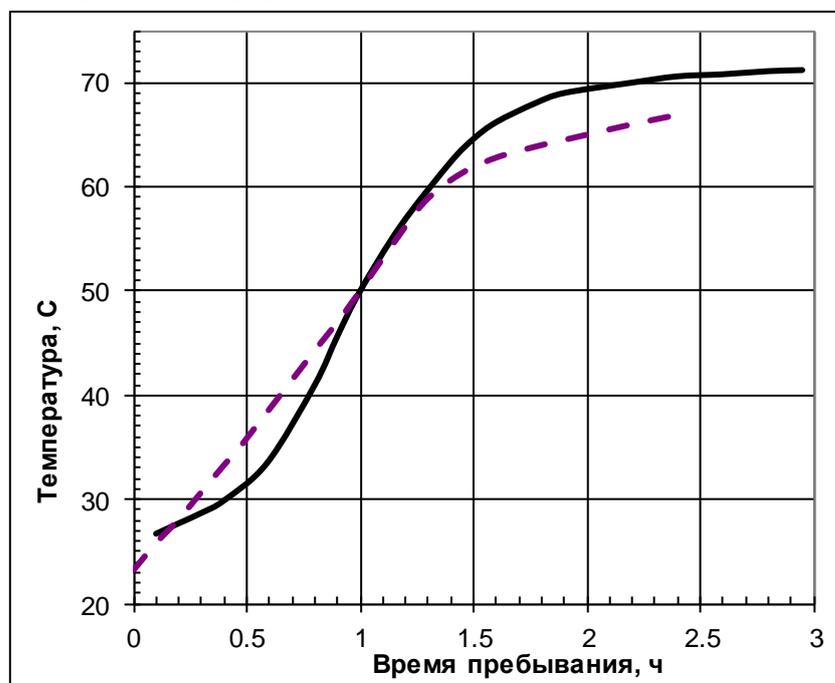


Рисунок 4.10.5. Кинетика изменения температуры в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом на каталитической системе модификатор M-1 и n-бутиллитий и линейного ступенчатого сшивания агентом сочетания «ДФХДС» при получении каучука ДССК2545М27



- (solid line) - сшитый ДССК2545, при усредненной дозировке n-бутиллития 3,9 моль/т мономеров;
- - - (dashed line) - ДССК2545, при усредненной дозировке n-бутиллития 3,28 моль/т мономеров.

Использование каталитической системы «модификатор М-1 и н-бутиллитий» позволяет производить сополимеризацию бутадиена со стиролом без отвода теплоты экзотермической реакции и поддерживать температурный режим процесса за счет температуры подаваемой шихты при достижении почти 100%-ой конверсии мономеров (табл. 4.10.1). В результате требовалось меньше теплоты, для нагрева растворителя подаваемого на полимеризацию.

В ходе проведения промышленных выпусков подобран подбор технологический режим получения каучука необходимой микроструктуры и требуемого комплекса свойств.

Процесс сополимеризации мономеров экзотермический. При ведении технологического процесса сополимеризации теплосъем не производился, рубашки реакторов были оглушены и заполнены газовой фазой, т.е. синтез проводился в адиабатическом режиме. Поэтому можно говорить о том, что температура шихты определяет температурный режим сополимеризации. В связи с этим она взята как условный показатель, для наглядности, в качестве характеристики температурного режима. Опробованные температурные режимы представлены в таблице 4.10.1.

На основании рис. 4.10.5 и табл. 4.10.1, можно отметить, что в основном процесс полимеризации (конверсия мономеров) протекает в первых трех полимеризаторах. Для линейно сшитого (ЛС) каучука ДССК-2545М27(ЛС), судя по табл. 4.10.1, а так же по рис. 4.10.4 и 4.10.5 кинетика сополимеризации имеет несколько отличный характер от ранее. В первом реакторе происходило описанных методов получения растворного БСК только цепной сополимеризацией. Основная степень превращения происходит во втором по ходу полимеризаторе (около 50%). Возможно, связано с избыточной дозировкой н-бутиллития. смешение шихты и компонентов каталитического комплекса, а так же реакция инициирования и образование «живых» полимерных цепей. Во втором же полимеризаторе бурно продолжалась сополимеризация мономеров.

При данном методе полимеризации достигается практически 100%-ая конверсия мономеров из-за избытка н-BuLi. Увеличении дозировки н-бутиллития происходит увеличение скорости полимеризации. Таким образом,

можно выдвинуть предположение, что такая система будет более устойчива к воздействию таких внешних факторов как колебание качество сырья. Т.е. при избытке н-бутиллития система будет менее восприимчива к воздействию каталитических ядов. Также, из-за снижения молекулярной массы полимера возможно снижение накоплений в полимеризаторах («зарастание») и трубопроводах. Достижение полной конверсии мономеров исключает проблемы связанные с образованием полистирола в теплообменном оборудовании при очистке растворителя. Такое поведение технологического процесса может увеличить пробег технологического оборудования и снизить материальные издержки, а также повысить экологическую безопасность процесса производства данного каучука, за счет сокращения полимерных отходов.

Таблица 4.10.1. Сравнительные характеристики технологического процесса при промышленном производстве каучуков ДССК-2545М27 и ДССК-2560М27 в присутствии М-1 (М-11).

Наименование показателей	выпуск №1 на М-1		выпуск №2 на М-1			выпуск №3 на М-1	выпуск №4 на М-11
	ДССК-2545М27	ДССК-2560М27	ДССК-2545М27	ДССК-2545М27	ДССК-2545М27 (ЛС)	ДССК-2545М27	ДССК-2560М27
1	2	3	4	5	6	7	8
Нагрузка по мономерам, т/ч	2,03	1,70	2,59	2,08	1,89	2,58	1,70
Дозировка н-BuLi, моль/т мономеров	3,44	3,09	2,98	3,28	3,9 2,07***	2,92	2,74
Мольное отношение модификатор к н-BuLi	0,83	1,26	0,83	0,64	0,64 0,55****	0,80	0,89
Концентрация мономеров в шихте, % масс.	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,75	9,7
Приrost температуры, °С							
• Т ₁ -Тш	12,2	13,0	10,1	11,8	8,0	16,9	26,9
• Т ₃ -Т ₂	8,7	16,5	13,3	12,9	11,7	12,3	12,7
• Т ₅ -Т ₃	4,6	5,0	6,3	6,2	3,1*	1,1	2,0
• Т ₅ -Тш	43,7	44,5	43,0	43,8	45,7	44,6	46,2
Сухой остаток полимеризата, % масс.							
• в 2-ом аппарате	7,5	5,0	5,5	5,9	7,0	8,6	-
• в 3-ом аппарате	8,8	8,7	-	-	-	-	9,2
• в 5-ом аппарате	9,4	9,3	9,4	9,4	9,5**	9,7	9,7
Содержание %:							
• 1,2-звеньев бутадиена	47,3	60,8	49,6	50,1	42,4	53,8	68,1
• связанного стирола	26,7	27,4	27,4	27,2	25,4	27,2	27,2

1	2	3	4	5	6	7	8
• остаточного стирола	0,018	0,028	0,03	0,024	0,017	0,022	0,018
Конверсия мономеров, %.	98,4	97,6	98,9	98,9	100	99	99,9
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С) полимера на выходе из батареи, усл. ед.	119	119	121	117	93	115	118
					123*****		

Сотношение бутадиен/стирол- 3/1.

* - при использовании ДФДХС в схеме полимеризации использовалось 4-е полимеризатора, а 5-ый использовался для сшивки;

** - сухой остаток в 4-ом по ходу полимеризаторе;

*** - дозировка ДФДХС, моль/т мономеров;

**** - мольное отношение ДФДХС/Li;

***** - вязкость по Муни после сшивки, усл. ед.;

Как видно из рисунков 4.10.-4.10.5, при использовании модификатора М-11, процесс полимеризации протекает более активно, что подтверждает его преимущество применения модификатора М-11 по сравнению с М-1.

4.11. Изучение процессов гелеобразования в процессе сополимеризации бутадиена со стиролом и условия устранения

При получении маслонаполненного каучука ДССК-2545М27, линейной структуры, исходный полимер для маслонаполнения должен иметь высокую молекулярную массу $\sim 300 \cdot 10^3 \div 400 \cdot 10^3$ и высокую вязкость по Муни $100 \div 130$ условных единиц. Полимер с такими характеристиками способствуют образованию геля в аппаратах в условиях протекания полимеризации по механизму «живых» цепей по непрерывной схеме полимеризации в каскаде последовательных реакторов.

Проблема образования высокомолекулярного нерастворимого полимера в полимеризаторах является одной из серьезнейших проблем промышленного производства ДССК по непрерывной схеме, и приводит к необходимости проведения трудоемких и дорогостоящих операций чистки технологического оборудования. И как следствие, это приводит к потере части полимера и удорожанию выпускаемой продукции.

В приложении 5 приведен чертеж применяемых полимеризаторов.

Процесс образования нерастворимого полимера и последующее увеличение накоплений в аппаратах предположительно можно объяснить. Частота

вращения мешалки составляет 24-36 оборотов в минуту. Наименьшая скорость перемешивания и движения реакционной массы приходится на зону максимально близкую к валу мешалки, где и происходит образование основного количества геля. На вале мешалки происходит «налипание на вал» активных центров (живых полимерных цепей). Активные центры, по всей видимости, находятся как на поверхности, так и в большей степени внутри гелеобразных накоплений по всему объему. Такое предположение можно сделать на основании того, что такой полимер имеет окраску. Мимо «адсорбированных» на вале активных центров полимеризации проходит шихта, мономеры постепенно диффундируют в образовавшуюся массу налипшую на перемешивающее устройство, и на этих центрах происходит нарастание высокомолекулярного полимера. По мере накопления полимер становится нерастворимым и набухшим. При определенном, «до критическом» количестве гелеобразного полимера, происходит отрыв кусков полимера с мешалки. Прохождение кусков по схеме полимеризационной батареи сопровождается «пиками» (скачками) давления в «голове» батареи. Затем при достижении «критического» количества гелеобразного полимера происходит лавинообразное гелеобразование. Это приводит к частичному или полному зарастанию вала и лопастей мешалки. Нарушается перемешивание и как следствие происходит полная или частичная полимеризатора.

Косвенными показателями повышенного гелеобразования можно считать изменение «ампеража мешалки» полимеризатора и амплитуду колебания «ампеража мешалки» полимеризатора - чем выше «ампераж мешалки» и шире амплитуда колебаний, тем выше степень «зарастания». Еще одним показателем степени гелеобразования можно считать содержание высокомолекулярной фракции с $M_w > 10^6$, % - чем выше содержание данной фракции в полимере, тем выше степень гелеобразования и наоборот. Зарастания трубопроводов полимеризационной батареи в процессе выпусков практически не наблюдалось, за исключением головы батареи. Где наблюдалось незначительное нарастание. Это, видимо, связано со скоростью потоков в трубопроводах.

Предложено использовать в качестве антигелевой добавки толуол.

Проведена работа по выбору оптимальных дозировок толуола, выпущены промышленные партии ДССК-2545М27 в различных условиях предотвращения гелеобразования.

Проведен промышленный выпуск ДССК-2545М27 с использованием толуола в качестве антигелевой добавки. Получен обширный экспериментальный материал по условиям предотвращения гелеобразования и влияния на ММР полимера, ранее не исследованный для промышленного процесса синтеза ДССК.

Особенности такого синтеза ДССК состояли в следующем. В растворитель не вводился дополнительно толуол, поскольку рабочие растворы лапратомолата натрия и антиоксиданта АлСиб готовились в толуоле и последний накапливался в возвратном и прямом растворителе; в ходе процесса толуол из растворителя не выводился. Динамика накопления толуола в растворителе показана в таблице 4.11.1.

Таблица 4.11.1. *Содержание толуола в растворителе (нефрас), при промышленном синтезе каучука ДССК-2545М27 с использованием антигелевой добавки*

Время, сутки	Массовая доля антигелевой добавки (толуол) в прямом растворителе.
0	0,36
1	0,45
2	1,79
3	3,38
4	3,12
5	2,40
6	2,32
7	3,56
8	4,15
9	3,46
10	4,72

За 10 суток выпуска содержание толуола в прямом растворителе увеличилось от 0,36 до 4,72 %. Чтобы поддерживать вязкость по Муни полимера на

высоком уровне (100-120 усл.ед.) синхронно с увеличением доли толуола в растворителе снижали расход катализатора (n-BuLi+RONa).

Если в начале выпуска расход n-BuLi составлял 3,5-3,9 моль/т мономеров, то в конце 1,6-1,7 моль/т, расход RONa уменьшился от ~4,5 моль/т до 2,0 м/т, соответственно. Такой низкий расход катализатора наблюдался впервые за период выпуска линейного ДССК-2545М27, как правило, расход n-бутиллития ниже 3,0 моль/т не отмечался.

Как показывают данные таблицы 4.11.2, полидисперсность полимера изменялась в ходе процесса от 2,5 до 3,5, в предыдущих выпусках 1,7÷2,5 при этом разветвленность практически оставалась на одном уровне около 1,7, что соответствовало значению разветвленности в предыдущих выпусках. Каучук имел высокие физико-механические и технологические свойства. Данные по свойствам каучука ДССК-2545М27 для ряда партий приведены в таблице 4.11.3.

Таблица 4.11.2. Молекулярно-массовые характеристики ДССК-2545М27 при использовании антигелевой добавки (толуол)

№ п/п партии	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	Полидисперсность M_w/M_n	Разветвленность M_z/M_w
1	2	3	4	5	6
1	148	381	679	2,56	1,78
2	130	371	631	2,8	1,70
3	110	290	487	2,6	1,68
4	123	355	597	2,89	1,68
5	136	382	631	2,80	1,65
6	105	335	556	3,19	1,66
7	143	422	705	2,95	1,67
8	148	463	765	3,13	1,65
9	136	481	842	3,54	1,75
10	160	560	939	3,50	1,68
11	123	426	756	3,46	1,77

Изменение условий синтеза по сравнению с предыдущими выпусками привело к существенному изменению молекулярно-массовых характеристик ДССК. С одной стороны, с уменьшением расхода n-BuLi увеличилась молекулярная масса M_w и M_z , с другой стороны, с увеличением содержания толуола в

растворителе активировались процессы переноса цепи на толуол, что привело к возрастанию доли низкомолекулярной фракции в полимере и снижению значений M_n и, таким образом, к увеличению показателя полидисперсности $D=M_w/M_n$.

Таблица 4.11.3. Свойства ДССК-2545М27, при использовании антигелевой добавки (толуол)

Показатели	№ партии п/п						
	1	3	5	6	9	10	11
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Вязкость по Муни	48	48	50	47	48	50	49
2. Условное напряжение при 300 % удл., МПа	9,8	11,4	10,7	13,0	9,0	12,4	9,3
3. Условная прочность при растяжении, МПа	21,2	21,0	20,4	22,6	21,7	20,7	19,2
4. Относительное удлинение при разрыве, % н/м	490	520	480	470	490	460	480
5. Массовая доля связанного стирола, %	27	26	27	26	25	27	27
6. Массовая доля 1,2-звеньев, %	45	45	45	46	45	45	45
7. Массовая доля сольвентного экстракта, %	25	27	25	25	25	28	25

При введении толуола в систему происходит его взаимодействие с толуолом и происходит дезактивация «живой полимерной цепи на толуол (4.4).

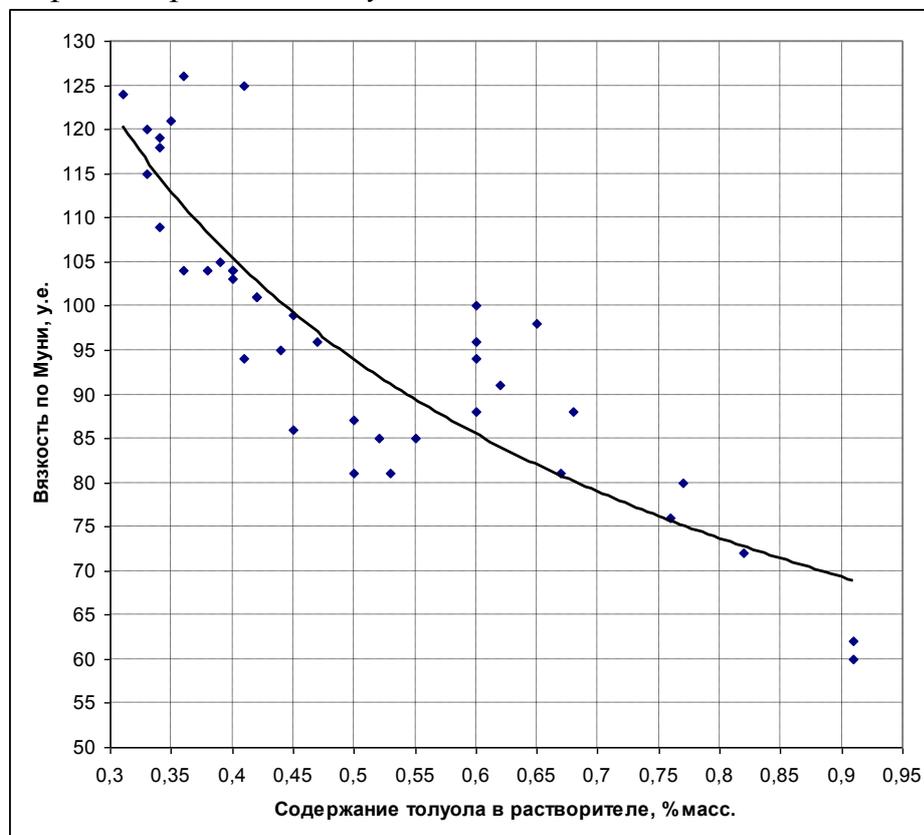


Введение толуола, в качестве антигелевой добавки, не оказывает серьезного влияния на физико-механические свойства каучука, но приводит к расширению ММР и переводит процесс сополимеризации мономеров в зону близкую к «обрыву» процесса сополимеризации.

Было установлено, что при выпуске каучука ДССК-2560М27 на каталитической системе «модификатор М-11 n-бутиллитий» в случае использования в качестве растворителя для разбавления (доведения до рабочей концентрации) не рекомендуется использовать толуол, так как при синтезе каучука ДССК-2560М27 было установлена явная зависимость вязкости по Муни от дозировки М-11 и от содержания толуола в шихте. Рост содержания толуола приводил к

снижению молекулярной массы из-за реакции передачи цепи. Зависимость представлена на рисунке 4.11.1.

Рисунок 4.11.1. Зависимость вязкости по Муни каучука ДССК-2560М27 от содержания толуола в растворителе при использовании каталитической системы «модификатор М-11 и *n*-бутиллитий»



В качестве снижения гелеобразования, может быть также предложен вариант снижение температуры начала полимеризации и выдерживание более строгого температурного режима в первых полимеризаторах без использования хладагента. Было проведено ряд наблюдений за состоянием полимеризаторов после окончания каждого из выпусков.

Особенности синтеза ДССК состояли в следующем. Выдерживалась низкая температура шихты $20 \div 25^\circ\text{C}$ и фиксированный температурный режим сополимеризации. В растворитель не вводился толуол, рабочий раствор и антиоксиданта АлСиб готовился в нефрасе. Раствор модификатора М-1 готовился в толуоле. Производился ежедневный контроль за содержанием толуола в нефрасе. Содержание толуола в растворе поступающем на полимеризацию не превышало 0,5% масс. Температура в первом полимеризаторе (наиболее подверженном гелеобразованию) выдерживалась не выше $\sim 35 \div 40^\circ\text{C}$.

При понижении температуры снижается скорость как основного процесса – сополимеризация, так и побочных реакций. Раннее, первые по ходу, полимеризаторы зарастали в разной мере в зависимости от способа дозирования компонентов иницирующей системы и шихты. При подаче шихты в «реактора-полимеризаторы» снизу, происходило практически полное зарастание первого по ходу полимеризатора (смотри Приложение 5), и частичное второго с третьим. В последних реакторах образование высокомолекулярного полимера не наблюдалось.

При подаче шихты и всех последующих потоков полимеризата сверху, привело к снижению степени зарастания аппаратов. По-видимому, это можно объяснить конструкцией мешалки. Полимер, как бы, смывается с лопастей и «проталкивается» мешалкой далее, в следующий полимеризатор. Характер зарастания аппаратов представлен в Приложении 6.

Использование хладагента (рассол минус 14), для поддержания рабочей температуры, приводило к обрастанию стенок полимеризаторов, несмотря на наличие скребков.

Понижение температуры шихты, выдерживание заданного температурного режима и отказа от использования хладагента позволило снизить степень зарастания полимеризаторов, с частичным перераспределением высокомолекулярного полимера по последующим реакторам. Характер зарастания аппаратов представлен в Приложении 7. Но общее количество нерастворимого полимера было меньше, чем в ранее описанных способах работы полимеризационной батареи. Содержание высокомолекулярной фракции находилось на уровне 4%. Это свидетельствует о пониженном гелеобразовании.

После окончания промышленных выпусков ДССК, по непрерывному способу полимеризации, производилось визуальное наблюдение за внутреннем состоянием реакторов. Было установлено, что снижение температуры начала сополимеризации (температура шихты) и выдерживание заданного температурного режима по первым полимеризаторам позволяет снизить степень гелеобразования и как следствие увеличить пробег оборудования. Так же было

установлено, что наиболее приемлемая схема работы полимеризационной батареи:

- раздельная подача компонентов каталитического комплекса, модификатор подаются в шихту, а раствор литийбутила непосредственно в аппарат;
- шихта вводится в верхнюю часть реактора (при данной конструкции полимеризатора и его мешалки);
- входящие потоки полимеризата в первые 3-4 реактора вводятся сверху.

Так же альтернативным способом снижения накоплений в полимеризаторах может быть замена перемешивающего устройства, на более совершенное, например – мешалка без вала.

Увеличению времени пробега оборудования положительным будет переход на ведение полимеризации в среде циклогексана вместо нефраса.

**ГЛАВА 5. СВОЙСТВА КАУЧУКОВ ДССК-2545М27, ДССК-2560М27,
ДССК-2545М27(ЛС) И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.**

При промышленных выпусках ДССК-2560М27 (при использовании каталитических систем М-1(М-11) и н-BuLi на оптимальных режимах сополимеризации получены требуемые значения физико-механических показателей вулканизатов. Наличие высокого содержания винильных звеньев бутадиена (60%) обусловило низкую эластичность вулканизатов при нормальных условиях (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Молекулярно-массовые характеристики и физико-механические свойства каучука и вулканизатов ДССК-2560М27 и ДССК-2545М27(ЛС) до и после сшивки «живых» полимерных цепей с использованием ДФДХС

№ выпуска п/п	Наименование каучука	Показатели каучука										Вулканизационные характеристики резиновых смесей			Показатели вулканизатов					
		Вязкость по Муни МВ 1+4 (100°C), усл. ед.	содержание, %			Mn 10 ⁻³	Mw 10 ⁻³	Mz 10 ⁻³	Mz / Mn	Полидисперсность	Mn 10 ⁻³	Mw 10 ⁻³	M _n , dHm	M _w , dHm	t ₅₀ , мин.	T ₉₀ , мин.	T ₉₅ , мин.	Условн. напряж. при 300 % удл., МПа	Усл. прочн. при растяж., МПа	Относит. удл. при разрыве, %
			сольвентного экстракта	связанного спирота,	1,2-звеньев															
1	ДССК-2545М27	49	27	26	48	177	382	620	1,62	2,2	1,6	5,4	2,1	13,3	5,0	8,2	14,5	10,2	19,5	478
1	ДССК-2560М27	50	28	27	62	192	415	645	1,55	2,2	1,6	5,1	1,9	12,4	5,1	8,7	17,2	9,0	18,0	460
2	ДССК-2545М27	49	27	27	51	198	372	571	1,53	1,9	1,5	4,0	2,4	14,5	4,2	7,3	14,0	9,1	18,2	466
2	ДССК-2545М27 (ЛС)	49	26	25	46	176	368	644	1,75	2,1	1,8	6,1	2,4	15,8	3,8	6,9	13,7	9,8	18,7	462
4	ДССК-2560М27	50	29	26	64	196	456	745	1,63	2,3	1,6	9,7	2,0	12,5	5,1	8,5	16,3	11,0	20,0	510

Полимер ДССК-2560М27 характеризовался линейной структурой (M_z/M_n не более 1,63) и мономодальным видом гель-хроматограмм. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) составляла 192-196 тыс., а среднемассовая (M_w) 415-456 тыс. (табл. 5.1).

Содержание сверхвысокомолекулярных фракций $M_w > 10^6$ (геля) находилось на уровне 5,1% (вып. №1) и 9,7% (вып. №4), а низкомолекулярных фракций $M_w < 50$ тыс. было незначительным и составляло 2-3%. Полидисперсность полимера составила $2,2 \div 2,3$, что несколько ниже, чем для полимера ДССК-2545М27.

Полученный при 1-ом выпуске полимер ДССК-2545М27 так же имел линейную структуру (M_z/M_n не более 1,6) с мономодальным видом гель-хроматограмм. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) составляла 177 тыс., а среднемассовая (M_w) 382 тыс. Полидисперсность полимера равнялась 2,2, что характерно для непрерывного процесса полимеризации (табл. 3.10.1). Содержание геля находилась на уровне от 5,4%.

При промышленном выпуске с измененным температурным режимом (табл. 3.10.1) полидисперсность для большинства выпущенных партий ДССК-2545М27, составляла 1,9, что свидетельствует об эффективности каталитической системы и оптимально подобранном технологическом режиме непрерывного процесса.

С целью получения полимера с бимодальным распределением молекулярной массы макромолекул применен агент линейного сочетания – ДФДХС. Выпущены партии ДССК-2545М27 (ЛС) с полидисперсностью 2,1, что несколько выше, чем для аналогичного каучука с мономодальным распределением. Результаты гель-хроматографического анализа и испытаний резиновых смесей для промышленного выпуска каучука ДССК-2545М27, при опробовании метода сочетания «живых» цепей с использованием ДФДХС. (Полимеры до и после «сшивки», готовый каучук) представлены в приложении 2.

Разветвленность в каучуке полученного в результате сочетания «живых» полимерных цепей была выше, чем серийного ДССК-2545М27 и составляла $M_z/M_n=1,8$ против 1,5. Данные ГПХ подтвердили: возрастание разветвленности, полидисперсности и содержания высокомолекулярной фракции при незначительном снижении M_w до 368 тыс., против $372 \div 382$ тыс.

Приведенные в табл. 6 вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе ДССК-2560М27 показали, что скорость сшивания ниже скорости вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2545М27 по причине уменьшения содержания двойных связей в основной цепи макромолекулы.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены данные по температуре стеклования ДССК с различным содержанием 1,2-звеньев бутадиена. Установлено, что с повышением содержания 1,2-звеньев бутадиена увеличивалась температура его стеклования.

Для ДССК-2545М27 полученного в присутствии М-1 с содержанием 1,2-звеньев бутадиена -50% температура стеклования составляла минус минус $32 \div 37^\circ\text{C}$, а для ДССК-2560М27 - минус $22 \div 28^\circ\text{C}$. Введение пластификатора (масло ПНбк) понизила на $6-7^\circ\text{C}$ температуру стеклования полимера. После экстракции масла из товарного каучука температура стеклования ДССК-2560 составила минус 19°C , также как и у сополимера после полимеризационной батареи.

Определяющее влияние на температуру стеклования каучука оказывает содержание винильных звеньев бутадиена (при равном содержании связанного стирола), см. рис. 5.1.

Наиболее высокие значения температуры стеклования от минус 26 до минус 27 получены для каучука ДССК-2560М27, в котором содержание винильных звеньев бутадиена составляло 69-70 %. Наиболее низкую температуру стеклования от минус 36 до минус 38°C имел каучук ДССК-2560М27, содержащий 58-60 % 1,2-звеньев бутадиена. Введение масла (в количестве $\sim 26-29\%$) снижало температуру стеклования каучука на $8-10^\circ\text{C}$. Данные, приведенные в таблице 5.2 и на рис. 5.1, иллюстрируют зависимость температуры стек-

лования каучука от его микроструктуры и содержания масла-пластификатора для образцов каучука ДССК-2560М27 от промышленных партий.

Рисунок 5.1. Изучение влияния содержания 1,2-звеньев бутадиена на температуру стеклования полимера.

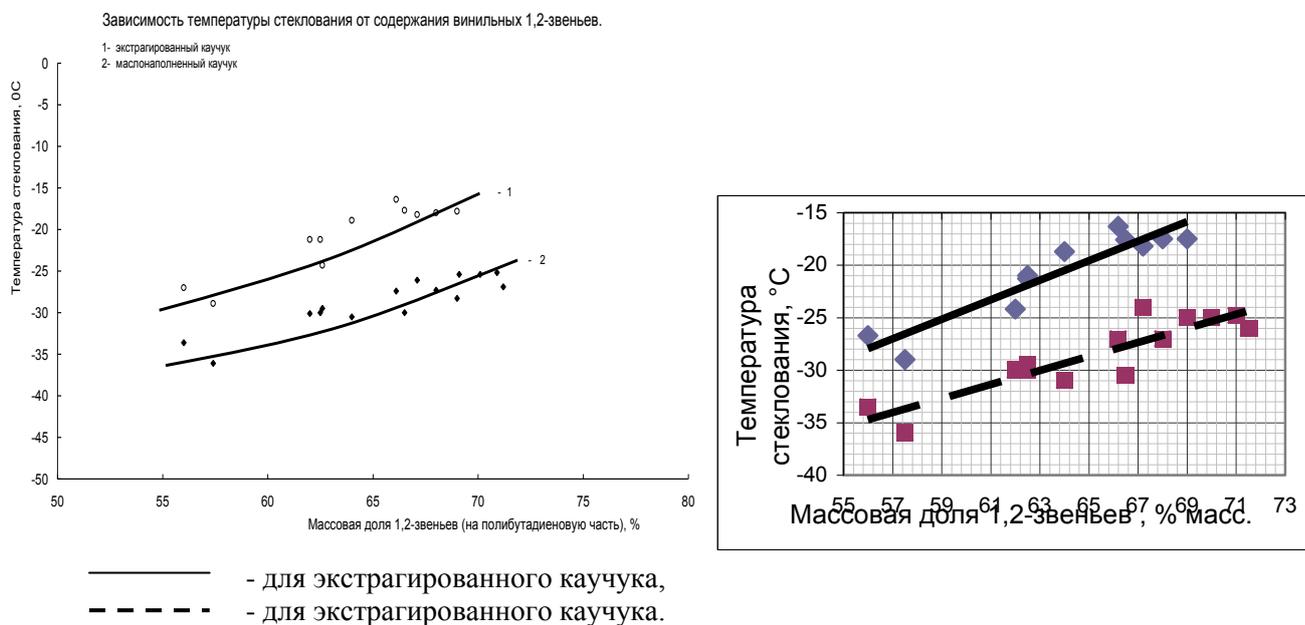


Таблица 5.2. Характеристики каучука ДССК-2560М27 и зарубежных аналогов с пластификатором TDAE

Показатели	Спецификация		ОАО «Воронежсинтезкаучук»		
	Buna VSL-5025-2	RC 2564T	Buna VSL-5025-2	ДССК-2560М27-	
				образец № 1	образец № 2
1	2	3	4	5	6
Каучуки					
Содержание, %:					
- связанного стирола	25 ±2	25±2	28,0	27	26
1,2-звеньев бутадиена	67 ±3	64±3	64,0	69	64
1,4-цис	18 ±4	18±4	13,5	17	20
1,4-транс	18 ±4	17	22,6	14	16
Температура стеклования, °С	-27	-27	-30	-27	-29
Массовая доля сольвентного экстракта, %	27,3	27,3	27,0	28,0	29,0
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100°С), усл. ед.	47 ±3	50±3	49	47	50
Площадь релаксации			671	952	986
Пластичность			0,40	0,34	0,32
Эластическое восстанов-			1,46	2,09	2,33

1	2	3	4	5	6
ление, мм					
Молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$			302	420	450
Полидисперсность M_w/M_n			1,55	2,2	2,4
Вулканизационные характеристики резиновых смесей (MDR-2000)					
M_L , дН · м			2,4	1,8	2,0
M_H , дН · м			15,2	12,4	12,5
t_{S1} , мин.			4,8	5,0	5,1
t_{C50} , мин.			10,1	8,7	8,5
t_{C90} , мин.			18,1	17,9	16,3
Физико-механические показатели вулканизатов					
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа			10,5	10,6	11,0
Условная прочность при напряжении, МПа			20,5	18,2	20,0
Относительное удлинение при разрыве, %			550	490	510
Относительная остаточная деформация после разрыва, %			23	18	20
Твердость по Шору А, у. ед.			60	56	60
Эластичность по отскоку, %			14	9	14

Качественные показатели полученного полимера были подтверждены независимыми исследованиями произведенными фирмой «Мишлен» и «Континенталь», которые являются одним из ведущих производителей в шинной промышленности.

ОАО «Воронежсинтезкаучук» настоящее время является единственным предприятием в России, где производится каучук ДССК-2560М27, ДССК-2560 в промышленном масштабе. Эта продукция востребована ведущими мировыми производителями шин. Имеются положительные отзывы представленные в приложении 3.

ВЫВОДЫ.

1. Разработана новая иницирующая система *n*-бутиллитий + модификатор – смешанный алкоголь 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 *n*-бутиллития высокой концентрации стабильные при длительном хранении.

3. На примере гомополимеризации стирола на инициаторе 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 *n*-бутиллитий + модификатор установлены оптимальные соотношения *n*-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 повысило время работы технологического оборудования до чистки и повысило экономическую эффективность производства.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *Siera, C.A. et al. //Rubb. Chem. And Techn. V 68, №3,1995. – P.259.*
2. *Вострокунтов, Е.Г. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология оборудование) [Текст]/ Е.Г. Вострокунтов, М.И. Новиков, Н.В. Прозовская// М.: Химия, 1980. – 280с.*
3. *Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности [Текст]//Казань: Монография КГТУ Ч.1, 2010. – 506с.*
4. *Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности[Текст]// Казань: Монография КГТУ Ч.2, 2010. – 488с.*
5. *Дик, Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания[Текст]// Под редакцией Дж.С.Дика, перевод с английского под ред.д.х.н., профессора Шершнева В.А., изд. Научные основы и технологии– Спб.: 2010. – 620с.*
6. *Lochmann L., Pospisil J., Lim D// Tetrahedron Lett. V.7, №3, 1976. – P. 257.*
7. *Schlosser M.// Organomet Chem., V8, №1, 1967. – P.9.*
8. *Розина, О.А. Высокомолекулярные соединения [Текст]/ О.А. Розина, Э.Р. Долинская, Г.Б. Ерусалимскийи др.// Сер. А., Т35, №4, 1993. – С.378.*
9. *Шакунова, Н.Е., Каучук и резина [Текст]/ Н.Е. Шакунова, Л.И. Заседательва, Л.А. Климов// №12, 1991. – С. 14.*
10. *Самоцетов, А.Р. Высокомолекулярные соединения[Текст]/ А.Р. Самоцетов, И.Ю. Кирчевская, А.И. Кузаев// Сер. Б. Т.31, №2, 1989. – С. 83.*
11. *Лосев, И.П. Химия синтетических каучуков [Текст]/ И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская//М.: издательство Химия, 1964. – 640с.*
12. *Васильев, В.А. Производство и рынок синтетических каучуков в Китае[Текст]// Каучук и резина, №2, 2010. – С.5-9.*
13. *Рахматуллин, А.И. Применение анионных каталитических систем в синтезе растворных БСК [Текст]/ А.И. Рахматуллин, Ю.В. Казаков, В.И. Аксенов, А.С. Новикова и др.//Каучук и резина№4 2010. – С.9-11.*

14. Гусев, А.В. Свойства статистических бутадиен стирольных сополимеров с различным содержанием 1,2-звеньев [Текст]// *Международная конференция по каучуку и резине IRC`04. Москва, 2004.* – С. 10-12.
15. Ковтуненко, Л.В. Состояние разработки и внедрения полибутадиена и ДССК для шинной и резинотехнической промышленности/ Л.В. Ковтуненко, В.В. Моисеев, В.С. Глуховской, В.Л. Золотарев [Текст]// Тезисы докладов Первой Российской научно-практической конференции «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее», М.: 17-21 мая 1993. – С.146.
16. Глуховской, В.С. Выпуск опытно-промышленных партий маслонеполненного каучука ДССК-2545М-27 по непрерывной схеме полимеризации [Текст]// В.ф. НИИСК, Воронеж: 2003. – 25с.
17. Гусев, А.В. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии [Текст]// А.В. Гусев, А.В. Рачинский, В.С. Глуховской и др.// Тез. Докл. XIV международной научно-практической конференции, М.: 2008. – С. 15-18.
18. Рачинский, А.В. Разработка новых каталитических систем производства каучуков типа ДССК и СКД-НД разного состава [Текст]// ОАО «Воронеж-синтезкаучук», 2006. – 57с.
19. Патент РФ 2074197 РФ: МПК. С. 08 F 36/06, С 08 F 236/10, С 08F 136/06 (1997Г)
20. Aksenov, V.I. Polym. Sci. Technol./ V.I. Aksenov, V.I. Anosov, A.A. Arest-Yakubovich// V 15. N7. 1988. – P. 73.
21. Патент РФ 2228339; МПК С 08 F 36/06, 36/06, 136/08, 236/10, приоритет 17.06.2003, бюлл. №13, опублик. 10.05.2004.
22. Патент РФ 2151771; МПК С 07 F 1/02, В 01 О 37/00, приоритет 14.07.1998, бюлл. №18, опублик. 27.07.1998.
23. Золотарев, В.Л. Исследование возможности получения каучуков типа ДССК с различным содержанием стирола на натрийорганическом катали-

- заторе в углеводородном растворителе[Текст]/В.Л. Золатарев, В.С. Глуховской и др.//в.ф. ВНИИСК, Воронеж: 1991. – 25с.
- 24.Отвалко, Ж.А. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии[Текст]/ Ж.А. Отвалко, В.П. Мирнюк, Е.А. Сидорович, А.И. Твердов// Тез. Докл. XIII международной научно-практической конференции, М.: 2007.– С. 30-33.
- 25.JaponChemicalWur22, №1118, 1981. – P.6.
- 26.Halasa,A.F. Rubb. Chem. Tchnol.V.70, №3,1997. – P. 295-308.
- 27.SintetikRubb. Latisek. Проект фирмы PolimeriEropa. – 2002.
- 28.Синтетические каучуки и химикаты для их производства. Обзор продуктов: Проект фирмы Байер, 1998.
- 29.Ковтуненко, Л.В. Свойства растворных бутадиен-стирольных каучуков типа ДССК [Текст]/ Л.В. Ковтуненко, В.В. Моисеев, В.С. Глуховской, З.Н. Маркова иЛ.Н. Быкова// Тезисы докладов научно-технического симпозиума международной выставки, М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – С.14-15.
- 30.Долгопоск, Б.А. Механизм полимеризации диенов и микроструктура полимерной цепи[Текст]/ Б.А. Долгопоск, Е.И.Тинякова// М.: Наука, 1999.– С. 81-90.
- 31.Гантмахер, А.Р. Анионно-координационная и анионная полимеризация.Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул[Текст]// М.: Наука, 2002. – С. 173-216.
- 32.Hsieh, H.J. Wofford C.F.// J. Polymer Sci., A 1-7, N2. 1969. –P. 499.
- 33.Коротков, А.А. Высокомолекулярные соединения[Текст]/ А.А. Коротков, Н.Н. Чеснокова// т.2, Л.: 1960. – С. 1086.
- 34.Roovers I.E., Wywater S., Trans. FaradaySoc., v.62, №519, 1966. – P. 701-704.
- 35.Гармонова,И.В. Синтетический каучук[Текст]//Под редакцией И.В. Гармонова, Л.: Химия, 1976.– 752с.
- 36.Догадкин, Б.А. Химия эластомеров[Текст]// М.: Химия, 1972. – 392с.
- 37.Гармонова, И.В. Синтетический каучук[Текст]//Под редакциейИ.В. Гармонова,2-е изд., перераб., Л.: Химия, 1983. – 560с.

38. *Спирин, Ю.Л.* Химия эластомеров [Текст] // Ю.Л. Спирин, Д.К. Поляков, А.Р. Гентмахер и др. // М.: дисс. акад. наук СССР, 1961. – С. 139, 899.
39. *Bttacharyya, D.N. C.L. Lee, J. Phys. Chem., 1965. – P. 69, 612.*
40. *Коротков, А.А.* Высокомолекулярные соединения [Текст] // А.А. Коротков, С.П. Митценгедлер, К.М. Алексеев // т.2, Л.: 1960. – С. 1811.
41. *Коротков, А.А.* Высокомолекулярные соединения [Текст] // А.А. Коротков, Н.Н. Чеснокова // т.2, Л.: 1960. – С. 365.
42. *Шварц, М.* Анионная полимеризация [Текст] // перевод с англ. под ред. Н.С. Еникопеляна, М., 1971. – 672с.
43. *Jonhson, A.F. Worsfold D.J., Makrom. Chem., 1965. – P. 85, 273.*
44. *Ерусалимский, Б.А.* Процессы анионной полимеризации [Текст] // Б.А. Ерусалимский, С.Г. Любецкий // Л.: Химия, 1974. – 140с.
45. *Коротков, А.А.* Каталитическая полимеризация винильных мономеров [Текст] // А.А. Коротков, А.Ф. Подольский // Л.: Наука, 1973. – 159с.
46. *Згонник, В.Н.* Природа и реакционность литийорганических соединений в процессе полимеризации неполярных мономеров [Текст] // Авто-реф. дисс. д. х. н., Л.: 1982. – 19с.
47. *Кирчевская, И.Ю.* О некоторых закономерностях полимеризации углеводородных мономеров в присутствии литийалкилов модифицированных трет.-бутилатом калия. Высокомолекулярные соединения [Текст] // И.Ю. Кирчевская, А.Р. Самоцветов, Н.П. Середина, Н.И. Уразов и В.П. Шаталов // А18, №8, 1976. – С.1844.
48. *Glasse, M.D.* Spontaneous termination in Living Polimers // Prog. Polim. Sci., 1983. – P. 133-195.
49. *Hsieh, H.L.* Kinetics of Butadiene, Isoprene, and Styrene with Alkylolithiums // J. Polymer Sci., A3, N1, 1965. – P. 153.
50. *Коноваленко, А.Н.* Исследование газофазной и растворной полимеризации углеводородных мономеров под действием щелочноорганических катализаторов [Текст] // дисс. на соиск. нт. к.х.н., М.: 1991. – 182с.

51. Долгопоск, Б.А. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации [Текст] // Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова // ответственный редактор Н.М. Эмануэль, М.: Наука, 1982. – 511 с.
52. Имото, М. Основы сополимеризации [Текст] // Кагакаудзе., т.7, №2, 1963. – С. 20-27. пер. с яп., под ред. Э.Э. Финкель, М.: 1966. – 25 с.
53. Ковтуненко, Л.В. Анионная сополимеризация пентадиена-1,3 и бутадиена с диеновыми и винилароматическими углеводородами [Текст] // дисс. на соиск. нт. к.х.н., Воронеж: 1975. – 157 с.
54. Hsieh, H.J. Wofford C.F. // J. Polymer Sci., A 1-7, N2. 1969. – P. 461.
55. Hsieh, H.J. Wofford C.F. // J. Polymer Sci., A 1-7, N2. 1969. – P. 499.
56. Коротков, А.А. Intern. Symposium on Makromolec Chemie // Praha, 1957. – P. 66.
57. Згонник, В.Н. Высокомолекулярные соединения [Текст] // В.Н. Згонник, Н.И. Николаев, Е.Ю. Шадрин и Л.В. Николаева // Б15, Л.: 1973. – С. 684.
58. Меленевская, Е.Ю. Высокомолекулярные соединения [Текст] // Е.Ю. Меленевская, В.Н. Згонник, В.М. Денисов, Э.Р. Долинская // №9, 1979. – 2008 с.
59. Гусев, А.В. Влияние природы электронодора на свойства статистических сополимеров бутадиена со стиролом [Текст] // 1-ая Всероссийская конференция по каучуку и резине, М.: 26-28 февраля 2002. – С. 20-25.
60. Глуховской, В.С. Технология дисперсионной анионной полимеризации стирола и синтез анионных катализаторов [Текст] // дисс. на соиск.уч. ст. д. т. н., Воронеж: – 1986.
61. Петров, Г.Н. Синтез и свойства статистических сополимеров бутадиена и стирола, полученных полимеризацией в растворе [Текст] // Отчет №3034, Л.: 1971. – 33 с.
62. Barbin, W.W. Сополимеры бутадиена и стирола, получаемые в присутствии алкилов лития [Текст] // Rubberage, 1968, v.100, №7, p.53, пер. с англ. под ред. Я.М. Розиноер, Воронеж: в.ф. ВНИИСК, 1969. – 13 с.

63. *Нарита*, Т. Сополимеризация бутадиена со стиролом на катализаторах из литий-н-бутила и простого эфира [Текст] // кое кагакудзасси, 1969, т.72, №72, №4, с. 994-998, пер. с яп., под ред. Э.И. Тукачинская, М.: 1969.– 16с.
64. *Vandeldael*, J. Quelques aspects fondamentaux de la synthese et des proprietes rheologiques des polibutadienes et copolymerees de styrene et de butadiene obtenus par polymerisation en solution // Industry Chimique Belge, т.35, В 7-8, 1970. – Р. 599-604.
65. *Глуховской*, В.С. Получение бутадиен-стирольных каучуков с повышенным содержанием 1,2-звеньев и их свойства [Текст] // Отчет №1234, Воронеж: в.ф. ВНИИСК, 1985.– 63с.
66. *Петров*, Г.Н. Получение и свойства бутадиен-стирольных сополимеров методом анионной полимеризации в присутствии регулятора молекулярного веса [Текст] // Отчет №3261, Л.: ВНИИСК, 1972.– 57с.
67. *Wofford*, C.F. Copolymerization of butadiene and styrene by initiation with alkyl metal tert-butoxides / C.F. Wofford, and H.L. Vhsieh // Journal of polymer science, part 1, v.7, №2, 1969. – P.461-468.
68. *Кроль*, В.А. Отработка литийорганического катализатора (ДЛМС) и процесса полимеризации бутадиена в опытно-промышленных условиях Ефремовского завода СК [Текст] // Отчет № 4781, Л.: 1984.– 19с.
69. *Hsieh*, H.J. Wofford C.F. // J. Polymer Sci., A 1-7, N2. 1969.
70. *Ковтуненко*, Л.В. Сополимеры бутадиена со стиролом, получаемые методом анионной полимеризации [Текст] // Л.В. Ковтуненко, В.В. Моисеев, Н.К. Щудогубова, К.А. Кулакова и В.С. Глуховской // Производство и использование эластомеров: Ис. - ЦНИИТЭнефтехим, №6, 1991.– С.15-18.
71. *Ахметов*, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики литиевого полибутадиена влияние концентрации модификатора [Текст] // И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганова, Н.П. Борейко, О.А. Калашникова и В.С. Глуховской // Каучук и резина, №4, 2010.– С.2-5.
72. *Аксенов*, В.И. Производство и использование эластомеров [Текст] // В.И. Аксенов, В.И. Аносов, А.А. Арест-Якубович // №3, 1988.– С. 7.

73. Самоцветов, А.Р. Производство и использование эластомеров [Текст] // А.Р. Самоцветов, Н.П. Полуэктова, Н.А. Коноваленко // №11, 1989.– С.3.
74. Аксенов, В.И. Производство и использование эластомеров [Текст] // В.И. Аксенов, И.В. Золотарева, А.А. Арест-Якубович // №3, 1990.– С. 5.
75. Патент 4022959 США: МПК С 08 F 4/48.
76. Патент 5470929 США: МПК С 08 F 4/48, С 08 F 230/10.
77. Патент 5798419 США: МПК С 08 F 4/42.
78. Патент 2142474 РФ: МПК С 08 F 136/06, 136/04, 4/48.
79. Патент 2192435 РФ: МПК С 08 F 136/06.
80. Басова, Р.В. Металлоорганическая химия [Текст] // Р.В. Басова, Е.Д. Рогожкина, И.Е. Шапиро // Т.1, №2, 1988.– С.345.
81. Басова, Р.В. Высокомолекулярные соединения [Текст] // Р.В. Басова, З.В. Диденко, А.Р. Гантмахер // 14Б, 1972. – С.272.
82. Арест-Якубович, А.А. Высокомолекулярные соединения [Текст] // А.А. Арест-Якубович, И.В. Золотарева, Н.И. Пакуро // Сер. А., Т.38, №3, 1996.– С.418.
83. Кустов, Л.М. GreenChemistry - новое мышление [Текст] // Л.М. Кустов, И.П. Белецкая // Российский химический журнал, т. XLVIII, №6, 2004.– С. 3-7.
84. Гусев, А.В. Влияние содержания винильных звеньев на свойства статистических бутадиен-стирольных сополимеров с аммиными группами на концах цепи [Текст] // Международная конференция по каучуку и резине IRC`04. М.: 2004. – С. 10-12.
85. Глуховской, В.С. Получение бутадиен-стирольных каучуков с повышенным содержанием 1,2-звеньев и их свойства [Текст] // Отчет №1234, Воронеж: в.ф. ВНИИСК, 1985.– 63с.
86. Bertrand, G. Polybutadienes et copolymers butadiene-styrene: comparaisons des elastomeres obtenus en solution et en emulsion // Reue Generale du caoutchouc et des Plastiques, v.43, №10, 1966. – P.1291-1296.
87. Halasa, A.F. Recent advances in anionic polymerization // Rubber Chemistry and Technology, v.54, №3, 1981. – P.627-640

- 88.Джибера, С.Дж. *Технология и очерки будущего наших полимеров [Текст]// ГудьерТайр энд РабберКо, Доклад на 38-м заседании Совета директоров ИИСПП, 1997. – 8 с.*
- 89.Куперман, Ф.Е. *Состояние и перспективы работ по новым каучукам для шин [Текст]// Производство и использование эластомеров, №10,11 М.: 1997. – С. 5-19.*
- 90.Куперман, Ф.Е. Свойства шин, получаемых с применением бутадиен-стирольного каучука с повышенным содержанием бутадиена структуры 1,2 [Текст]/ Ф.Е. Куперман, Л.И. Степанова, Г.Г. Пилинкевич// *Каучук и резина, №2, М.: 1994. – С. 12-14.*
- 91.Куперман, Ф.Е.*Свойства и применение растворного БСК в шинной промышленности [Текст]/ Ф.Е. Куперман, Ф.С. Кантор, Л.В. Масагутова, В.А. Сапронов//М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982.– 60 с.*
- 92.Куперман, Ф.Е. Получение и применение бутадиен-стирольного каучука с повышенным содержанием бутадиена структуры 1,2 [Текст]/ Ф.Е. Куперман, Л.И. Степанова, Н.Л. Санховский// *Каучук и резина, №2, 1994. – С. 8-12.*
- 93.*ХирошиАкема*, Новый растворный БСК для шин, сберегающих топливо[Текст]//Джапан Синтетик Раббер Ко, Доклад на 38-ом заседании Совета директоров Интнрационального Института Производителей Синтетических Каучуков (ИИСПП), 1997. – 14с.
- 94.Куперман, Ф.Е. Влияние 1,2-синдиотактического полибутадиена на свойства протекторных резин[Текст]// *Производство и использование эластомеров, №1, 2005. – С.3-6.*
- 95.Куперман, Ф.Е. Бутадиен стирольные каучуки: вчера сегодня завтра[Текст]// *Производство и использование эластомеров, №1, 2005. – С. 3-12.*
- 96.*Edgar, T.* Mathematical model for polymerization of isoprene, styrene, butadiene with alkyl lithium in batch reactors// *Chemical Engineering. v.25, №9, 1970. – P. 1463-1473.*

97. Способ получения полидиенов: Патент. RU 2061704: МКИ C16C 08F 136/04.
98. Коноваленко, Н.А. Патент РФ №2124529/ А.Г. Харитонов, Н.П. Проскурина, Л.Д. Кудрявцев, А.В. Иолодыкова, В.А. Привалов, А.В. Рачинский, И.П. Марков// Билл. Изобр. №1, 10.01.99.
99. Кулакова, К.А. Бутадиеновые каучуки, получаемые в присутствии натрий органических инициаторов[Текст]/ К.А. Кулакова, Л.В. Ковтуненко, З.Н. Маркова, И.Л. Плуталова// Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Каучук 89», Воронеж, ч.1, 18-22 сентября 1989. – С.32.
100. Cheng, J.Ch., Halasa, A.F. Jate, D.P.// J. Polymer Sci.: Pol. Chem. Ed., 11, N1. 1973 – P. 253
101. Самоцветов, А.Р. Высокомолекулярные соединения[Текст]/ Самоцветов, А.Р. И.Ю. Кирчевская, В.Г. Шаганова, Н.М. Семенова// т.А, 23, №1, 1981. – С.89.
102. Кирчевская, И.Ю. Авторское Свидетельство СССР №729199/ В.Г. Шаганова, А.Р. Самоцветов, Н.М. Семенова// Бюлл. Изобр. №15, 25.04.80.
103. Halasa, A. Gross, B. Hsu, B. Chang, C.C.// *Europ. Rubb. J.*, V. 172, № 6, 1990. – P. 35- 38.
104. Заявка №3724870, кл. C08F 236/04, 1989.
105. Заявка Японии 63-118302, МПК С 08 С 19/44, С 08 F 8/43, опубл. 23.05.88.
106. Патент США 5906956, МПК С 08 F 4/48, опубл. 25.05.99.
107. Патент РФ №2073023, МПК С 08 F 236/10, приоритет 23.11.94, бюлл. №4, опубл. 10.02.97.
108. Патент РФ №2124529, МПК С 08 F 236/08, 236/10, приоритет 27.03.96, бюлл. №1, опубл. 10.01.99.
109. Патент РФ 2175329; МПК С 08 F 36/04, 36/06, 36/08, приоритет 25.01.2001, бюлл. №30, опубл. 27.10.2001.
110. Авт. свид. №729199, МПК С 08 F 36/04, С 08 F 4/48, опубл. бюлл. 15, 25.04.80.

111. Патент США 4429091, 1984.
112. Polymer, 43, N25, 2002, 714-718.
113. NipponGomuKyokaishi, (2007), 80 (1), 8-12.
114. Lawson, D.J. D.R. Brumbeugh, M.L. Stauer, J.R. Schreffter, T.A. Antkowiak and D. Saffles// Bridgestone. FirestoneResearch, Inc, 1200 FirestoneParkway, 44317 (USA).
115. Патент EP 0316255.
116. Патент США 3326881.
117. Патент США 3439049.
118. Патент США 4015061.
119. Патент США 4914147.
120. Патент США 4894409.
121. Патент США 5502131 опубликован 26.03.1996.
122. Рачинский, А.В. XXI век на – зеленой шине. Производство и использование эластомеров[Текст]// №1, 2007. – С.14-16.
123. Ковтуненко, Л.В. Изучение статистических бутадиен-стирольных каучуков [Текст]/ Л.В. Ковтуненко, В.С. Глуховской, А.В. Гусев, А.В. Рачинский и др.// Тезисы докладов восьмой научно-практической конференции «Резиновая промышленность» 14-18 мая, М.: 2001. – С.60-61.
124. Гусев, А.В. Экологически чистые каучуки для высокоскоростных «зеленых» шин[Текст]// Тезисы доклада на Международной научно-практической конференции «Новые разработки в области производства изделий на основе эластомерных композитов», М.: 16-17 марта, 2004.
125. Гусев, А.В. Разработка технологии и изучение свойств статистических сополимеров бутадиена со стиролом с повышенным содержанием 1,2-звеньев[Текст]//Тезисы доклада на 1-ой Всероссийской конференции по каучуку и резине, М.: 26-28 февраля, 2002.
126. Cheng, J.Ch. Halasa A.F.// J. Polymer Sci. Pol. Chem. Ed., N314, 1976 – P. 573.
127. Higginson, W.C.E. and N.S. Wooding, J. Chem., Soc., 1952. – P. 760.

128. *Robetson, R.V. and L. Marion, Can., J. Chem. Soc., 1952. – P. 760.*
129. *Bower, B.W. and H.W. Melormick, J. Polim. Sci. Part A-I, 1974.*
130. *Brooks, B.W. Chem., Commun., 1967. – P. 68.*
131. *Басова, Р.В. Гантмахер, А.Р. Медведев, С.С. дисс. акад. наук СССР, т.158, №4, 1964.– 876 с.*
132. *Лившиц, И.А. Высокмолекулярные соединения[Текст]/ И.А. Лившиц, Ю.Б. Подольский// т. А 12, 1970. – С. 26-55.*
133. *Лившиц, И.А. Высокмолекулярные соединения[Текст]/ И.А. Лившиц, Ю.Б. Подольский//т. Б 13, №2, 1971.– С. 140.*
134. *Коноваленко, Н.А. Синтез низкомолекулярных полимеров при низких концентрациях модифицированного инициатора. Исследование сополимеризации бутадиена, стирола и изопрена на модифицированном литийорганическом инициаторе с использованием реакции передачи цепи и изучение свойства этих полимеров[Текст]// Воронеж, в.ф. ВНИИСК, 1982. – 120с.*
135. Патент 2382792 РФ: МПК C08F36/06 (2006.01), C08F12/08, (2006.01), C08F236/06 (2006.01), C08F236/10 (2006.01).
136. *Gehrke, K. G. Hunerbein, Plaste and Kautsohuk20, №9, 1973. – P. 667.*
137. *Hsih, H.L. J.Polymer, Sci., A-I, Bd, 1965. – P. 153.*
138. *Gairke, A.L. J.Polymer, Sci., A-I, Bd 7, 1969. – P. 22-61.*
139. *Lochmann, L. J. Pospisilund, D. Lim, Tetrahedion Letterse, 1966. – P. 2, 257.*
140. *Wofford, C.F. and H.L. Ufich, J. Pol. Sci., A-1, 7 №2, 1969. – P. 461.*
141. *Кирчевская, И.Ю. и Н.П. Полуэктова, отчет №814, В.ф. ВНИИСК, 1976.*
142. *Кирчевская, И.Ю. Новые способы получения и применения высокомолекулярных соединений и латексов[Текст]/ И.Ю. Кирчевская, Н.П. Полуэктова// Сборник трудов, выпуск II, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – С. 78.*
143. *Корнеев, Ю.М. Влияние модификации технического углерода на свойства резин [Текст]/ Ю.М. Корнеев, О.Б. Юмашев, В.А. Жогин, Ю.А. Гамлицкий, М.В. Швачич, А.М. Бухонов// Каучук и резина №1, М.: 2002.– С.14.*
144. Патент США №6359088 В1, опубликован 19.03.2002.

145. Юдин, В.П. Относительные активности сольватирующих агентов при формировании 1,2- и 3,4-звеньев в процессе анионной полимеризации[Текст]// А20, №5, 1978– С. 1002.

ПРИЛОЖЕНИЯ.

1. Выкопировка из ТУ 38. 40383-2001.
2. Гель-хроматограммы и испытания резиновых смесей для опытно-промышленного выпуска каучука ДССК-2560М27.
3. Гель-хроматограммы и испытания резиновых смесей для промышленного выпуска каучука ДССК-2545М27, при опробовании метода сочетания «живых» цепей с использованием ДФДХС. (Полимеры до и после «сшивки», готовый каучук).
4. Отзывы-заключения потребителей каучука ДССК
5. Чертеж полимеризатора Р-1.
6. Эскиз характера образования накоплений 1-ого полимеризатора при подаче катализатора и шихты снизу.
7. Эскиз характера образования накоплений 1-ого полимеризатора при подаче катализатора и шихты сверху.
8. Эскиз характера образования накоплений 1-ого полимеризатора при подаче катализатора и шихты сверху и при пониженной температуре начала полимеризации.

ПРИЛОЖЕНИЕ - 1

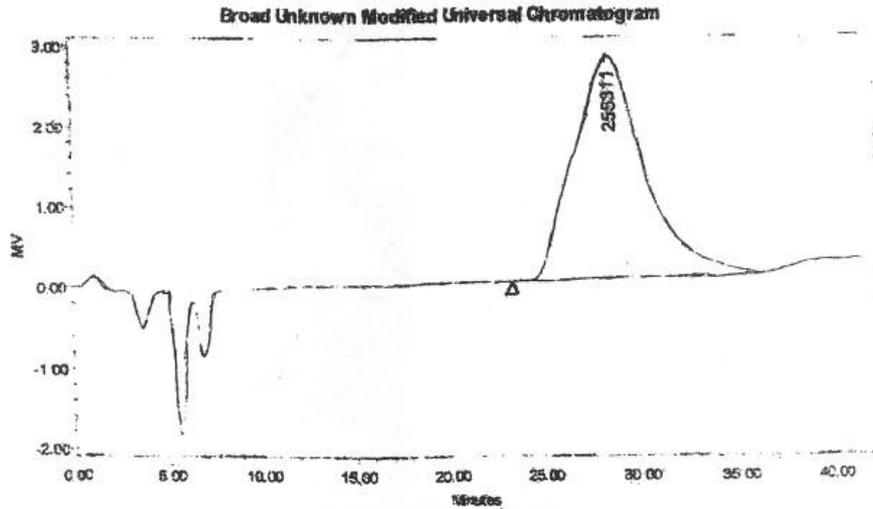
Гель-хроматограммы и испытания резиновых смесей для опытно-промышленного выпуска каучука ДССК-2560М27

Приложение 2

Experimental Technical Centre
 Project Name: GPC
 Reported by User: System

B72222

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name	c07366	Acquired By	System
Sample Type	Broad Unknown	Date Acquired	15.11.2007 11:09:36
Vial	1	Acq. Method	GPC
Injection #	3	Date Processed	15.11.2007 11:52:36
Injection Volume	50.00 ul	Channel Name	410
Run Time	60.00 Minutes	Channel Desc.	RI Detector
Column Type		Sample Set Name	



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	MW (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz ² (Daltons)
1	280902	0.008410800	0.493000	2.507832	183218	317913	256311	525305	752836

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

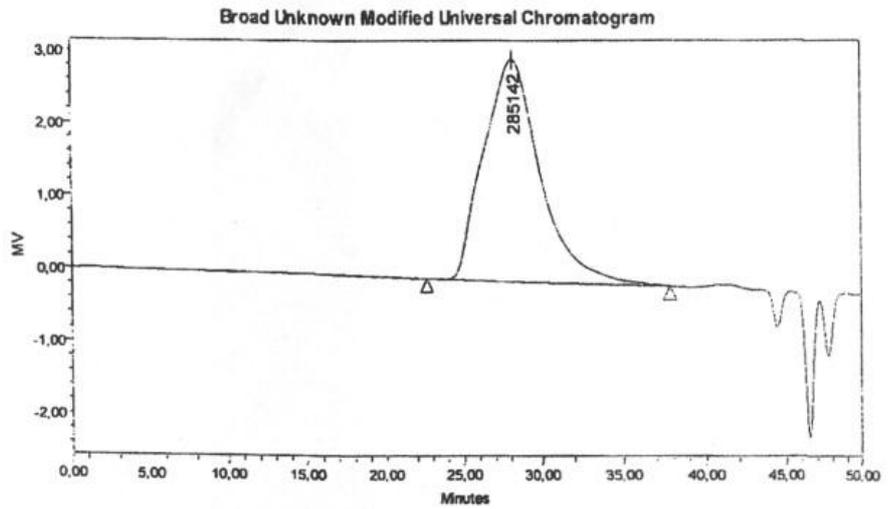
Polydispersity	Mz/Mw	Mz ² /Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	2.076318	1.882353	2.388937	0.008410800	0.693005

Experimental Technical Centre

Project Name: GPC
 Reported by User: System

Breeze

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name:	c07353	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	07.11.2007 12:05:53
Vial:	1	Acq. Method:	CKC
Injection #:	4	Date Processed:	07.11.2007 12:58:01
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	337421	0.000410000	0.693000	2.778478	157279	389491	285142	606215	837318

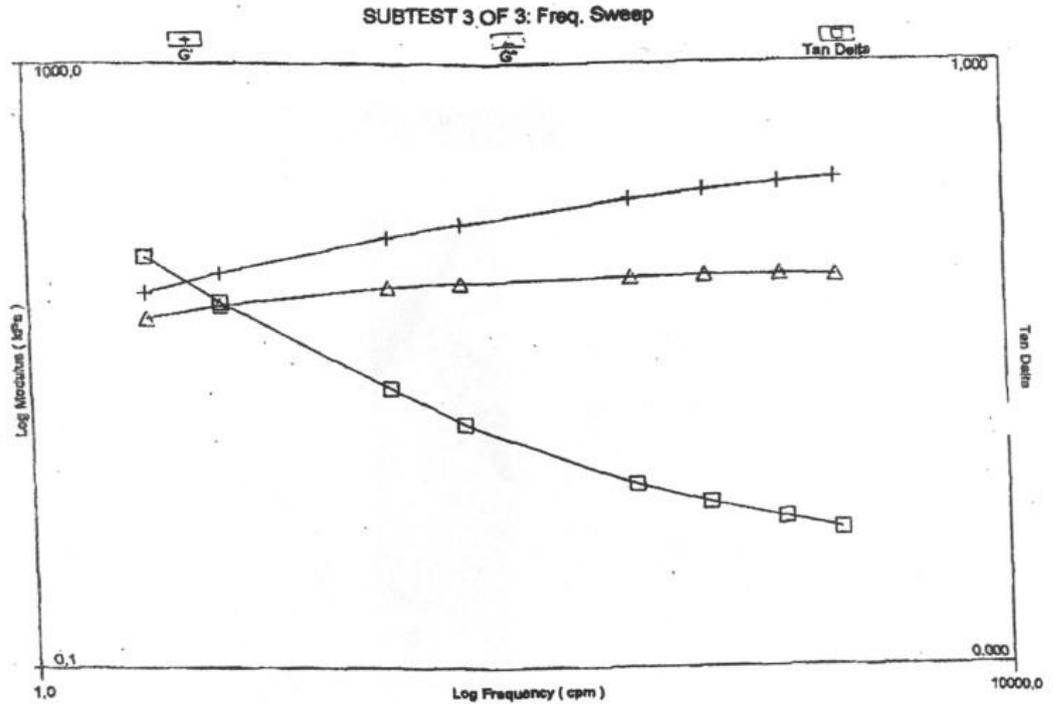
Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Poly dispersity	Mz/Mv	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	2.349271	1.540674	2.268138	0.000410000	0.693000

RPA_DCCK 2565 M27_p.207usr_14-11-07

RPA 2000 - Page 2
rpa, Polymer Frequency

3: Freq. Sweep



SUBTEST 3 OF 3: Freq. Sweep

Temperature	100,0	°C	Temp. stability time:	0,500	m.m
Strain	1,00	deg	within ±	0,3	°C
Data stability time:	0,200	m.m	Number of Readings	6	
Data stability cycles:	3				

Set Freq. cpm	Tan Delta	S' dNm	S'' dNm	S* dNm	G' kPa	G'' kPa	n' Pa-s	n'' Pa-s
3,0	0,684	0,804	0,550	0,975	31,211	21,353	67968	99348
6,0	0,608	1,085	0,659	1,269	42,307	25,706	40912	67334
30,0	0,466	1,881	0,877	2,075	73,442	34,232	10896	23377
60,0	0,406	2,305	0,935	2,487	89,894	36,455	5801,9	14307
300,0	0,304	3,314	1,008	3,464	129,38	39,363	1253	4118,4
600,0	0,273	3,785	1,032	3,924	147,95	40,322	641,75	2354,7
1200,0	0,246	4,174	1,026	4,298	163,29	40,133	319,36	1299,4
2000,0	0,226	4,449	1,007	4,582	173,9	39,364	187,95	830,31
Δ	0,458	3,645	0,464		142,89	14,01	64780	98578

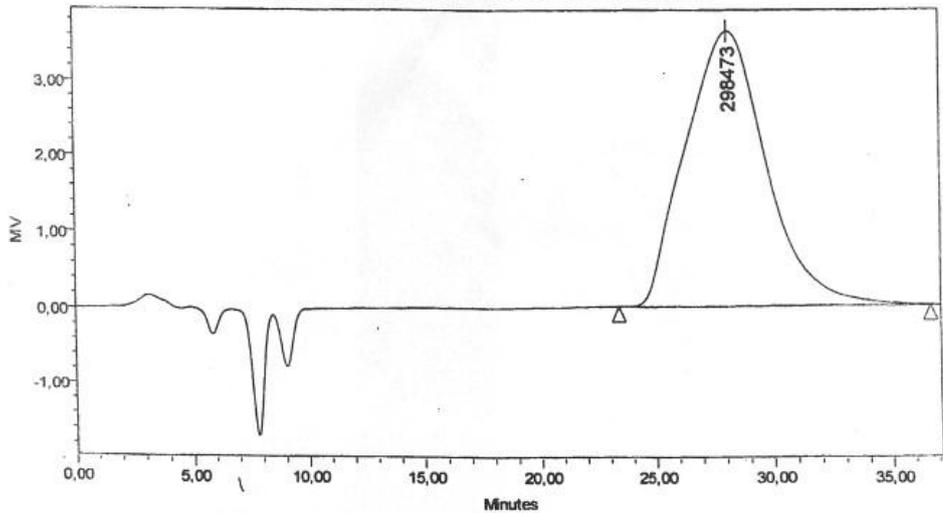
ПРИЛОЖЕНИЕ - 2

Гель-хроматограммы и испытания резиновых смесей для промышленного выпуска каучука ДССК-2545М27, при опробовании метода сочетания «живых» цепей с использованием ДФДХС. (Полимеры до и после «сшивки», готовый каучук)

MW=124 *Dec. 2545* *4 ml. column 3*
 Experimental Technical Centre *on 33/2*
 Project Name: GPC *8⁰⁰ 31.03.08* *Breeze*
 Reported by User: System

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name:	c08103	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	31.03.2008 11:34:57
Vial:	1	Acq. Method:	CKC
Injection #:	4	Date Processed:	31.03.2008 12:37:55
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	352633	0,000410000	0,693000	2,864695	199803	381297	298473	595602	816447

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Poly dispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,908371	1,562039	2,141233	0,000410000	0,693000

> 1.10⁶ - 4,6

formul N 11 (BETRYCK-2)

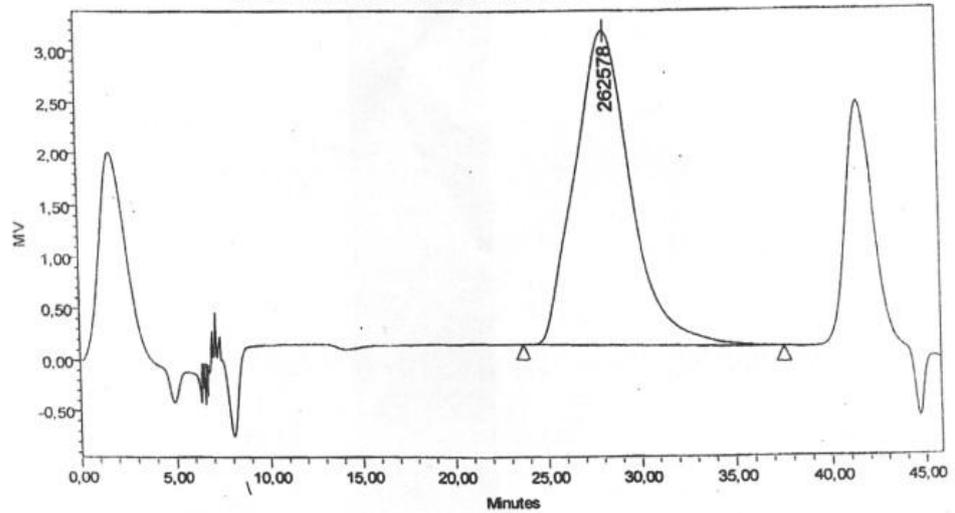
Experimental Technical Centre

Project Name: GFC
Reported by User: System

Breeze

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name:	c08097	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	27.03.2008 14:11:05
Vial:	1	Acq. Method:	CKC
Injection #:	5	Date Processed:	27.03.2008 15:03:56
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	315014	0,000410000	0,693000	2,649269	185833	337645	262578	505007	682146

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Poly dispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,816930	1,495675	2,020304	0,000410000	0,693000

> 1.10⁶ - 2,3%

Japirus N24 (BGRYCK-2)

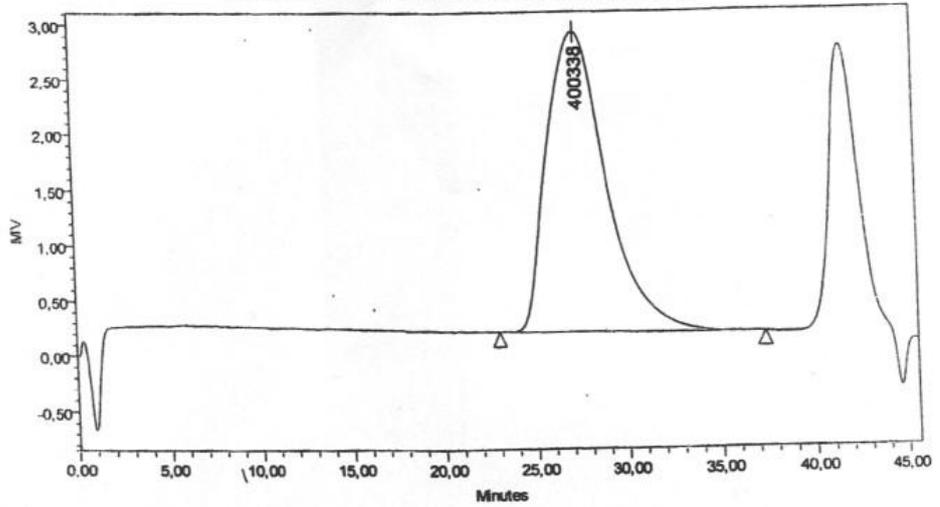
Experimental Technical Centre

Project Name: GPC
Reported by User: System

Breeze

SAMPLE INFORMATION	
Sample Name:	c08106
Sample Type:	Broad Unknown
Vial:	1
Injection #:	7
Injection Volume:	50,00 ul
Run Time:	50,00 Minutes
Column Type:	
Acquired By:	System
Date Acquired:	31.03.2008 13:48:35
Acq. Method:	CKC
Date Processed:	31.03.2008 14:36:30
Channel Name:	410
Channel Desc.:	RI Detector
Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	432582	0,000410000	0,693000	3,300498	248296	483921	400338	685658	909556

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Poly dispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,888419	1,477964	1,960586	0,000410000	0,693000	3,300498

> 1.10⁶ - 7,31

Mn = 123

QCCK - 2545

am 32/5 (90 samples)

Breeze

14⁹⁰ 16.04.08

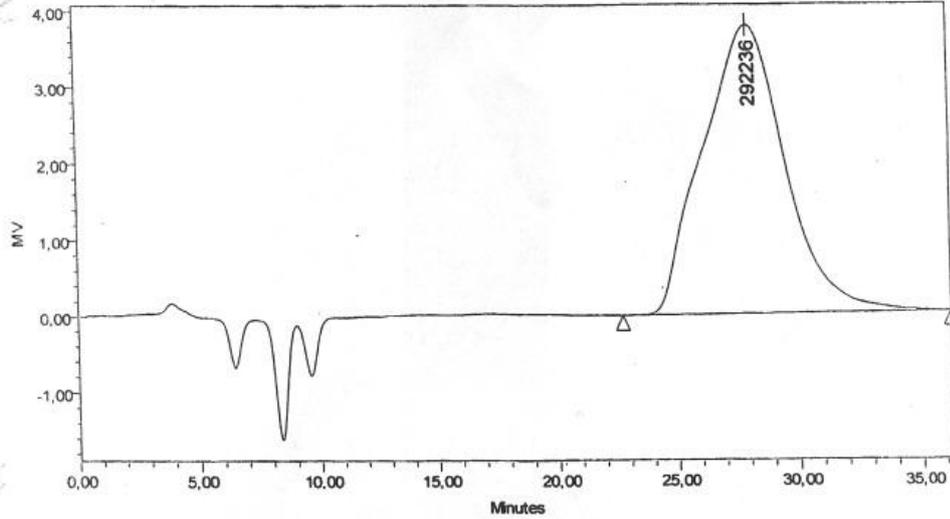
Experimental Technical Centre

Project Name: GPC
Reported by User: System

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	c08145	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown n	Date Acquired:	17.04.2008 14:36:41
Vial:	1	Acq. Method:	CKC
Injection #:	3	Date Processed:	17.04.2008 15:13:22
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	375709	0,000410000	0,693000	2,993338	217457	407629	292238	653713	914081

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Poly dispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,874531	1,603696	2,242432	0,000410000	0,693000

> 1.10⁶ - 6,5%

*Deer-2545
an 33/2*

*run 139
no one
checked
Brazz*

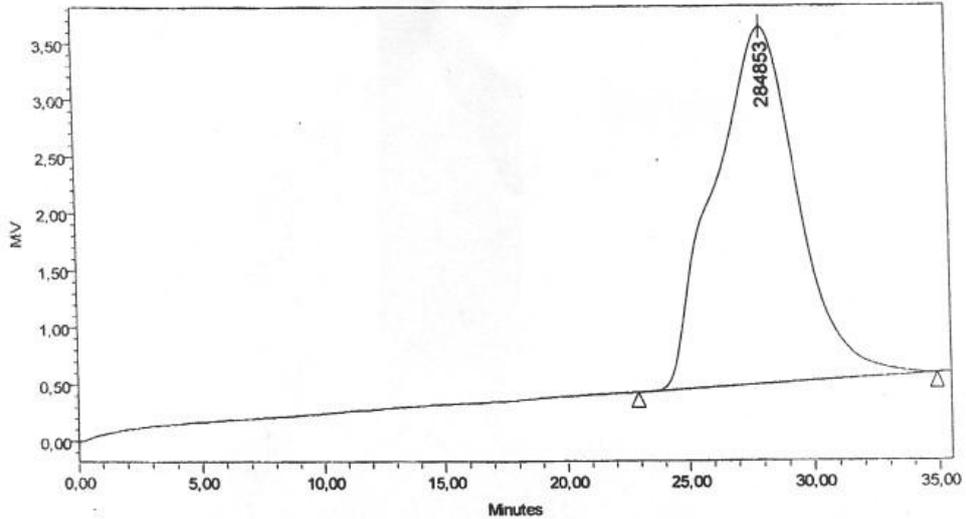
14⁰⁰ 16.04.08

Experimental Technical Centre

Project Name: GPC
Reported by User: System

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name:	c08141	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	17.04.2008 10:11:20
Vial:	1	Acq. Method:	CKC
Injection #:	1	Date Processed:	17.04.2008 10:47:24
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	389493	0,000410000	0,693000	3,069022	230527	422992	284853	681159	942858

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Poly dispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,834887	1,610335	2,229021	0,000410000	0,693000

> 1.10⁶ - 7,7%

*Sapinus N 76**

Breeze

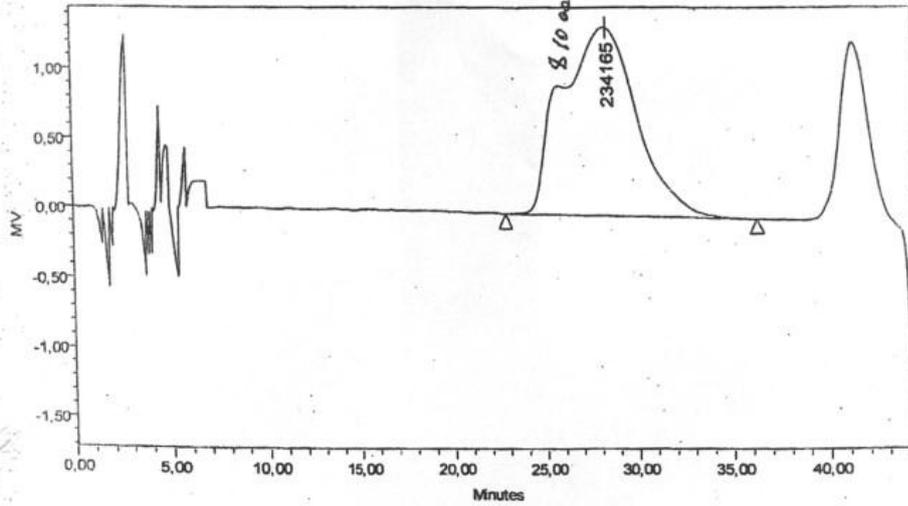
Experimental Technical Centre

Project Name: GPC
Reported by User: System

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	c08164	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown n	Date Acquired:	22.04.2008 13:26:15
Vial:	1	Acq. Method:	CKC
Injection #:	1	Date Processed:	22.04.2008 14:11:24
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	354906	0,000410000	0,693000	2,877480	189017	391642	234165	673407	946823

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Poly dispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	2,071994	1,719448	2,417576	0,000410000	0,693000

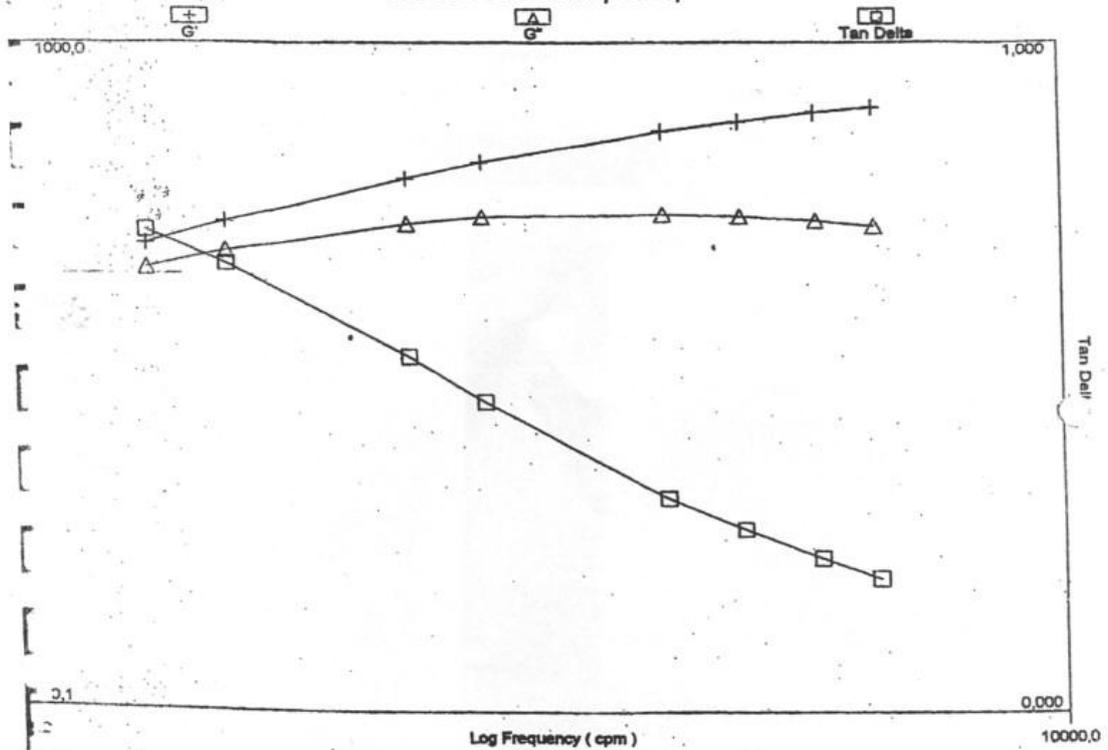
> 1.10⁶ - 6,8%

FA_DCCK2545M27 ap.32/5_B-00_23-04-08

RPA 2000 - Page 2
rpa, Polymer Frequency

Freq. Sweep

SUBTEST 3 OF 3: Freq. Sweep

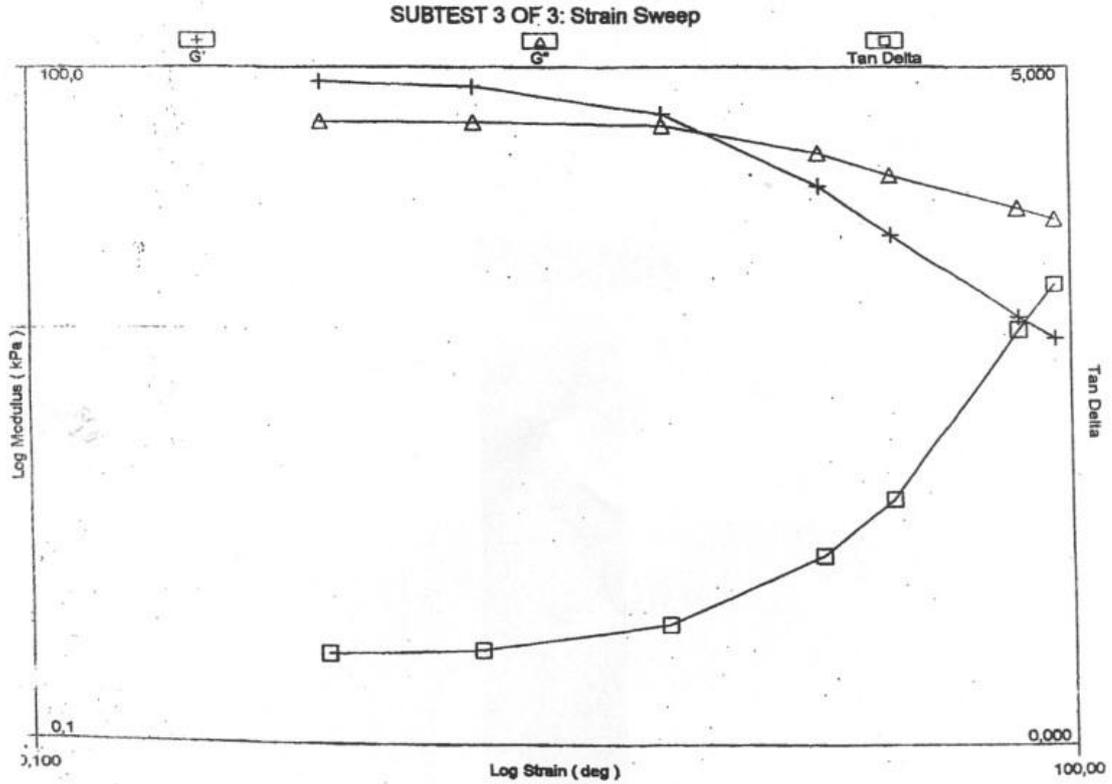


SUBTEST 3 OF 3: Freq. Sweep

Temperature 100,0 °C
 Strain 1,00 deg
 Delta stability time: 0,200 m.m
 Tan stability cycles: 3
 Temp. stability time: 0,500 within ±
 Number of Readings 6
 m.m 0,3 °C

Freq. (cpm)	Tan Delta	S' (dNm)	S'' (dNm)	S* (dNm)	G' (kPa)	G'' (kPa)	n' (Pa-s)	n'' (Pa-s)
3,0	0,721	1,640	1,182	2,021	63,767	45,957	1,4628E+005	2,0298E+005
6,0	0,672	2,217	1,491	2,671	86,576	58,202	92631	1,3779E+005
30,0	0,533	4,031	2,148	4,567	157,53	83,941	26719	50144
50,0	0,466	5,074	2,362	5,597	198,12	92,243	14681	31531
100,0	0,320	7,616	2,439	7,997	298,26	95,516	3040,4	9494
200,0	0,273	8,692	2,373	9,009	339,71	92,757	1476,3	5406,7
500,0	0,230	9,775	2,246	10,03	381,68	87,686	697,78	3037,3
1000,0	0,199	10,41	2,075	10,62	406,94	81,105	387,25	1943

3: Strain Sweep



UBTEST 3 OF 3: Strain Sweep

Temperature	100,0	°C		Temp. stability time:	0,500	m.m			
Frequency	6,0	cpm		within ±	0,3	°C			
Data stability cycles:	3			Number of Readings	7				
et Strain	Tan Delta	S'	S''	S*	G'	G''	G*	n'	n''
deg		dNm	dNm	dNm	kPa	kPa	kPa	Pa-s	Pa-s
0,70	0,667	1,555	1,038	1,870	86,423	57,651	103,89	91755	1,3755E+005
2,00	0,696	4,219	2,938	5,141	82,158	57,217	100,12	91063	1,3076E+005
7,00	0,889	11,16	9,926	14,94	62,208	55,321	83,248	88046	99006
20,00	1,397	15,44	21,58	26,53	30,12	42,084	51,752	66978	47937
32,00	1,819	15,13	27,52	31,40	18,44	33,544	38,278	53387	29347
71,00	3,064	14,25	43,68	45,95	7,8317	23,999	25,245	38196	12464
90,00	3,398	14,60	49,59	51,70	6,326	21,494	22,405	34208	10068

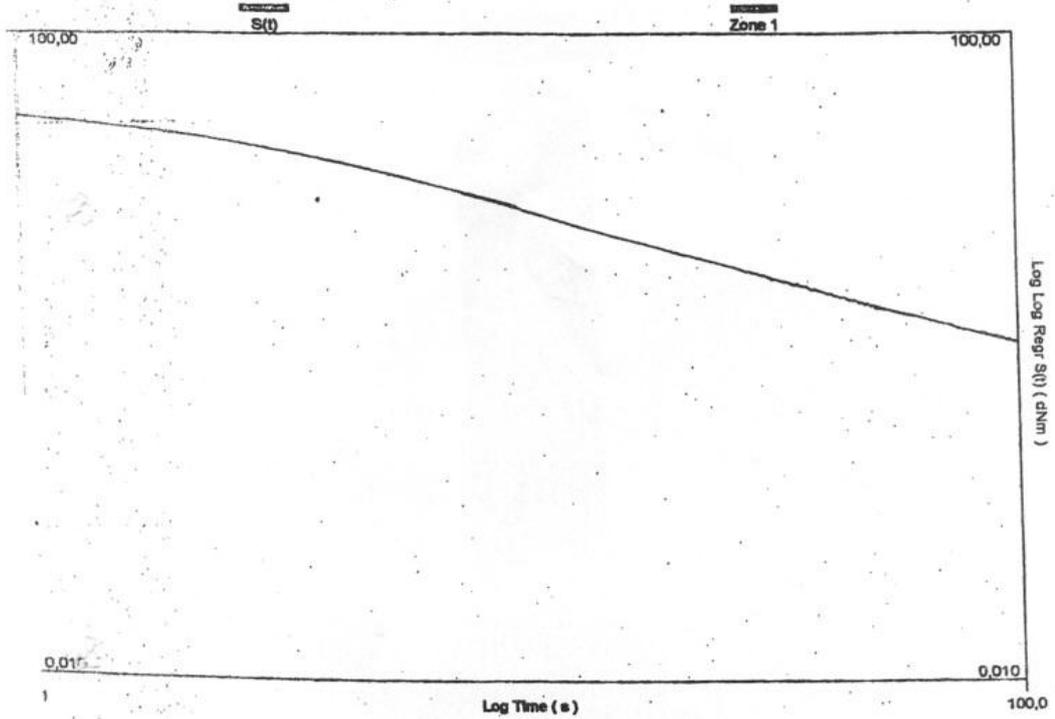
RPA DCCK2545M27 ap.32/5 8-00 23-04-08

RPA 2000 - Page 1
rpa, Relaxation 2

Instrument ID:	RPA	Name:	Supervisor
Compound:	DCCK2545M27 ap.32/5	Test Type:	rpa
Sample ID:	8-00	Test Name:	Relaxation 2
Date and Time:	23-04-08	Test Date:	23-04-08
		Test Time:	14.39.59

Stress Relax.

SUBTEST 2 OF 2: Stress Relax.



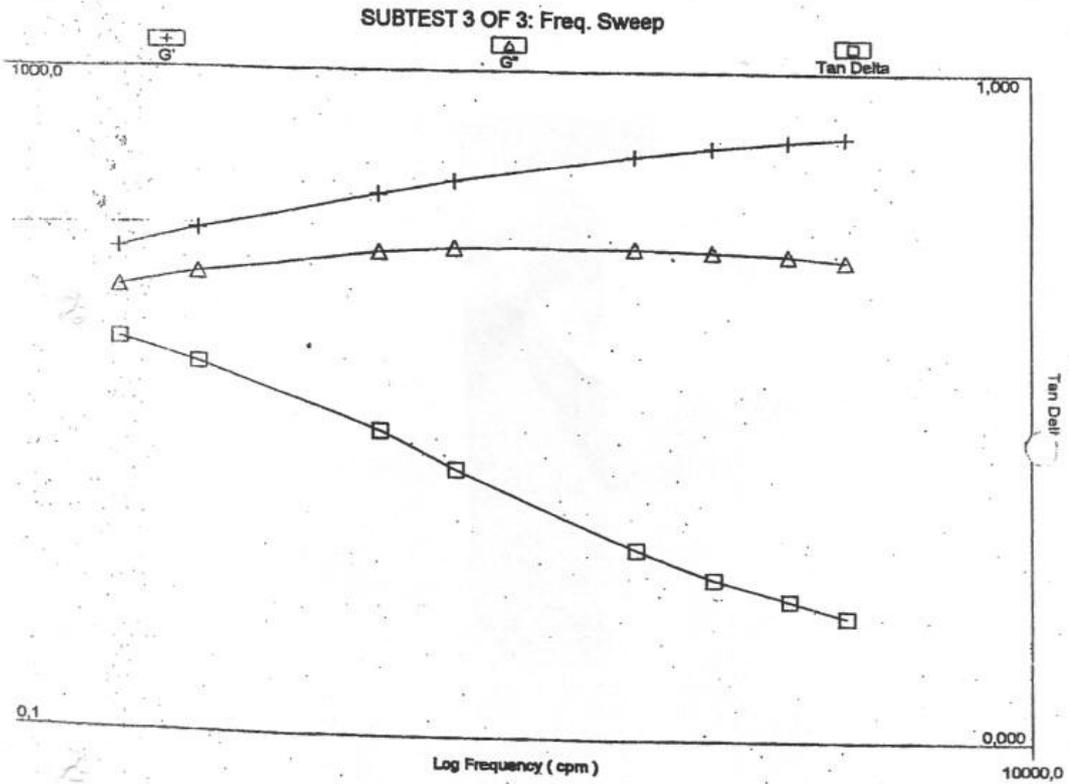
SUBTEST 2 OF 2: Stress Relax.

Preheat Time	10,0	s	Torque Threshold	0,056	dNm
Relaxation Time	100,0	s	Strain	5,00	deg
Temperature	100,0	°C			
Peak torque	35,93	dNm	Time to 13.53%	0,009	s
Slope1	-0,421		Time to 36.79%	0,062	s
Intercept1	8,606	dNm	Time to 50.00%	0,145	s
r ² 1	-0,9998		Time to 80.00%	1,52	s
ITorque1	204	dNm-sec	% Drop @ 1,00	75,51	
S(t) @ 1,00	8,798	dNm	% Drop @ 10,0	90,94	
S(t) @ 10,0	3,257	dNm	% Drop @ 100,0	96,48	
S(t) @ 60,0	1,522	dNm	Strain @ 100,0	4,97	deg
G(t) @ 1,00	67,835	kPa	Time @ End	100,0	s
G(t) @ 10,0	25,629	kPa	Time @ Peak torque	0,0	s
G(t) @ 60,0	11,898	kPa			

A_DCCK2545M27 ap.33/2_9-00_23-04-08

RPA 2000 - Page 2
rpa, Polymer Frequency

Freq. Sweep



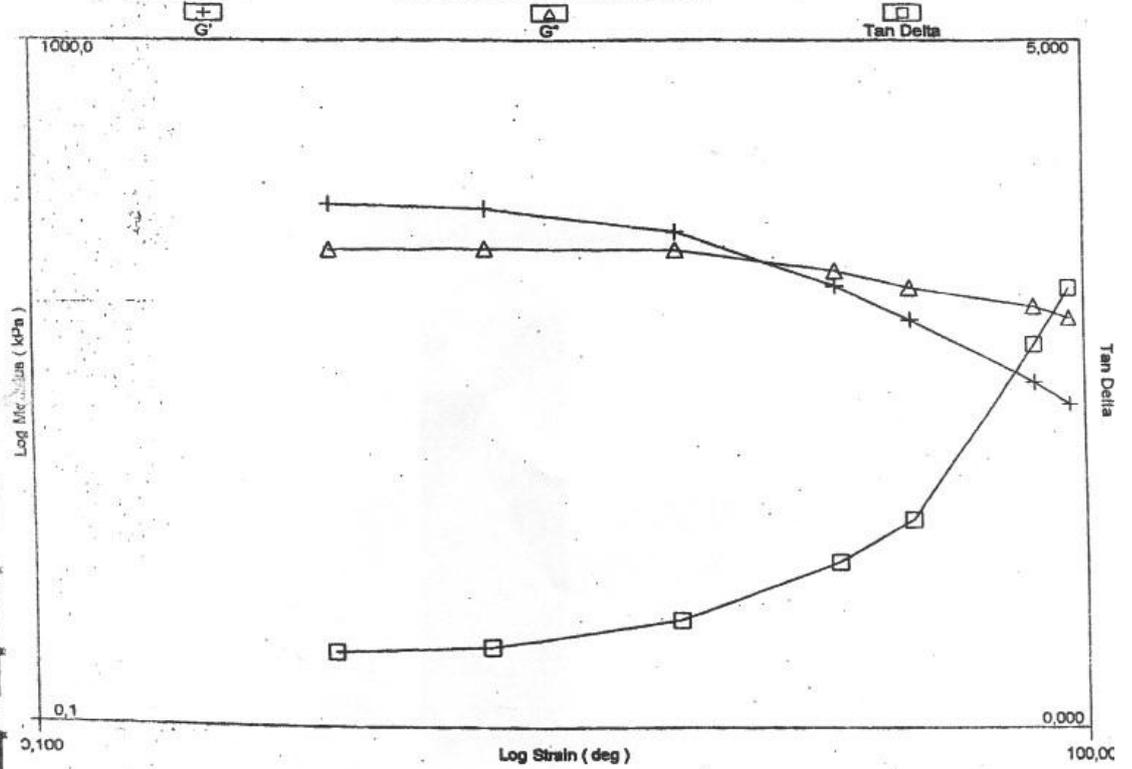
TEST 3 OF 3: Freq. Sweep

Temperature: 100,0 °C
 Strain: 1,00 deg
 Data stability time: 0,200 m.m
 Stability cycles: 3
 Temp. stability time: 0,500 within ±
 Number of Readings: 6
 m.m: 0,3 °C

Freq. (cpm)	Tan Delta	S' (dNm)	S'' (dNm)	S* (dNm)	G' (kPa)	G'' (kPa)	n' (Pa-s)	n'' (Pa-s)
3,0	0,595	2,128	1,266	2,476	82,843	49,286	1,5688E+005	2,637E+005
6,0	0,559	2,763	1,544	3,165	107,87	60,27	95922	1,7167E+005
30,0	0,459	4,593	2,106	5,053	179,53	82,331	26207	57147
60,0	0,404	5,588	2,256	6,026	218,18	88,069	14017	34725
100,0	0,287	7,963	2,284	6,284	311,55	89,358	2844,4	9916,8
100,0	0,243	9,029	2,198	9,293	352,9	85,896	1367,1	5616,5
100,0	0,212	9,944	2,106	10,16	388,27	82,249	654,51	3089,7
100,0	0,186	10,53	1,961	10,71	411,43	76,659	366,02	1964,4

3: Strain Sweep

SUBTEST 3 OF 3: Strain Sweep



SUBTEST 3 OF 3: Strain Sweep

Temperature	100,0	°C	Temp. stability time:		0,500	m.m			
Frequency	6,0	cpm	within ±		0,3	°C			
Data stability cycles:	3		Number of Readings		7				
Set Strain deg	Tan Delta	S' dNm	S'' dNm	S* dNm	G' kPa	G'' kPa	G* kPa	n' Pa-s	n'' Pa-s
0,70	0,547	2,008	1,098	2,289	111,44	60,943	127,01	96994	1,7736E+005
2,00	0,588	5,402	3,175	6,266	105,1	61,777	121,91	98320	1,6728E+005
7,00	0,784	13,83	10,84	17,57	77,057	60,42	97,921	96162	1,2264E+005
20,00	1,219	19,30	23,52	30,42	37,839	45,867	59,333	72999	59904
32,00	1,521	19,75	30,04	35,95	24,07	36,62	43,822	58282	38309
71,00	2,792	18,65	52,06	55,30	10,245	28,606	30,385	45527	16305
90,00	3,199	17,71	56,67	59,38	7,6776	24,562	25,734	39092	12219

DCCK2545M27 ap.33/2_9-00_23-04-08

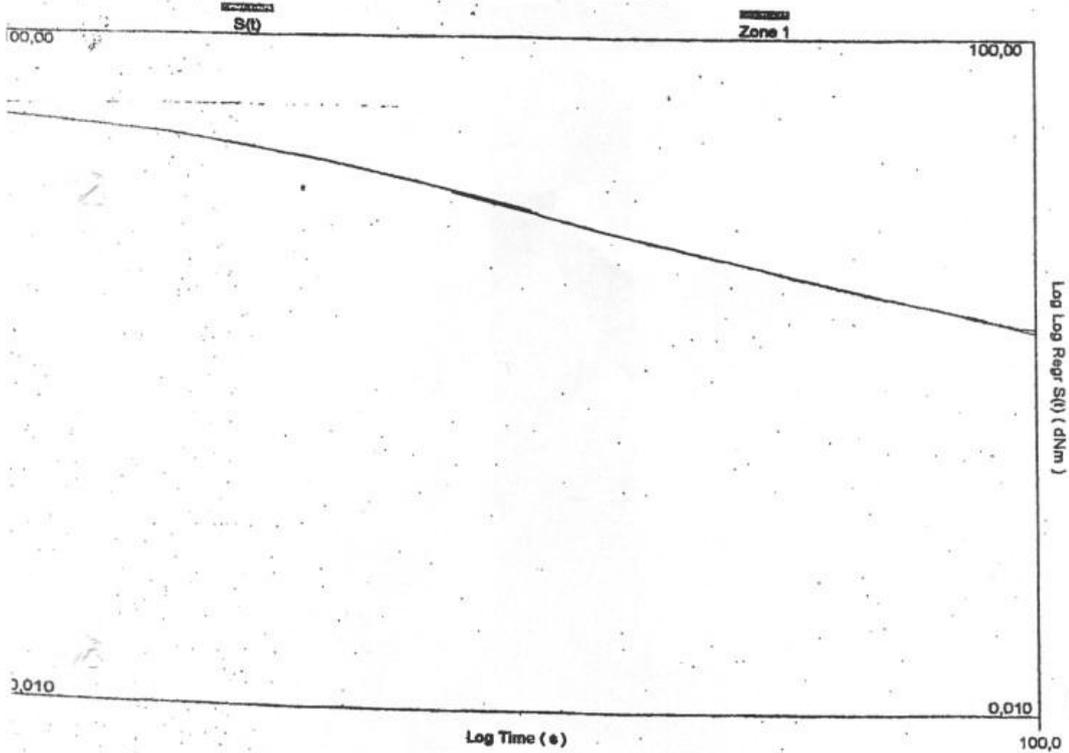
RPA 2000 - Page 1
rpa, Relaxation 2

Instrument ID: RPA
 Compound: DCCK2545M27 ap.33/2
 Sample ID: 9-00
 Test Date: 23-04-08

Name: Supervisor
 Test Type: rpa
 Test Name: Relaxation 2
 Test Date: 23-04-08
 Test Time: 15.09.12

Stress Relax.

SUBTEST 2 OF 2: Stress Relax.



TEST 2 OF 2: Stress Relax.

Preheat Time 10,0 s
 Relaxation Time 100,0 s
 Temperature 100,0 °C

Torque Threshold 0,056 dNm
 Strain 5,00 deg

Peak torque	37,62	dNm	Time to 13.53%	0,010	s
Slope1	-0,366		Time to 36.79%	0,071	s
Intercept1	10,03	dNm	Time to 50.00%	0,173	s
r ² 1	-0,9996		Time to 80.00%	2,14	s
ITorque1	283	dNm-sec	% Drop @ 1,00	72,54	
S(t) @ 1,00	10,33	dNm	% Drop @ 10,0	88,61	
S(t) @ 10,0	4,284	dNm	% Drop @ 100,0	94,82	
S(t) @ 60,0	2,284	dNm	Strain @ 100,0	4,99	deg
G(t) @ 1,00	80,114	kPa	Time @ End	100,0	s
G(t) @ 10,0	33,407	kPa	Time @ Peak torque	0,0	s
G(t) @ 60,0	17,39	kPa			

ПРИЛОЖЕНИЕ - 3

3.1. Заключение по результатам промышленных испытаний ДССК-2560М27 на ОАО «Белшина»

БЕЛШИНА	БЕЛШИНА
<p>АДКРЫТАЕ АКЦЫЯНЕРНАЕ ТАВАРЫСТВА "Белшына"</p> <p>Мінская шаша, 213824, Рэспубліка Беларусь, Магілёўская вобласць, г. Бабруйск Тэлефон 70-93-90, тэлефакс 41-14-57, 70-90-53, 70-93-88, тэлекс 316132 "гайка" WHEEL BY e-mail: belshina@belshina.biz Разліковы рахунак: 3012000003446 у ААТ АБ "Беларусбанк" г. Бабруйска, код 760, МФА 153801760 УНП 700016217, АКПА 147621337000</p> <p>22 " 06 2016 г. № 46/2743</p> <p>На № _____ ад _____</p>	<p>ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "Белшина"</p> <p>Минское шоссе, 213824 Республика Беларусь, Могилевская область, г. Бобруйск Телефон 70-93-90, телефакс 41-14-57, 70-90-53, 70-93-88, телекс 316132 "гайка" WHEEL BY e-mail: belshina@belshina.biz Расчетный счет: 3012000003446 в ОАО СБ "Беларусбанк" г. Бобруйска, код 760, МФО 153801760 УНН 700016217, ОКПО 147621337000</p> <p>Россия, 394014, г. Воронеж, Ленинский проспект 2, АО "Воронежсинтезкаучук" Начальнику ТЦИРиП Михалевой Н.А.</p>
<p>Уважаемая Наталья Александровна!</p> <p>Направляю Вам заключение по результатам промышленных испытаний растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 производства АО «Воронежсинтезкаучук» на ОАО «Белшина» в рецептуре протектора легковых шин.</p> <p>Приложение: заключение-1л.</p>	
<p>Заместитель генерального директора по качеству</p> <p>46 Васильев 70 91 61</p>	<p></p> <p>Д.А. Савончик</p>

Заклочение
по результатам промышленных испытаний
каучука ДССК-2560-М27

Первоначальные испытания каучука ДССК-2560-М27 производства АО «Воронежсинтезкаучук» проходили на ОАО «Белшина» в производственных условиях в мае 2013г. в рецептуре протектора легковых шин. Тестирование резиновых смесей проводили в сравнении с рецептурой протектора легковых шин на основе каучука СКС-30 АРКМ-15.

Технологические свойства опытных резиновых смесей соответствовали нормам технологического регламента. Резиновые смеси показали снижение гистерезисных потерь и, как следствие, уменьшение сопротивления качению, улучшение показателей сцепления с влажной и сухой поверхностью, что подтвердилось на тестовых испытаниях легковых шин.

На основании проведенной работы каучук ДССК-2560-М27 серийно применяется на ОАО «Белшина» в производстве легковых шин.

Применение растворных бутадиен-стирольных каучуков в рецептурах протектора легковых шин, в частности ДССК-2560-М27 производства АО «Воронежсинтезкаучук» позволит создавать рецептурщикам новые резиновые смеси на основе 100% силики с улучшенными техническими характеристиками, необходимыми автомобилистам.

Заместитель генерального директора
по качеству



Д.А. Савончик

Виза: Начальник ЦЗЛ



П.В. Васильев

3.2. Заключение по результатам промышленных испытаний ДССК-2560М27 на ООО «НТЦ Интайр»

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-технический центр «Интайр»
119435, город Москва, ул. Малая Пироговская д.1 стр.5
Тел.: (495) 980-55-39 факс (495) 980-55-39 (доб. 44-00)
ОГРН 1097746333706, ИНН 7704728127, КПП 770401001
doc@cordiant-ntc.ru

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам промышленных испытаний каучука ДССК-2560-М27 в рецептуре протекторных резин для легковых шин

В марте 2010г в производственных условиях на ПАО «ЯШЗ» было проведено производственное опробование 4-х опытных партий каучука ДССК-2560-М27, изготовленного АО «Воронежсинтезкаучук», в соответствии с ТУ 38.40387-2007. Испытания каучука ДССК-2560-М27 проводились в протекторных резинах легковых шин двух типов: в резине, наполненной только активным техническим углеродом, в резине с преимущественным содержанием силики и добавками технического техуглерода в сравнении с эталонными резинами на основе серийного каучука ДССК-2545-М27.

Производственное опробование опытного каучука ДССК-2560-М27 показало, что технологические свойства опытных резиновых смесей находятся на уровне серийных с каучуком ДССК-2545-М27. Физико-механические свойства опытных вулканизатов соответствуют установленным нормам контроля на серийные резины на основе каучука ДССК-2545-М27. Как положительный момент стоит отметить, что опытные резины на основе ДССК-2560-М27 обладают более высокими сцепными свойствами с мокрой поверхностью по сравнению с серийными резинами на основе каучука ДССК-2545-М27. Показатель $\text{tg } \delta$ при 0 °С у опытных резин выше на 23-40%.

На основании положительных результатов испытаний каучук ДССК-2560-М27 рекомендован и в настоящее время серийно применяется на заводах компании Кордиант при изготовлении протекторных резин для легковых шин. Рецептуры протекторных резин с ДССК-2560 М-27 включены в технологические регламенты предприятий.

Заместитель директора ООО НТЦ «Интайр»
по науке и инжинирингу процессов

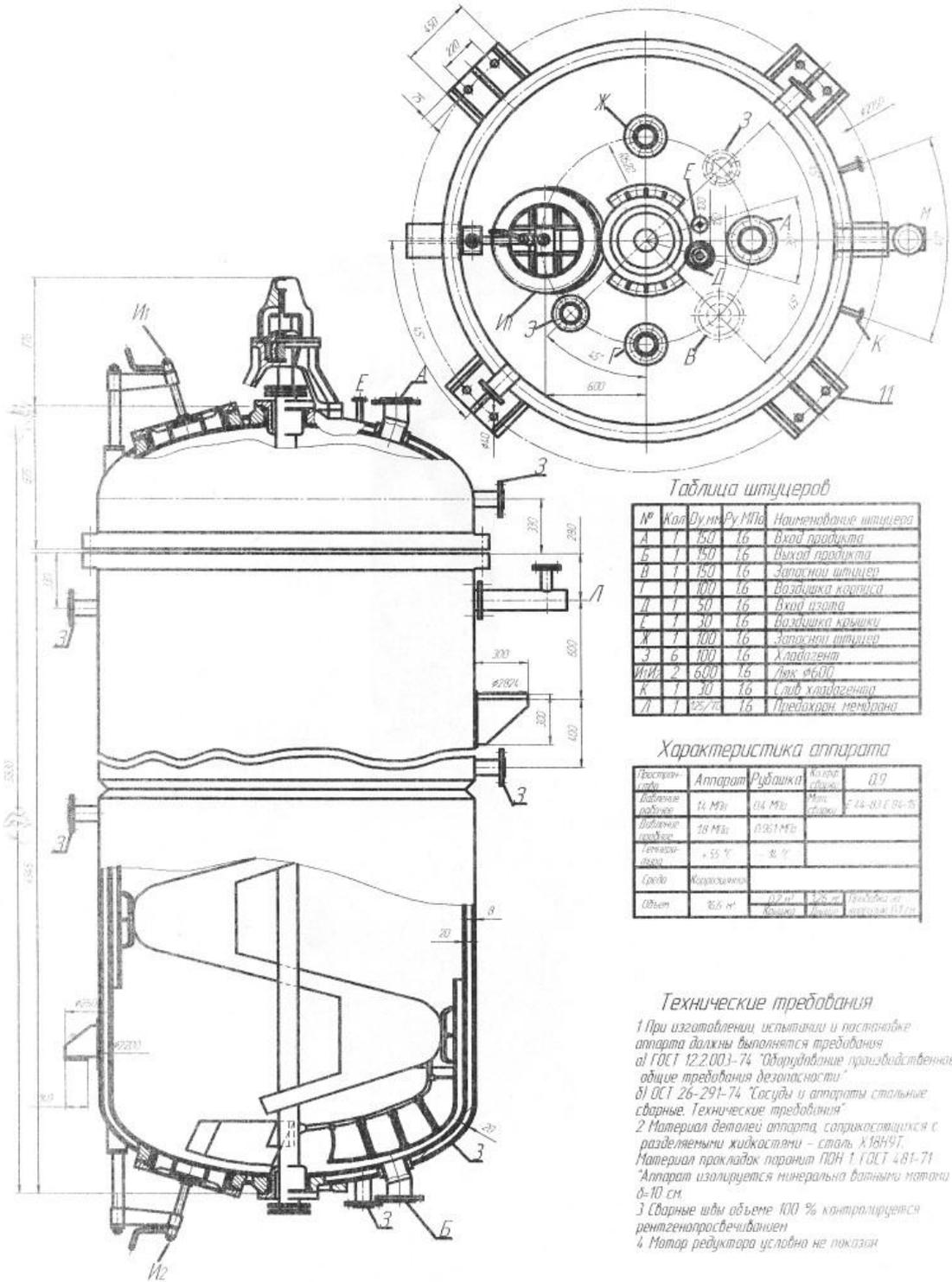


Юсупов А.А.



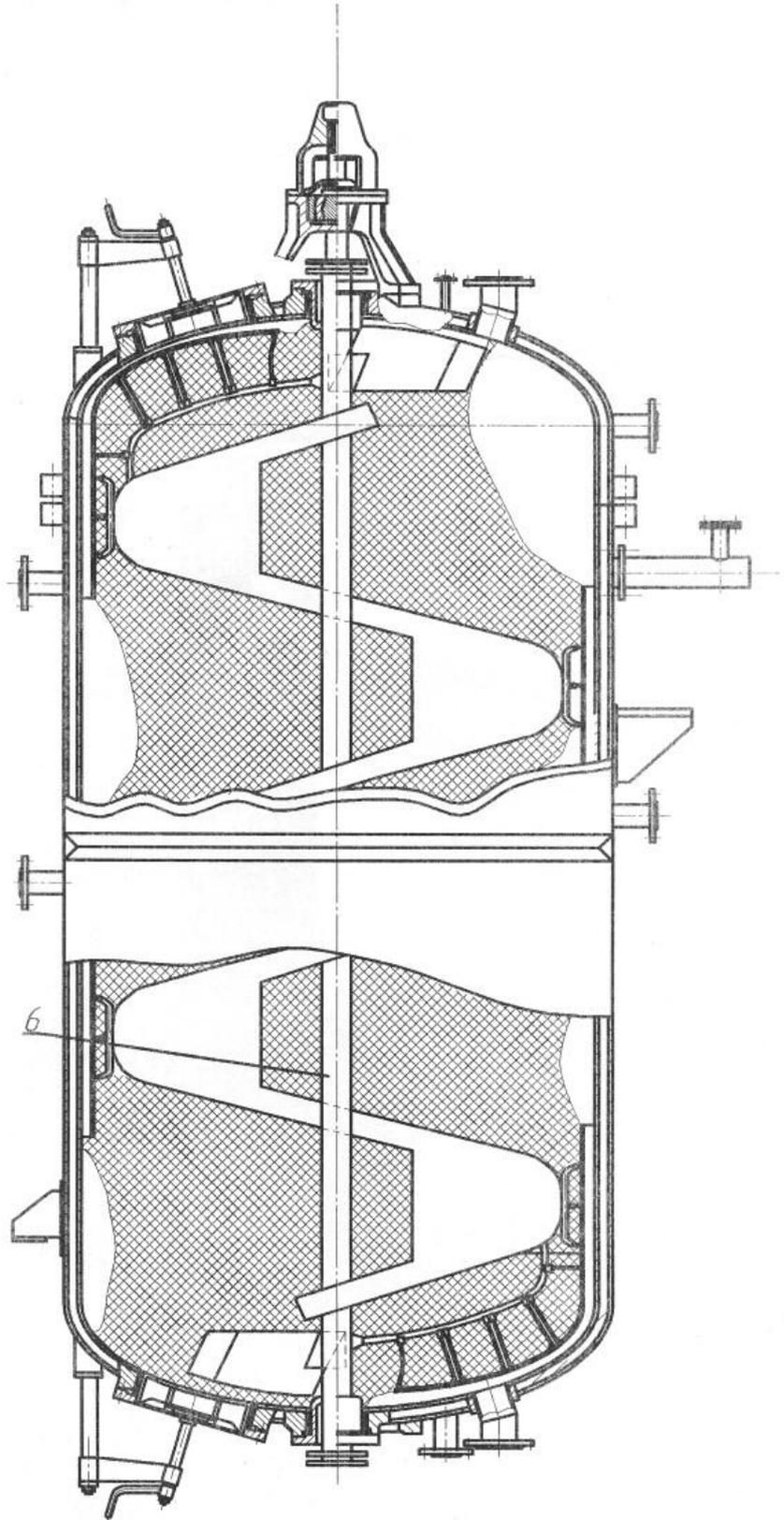
ПРИЛОЖЕНИЕ - 4

Чертеж полимеризатора Р-1



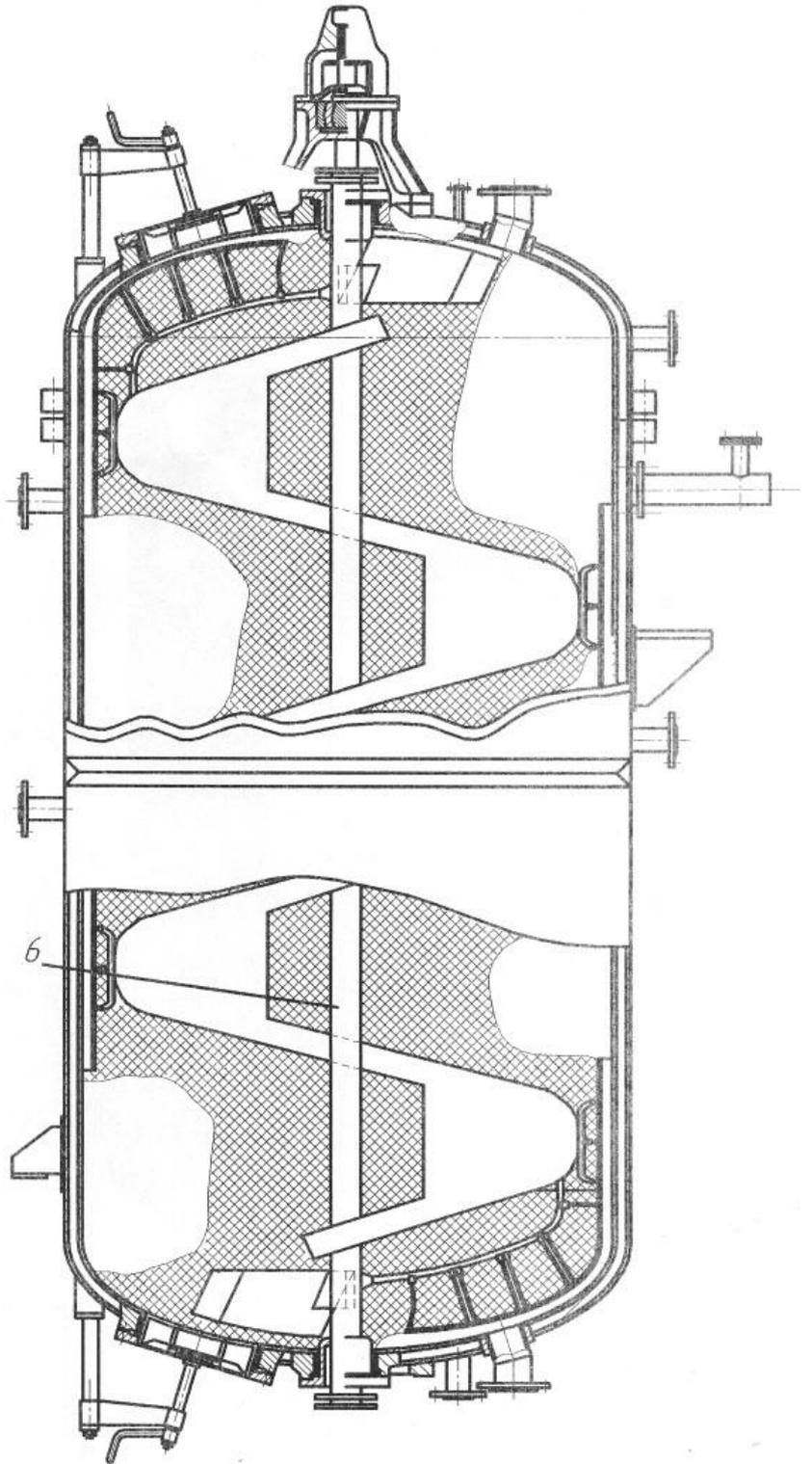
ПРИЛОЖЕНИЕ - 5

Эскиз характера зарастания 1-ого полимеризатора при подаче катализатора и шихты снизу



ПРИЛОЖЕНИЕ - 6

Эскиз характера заростания 1-ого полимеризатора при подаче катализатора и шихты сверху



ПРИЛОЖЕНИЕ - 7

Эскиз характера заростания 1-ого полимеризатора при подаче катализатора и шихты сверху и при пониженной температуре начала полимеризации

