

ПОПЕРЕЧНО-СШИТЫЙ ПОЛИДИЕН И РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ НА ЕГО ОСНОВЕ

5 Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к производству синтетических каучуков, применяемых в производстве шин и деталей шин, резинотехнических изделий (РТИ), мячей для игры в гольф и др. В частности, настоящее изобретение относится к поперечно-сшитому полидиену, характеризующемуся оптимальным
10 балансом свойств линейного и разветвленного полимеров и, как следствие, превосходной технологичностью и превосходными упруго-гистерезисными и физико-механическими свойствами. Изобретение также относится к способу получения поперечно-сшитого полидиена, резиновой смеси на его основе. Изобретение, кроме того, относится к применению резиновой смеси для
15 получения резинотехнических изделий, в частности, автомобильных шин, а также к изделию на основе резиновой смеси, в частности, автомобильным шинам.

Уровень техники

Резиновые смеси для шин на основе полибутадиенов линейного строения
20 имеют ряд преимуществ в сравнении со смесями, полученными с применением разветвленных полибутадиенов, а именно: они обладают улучшенными гистерезисными свойствами и пониженным сопротивлением качению, как следствие, снижают расход топлива при эксплуатации шин.

Однако линейные полибутадиены обеспечивают высокую вязкость
25 (вязкость по Муни) резиновых смесей, полимеры при этом плохо поддаются переработке при резиносмешении: с трудом смешиваются с различными наполнителями, требуют более длительного времени смешения и больших энергетических затрат. Разветвленные полимеры характеризуются относительно низкими вязкостями резиновых смесей, малым временем смешения и низкими
30 температурами экструзии, но разветвленная структура полимера отрицательно влияет на упруго-гистерезисные и прочностные свойства резиновых смесей на их основе.

В попытке достичь баланса свойств линейной и разветвлённой структур производители полимеров применяют различные модификаторы. В частности, широко известна модификация различными соединениями серы. Варианты такой модификации подробно описаны в патентах и научной литературе.

5 В документе DE1260794 (опубл. 08.02.1968, BAYER AG) описан способ получения диеновых эластомеров с улучшенными свойствами, в частности с улучшенной хладотекучестью. Согласно патенту, диеновые полимеры после полимеризации обрабатывают дихлоридом дисеры, дихлоридом серы, тионилхлоридом, дибромидом дисеры или тионилбромидом.

10 Однако способ, описанный в DE1260794, имеет ряд недостатков. В частности, процесс ионно-координационной полимеризации проводят при низких температурах, необходимых для подавления нежелательных побочных реакций. Это энергетически затратно. Также, согласно процессу, применяют ароматические растворители, но при этом в качестве стоппера используют
15 стеариновую кислоту, которая плохо растворима в ароматических и не растворима в алифатических растворителях. Хлориды серы приводят к скачкообразному повышению вязкости по Муни, но усиливают гелеобразование, так как реакция модификации идет как по активному центру молекулы, так и с образованием поперечных связей. Кроме того, используются значительные
20 дозировки хлоридов серы, которые приводят к локальным перешивкам цепей, либо не полностью вступают в реакцию. Излишки модификатора удаляют во время дегазации, но это вызывает коррозию оборудования из-за образующихся кислых газов.

В документе EP0707017 (опубл. 16.12.1998, BAYER AG) раскрыт способ
25 получения полибутадиенов, характеризующихся пониженной хладотекучестью и слабым запахом. Способ осуществляют адиабатической полимеризацией диолефинов при температурах от -20 до 150°C в инертных органических растворителях и в присутствии металлоорганических смешанных катализаторов на основе карбоксилата неодима с последующим сбросом давления в
30 реакционной смеси после полимеризации и постполимеризационной обработкой реакционной смеси дихлоридом дисеры, дихлоридом серы и / или тионилхлоридом.

Недостатком данного способа является использование в качестве стоппера стеариновой кислоты. В документе EP0707017 также используются значительные дозировки хлоридов серы, которые при неполной реакции модификации на стадии дегазации будут образовывать соляную кислоту, вызывающую коррозию оборудования.

Из документа RU2660853 (опубл. 10.07.2018, ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH) известен способ получения неодимового полибутадиена, согласно которому проводят постполимеризационную модификацию хлоридами серы, а затем смешение полимера с пластицирующим агентом. Полученный полибутадиен содержит более 90 мас.% 1,4-цис звеньев и менее 1 мас.% 1,2-винилбутадиена из расчета на катализируемый неодимом полибутадиен. Причем катализируемый неодимом полибутадиен проявляет падение молярной массы не менее чем на 25%, предпочтительно не менее чем на 33% и более предпочтительно не менее чем на 50%.

Недостатком данного способа является использование в качестве пластицирующей добавки порошкообразных веществ в твердом состоянии. В результате на этапе смешения на вальцах возможно неравномерное распределение пластификатора в объеме каучука. Кроме того, некоторые из указанных пластицирующих добавок при использовании в порошкообразном виде вызывают раздражение кожи и глаз.

В документе RU2673051 (опубл. 21.11.2018, ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH) раскрыта вулканизируемая композиция каучуков. Данная композиция включает, по меньшей мере, один модифицированный хлоридом серы полибутадиен. Согласно патенту, хлорид серы перед добавлением может обрабатываться как сложным эфиром карбоновой или жирной кислоты, так и самой карбоновой или жирной кислотой и / или их смесью.

Недостатками способа является повышенное содержание геля в полимере, отрицательно сказывающееся на переработке каучука в резиновых смесях. Обработка хлорида серы карбоновой кислотой приводит к дезактивации модификатора, что не позволяет получить требуемой степени разветвления и отрицательно сказывается на физико-механических и упруго-гистерезисных свойствах продукта.

В документе RU2588136 (опубл. 27.06.2016, TRINSEO EUROPE GMBH) предложен способ, согласно которому полимер сначала модифицируют добавлением одного или нескольких алкоксисилановых соединений, а затем добавлением дихлорида дисеры, дихлорида серы, тионилхлорида, дибромида дисеры, тионилбромида или их смесей.

Поскольку в данном способе используются алкоксисилановые соединения (тетраметоксисилан и гексаметоксидисилан), то в процессе водно-паровой дегазации велика вероятность образования соответствующих спиртов, в частности, в случаях, описанных в примерах, метанола. Данный спирт имеет температуру кипения, близкую к температурам кипения наиболее часто используемых углеводородных растворителей (гексан-гептановой фракции, гексана, циклогексана). В масштабах промышленного предприятия в результате спирт будет накапливаться в растворителе, а наличие спирта в контуре с растворителем либо приведет к гибели активных центров каталитического комплекса, либо потребует дополнительных методов очистки и контроля состава растворителя. Кроме того, согласно RU2588136 используется двойная модификация – дорогостоящими оксисилановыми соединениями, серосодержащими оксисилановыми соединениями, а также галогенидами серы, все это усложняет контроль над параметрами модификации и может привести к перешивкам, которые ухудшают прочностные и гистерезисные свойства полимера.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ, описанный в документе RU2638960 (опубл. 19.12.2017, ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH). Согласно данному способу полимеризацию прекращают путем добавления протонных соединений, после чего к полимеризату добавляют хлориды серы, которые перед добавлением обрабатывают сложным эфиром жирной кислоты растительного происхождения, представляющим собой эпоксицированное соевое масло. Хлориды серы добавляют в виде раствора в эпоксицированном соевом масле с концентрацией 37,5-64 %. В результате получают высокомолекулярный полибутадиен со скачкообразным повышением вязкости по Муни, с содержанием 1,4-цис-звеньев более 95 мас.% и содержанием 1,2-винильных групп менее 1 мас.%.

Несмотря на широкий спектр заявленных в документе веществ, способных прекращать полимеризацию бутадиена, в примерах представлено только одно – стеариновая кислота, которая нерастворима в алифатических и ограниченно растворима в ароматических растворителях, что усложнит дозирование в
5 промышленных условиях и снизит скорость реакции обрыва активных цепей. Скорость и эффективность обрыва процесса полимеризации другими протонными соединениями зависит от класса этих соединений, технологичности их применения (способности растворяться в органических растворителях, образовывать с растворителями при их очистке азеотропные смеси, которые
10 будут оказывать отрицательный эффект при рециклинговом (повторном) использовании растворителя). Кроме того, согласно документу, для обработки дитиодихлорида на этапе модификации каучука могут быть использованы многие жирные кислоты и сложные эфиры растительного происхождения (как модифицированные, так и немодифицированные), однако в примерах
15 представлено использование только эпоксицированного соевого масла. Из материалов RU2638960 следует что соевое масло вводится в недостатке по мольному соотношению с S_2Cl_2 , несмотря на то, что концентрация дитиодихлорида в эпоксицированном соевом масле варьируется от 37,5 до 64 мас.%. Данное масло характеризуется тем, что не имеет или имеет в
20 незначительном количестве двойные связи. А поскольку монохлорид серы способен взаимодействовать с ненасыщенными углерод-углеродными связями, то остается неясным, будет ли достигаться заявленный в RU2638960 результат при использовании немодифицированных масел с большим содержанием двойных связей. Взаимодействие монохлорида серы с оксирановыми группами в
25 мягких условиях исключено (в документе не приводятся условия и время взаимодействия реагентов). Кроме прочего, применение эпоксицированного соевого масла повысит себестоимость получаемого полимера.

Несмотря на то, что дитиодихлорид вводится в виде раствора в эпоксицированном соевом масле, количества этого раствора слишком малы для
30 равномерного распределения в полимеризационной массе, что может привести к локальным сшивкам.

Раскрытие изобретения

Технической задачей настоящего изобретения является улучшение упруго-гистерезисных свойств резиновых смесей при сохранении высокого уровня их физико-механических свойств.

- 5 Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что решить поставленную задачу возможно получением поперечно-сшитого полидиена, который характеризуется значениями коэффициента линейности K_L в диапазоне от 0,35 до 0,75, определенным в соответствии с формулой (1), и значениями коэффициента вязкостной деформации K_{VD} в диапазоне от 1,5 до 2,3, определенным в соответствии с формулой (2):
- 10

$$K_L = A_1 / A_2 \quad (1),$$

где A_1 – площадь под кривой релаксации полидиена по завершении этапа полимеризации, A_2 – площадь под кривой релаксации полидиена после этапа нейтрализации, усл. ед. Муни*с (условные единицы вязкости по Муни-секунды);

15 $K_{VD} = N_1 / \eta' \quad (2),$

где N_1 – первичная нормальная разность напряжений,

η' – динамическая вязкость полидиена, кПа×с, определенная на реометре RPA при частоте 0,1-30 Гц, угле деформации в 15% и температуре 100°C.

- Под термином «поперечно-сшитый полидиен» в контексте настоящего изобретения подразумевается полидиен с поперечными связями между линейными полимерными цепями, где поперечные связи образованы за счет взаимодействия с отдельными химическими группами или отдельными атомами, выполняющими функцию мостикового компонента. В рамках настоящего изобретения поперечная сшивка является результатом обработки полимера модификатором с таким механизмом взаимодействия, при котором сшивка происходит не по активному центру, а по двойным связям между полимерными цепями. Реакции сшивания приводят к увеличению молекулярной массы полимера за счет образования между макромолекулами поперечных связей. В результате поперечной сшивки в полимере образуется редкосетчатая структура.
- 20
- 30 Обработка линейных полимеров соответствующими сшивающими агентами позволяет регулировать плотность сшивки. Так авторами отмечено, что с увеличением числа поперечных связей снижается пластичность полимера и,

напротив, увеличивается упругость (эластичность), т.е. способность к обратимым деформациям в высокоэластическом состоянии. Добиться поперечной сшивки, в частности, возможно применением в качестве модификаторов галогенсодержащих соединений серы.

5 Под термином «этап нейтрализации» в контексте настоящего изобретения подразумевают обработку раствора поперечно-сшитого полидиена водой, в частности умягченной водой с $\text{pH} > 7$.

10 Еще одним объектом настоящего изобретения является способ получения поперечно-сшитого полидиена по изобретению, включающий полимеризацию сопряженного диена в углеводородном растворителе, обрывание реакции полимеризации введением стоппера, постполимеризационную обработку модификатором и нейтрализацию непрореагировавшего модификатора.

 Также объектом настоящего изобретения является резиновая смесь на основе поперечно-сшитого полидиена по изобретению.

15 Другим объектом настоящего изобретения является изделие на основе резиновой смеси, в частности, автомобильные шины.

 Еще в одном своем аспекте настоящее изобретение относится к применению резиновой смеси по изобретению для получения различных резинотехнических изделий, в частности, автомобильных шин.

20 Техническим результатом является получение поперечно-сшитого полидиена, характеризующегося оптимальным балансом свойств линейного и разветвленного полимеров, как следствие полидиен по изобретению отличается превосходной технологичностью и превосходными упруго-гистерезисными и физико-механическими свойствами; также отмечено улучшение
25 технологических свойств, а именно улучшение показателей сцепления с мокрой дорогой (в рецептурах резиновых смесей для получения шин) $\tan \delta$ при 0°C и улучшение показателя сопротивления качению $\tan \delta$ при 60°C . При этом степень сшивки полидиена стабильна и неизменна во времени при его хранении. Кроме того, процесс получения полимера прост в исполнении и не требует
30 дополнительных затрат в части ресурсного обеспечения.

 Добиться вышеуказанного результата авторам настоящего изобретения удалось за счет достижения баланса линейного и разветвленного строения полидиена благодаря определенной плотности сшивки полимерных цепей.

Оценку степени плотности сшивки по настоящему изобретению проводят по величине коэффициента линейности K_L , который определяют в соответствии с формулой (1):

$$K_L = A_1/A_2 \quad (1),$$

- 5 где A_1 – площадь под кривой релаксации полидиена по завершении этапа полимеризации, A_2 - площадь под кривой релаксации полидиена после этапа нейтрализации, ед. Муни*с (единицы вязкости по Муни-секунды).

Авторами настоящего изобретения отмечено: полидиен, характеризующийся значениями коэффициента линейности K_L в диапазоне от
10 0,35 до 0,75, предпочтительно от 0,35 до 0,70, более предпочтительно от 0,40 до 0,65, наиболее предпочтительно от 0,40 до 0,60, обладает наилучшей, оптимальной по совокупности рассматриваемых параметров плотностью сшивки.

Другой существенной характеристикой полимера являются его
15 реологические (пласто-эластические) свойства, оценить которые предложено по величине коэффициента вязкостной деформации K_{VD} . Коэффициент вязкостной деформации K_{VD} позволяет охарактеризовать реологические свойства и оценить технологические свойства полимера, основываясь на разной степени упругости, разветвлённости и течения исходного полимера.

20 Определяют коэффициент K_{VD} в соответствии с формулой (2):

$$K_{VD} = N1/\eta' \quad (2),$$

где $N1$ – первичная нормальная разность напряжений, η' – динамическая вязкость полидиена, кПа×с, которая была измерена на приборе RPA при частоте 0,1-30 Гц, угле деформации в 15% и температуре 100°C.

25 Отмечено, что, чем выше значение K_{VD} , тем более линейным и, соответственно, более сложным в переработке является полимер и резиновые смеси на его основе.

Установлено, что полидиен, характеризующийся значениями коэффициента вязкостной деформации K_{VD} в диапазоне от 1,5 до 2,3, обладает оптимальными
30 пласто-эластическими свойствами. Согласно настоящему изобретению поперечно-сшитый полидиен характеризуется значениями K_{VD} в диапазоне от

1,5 до 2,3, предпочтительно от 1,58 до 2,1, наиболее предпочтительно от 1,6 до 2,0. При значении коэффициента вязкостной деформации большем, чем 2,3 полимер будет характеризоваться высокой линейностью полимерных цепей, и, как следствие, перерабатываемость резиновых смесей на его основе будет хуже.

- 5 Значение коэффициента вязкостной деформации менее 1,5 говорит о чрезмерной сшивке полимера, что также нежелательно по ряду причин, в частности, так как может привести к повышенному образованию высокомолекулярного геля.

- Для определения коэффициента линейности полидиена K_L проводят измерение релаксации напряжения по Муни. Релаксация напряжения – это
- 10 реакция каучука или резиновой смеси на быстрое прекращение течения или внезапную деформацию. Она выражается в форме уменьшения напряжения сдвига при внезапной остановке вращения ротора вискозиметра. Релаксация напряжения является совместным проявлением упругих и вязкостных свойств материала (ГОСТ Р 54552-2011). Площадь, ограниченная графиком релаксации
- 15 напряжения, называется площадью под кривой релаксации A . Для разных типов полимера площадь под кривой релаксации различна, причем она всегда уменьшается с увеличением пластической составляющей в каучуке и уменьшением эластической составляющей. Согласно настоящему изобретению предложено проводить измерение площади под кривой релаксации через 2
- 20 секунды после остановки ротора вискозиметра, поскольку эластическая составляющая преобладает в самом начале релаксации, когда материал стремится перейти в равновесное состояние в момент снятия внешнего воздействия (деформации). Фиксирование эластической составляющей является принципиально важным моментом, т.к. она оказывает наибольшее влияние на
- 25 перерабатываемость (технологичность) резиновых смесей.

- Скорость релаксации напряжения связана с характеристиками молекулярной структуры каучука, т.е. зависит от соотношения его разветвленной и линейной составляющих, и увеличивается с повышением содержания полимерных цепей линейного строения. Соответственно, можно
- 30 говорить о том, что чем меньше площадь под кривой релаксации, тем полимер более линейный. С увеличением времени релаксации снижается вклад эластической и повышается вклад пластической составляющей.

Таким образом, уменьшение значения коэффициента линейности K_L свидетельствует об улучшении перерабатываемости резиновых смесей. Однако для достижения оптимального баланса свойств полимер должен обладать как свойствами линейного, так и свойствами разветвленного полимера.

- 5 Достигнуть подобного баланса свойств авторам настоящего изобретения удалось, выявив наиболее оптимальный диапазон значений коэффициента линейности K_L и контролируя его значения: так при значении менее 0,35 полидиен будет характеризоваться чрезмерной сшивкой полимерных цепей, что может привести к повышенному образованию высокомолекулярного геля;
- 10 значение коэффициента линейности более 0,75 говорит об избыточной линейности полимерных цепей, что ухудшает перерабатываемость резиновых смесей.

- Основными технологическими свойствами, на основании которых проводятся прогнозирование поведения полимеров при их переработке,
- 15 являются пласто-эластические свойства. В рамках настоящего изобретения для оценки пласто-эластических свойств предложено определять коэффициент вязкостной деформации K_{VD} (2)

$$K_{VD} = N1/\eta' \quad (2),$$

- где $N1$ – первичная нормальная разность напряжений, определяемая по формуле
- 20 3 , η' – динамическая вязкость полидиена, $\text{кПа} \times \text{с}$, которая была измерена на приборе RPA при частоте 0,1-30 Гц, угле деформации в 15% и температуре 100°C.

- Первичную нормальную разность напряжений $N1$, в свою очередь, определяют по формуле 3 в соответствии с правилом Лауна (Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation. H. M. Laun. Journal of Rheology
- 25 30, 459, 1986):

$$N1 = 2G'(\omega) \left[1 + \left(\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right]^{0.7},$$

- где $G'(\omega)$ – модуль накопления энергии, кПа ; $G''(\omega)$ – модуль потерь энергии, кПа , причем указанные модули измерены на приборе RPA при частоте 0,1-30 Гц,
- 30 угле деформации в 15% и температуре 100°C.

Модуль накопления энергии G' – это энергия, которая накапливается в структурных элементах образца каучука под нагрузкой и высвобождается при снятии нагрузки.

5 Модуль потерь энергии G'' – это энергия, которая при приложенной деформации к вязким элементам каучука не может в них накапливаться и рассеивается при деформации, таким образом G'' энергия характеризует диссипацию энергии.

Поскольку полидиены, имеющие различную конфигурацию молекул (линейность и разветвлённость), по-разному отзываются на деформации при 10 различной частоте изменения деформации (частота 0,1-30 Гц, угол деформации 15%), т.е. проявляют разную упругость. Режим испытания при угле деформации в 15% позволяет не разрушать исходную конфигурацию молекул и сделать измерение более чувствительным и точным. Исходя из баланса между эластической G' и пластической G'' составляющей, можно сделать 15 предварительный вывод о перерабатываемости полимера. Но тем не менее, для более комплексной и достоверной оценки необходимо учитывать также и вязкостные свойства полидиенов, в частности, показатель динамической вязкости каучука η при разной частоте деформации, который коррелирует с показателем вязкости по Муни.

20 Таким образом, авторами настоящего изобретения установлено, что полидиен, характеризующийся значениями коэффициента линейности K_L в диапазоне от 0,35 до 0,75 и значениями коэффициента вязкостной деформации K_{VD} в диапазоне от 1,5 до 2,3 это полидиен, обладающий оптимальным балансом свойств линейного и разветвленного полимеров со всеми вытекающими из этого 25 преимуществами.

Способ получения поперечно-сшитого полидиена по изобретению, включает полимеризацию сопряженного диена в углеводородном растворителе, обрывание реакции полимеризации введением стоппера, 30 постполимеризационную обработку модификатором и нейтрализацию непрореагировавшего модификатора.

Способ получения поперечно-сшитых полидиенов можно осуществлять любым известным способом. При этом постполимеризационная обработка полимера модификатором с таким механизмом взаимодействия, при котором

сшивка происходит по двойным связям между полимерными цепями. является наиболее желательной, поскольку поперечная сшивка полимерных цепей позволяет без дополнительных усилий добиться соответствия заявленным диапазонам значений коэффициентов K_L и K_{VD} , а, следовательно, и баланса свойств разветвленного и линейного полимера.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления изобретения предложено получать неодимовый поперечно-сшитый полидиен нижеследующим образом:

- 1) проведение полимеризации сопряженного диена в органическом растворителе в присутствии катализатора на основе неодима;
- 2) стоппирование процесса полимеризации введением как минимум одного реакционноспособного соединения;
- 3) постполимеризационная модификация как минимум одним модификатором, обеспечивающим поперечную сшивку полимерных цепей, предпочтительно модификатор вводится в виде 3-20%-ного раствора в органическом растворителе;
- 4) нейтрализация непрореагировавшего модификатора, необязательно, путем введения умягченной воды с дальнейшим перемешиванием смеси при температуре не ниже температуры полимеризации;
- 5) выделение полимера.

Каталитический комплекс

Различные каталитические системы ионно-координационной полимеризации – титановая, кобальтовая, никелевая и неодимовая – позволяют получать полидиены, отличающиеся по микро- и макроструктуре. Так специалистам известно, что титановый полидиен содержит 88-92 мас.% 1,4-цис-звеньев, 2-5 мас.% 1,4-транс-звеньев, 3,5-4,5 мас.% 1,2-звеньев, никелевый и кобальтовый полидиены содержат 95-97 мас.% 1,4-цис-звеньев, 1,2-2,0 мас.% 1,4-транс-звеньев, 1,5-2,5 мас.% 1,2-звеньев, неодимовый полидиен содержит 96-99 мас.% 1,4-цис-звеньев, 0,5-2,5 мас.% 1,4-транс-звеньев, 0,5-1, мас.% 1,2-звеньев. Поскольку содержание 1,4-цис-звеньев в полимерах, полученных на разных каталитических системах, разное, а модификация проходит именно по цис-звеньям, при модификации одинаковым количеством модификаторов, плотность образования полимерных поперечных связей будет разная: в

титановом полидиене плотность будет максимально высокой из четырех кат. систем, в неодимовом - самой низкой. Кроме того, для никелевых и кобальтовых каталитических систем характерно образование более разветвленных полимеров, чем на титановой каталитической системе. Неодимовая каталитическая система способствует образованию высоко линейных полимеров. Модификация полимеров, полученных на различных каталитических системах обеспечивает разный результат – чем более разветвлен полимер, тем хуже будут прочностные и гистерезисные свойства резиновых смесей на его основе, но при этом легче их переработка.

10 В настоящее время в промышленном производстве наиболее распространённой для проведения полимеризации является каталитическая система Циглера-Натта, включающая (А) соединения неодима, (Б) алюминийорганическое соединение, (В) опционально сопряженный диен и (Г) галогенсодержащий компонент. Данные компоненты могут быть введены
15 непосредственно в раствор диена, либо использоваться в виде предформированного каталитического комплекса. Допустимо применение иных каталитических систем на основе лантаноида.

В качестве альтернативы соединениям неодима могут применяться другие лантаноиды, например, лантан, церий, празеодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций.

20 Соединения, содержащие лантаноиды, включают, но не ограничиваются такими соединениями как: карбоксилаты, органофосфаты, органофосфонаты, органофосфинаты, карбаматы, дитиокарбаматы, лантаноиды ксантогенаты, β-дикетонаты, галогениды, оксигалогениды, алкоголяты.

25 Полимеризация

Полимеризация сопряженного диена проводится в среде органического растворителя, например, в углеводородном растворителе.

Растворитель для полимеризации представляет собой инертный в условиях реакции органический растворитель, не содержащий активных групп, способных
30 вступать во взаимодействие с компонентами каталитической системы. В качестве растворителя могут быть использованы индивидуально или в смесях друг с другом, углеводородные растворители, в частности, алифатические углеводороды, в частности такие, как бутан, пентан, гексан, гептан или их

изомеры; алилциклические углеводороды, а именно циклопентан, циклогексан, циклопентан или их изомеры; моноолефины, такие как 1-бутен, 2-бутен, или их смеси; ароматические углеводороды, в частности, такие, как бензол, толуол, ксилол.

5 Применяемыми сопряженными диенами являются 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 2,3-диметилбутадиен, 1-фенил-1,3-бутадиен и 1,3-гексадиен. В самом предпочтительном варианте применяют 1,3-бутадиен и/или изопрен.

Процесс полимеризации, в частности, проводят следующим образом. Мономер смешивают с растворителем, например, в соотношении (5-20):(95-80)
10 мас. частей соответственно, предпочтительно соотношение мономер : растворитель составляет (8-17):(92-87) мас. частей, наиболее предпочтительно (10-15):(90-85) мас. частей. Температура полимеризации чаще всего составляет 40-120°C, предпочтительно 50-110°C, наиболее предпочтительно 60-100°C, время полимеризации оптимально составляет от 1,5 до 2 часов. Конверсия
15 мономера для полимеризации в растворе, как правило, достигает 95-99%. По достижении конверсии не менее 95% проводится стоппирование. Понижение температуры полимеризации влияет на скорость протекания реакции - замедляет, что в некоторых случаях может быть нежелательным. Высокие температуры полимеризации могут вызывать разложение каталитического
20 комплекса. Поэтому условия полимеризации подбираются индивидуально в соответствии с заданными параметрами.

Стоппирование – обрывание реакции полимеризации

Стоппирование полимеризации проводят путем введения в полимеризат как минимум одного реакционноспособного соединения-стоппера, способного
25 реагировать с активным центром полимерной молекулы и обрывать полимеризацию.

В качестве стоппера возможно использование спиртов, полиолов, органических кислот и их эфиров, в частности применяют, но не ограничиваются такими соединениями как метанол, этанол, 1-октанол, 2-
30 этилгексанол, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 2-этилгексановая кислота, лауриновая кислота, олеиновая кислота, версатовая кислота, метилстеарат, метилолеат и т.д. После ввода в реакционную массу данные соединения вступают в реакцию с активными металлами

каталитического комплекса (Nd, Al) с образованием соответствующих солей, которые являются физически связанными с макромолекулами полидиена и после выделения остаются в составе каучука, выполняя роль пластификатора и дополнительно улучшая перерабатываемость резиновых смесей на основе
5 данных каучуков.

Соединения, выступающие в качестве стоппера, растворяют в органическом растворителе (гексан, циклогексан, пентан, 2- метил-пентан, 3-метилпентан, 2,3-диметилпентан или их смеси), предпочтительно в растворителе, который используется для полимеризации. Как правило стопперы, применяются в виде
10 раствора с концентрацией 5-15 мас.%, предпочтительно 8-12 мас. %. Количество вводимого стоппера зависит от количества компонентов катализатора. В случае использования недостатка стопперирующего агента часть центров полимеризации останется активной и способной реагировать с модификатором, что может привести к чрезмерной сшивке полимерных звеньев и увеличению
15 количества геля.

После стопперирования реакционной массы предпочтительно производится удаление непрореагировавшего мономера. В частности, удаление непрореагировавшего мономера проводится методом барботирования реакционной массы избытком инертного газа (гелий, азот, аргон и т.д.).
20 Непрореагировавший мономер может вступать в реакцию с модифицирующим агентом с образованием токсичных хлорсодержащих соединений. Удаление непрореагировавшего мономера проводится до полного отсутствия мономера в отходящей газовой фазе (оптимально в течение не менее 30 минут). Контроль состава газовой фазы проводится посредством газовой хроматографии.

25 Модификация

По окончании процесса стопперирования, в полимеризат вводится модификатор, способный обеспечить поперечную сшивку полимерных цепей. Предпочтительно модификатор представляет собой галогенсодержащее соединение серы.

30 В качестве галогенсодержащих соединений серы предпочтительно используется хлориды и бромиды серы, а именно дитиодихлорид, хлорид серы, тионил хлорид, дитиодибромид, бромид серы, тионилбромид. Галогениды серы, применяемые в качестве модификатора, содержат, как минимум два атома

галогена и, как минимум, один атом серы. Наиболее предпочтительный вариант - модификатор, содержащий два атома серы и два атома галогена. Самый предпочтительный модификатор – дитиодихлорид.

Модификатор применяют в виде раствора в органическом растворителе, 5 предпочтительно в том же, который используется для полимеризации. В предпочтительном варианте концентрация раствора составляет от 3 до 20 мас. %. Концентрация более 20 мас. % может привести к ошибкам дозирования, трудностям контроля процесса. Концентрация раствора модификатора ниже 3 мас. % экономически неэффективна, для эффективной модификации потребуется 10 больший объем раствора. Кроме того, указанные концентрации растворов позволяют исключить появление локальных сшивок в полидиене за счет более равномерного распределения модификатора в реакционном объеме.

Применение модификатора в виде раствора в растворителе способствует 15 точному дозированию модификатора, а также лучшему распределению его в полимеризате. Таким образом получают однородно сшитый полимер. Применение модификатора в чистом виде возможно, но может приводить к плохому распределению модификатора в полимеризате, к образованию локальных сшивок и получению неоднородного по структуре полимера. Применение модификатора в виде масляных растворов также возможно, но 20 имеет ряд минусов в сравнении с применением в растворе: раствор модификатора в масле должен иметь достаточно высокую концентрацию, т.к. масло является пластификатором и будет оказывать влияние на реологические характеристики полимера (в частности, на вязкость по Муни). При этом высоко концентрированные масляные растворы несут риск ошибок дозировок и 25 локальных сшивок и неоднородностей полимера. Кроме того, масляные растворы отличаются более высокой динамической вязкостью, чем растворы в углеводородных растворителях. Другим способом повышения эффективности распределения модифицирующего агента является его смешение с раствором полимера в турбулентном режиме. Данный режим достигается за счет высоких 30 оборотов перемешивающего устройства.

Дозировка модификатора предпочтительно составляет 0,1-1,0 мас. частей на 100 мас. частей полимера, более предпочтительно 0,2-0,7 мас. частей, наиболее предпочтительно 0,25-0,45 мас. частей. Согласно настоящему

изобретению дозировка модификатора рассчитывается таким образом, чтобы модификатор подавался в таком количестве, при котором в готовом полимере часть полимерных цепей остается несшитой.

Контроль достижения баланса свойств полидиена проводят по значениям коэффициента линейности K_L и коэффициента вязкостной деформации K_{VD} .

Нейтрализация

По окончании процесса модификации, проводят нейтрализацию непрореагировавшего модификатора. В предпочтительном варианте в полимеризат добавляют умягченную воду (pH воды = 7,5-9,0). Несмотря на то, что модификатор подают в недостатке, в системе часто остается часть непрореагировавшего модификатора. Вода, добавленная к полимеризату, дезактивирует непрореагировавший модификатор и, таким образом, стабилизирует свойства полученного полимера. Если не добавлять воду в полимеризат, то оставшийся, непрореагировавший модификатор будет продолжать взаимодействие с полимером во времени, таким образом свойства полимера будут изменяться и не будут соответствовать показателям в контрольной точке. Как следствие, возникнут трудности прогнозирования и корректировки свойств полимера.

Предпочтительно умягченную воду добавляют в соотношении, как минимум, 1 мас. часть воды на 5 мас. частей полимеризата. Такого количества достаточно для дезактивации модификатора. Вода перемешивается с полимеризатом в течение приблизительно 10-120 минут, предпочтительно 20-80 минут, наиболее предпочтительно 30-60 минут.

Выделение полимера

По окончании нейтрализации в полимер вводят любой подходящий антиоксидант, выделяют и высушивают. Предпочтительно выделение полимера проводят методом водно-паровой дегазации, допустимо перед дегазацией предварительно сконцентрировать полимеризат.

Получение резиновых смесей

Настоящее изобретение также относится к резиновым смесям на основе поперечно-сшитых полидиенов по изобретению. Состав компонентов резиновой смеси определяется назначением, условиями эксплуатации и техническими требованиями к изделию, технологией производства и прочими аспектами.

Технология получения резин включает смешение каучука с ингредиентами в специальных смесителях или на вальцах, резку и раскрой полуфабрикатов из резины (формы и размеры зависят от планируемого дальнейшего использования полученной резины, в частности, от планируемого метода испытаний) и
5 вулканизацию полученных полуфабрикатов в специальных аппаратах (прессы, автоклавы, форматоры-вулканизаторы и прочее).

В частности, для оценки свойств резиновых смесей, на основе полученных полидиенов, их получали по модельной протекторной резиновой смеси с силикой представленной в таблице 3.

10 Применение резиновых смесей

Настоящее изобретение также относится к применению резиновой смеси по изобретению для получения различных резинотехнических изделий, в частности, автомобильных шин.

Изделия на основе резиновых смесей.

15 Настоящее изобретение также относится к изделию на основе резиновой смеси, в частности, автомобильным шинам.

Осуществление изобретения

Далее будут описаны примеры осуществления настоящего изобретения. Необходимо уточнить, что оно не ограничивается только представленными
20 примерами и того же эффекта можно добиться и в иных вариантах осуществления, не выходящих за рамки сущности заявленного изобретения.

Описаны методы испытаний, использованные для оценки свойств полимеров, полученных заявленным способом.

1. Степень конверсии мономера определяли методом осаждения полимера из полимеризата. Для этого в предварительно отобранную пробу полимеризата добавляли 50 мл этилового спирта, отделяли осажденный полимер от оставшейся жидкой фазы и высушивали выделенный полимер до постоянной массы. Степень конверсии мономера определяли как отношение массы высушенного каучука к массе поданного для реакции диена.

30 2. Содержание мономера в отходящей газовой фазе определяли методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000» с использованием детектора по теплопроводности при начальной температуре колонки 35-40°C.

3. Микроструктуру полимерных цепей определяли методом ИК-спектроскопии по собственной методике с использованием приставки МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) с кристаллом ZnSe, регистрация ИК-спектра образца в диапазоне от 4000 до 600 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , количеством сканов 32. Градуировку ИК-спектрометра производили по отраслевым стандартным образцам микроструктуры полидиена, в которых массовая доля изомерных звеньев определена по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C .

4. Молекулярно-массовые характеристики каучуков определяли методом гель-проникающей хроматографии по собственной методике с использованием гель-хроматографа «Breeze» фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором. Образцы каучука растворяли в свежеперегнанном тетрагидрофуране, массовая концентрация полимера в растворе 2 мг/мл, универсальная калибровка по полистирольным стандартам. Расчет проводили с использованием константы Марка-Куна-Хаувинка для полидиена ($K = 0,000457$, $\alpha = 0,693$). Условия определения:

– банк из 4-х колонок с высоким разрешением (длиной 300 мм, диаметром 7,8 мм), заполненных стирогелем, HR3, HR4, HR5, HR6, позволяющий анализировать полимеры с молекулярной массой от 500 до $1 \cdot 10^7$ а.е.м;

– растворитель – тетрагидрофуран, скорость потока – $1 \text{ см}^3/\text{мин}$;

– температура термостата колонок и рефрактометра – 300°C .

5. Показатель вязкости по Муни определяли в соответствии с ASTM D 1646.

6. Площадь под кривой релаксации, измеренная через 2 секунды после остановки ротора вискозиметра, определяли в соответствии с ASTM D 1646.

7. Определение значений динамической вязкости, модулей накопления и потерь энергии проводили на реометре RPA-2000 фирмы «Alpha Technologies» при амплитуде деформации 15%, частоте 0,1-30 Гц, температуре 100°C .

Пример 1 (по прототипу)

В стальной автоклав объемом 20 литров, продутый азотом, загружали 8500 г гексана/циклогексана, 1300 г 1,3-бутадиена, 21,4 ммоль диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ), 1,44 ммоль

этилалюминийсесквихлорида (ЭАСХ), 1,44 ммоль версатата неодима (NdV_3).

Проводили полимеризацию, для чего смесь нагревали при перемешивании до 70-75°C в течение 60 минут. Конверсия бутадиена составляла 98 мас. %.

5 Полимеризацию прекращали путем добавления дисперсии стеариновой кислоты в толуоле в расчете 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полибутадиена.

Вязкость по Муни полученного полимера составляла 24 усл. ед. Муни.

Далее 720 г полимеризата загружали в 2-х литровый автоклав, добавляли 1,24 г 54 %-ного раствора дитиодихлорда в эпоксицированном соевом масле (0,7 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). Смесь перемешивали 15 минут при 65°C.

10 Отбирали пробу для определения конверсии дитиодихлорида. Конверсия дитиодихлорида составляла 94%. Полученный полимер выгружали из автоклава, стабилизировали антиоксидантом Irganox 1520 в дозировке 0,2 мас. ч. на 100 мас. частей полимера. Выделяли водно-паровой дегазацией, сушили на вальцах. Вязкость по Муни модифицированного полимера составляла 44 усл. ед. Муни

15 Пример 2 (по прототипу): Высоковязкий полибутадиен

Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что в реактор подавали 21,4 ммоль ДИБАГ, 1,44 ммоль ЭАСХ, 1,31 ммоль NdV_3 . Проводили полимеризацию, для чего смесь нагревали при перемешивании до 70-75°C в течение 60 минут.

20 Конверсия бутадиена составляла 98 мас. %. Полимеризацию прекращали путем добавления дисперсии стеариновой кислоты в толуоле в расчете 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полибутадиена.

Вязкость по Муни полученного полимера составляла 37 усл. ед. Муни.

Далее 720 г полимеризата загружали в 2-х литровый автоклав, добавляли 1,51 г дитиодихлорда в виде раствора в эпоксицированном соевом масле с
25 содержанием основного вещества 54 мас. % (в расчете 0,7 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). Смесь перемешивали 15 минут при 65°C. Отбирали пробу для определения конверсии дитиодихлорида. Конверсия дитиодихлорида составляла 94%. Полученный полимер выгружали из автоклава, стабилизировали путем добавления антиоксиданта Irganox 1520 в дозировке 0,2 мас. ч. на 100 мас. частей полимера. Выделяли водно-паровой дегазацией, сушили на вальцах.

30 Вязкость по Муни модифицированного полимера составляла 64 усл. ед. Муни

Пример 3 (сравнительный)

Полимеризацию бутадиена (далее Bd) проводили в углеводородном растворителе в присутствии каталитического комплекса, приготовленного путем смешения 1,32 ммоль NdV_3 в виде раствора в углеводородном растворителе (нефрасе), представляющего собой смесь 70 % циклогексана и 30 % изомеров C_6 -фракции, с концентрацией 0,5 моль/л, 10,56 ммоль Bd, 13,2 ммоль ДИБАГ в виде раствора в нефрасе с концентрацией 1,0 моль/л, с последующим добавлением 1,4 ммоль ЭАСХ в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,5 моль/л. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $\text{Nd:Bd:ДИБАГ:ЭАСХ} = 1:8:10:1$. Время созревания комплекса составляло 20 ч при температуре 25°C.

Полимеризацию проводили в реакторе объемом 10 л, снабженном перемешивающим устройством и рубашкой для отвода тепла. В реактор подавали 600 г 1,3-бутадиена, 4810 г нефраса. Температура реакции полимеризации составляла 75°C, время полимеризации - 120 минут, конверсия мономера - 97 мас. %.

На втором этапе в реактор подавали разветвляющий агент – тетрахлорид олова – в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,85 моль/л (в расчете 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd). Процесс модификации проводили при постоянном перемешивании в течение 30 мин при температуре 75-80°C, после чего вводили антиоксидант Irganox 1520 в дозировке 0,2 мас. ч. на 100 мас. частей полимера, перемешивали верхнеприводной мешалкой ИКА в течение 30 минут. Выделяли из раствора водно-паровой дегазацией и сушили на вальцах при 70-80°C. Характеристики полученного полимера приведены в таблице 1.

Пример 4 (по изобретению)

Полимеризацию Bd проводили в углеводородном растворителе в присутствии каталитического комплекса, приготовленного путем смешения 1,32 ммоль NdV_3 в виде раствора в нефрасе, представляющего собой смесь 70 % циклогексана и 30 % изомеров C_6 -фракции, с концентрацией 0,5 моль/л, 10,56 ммоль Bd, 13,2 ммоль ДИБАГ в виде раствора в нефрасе с концентрацией 1,0 моль/л, с последующим добавлением 1,4 ммоль ЭАСХ в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,5 моль/л. Соотношение компонентов в каталитическом

комплексе составляло Nd: Bd: ДИБАГ:ЭАСХ= 1 : 8: 10 : 1. Время созревания комплекса составляло 20 ч при температуре 25°C.

5 Полимеризацию проводили в реакторе объемом 10 л, снабженном перемешивающим устройством и рубашкой для отвода тепла. В реактор подавали 600 г Bd, 4810 г нефраса. Температура реакции полимеризации составляла 75°C, время полимеризации - 120 минут, конверсия мономера - 97 % мас.

10 Полимеризацию прекращали добавлением 37,0 г 10 %-ного раствора пальмитиновой кислоты в нефрасе (в расчете 0,84 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd). Перемешивали в течение 20 минут, после чего из аппарата сливали 1,5 кг полимеризата (контрольный образец), выделяли из раствора полимер водной дегазацией и сушили на вальцах при 70-80°C. Оставшийся полимеризат продували азотом в течение 30 минут, после чего в оставшуюся часть добавляли 17,2 г 5 %-ного раствора S₂Cl₂ в гексане (в расчете 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. 15 бутадиена), перемешивали 30 минут при 75°C и затем охлаждали до 30°C. Выгружали из автоклава, добавляли 2 кг воды и 0,2 мас. ч. антиоксиданта Irganox 1520, перемешивали в течение 30 минут. Выделяли полимер из раствора водно-паровой дегазацией и сушили на вальцах при 70-80°C. Характеристики полученного полимера приведены в таблице 1.

20 Пример 5 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве мономера использовали изопрен и полимеризацию прекращали добавлением 9,6 г 25 изопропилового спирта в виде 10 %-ного раствора в гексане, в качестве модификатора применяли дитиодибромид в количестве 15,3 г в виде 8 %-ного раствора в гексане (из расчёта 0,28 мас. ч. на 100 мас. ч. мономер).

Пример 6 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве мономера использовали изопрен, в качестве лантаноида использовали 1,42 ммоль 30 версатата празеодима в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,5 моль/л, в качестве стоппера использовали 10 г 2-этилгексановой кислоты в виде 15 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 0,34 мас. ч. на 100 мас. ч. изопрен), выбранный модификатор представлял собой дитиодихлорид в количестве 18,1 г в виде 8 %-ного раствора в гексане (из расчета 0,33 мас. ч. на 100 мас.ч. мономер).

Пример 7 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве мономера использовали пиперилен, в качестве лантаноида использовали 1,45 ммоль нафтената неодима в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,6 моль/л, в качестве стоппера использовали 46,5 г пальмитиновой кислоты в виде 10 %-ного раствора в нефрасе, (в расчете 1,06 мас. ч. на 100 мас. ч. мономер), выбранный модификатор представлял собой тионилхлорид в количестве 22 г в виде 5 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,25 мас. ч. на 100 мас. ч. мономер).

Пример 8 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве лантаноида использовали 1,5 ммоль 2-этилгексаноата неодима в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,22 моль/л, в качестве стоппера использовали 57,1 г олеиновой кислоты в виде 15 %-ного раствора в нефрасе, (в расчете 1,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодихлорид в количестве 14,6 г в виде 3 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 9 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве мономера использовали изопрен, в качестве лантаноида использовали 1,35 ммоль 2-этилгексилфосфата неодима в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,62 моль/л, в качестве стоппера использовали 21,3 г октилового спирта в виде 12 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 0,58 мас. ч. на 100 мас. ч. изопрен), выбранный модификатор представлял собой дитиодихлорид в количестве 13,5 г в виде 11 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,34 мас. ч. на 100 мас. ч. мономер)

Пример 10 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве мономера использовали пиперилен, в качестве лантаноида использовали 1,35 ммоль 2-этилгексилфосфата неодима в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,62 моль/л, в качестве стоппера использовали 78,5 г лауриновой кислоты в виде 5 %-ного раствора (в расчете 0,9 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодибромид в количестве 12 г в виде 11 %-ного раствора в гексане (0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 11 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве стоппера использовали 18,4 г версатовой кислоты в виде 15 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 0,63 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодибромид в количестве 13 г в виде 17 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 12 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве стоппера использовали 30 г олеиновой кислоты в виде 15 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 1 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd), модификатор представлял собой тионилхлорид в количестве 8,8 г в виде 20 %-ного раствора в гексане (0,4 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 13 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве стоппера использовали 8,8 г 1,4-бутандиола в виде 10 %-ного раствора в нефрасе, (в расчете 0,2 мас. ч на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодихлорид в количестве 13,1 г в виде 15 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,45 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 14 (по изобретению)

Аналогичен примеру 8 с тем отличием, что в качестве стоппера использовали 75,3 г метилстеарата в виде 8 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 1,4 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодибромид в количестве 17,5 г в виде 8 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,32 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 15 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве лантаноида использовали 1,85 ммоль версатата гадолиния в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,4 моль/л, в качестве стоппера использовали 45 г 2-этилгексановой кислоты в виде 8 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 0,82 мас. ч на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодихлорид в количестве 11,7 г в виде 15 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,4 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 16 (по изобретению)

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что в качестве стоппера использовали 14,3 г 1,4-бутандиола в виде 5%-ного раствора в нефрасе (в расчете 0,16 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой тионилхлорид в количестве 13,1 г в виде 5 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,15 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Пример 17 (по изобретению): Высоковязкий полибутадиен

Аналогичен примеру 4 с тем отличием, что полимеризацию Bd проводили в углеводородном растворителе в присутствии каталитического комплекса, приготовленного на основе 1,15 ммоль NdV_3 в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,5 моль/л, 9,2 ммоль Bd, 11,5 ммоль ДИБАГ в виде раствора в нефрасе с концентрацией 1 моль/л, с последующим добавлением 1,15 ммоль ЭАСХ в виде раствора в нефрасе с концентрацией 0,5 моль/л. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $\text{Nd} : \text{Bd} : \text{ДИБАГ} : \text{ЭАСХ} = 1 : 8 : 10 : 1$. в качестве стоппера использовали 74,1 г лауриновой кислоты в виде 5 %-ного раствора в нефрасе (в расчете 0,85 мас. ч на 100 мас. ч. Bd), выбранный модификатор представлял собой дитиодихлорид в количестве 12 г в виде 11 %-ного раствора в гексане (в расчете 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Bd).

Таблица 1: Рецептура и свойства полидиенов

Компоненты	Номер примера п/п					
	1	2	3	4	5	6
Кат. система	По прототипу NdV ₃	По прототипу NdV ₃	Сравнительный NdV ₃	NdV ₃	NdV ₃	PrV ₃
Диен	бутадиен	бутадиен	бутадиен	бутадиен	изопрен	изопрен
Стоппер	Стеариновая кислота	Стеариновая кислота	Не применялся	Пальмитиновая кислота	Изопропиловый спирт	2-Этилгексановая кислота
Дозировка стоппера, мас. ч.	0,5	0,5	-	0,84	0,22	0,34
Модификатор	S ₂ Cl ₂ +ЭСМ 54%	S ₂ Cl ₂ +ЭСМ 54%	SnCl ₄	S ₂ Cl ₂	S ₂ Br ₂	S ₂ Cl ₂
Дозировка модификатора, мас. ч.	0,70	0,70	0,30	0,20	0,28	0,33
Свойства полимера до и после модификации						
Вязкость по Муни ML ₁₊₄ (100°C), усл.ед. Муни До/после	24/44	37/64	36/47	38/43	35/43	30/42
M _w /M _n До/после	2,35/2,64	2,37/2,48	2,35/2,42	2,41/2,49	2,30/2,46	2,10/2,33
1,4-чис, % До/после	97,4/97,4	97,2/97,3	96,6/96,7	97,3/97,3	97,4/97,4	97,0/97,0
K _L	0,84	0,76	0,81	0,57	0,55	0,52
K _{VD}	2,52	2,25	2,45	1,81	1,76	1,71

Таблица 1 (продолжение)

Компоненты	Номер примера п/п					
	7	8	9	10	11	12
Кат. система	NdNph ₃	NdEt ₃	NdP ₃	NdP ₃	NdV ₃	NdV ₃
Диен	пиперилен	бутадиен	изопрен	пиперилен	бутадиен	бутадиен
Стоппер	Пальмитиновая кислота	Олеиновая кислота	Октиловый спирт	Лауриновая кислота	Версатовая кислота	Олеиновая кислота
Дозировка стоппера, мас. ч.	1,06	1,3	0,58	0,9	0,63	1,00
Модификатор	SOCl ₂	S ₂ Cl ₂	S ₂ Cl ₂	S ₂ Br ₂	S ₂ Br ₂	SOCl ₂
Дозировка модификатора, мас. ч.	0,25	0,10	0,34	0,30	0,50	0,40
Свойства полимера до и после модификации						
Вязкость по Муни ML ₁₊₄ (100°С), усл.ед. Муни До/после	38/47	38/41	32/46	34/44	32/43	31/44
M _w /M _n До/после	2,35/2,46	2,33/3,35	2,28/2,49	2,26/2,45	2,22/2,46	2,21/2,29
1,4-чис, % До/после	97,0/97,0	97,2/97,2	97,1/97,1	97,1/97,1	97,0/97,0	97,2/97,2
K _L	0,56	0,75	0,48	0,55	0,42	0,40
K _{VD}	1,76	2,30	1,64	1,74	1,60	1,58

Таблица 1 (продолжение)

Компоненты	Номер примера п/п				
	13	14	15	16	17
Кат. система	NdP ₃	NdEh ₃	GdV ₃	NdV ₃	NdV ₃
Диен	бутадиен	бутадиен	бутадиен	бутадиен	бутадиен
Стоппер	1,4-бутадиол	Метилстеарат	2-этилгексановая кислота	1,4-бутадиол	Лауриновая кислота
Дозировка стоппера, мас. ч.	0,20	1,40	0,82	0,16	0,85
Модификатор	SOCl ₂	S ₂ Br ₂	S ₂ Cl ₂	SOCl ₂	S ₂ Cl ₂
Дозировка модификатора, мас. ч.	0,45	0,32	0,40	0,15	0,50
Свойства полимера до и после модификации					
Вязкость по Муни ML ₁₊₄ (100°C), усл.ед. Муни До/после	31/45	35/42	31/41	36/43	40/65
M _w /M _n До/после	2,28/2,49	2,34/2,39	2,39/2,50	2,44/2,55	2,37/2,48
1,4-чис, % До/после	97,2/97,2	97,5/97,5	97,3/97,3	97,7/97,9	97,6/97,6
K _L	0,42	0,62	0,46	0,69	0,35
K _{VD}	1,62	1,96	1,68	2,03	1,50

ЭСМ – эпоксириновое соевое масло; NdP₃ – трис-[бис-(2-этилгексил)фосфат] неодима; NdV₃ – неодеканоат неодима; NdEh₃ – трис-[(2-этил) гексаноат] неодима; GdV₃ – версатат гадолиния; PrV₃ – версатат празеодима; GdEh₃ – трис-[(2-этил) гексаноат] гадолиния; NdNph₃ – нафтенат неодима

Образцы полимера, полученные по примерам №1, 2, 3, 7, 9, 11 и 17, были протестированы в модельных резиновых смесях по рецептуре, представленной в таблице 2. Свойства полученных резиновых смесей приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 2: Рецепттура резиновой смеси (протектор шин)

Ингредиенты	Содержание мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Каучук бутадиен-стирольный	60,00
Каучук бутадиеновый	40,00
Оксид кремния Zeosil 1165 MP	72,00
Силан SI75	7,50
Масло Норман 346	16,50
Стеариновая кислота	1,50
Воск	1,50
Оксид цинка	2,00
Противостаритель 6PPD	1,50
Противостаритель TMQ	1,50
Ускоритель TBBS	1,50
Ускоритель MBTS	1,55
Сера	1,20
Антискорчинг PVI	0,25

5

6PPD – N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензендиамин

TMQ – 2,2,4-триметил-1,2-дигидроксихинолин

TBBS – N-тертиарилбутил-2-бензотиазол сульфенамид

MBTS – дибензотиазол дисульфид

10

PVI – N-циклогекси(тио)фталамид

Таблица 3: Свойства резиновых смесей на основе каучуков со стандартной вязкостью по Муни

Наименование показателя	Шифр образца				
	1	3	7	9	11
1 стадия смешения					
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	37,9	46,1	48,3	36,2	36,4
Площадь под кривой релаксации А, усл.ед. Муни * сек.	561	767	789	558	552
2 стадия смешения					
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	37,3	48,4	49,1	36,1	35,5
Площадь под кривой релаксации А, усл.ед. Муни * сек.	480	491	804	507	479
3 стадия смешения					
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	55,4	58,9	54,2	53,7	52,1
Площадь под кривой релаксации А, усл.ед. Муни * сек.	658	650	626	619	595
Физико-механические свойства					
М ₃₀₀ , МПа	9,5	9,6	9,7	9,6	9,8
Условная прочность при разрыве, МПа	19,0	19,7	19,8	19,7	20,0
Истираемость, мм ³	50	49	47	47	46
Упруго-гистерезисные свойства: tg δ [RPA 2000:60°C, 10 Гц, 10 %]	0,141	0,145	0,137	0,137	0,132
Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов (DMA: от -70°C до +70°C, деформация 1%, 10 Гц, загрузка 7N, скорость нагрева 2,5 К/мин)					
0°C	0,314	0,318	0,353	0,342	0,340
+60°C	0,131	0,136	0,126	0,124	0,121

Таблица 4: Свойства резиновых смесей на основе высоковязких каучуков

Наименование показателя	Шифр образца	
	1	17
1 стадия смешения		
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	53,1	52
Площадь под кривой релаксации A, усл.ед. Муни * сек.	1247	1167
2 стадия смешения		
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	47,2	46,8
Площадь под кривой релаксации A, усл.ед. Муни * сек.	975	968
3 стадия смешения		
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	73,8	71
Площадь под кривой релаксации A, усл.ед. Муни * сек.	1120	1060
Физико-механические свойства		
M ₃₀₀ , МПа	9,8	9,7
Условная прочность при разрыве, МПа	20,3	20,2
Истираемость, мм ³	44	43
Упруго-гистерезисные свойства: tg δ [RPA 2000: 60°C, 10 Гц, 10 %]	0,147	0,143
Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов (DMA: от -70°C до +70°C, деформация 1%, 10 Гц, загрузка 7N, скорость нагрева 2,5 К/мин)		
0°C	0,241	0,260
+60°C	0,134	0,129

Таблица 5: Изменение свойств полидиенов при хранении

Показатель	Номер примера п/п*				
	1	4	9	14	17
Старение при 100°C 24 часа					
Вязкость по Муни ML ₁₊₄ (100°C), усл.ед. Муни	47,2	43,7	46,7	42,3	65,6
K _L	0,78	0,54	0,47	0,57	0,32
K _{VD}	2,43	1,78	1,62	1,95	1,48
Старение при 160°C 72 часа					
Вязкость по Муни ML ₁₊₄ (100°C), усл.ед. Муни	53,4	45,1	47,9	43,4	66,9
K _L	0,62	0,48	0,44	0,54	0,28
K _{VD}	2,01	1,73	1,59	1,93	1,45

5 * нумерация примеров соответствует нумерации таблицы 1

Как видно из таблицы 1, скачок вязкости по Муни полидиена по изобретению увеличивается прямо пропорционально с увеличением дозировки модификатора. Одновременно с этим отмечается изменение (повышение) степени сшивки полимерных цепей, которая характеризуется снижением

значений коэффициента линейности K_L и коэффициента вязкостной деформации K_{VD} .

Важно отметить тот факт, что сравнение свойств резиновых смесей на основе каучуков со стандартной вязкостью по Муни, находящейся в диапазоне от 39 до 49 усл. ед., с резиновыми смесями на основе высоковязких каучуков с вязкостью по Муни в диапазоне от 59 до 69 усл. ед., некорректно, в связи с чем для оценки свойств рассматривались образцы полимеров с близкими значениями вязкости по Муни.

По результатам тестирования резиновых смесей на основе полидиенов, полученных по изобретению и характеризующихся коэффициентами K_L в диапазоне от 0,35 до 0,75 и K_{VD} в диапазоне от 1,5 до 2,3 (таблица 1), отмечено, что образцы по изобретению имеют превосходную технологичность и упруго-гистерезисные и физико-механические свойства и улучшенные технологические свойства, а именно отмечено улучшение показателей сцепления с мокрой дорогой и улучшение показателя сопротивления качению. Указанные улучшения отмечены как для образцов со стандартной вязкостью по Муни (таблица 3), так и для высоковязких (таблица 4).

При этом из таблицы 5 очевидно, что степень сшивки полидиена по изобретению стабильна и практически не изменяется в хранении полимера.

Таким образом, контроль соответствия предложенным по изобретению коэффициентам линейности и вязкостной деформации позволяет получать полидиены с оптимальной перерабатываемостью и реологическими (пласто-эластическими) свойствами.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Поперечно-сшитый полидиен, характеризующийся значениями коэффициента линейности K_L в диапазоне от 0,35 до 0,75, определенным в соответствии с формулой (1), и значениями коэффициента вязкостной деформации K_{VD} в диапазоне от 1,5 до 2,3, определенным в соответствии с формулой (2):

$$K_L = A_1/A_2 \quad (1),$$

где A_1 – площадь под кривой релаксации полидиена по завершении этапа полимеризации, A_2 – площадь под кривой релаксации полидиена после этапа нейтрализации, условные единицы вязкости по Муни*с;

$$K_{VD} = N_1/\eta' \quad (2),$$

где N_1 – первичная нормальная разность напряжений, η' – динамическая вязкость полидиена, кПа×с, определенная на реометре RPA при частоте 0,1-30 Гц, угле деформации в 15% и температуре 100°C.

2. Поперечно-сшитый полидиен по п. 1, характеризующийся значениями коэффициента линейности K_L в диапазоне от 0,35 до 0,70, предпочтительно от 0,40 до 0,65, наиболее предпочтительно от 0,40 до 0,60.

3. Поперечно-сшитый полидиен по п. 1, характеризующийся значениями коэффициента вязкостной деформации K_{VD} в диапазоне от 1,58 до 2,1, предпочтительно от 1,6 до 2,0.

4. Поперечно-сшитый полидиен по п. 1, катализируемый на основе соединений лантаноидов, в частности соединений неодима.

5. Поперечно-сшитый полидиен по п. 1, являющийся полибутадиеном или полиизопреном.

6. Способ получения поперечно-сшитого полидиена по любому из пп. 1-5, включающий полимеризацию сопряженного диена в углеводородном

растворителе, обрывание реакции полимеризации введением стоппера, постполимеризационную обработку модификатором и нейтрализацию непрореагировавшего модификатора.

5 7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что нейтрализацию непрореагировавшего модификатора проводят путем введения умягченной воды.

10 8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что модификатор выбирают из соединений, способных обеспечить поперечную сшивку полимерных цепей, предпочтительно модификатор представляет собой галогенсодержащее соединение серы.

15 9. Способ по п. 6, отличающийся тем, что модификатор применяют в виде раствора в органическом растворителе.

10 10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что концентрация раствора модификатора составляет от 3 до 20 мас. %.

20 11. Резиновая смесь на основе поперечно-сшитого полидиена по любому из пп. 1-5.

 12. Применение резиновой смеси по п. 11 для получения резинотехнических изделий.

25 13. Изделие на основе резиновой смеси по п. 11.

 14. Изделие по п. 13, представляющее собой автомобильные шины.