



(51) МПК  
*C08F 136/06* (2006.01)  
*C08C 19/00* (2006.01)  
*C08C 19/28* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010149844/04, 03.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 03.12.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2010

(45) Опубликовано: 20.02.2012 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 7112632 B2, 26.09.2006. RU 2099359 C1, 20.12.1997. RU 2099359 C1, 20.12.1997. RU 2345101 C1, 27.01.2009. RU 2235102 C1, 27.08.2004. Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Иванова Д.П. и др. Модификация 1,4-ЦИС-полибутадиенового каучука олигодиенами. - Известия вузов. Химия и химическая технология, 2009, т.52, вып.1, с.94-97.

Адрес для переписки:

394014, г.Воронеж, Ленинский пр., 2, ОАО  
 "Воронежсинтезкаучук"

(72) Автор(ы):

Золотарев Валентин Лукьянович (RU),  
 Марков Борис Александрович (RU),  
 Ярцева Татьяна Александровна (RU),  
 Малыгин Алексей Викторович (RU),  
 Рачинский Алексей Викторович (RU),  
 Авдеенко Николай Александрович (RU),  
 Мазина Людмила Анатольевна (RU),  
 Семиколенов Сергей Владимирович (RU),  
 Дубков Константин Александрович (RU),  
 Гусев Александр Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество  
 "Воронежский синтетический каучук" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО 1,4-ЦИС-ПОЛИБУТАДИЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению модифицированного цис-1,4-полибутадиена в присутствии каталитических систем Циглера-Натта, получаемый полимер применяют в производстве резино-технических изделий, шин с высокими эксплуатационными характеристиками. Способ получения осуществляют полимеризацией бутадиена в углеводородном растворителе в присутствии неодимсодержащего катализатора с последующим добавлением модификатора и антиоксиданта, выделением и сушкой полимера, в качестве модификатора используют низкомолекулярные ненасыщенные поликетоны, содержащие от 0,1 до 16 мас.% кислорода в виде карбонильных групп и двойные углерод-углеродные связи, среднечисловой молекулярный вес

поликетонов составляет от 5500 до 15000, поликетоны вводят в полимеризат при конверсии мономера равно и более 95% в количестве от 1 до 40 ммоль/кг бутадиена (0,2-12,0 г/кг бутадиена), подаваемого на полимеризацию, при постоянном перемешивании в течение 15-60 мин при температуре 55-85°C, в качестве неодимсодержащего катализатора используют этилгексилфосфат неодима или версатат неодима, после завершения процесса модификации добавляют антиоксидант в количестве 4-5 г/кг полимера. Технический результат - получение цис-1,4-полибутадиена с вязкостью по Муни 40-50 усл. ед. с узким ММР ( $\leq 2,5$ ), низкой хладотекучестью ( $\leq 25$  мм/час) и улучшенными свойствами вулканизатов. 3 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 136/06* (2006.01)  
*C08C 19/00* (2006.01)  
*C08C 19/28* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2010149844/04, 03.12.2010

(24) Effective date for property rights:  
03.12.2010

Priority:

(22) Date of filing: 03.12.2010

(45) Date of publication: 20.02.2012 Bull. 5

Mail address:

394014, g. Voronezh, Leninskij pr., 2, OAO  
"Voronezhskintezkauchuk"

(72) Inventor(s):

Zolotarev Valentin Luk'janovich (RU),  
Markov Boris Aleksandrovich (RU),  
Jartseva Tat'jana Aleksandrovna (RU),  
Malygin Aleksej Viktorovich (RU),  
Rachinskij Aleksej Viktorovich (RU),  
Avdeenko Nikolaj Aleksandrovich (RU),  
Mazina Ljudmila Anatol'evna (RU),  
Semikolenov Sergej Vladimirovich (RU),  
Dubkov Konstantin Aleksandrovich (RU),  
Gusev Aleksandr Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo "Voronezhskij  
sinteticheskij kauchuk" (RU)

(54) **WAY OF PRODUCTION OF MODIFIED 1,4-CIS-POLYBUTADIENE**

(57) Abstract:

**FIELD:** rubber industry.

**SUBSTANCE:** invention refers to production of modified cis-1,4-polybutadiene with the presence of the Ziegler-Natta catalyst systems; the obtained polymer is used in manufacturing of general mechanical rubber goods, tyres with good operational characteristics. The way of production is performed by means of butadiene polymerization in the hydrocarbon solvent with the presence of the neodymium-containing catalyst with further addition of a modifier and antioxidant, extraction and drying of the polymer; as a modifier, low molecular non-saturated polyketones are used that contain from 0.1 to 16 weight % of oxygen in the form of carbonyl group and double carbon-carbon bonds; the number average molecular weight of the polyketones is from

5,500 to 15,000; the polyketones are introduced into the polymerizate in the course of monomer conversion that equal or exceed 95 % in the amount from 1 to 40 mmol/kg of butadiene (0.2-12.0 g/kg of butadiene) that goes to polymerization at continuous mixing within 15-60 min. at the temperature of 55-85°C; as a neodymium catalyst, neodymium ethylhexylphosphate or neodymium versatate is used; after the modification process has been completed, the antioxidant in the amount of 4-5g/kg of the polymer is used.

**EFFECT:** production of cis-1,4-polybutadiene with the Mooney viscosity of 40-50 n. units, with narrow MMD (<2.5), low cold flow (<25 mm/hour) and improved characteristics of vulcanizing agents.

4 cl, 2 tbl, 16 ex

Изобретение относится к технологии получения модифицированного цис-1,4-полибутадиена под влиянием каталитических систем Циглера-Натта и может быть использовано в промышленности СК, а получаемые полимеры в производстве резино-технических изделий, различных видов шин с высокими эксплуатационными характеристиками.

Известен способ получения цис-1,4-полибутадиена с использованием каталитической системы на основе соединений редкоземельных соединений (РЗС) (патент РФ №2248845, МПК В01J 37/04; С08F 04/52, 36/06, опубл. 27.03.2005 г.).

В вышеуказанном изобретении полимеризацию бутадиена осуществляют под влиянием предварительно сформированного в присутствии мономера каталитического комплекса, состоящего из карбоксилата или фосфата РЗС, алюминий органического соединения (наиболее часто употребляются триизобутилалюминий (ТИБА) и диизобутилалюминий гидрид (ДИБАГ)), хлорирующего агента (этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ)).

Недостатком этого изобретения является то, что цис-1,4-полибутадиен с узким молекулярно-массовым распределением макромолекул (<2,5) из-за строго линейного строения молекулярных цепей характеризуется высокими показателями пластичности и хладотекучести.

Высокая пластичность и хладотекучесть цис-1,4-полибутадиена требует дополнительных энергозатрат при выделении его из растворов и сушке на сушильных агрегатах (снижение производительности оборудования за счет повышенной тянучести и липкости каучука). Такие каучуки плохо транспортируются (растекаются) в любой таре (мешки, контейнеры и т.д.) и плохо хранятся на складах как у производителей, так и у потребителей.

Известно, что с целью снижения хладотекучести и пластичности цис-1,4-полибутадиена для разветвления полимерной цепи применяют различные агенты пост-полимеризационной модификации (хлорида фосфора, олова, кремния и другие соединения). Однако эти способы не нашли практического применения из-за их недостаточной экологичности (L.Friebe, O.Nuyken, W.Obrecht «Катализаторы Циглера-Натта на основе неодима и их применение», стр.56, 2001 г.).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому способу является способ получения полибутадиена (патент США 7.112632 В2, МПК С08F 8/08, С08F 136/06), основанный на использовании в качестве агентов модификации эпоксицированных растительных масел, эпоксицированных полибутадиенов, маленицированных полибутадиенов (Ricon), эпоксицированных сополимеров диенов.

Недостатком этого способа является то, что все эти модификаторы являются дорогими.

Известен способ модификации резиновых смесей и резин с помощью низкомолекулярных ненасыщенных поликетонов (патент РФ №2345101, МПК С08J 3/20, С08L 21/00, С08С 19/04, опубл. 27.01.2009 г.), где модифицированная резиновая смесь готовится путем простого одновременного или последовательного смешения всех необходимых компонентов (высокомолекулярного каучука, низкомолекулярного ненасыщенного поликетона, наполнителей, вулканизирующих агентов, пластификаторов и т.д.), а также добавлением низкомолекулярного каучука в готовые резиновые смеси с их последующим перемешиванием. Перемешивание и изготовление резиновой композиции осуществляется на стандартном смесительном оборудовании - вальцах, роторных или шнековых смесителях. Однако указанный способ модификации

является довольно энергозатратным и требует значительного расхода поликетонов.

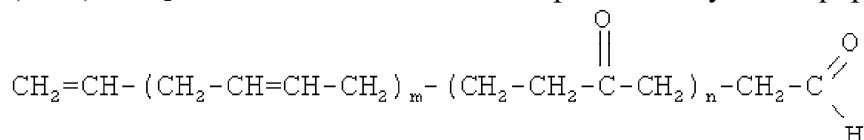
Технической задачей настоящего изобретения является способ получения модифицированного цис-1,4-полибутадиена с вязкостью по Муни 40-50 усл.ед, узким ММР ( $\leq 2,5$ ) и низкой хладотекучестью (не более 25 мм/час).

Технический результат изобретения заключается в получении цис-1,4-полибутадиена с пониженной пластичностью и хладотекучестью, что облегчает выделение каучука из раствора, повышает сохранность формы брикетов каучука при их хранении и транспортировке, а также улучшает свойства вулканизатов на его основе. Кроме того, использование в качестве модификаторов ненасыщенных поликетонов позволит удешевить выпускаемый каучук, т.к. затраты на производство поликетонов значительно ниже стоимости модификаторов, используемых в производстве модифицированного 1,4-цис-полибутадиена. Использование указанного способа не требует значительных капитальных затрат.

Поставленная задача достигается тем, что получение модифицированного 1,4-цис-полибутадиена осуществляют полимеризацией бутадиена в среде углеводородного растворителя в присутствии неодимсодержащего каталитического комплекса с последующим добавлением модификаторов в количестве 1-40 ммоль/кг бутадиена при конверсии полимера  $\geq 95\%$  при температуре 55-85°C. В качестве модификаторов используют жидкие поликетоны, со среднечисловым молекулярным весом 5500-15000, содержащие от 0,1 до 16 мас.% кислорода в виде карбонильных групп и двойные углерод-углеродные связи. Преимущество предлагаемых в качестве модификаторов жидких поликетонов в том, что они получены из полибутадиена и олигодиенов, без использования катализаторов и дорогих реагентов.

Используемые в качестве модификатора ненасыщенные поликетоны с необходимым содержанием карбонильных групп и необходимым молекулярным весом получают путем некаталитического оксигенирования цис-1,4-полибутадиенового каучука с помощью закиси азота ( $N_2O$ ) при температуре 50-350°C и давлении  $N_2O$  0.01-100 атм. согласно патентам [Патент РФ №2230754, приор. 23.05.2003, МПК C08F 8/06; C08C 19/04. Патент РФ №2235102 приор. 23.05.2003, МПК C08F 8/06; C08C 19/04. Патент РФ №2283849, приор. 17.11.2004, МПК C08F 8/06; C08C 19/04. Патент РФ №2280044, 16.12.2004, МПК C08F 8/06; C08C 19/04. EP 1627890 (B1), 17.09.2008, К.А.Дубков, et al.; Pat. US 7385011 (B2), 10.06.2008, К.А.Дубков, et al.].

Получаемые таким способом ненасыщенные поликетоны представляют собой низкомолекулярные полимеры, имеющие в своем составе статистически распределенные по полимерной цепи кетонные ( $>C=O$ ) функциональные группы, а также бутадиеновые звенья с двойными углерод-углеродными связями [К.А.Дубков et al., New reaction for the preparation of liquid rubber, J.Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 44 (2006) 2510; S.V.Semikolenov et al., Ketonization of a nitrile-butadiene rubber by nitrous oxide. Comparison with the ketonization of other type diene rubbers, European Polym. J. 45 (2009) 3355]. Их состав может быть выражен следующей формулой:



где значения m и n зависят от степени оксигенирования исходного каучука.

Варьирование условий оксигенирования позволяет в широких пределах регулировать молекулярный вес получаемых ненасыщенных поликетонов и содержание в них карбонильных групп [К.А.Дубков, et al., J.Polym. Sci., Part A: Polym.

Chem. 44 (2006) 2510-2520]. Таким образом, указанный метод оксигенирования дополнительно позволяет синтезировать наиболее подходящий для модификации тип ненасыщенного поликетона. Это даст важные преимущества и дополнительные возможности для регулирования свойств цис-1,4-полибутадиена, модифицированного такими поликетонами.

Низкомолекулярные ненасыщенные поликетоны, используемые в качестве модификатора в предлагаемом способе, представляют собой жидкие олигомеры.

Предлагаемый способ, включающий получение модифицированного поликетонами цис-1,4-полибутадиена, позволяет получить более однородный по качеству полимер с высокими технологическими показателями, соответствующими лучшим мировым аналогам, и дает возможность управлять качеством полимера.

Изобретение подтверждается примерами конкретного исполнения.

Пример №1. (контрольный)

Полимеризацию бутадиена (Bt) проводят в углеводородном растворителе в присутствии каталитического комплекса, приготовленного на основе 2-этилгексил фосфата неодима (Nd), с последующим добавлением алкилирующего агента (в данном случае диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ)) и донора галогенов (этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ)). Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляет Bt: Nd: ДИБАГ: ЭАСХ = (15,0÷25,0):1,0:(8,0÷10,0):(2,0÷3,0). Время созревания комплекса 22-23 ч при температуре 25°C. Полимеризацию проводят в реакторе объемом 13 л при температуре полимеризации 60°C. При достижении конверсии полимера 95%, добавляют антиоксидант, дегазируют и сушат на вальцах. В полученном полимере определяют вязкость по Муни, пластичность, хладотекучесть, ММР.

Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример №2

Аналогичен примеру №1, с тем отличием, что при достижении конверсии 95% отбирают 2 кг полимеризата. Вводят антиоксидант, полимер дегазируют и высушивают на вальцах. Затем определяют физико-механические показатели (вязкость по Муни, эластическое восстановление, пластичность, хладотекучесть) и методом гельпроникающей хроматографии - среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ), средневесовую молекулярную массу ( $M_w$ ), средномолекулярную массу ( $M_z$ ), полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) (контрольный образец). В оставшийся полимеризат через дозатор подают жидкий ненасыщенный поликетон (модификатор) с массовой долей кислорода 5,7%,

$M_n=5500$  в количестве - 1 ммоль/кг бутадиена (0,28 г/кг бутадиена) растворенного в 30 мл толуола.

Указанный ненасыщенный поликетон приготовлен согласно патентам [РФ №2230754; EP 1627890 (B1), 17.09.2008; US 7385011 (B2), 10.06.2008] путем оксигенирования закисью азота цис-1,4-полибутадиеного каучука СКД ( $M_n=128000$ ,  $M_w/M_n=2,2$ ).

Процесс модификации проводят при постоянном перемешивании в течение 60 мин при температуре 60°C. Затем вводят антиоксидант - агидол-2. Массовая доля агидола-2 составляет 0,6%. Полимер дегазируют и сушат на вальцах. Определяют физико-механические показатели и молекулярно-массовые характеристики (таблица №1).

Пример №3.

Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что количество вводимого

модификатора - ненасыщенного поликетона с массовой долей кислорода 2,7% и  $M_n=15000$  составляет - 1,7 ммоль/кг бутадиена (0,48 г/кг бутадиена). Указанный ненасыщенный поликетон приготовлен согласно патентам [РФ №2230754; EP 1627890 (B1); US 7385011 (B2)] путем оксигенирования закисью азота цис-1,4-полибутадиеного каучука СКД ( $M_n=128000$ ,  $M_w/M_n=2.2$ ).

Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 95% в течение 30 мин при температуре 85°C. Затем вводят антиоксидант агидол-2. Массовая доля агидола-2 составляет 1%. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №4.

Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что количество вводимого модификатора - ненасыщенного поликетона составляет 2,85 ммоль/кг бутадиена (0,8 г/кг бутадиена). Указанный ненасыщенный поликетон приготовлен согласно патентам [РФ №2230754; EP 1627890 (B1), 1; US 7385011 (B2), 10.06.2008] путем оксигенирования закисью азота цис-1,4-полибутадиеного каучука СКД ( $M_n=128000$ ,  $M_w/M_n=2.2$ ).

Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 96% в течение 30 мин при температуре 50°C. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №5

Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что количество вводимого модификатора составляет - 7,1 ммоль/кг бутадиена (2,0 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 99% в течение 20 мин при температуре 70°C. Затем вводят антиоксидант-ирганокс - 1520. Массовая доля ирганокса - 1520 составляет 0,2%. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №6

Аналогичен примеру 2, с тем отличием, что количество вводимого модификатора составляет 15,0 ммоль/кг бутадиена (4,2 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 99% в течение 20 мин при температуре 65°C. Затем вводят антиоксидант-ирганокс - 1520. Массовая доля ирганокса - 1520 составляет 0,4%. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №7

Аналогичен примеру 2, с тем отличием, что количество вводимого модификатора составляет 20 ммоль/кг бутадиена (5,6 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 96% в течение 15 мин при температуре 80°C. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №8

Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что количество вводимого модификатора составляет - 30 ммоль/кг бутадиена (8,4 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 98% в течение 60 мин при температуре 60°C. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №9

Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что количество вводимого модификатора составляет 40 ммоль/кг бутадиена (11,2 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют

при достижении конверсии полимера 99% в течение 30 мин при температуре 60°C. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №10

5 Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что в качестве модификатора используют жидкий ненасыщенный поликетон с массовой долей кислорода 2,7%,  $M_n=15000$ ,  $X_{c=}$   $c=9,4\%$  в количестве 2,1 ммоль/кг (1,26 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 95% в течение 40 мин при температуре 55°C.

10 Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №11

15 Аналогичен примеру №10, с тем отличием, что количество модификатора с массовой долей кислорода 0,1%,  $M_n=7000$  составляет 3,1 ммоль/кг (1,85 г/кг бутадиена). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 97% в течение 60 мин при температуре 60°C. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №12

20 Аналогичен примеру №2, с тем отличием, что полимеризацию бутадиена проводят в углеводородном растворителе в присутствии каталитического комплекса, приготовленного на основе карбоксилата (версатата) неодима, с последующим добавлением алкилирующего агента (ДИБАГ) и донора галогенов (ЭАСХ). Соотношение компонентов Vt: Nd: ДИБАГ: ЭАСХ в каталитическом комплексе составляет (4÷10)-1-(10,0÷13,0)-(1,6÷3,0). Время созревания комплекса 18-23 ч при температуре 25°C. Количество вводимого модификатора составляет - 10,3 ммоль/кг бутадиена (2,88 г/кг бутадиена). Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

#### Пример №13

30 Аналогичен примеру №12, с тем отличием, что в качестве модификатора используют жидкий ненасыщенный поликетон с массовой долей кислорода 2,7%,  $M_n=15000$ ,  $X_{c=}$   $c=9,4\%$  в количестве 2,07 ммоль/кг (0,58 г/кг). Модификацию осуществляют при достижении конверсии полимера 97% в течение 30 мин при температуре 65°C. Физико-механические показатели и молекулярно-массовое распределение полученного полимера приведены в таблице №1.

Таблица 1

Результаты испытаний полученных полимеров.

№ примера	Вязкость по Муни контрольного образца Мисх, усл. ед	Вязкость по Муни модифицированного образца Ммод, усл. ед	Пластичность по Карреру	Mw/Mn	хладотекучесть, мм/час		Z критерий
					контрольный	по изобретению	
1.	45,0	-	0,56	2,19	35,8	-	0,73
2.	36,4	40,2	0,50	2,38	-	27,5	0,78
3.	28,7	42,0	0,50	2,29	80,0	20,8	0,96
4.	34,0	47,1	0,46	2,35	-	21,9	0,81
5.	32,0	43,2	0,47	2,43	60,0	20,7	0,87
6.	38,0	50,0	0,42	2,40	-	13,0	0,93
7.	25,3	40,8	0,40	2,46	60,5	9,4	0,97
8.	34,4	49,9	0,37	2,50	-	6,3	0,96
9.	25,0	43,9	0,36	2,49	-	4,0	1,0
10.	42,1	50,0	0,50	2,36	61,0	20,5	0,97
11.	37,2	48,8	0,50	2,29	41,5	20,4	0,97

12.	36,0	43,0	0,53	2,50	44,0	23,3	0,97
13.	37,0	42,0	0,54	2,48	-	24,8	0,98
по прототипу	-	35-48	-	2,0-2,3	-	-	-

5 **Пример №14**

На основе полученного по примеру 4 полимера готовят резиновую смесь по следующей рецептуре:

модифицированный каучук - 100 мас.ч.

технический углерод - 60 мас.ч.

10 белила цинковые - 3 мас.ч.

масло нафтенное - 15 мас.ч.

сера - 1,5 мас.ч.

сульфенамид Т - 0,9 мас.ч.

15 Каучук смешивают с ингредиентами на вальцах при температуре валков (35±5)°С по режиму, указанному в ТУ 38.303-03-071-2002. Определяют вулканизационные характеристики: условное напряжение, условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (таблица 2).

**Пример №15**

20 Аналогичен примеру №14 с тем отличием, что резиновую смесь готовят на основе полимера, полученного по примеру 5. Результаты испытаний приведены в таблице №2.

**Пример №16**

25 Аналогичен примеру №14 с тем отличием, что резиновую смесь готовят на основе полимера, полученного по примеру 7. Результаты испытаний приведены в таблице №2.

Таблица 2					
Вулканизационные характеристики полимеров.					
№ п/п	Наименование показателей	ТУ 38.303-03-071-2002	пример 14	пример 15	пример 16
Свойства вулканизатов					
12.	Оптимальная продолжительность вулканизации при 143°С, мин.	-	35	50	25
13.	Условное напряжение при 300% удл, МПа	не менее 11,0	11,0	11,97	11,11
14.	Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 16,8	17,93	18,87	18,23
15.	Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 360	450	441	430
16.	Относительная остаточная деформация после разрыва, %	-	8	8	8

30 Результаты, представленные в таблицах, подтверждают, что предложенный способ, включающий модификацию 1,4 цис-полибутадиена «жидкими» поликетонами, дает возможность получить цис-1,4-полибутадиен с вязкостью по Муни 40-50 усл. ед, с узким ММР (≤2,5), низкой хладотекучестью (≤25 мм/час) и улучшенными свойствами вулканизатов.

40 В настоящее время находит применение метод оценки качества каучука СКД-НД с помощью критерия Z (Ж, «Промышленное производство и использование эластомеров», М, 2010, №1. с 8-11), в соответствии с которым полимер обладает хорошими пласто-эластическими свойствами при Z≤1. Предлагаемый метод модификации 1,4 цис-полибутадиена жидкими поликетонами показывает, что получаемый модифицированный 1,4 цис-полибутадиен имеет показатель Z≤1.

50 Показатели качества полимера по заявляемому способу определяют по следующим методикам:

Вязкость по Муни - по ГОСТ 10722 (ISO 289-1), хладотекучесть - по ГОСТ 19920.18-74, пластичность и эластическое восстановление - по ГОСТ 19920.17-74.



Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяют методом геле-проникающей хроматографии (методика ОАО «Воронежсинтезкаучук» ДК 229, СК 3089).

5

#### Формула изобретения

1. Способ получения модифицированного 1,4-цис-полибутадиена полимеризацией бутадиена в углеводородном растворителе в присутствии неодим-содержащего катализатора с последующим добавлением модификатора и антиоксиданта, выделением и сушкой полимера, отличающийся тем, что в качестве модификатора используют низкомолекулярные ненасыщенные поликетоны, содержащие от 0,1 до 16 мас.% кислорода в виде карбонильных групп и двойные углерод-углеродные связи, и имеющие среднечисловой молекулярный вес от 5500 до 15000.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что поликетоны вводят в полимеризат при конверсии мономера, равной и более 95% в количестве от 1 до 40 ммоль/кг бутадиена (0,2-12,0 г/кг бутадиена), подаваемого на полимеризацию, при постоянном перемешивании в течение 15-60 мин при температуре 55-85°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве неодимсодержащего катализатора используют этилгексилфосфат неодима или версатат неодима.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что после завершения процесса модификации добавляют антиоксидант в количестве 4-5 г/кг полимера.

25

30

35

40

45

50