



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C08F 8/18 (2006.01)
C08C 19/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010103501/04, 02.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.02.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.02.2010

(45) Опубликовано: 20.09.2011 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 3369012 A, 13.02.1968. SU 529757 A1, 05.12.1977. RU 2128669 C1, 10.04.1999. RU 2083592 C1, 10.07.1997.

Адрес для переписки:

198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,
ФГУП "Ордена Ленина и ордена Трудового
Красного Знамени НИИ синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева"

(72) Автор(ы):

Отвалко Жанна Анатольевна (RU),
Другов Михаил Викторович (RU),
Трифорова Елена Валентиновна (RU),
Твердов Александр Иванович (RU),
Антипова Валентина Федоровна (RU),
Лукина Елена Петровна (RU),
Миронюк Владимир Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева"
(RU),
Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство образования и
науки Российской Федерации (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИДИЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ГРУППЫ

(57) Реферат:

Изобретение имеет отношение к способу получения модифицированных полидиенов. Способ заключается во взаимодействии полидиенов в присутствии катализатора с хлороформом и окисью олефина. Взаимодействие осуществляют в растворе полидиена в хлороформе, в качестве катализатора используют хлористый литий в виде раствора в полипропиленоксиде. В

качестве окиси олефина используют эпихлоргидрин или окись пропилена. Процесс проводят при мольном соотношении полидиен: окись олефина:хлороформ:катализатор, равном 1:(1,0-2,0):(3,0-3,5):(0,007-0,014). Технический результат - упрощение способа получения полидиенов различной молекулярной массы и структуры, содержащих дихлорциклопропановые группы. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08F 8/18 (2006.01)
C08C 19/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010103501/04, 02.02.2010**

(24) Effective date for property rights:
02.02.2010

Priority:

(22) Date of filing: **02.02.2010**

(45) Date of publication: **20.09.2011 Bull. 26**

Mail address:

**198035, Sankt-Peterburg, ul. Gapsal'skaja, 1,
FGUP "Ordена Lenina i ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni NII sinteticheskogo kauchuka
imeni akademika S.V. Lebedeva"**

(72) Inventor(s):

**Otvalko Zhanna Anatol'evna (RU),
Drugov Mikhail Viktorovich (RU),
Trifonova Elena Valentinovna (RU),
Tverdov Aleksandr Ivanovich (RU),
Antipova Valentina Fedorovna (RU),
Lukina Elena Petrovna (RU),
Mironjuk Vladimir Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatие "Ordена Lenina i ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni nauchno-issledovatel'skij
institut sinteticheskogo kauchuka imeni
akademika S.V. Lebedeva" (RU),
Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo obrazovanija i nauki
Rossijskoj Federatsii (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING MODIFIED POLYDIENES CONTAINING DICHLOROCYCLOPROPANE GROUPS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves reaction of polydienes in the presence of a catalyst with chloroform and an olefin oxide. The reaction takes place in polydiene solution in chloroform. The catalyst used is lithium chloride in form of a solution in polypropylene oxide. The olefin oxide

used is epichlorohydrin or propylene oxide. The process takes place in molar ratio polydiene : olefin oxide : chloroform : catalyst equal to 1:(1.0-2.0):(3.0-3.5):(0.007-0.014).

EFFECT: simple method of producing polydienes with different molecular weight and structure, which contain dichlorocyclopropane groups.

1 cl, 9 ex, 1 tbl

Предлагаемое изобретение относится к области получения модифицированных каучуков, а именно к способам получения модифицированных полидиенов путем присоединения дихлоркарбенов по двойным связям.

5 Введение хлора в макромолекулу полимера позволяет получать каучуки с новыми свойствами - повышенной термостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, огнестойкостью, характеризующиеся высокой когезионной прочностью, а также хорошей адгезией к полярным поверхностям, способные к совулканизации с другими полимерами и вулканизирующиеся специфическими агентами. Как показывает практика, 10 оптимальным является содержание хлора в каучуках от 4 до 15% масс. Введение хлора в меньших количествах не позволяет достигать новых свойств, а высокое содержание хлора (выше 15-20% масс.) приводит к значительному увеличению температуры стеклования хлорированных каучуков (до 40-50°C), что существенно затрудняет процесс их переработки. Хлорированные каучуки являются стойкими продуктами по 15 отношению к кислотам, щелочам и солям, что делает их ценным материалом для изготовления лаков, красок, антикоррозионных покрытий, огнеупорных пропиток и клеев.

Известен метод получения высокомолекулярного 1,4-цис-полибутадиена, 20 модифицированного дихлорциклопропановыми группами, путем обработки полидиена веществами, генерирующими дихлоркарбен - смесью этилового эфира трихлоруксусной кислоты или хлороформа и метилата натрия (Пат. США 3369012, кл. 260-94.7, опубл. 1968). Указанным способом может быть введено до 48% хлора в виде дихлорциклопропановых групп. Недостатком данного способа является то, что 25 получаемые модифицированные полидиены плохо растворимы и трудно перерабатываются. Вулканизаты на их основе имеют физико-механические свойства хуже, чем на основе исходных полидиенов.

Известен способ получения низкомолекулярных модифицированных бутадиен- 30 стирольных сополимеров, содержащих дихлорциклопропановые группы, путем модификации бутадиен-стирольных сополимеров смесью окиси этилена и хлороформа в присутствии тетраэтиламмонийбромида при температуре 100-300°C (Пат. ФРГ 1227458, C08F 27/00, опубл. 03.01.64). Модифицированные таким образом 35 низкомолекулярные полидиены не имеют практического применения ввиду низких свойств их вулканизатов, высокомолекулярные полимеры, модифицируемые таким образом, характеризуются низкой степенью превращения непредельных связей.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения модифицированных низкомолекулярных полибутадиенов, содержащих 40 дихлорциклопропановые группы, путем обработки при нагревании диенового полимера смесью хлороформа и окиси пропилена, содержащей катализатор тетраалкиламмонийбромид (Авт.свид. 529757, 1975; Бюлл. изобретений, 1977, №45, класс C08F 136/06). Соотношение диеновых звеньев полимера, окиси пропилена и хлороформа 1:(1,0-2,5):(0,5-1,5) соответственно. Катализатор берут в количестве 1-3% 45 масс. в расчете на полимер. В аппарат, выдерживающий давление до 25 атм, загружают расчетное количество низкомолекулярного полибутадиена и катализатор. Аппарат вакуумируют и подают хлороформ и окись пропилена. Реакцию проводят при перемешивании в течение 5-15 часов и температуре 110-170°C, давление при этом 50 составляет до 13-14 атм. После окончания процесса непрореагировавшую окись пропилена удаляют, раствор полимера трижды переосаждают спиртом и сушат.

Наличие дихлорциклопропановых групп подтверждается методом ЯМР-спектроскопии (мультиплет при $\delta=1,2-1,4$ м.д.).

К недостаткам способа-прототипа следует отнести использование высоких температур и давлений, что усложняет технологический процесс, а также низкую степень превращения непредельных связей (не более 5%) в случае модификации высокомолекулярных полидиенов, что приводит к низкому содержанию хлора (до 2% масс).

Технической задачей предлагаемого изобретения является разработка более простого способа получения растворимых модифицированных полидиенов различной молекулярной массы и структуры (как с низким, так и с высоким содержанием винильных звеньев), содержащих дихлорциклопропановые группы, способных отверждаться и давать вулканизаты с хорошими физико-механическими показателями.

Поставленная задача достигается тем, что в известном способе получения модифицированных полидиенов, содержащих дихлорциклопропановые группы, взаимодействием полидиенов в присутствии катализатора с хлороформом и окисью олефина взаимодействие осуществляют в растворе полидиена в хлороформе, в качестве катализатора используют хлористый литий в виде раствора в полипропиленоксиде, а в качестве окиси олефина - эпихлоргидрин или окись пропилена и процесс проводят при мольном соотношении полидиен:окись олефина: хлороформ:катализатор, равном 1:(1,0-2,0):(3-3,5):(0,007-0,014).

Сущность предлагаемого способа заключается в следующем. В раствор полидиена в хлороформе подается расчетное количество катализатора и окиси олефина при мольном соотношении полидиен:окись олефина:хлороформ:катализатор 1:(1,0-2,0):(3,0-3,5):(0,007-0,014) соответственно. Процесс проводят в лабораторном автоклаве при интенсивном перемешивании и температуре 100-105°C (давление при этом составляет 2,5-3 атм) в течение 15-16 часов. По окончании процесса полимер осаждают двойным избытком этилового спирта или отмывают водой и сушат на вальцах при температуре 120°C или на вакууме при температуре 90°C. В качестве полидиенов используют полидиены с высоким содержанием винильных звеньев (3,4-полиизопрены (3,4-ПИ), 1,2-полибутадиены (1,2-ПБ)), содержанием винильных звеньев (49,1-75,9%) и (64,5-65,6%) соответственно, сополимеры 3,4-полиизопрена со стиролом (ТЭП-ИС), полибутадиены (СКД) с преимущественным содержанием цис-1,4-звеньев, а также олигобутадиены (СКД-0) с содержанием винильных звеньев 20-22% масс. В качестве катализатора используют хлористый литий в виде 4,5-5,0% раствора в полипропиленоксиде, в качестве окиси олефина - эпихлоргидрин или окись пропилена.

Вулканизаты на основе хлорированных полидиенов получают смешением каучуков с серой, ускорителями, активаторами, оксидом магния и техническим углеродом (П-324) на лабораторных вальцах при температуре 30-40°C и вулканизацией в паровом прессе при температуре 150°C в течение 60 минут.

Процесс характеризуется степенью превращения окиси олефина в дихлорциклопропановые (ДХЦП) группы - содержанием ДХЦП-групп и соответственно хлора в полидиене.

Содержание связанного в полимере хлора определяется по методу Шюнигера (Климова Е.А. «Основные микрометоды анализа органических соединений». М.: Химия, 1967, С.115).

Молекулярно-массовые характеристики и микроструктура исходных и хлорированных полидиенов определены с использованием гель-хроматографии (Waters-2000) и ЯМР-спектроскопии (Bruker-AM 500).

Физико-механические показатели вулканизатов на основе хлорированных

полидиенов приведены в таблице.

Нижеприведенные примеры иллюстрируют данное изобретение.

Пример 1.

5 К раствору, содержащему 100 г 3,4-полиизопрена (1,47 моль) и 350 мл хлороформа (4,4 моль), подают 7,4 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание хлора 4,8% масс.) и 115 мл эпихлоргидрина (1,47 моль) и при интенсивном перемешивании и температуре 105°C проводят модификацию в течение 15 часов. По окончании процесса раствор
10 модифицированного полидиена осаждают 900 мл этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°C. Мольные соотношения полидиен:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:1:3,0:0,007. Содержание связанного в полимере хлора - 5,0% масс.

Пример 2.

15 К раствору, содержащему 68 г 3,4-полиизопрена (1 моль) и 280 мл хлороформа (3,5 моль), подают 5,0 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание хлора 4,8% масс.) и 160 мл эпихлоргидрина (2,0 моль) и при интенсивном перемешивании и температуре 105°C проводят модификацию в течение 16 часов. По
20 окончании процесса раствор модифицированного полидиена осаждают 700 мл этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°C. Мольные соотношения полидиен:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:2,0:3,5:0,007. Содержание связанного в полимере хлора - 8,3% масс.

Пример 3.

25 К раствору, содержащему 68 г 3,4-полиизопрена (1 моль) и 260 мл хлороформа (3,25 моль), подают 5,0 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание хлора 4,8% масс.) и 70 мл окиси пропилена (1,0 моль) и при интенсивном перемешивании и температуре 105°C проводят модификацию в течение 15 часов. По
30 окончании процесса раствор модифицированного полидиена осаждают 700 мл этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°C. Мольные соотношения полидиен:окись пропилена:хлороформ:катализатор 1:1,0:3,25:0,007. Содержание связанного в полимере хлора - 8,1% масс.

Пример 4.

35 К раствору, содержащему 68 г 3,4-полиизопрена (1 моль) и 280 мл хлороформа (3,5 моль), подают 10,0 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание хлора 4,8% масс.) и 120 мл эпихлоргидрина (1,5 моль) и при интенсивном перемешивании и температуре 105°C проводят модификацию в течение 15 часов. По
40 окончании процесса раствор модифицированного полидиена осаждают 700 мл этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°C. Мольные соотношения полидиен:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:1,5:3,5:0,014. Содержание связанного в полимере хлора - 8,2% масс.

Пример 5.

45 К раствору, содержащему 54 г 1,2-полибутадиена (1 моль) и 280 мл хлороформа (3,5 моль), подают 5,0 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание хлора 4,8% масс.) и 80 мл эпихлоргидрина (1,0 моль) и при интенсивном перемешивании и температуре 105°C проводят модификацию в течение 16 часов. По
50 окончании процесса раствор модифицированного полидиена осаждают 700 мл этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°C. Мольные соотношения полидиен:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:1,0:3,5:0,007. Содержание связанного в полимере хлора - 6,4% масс.

Пример 6.

К раствору, содержащему 20 г СКД (0,37 моль) и 100 мл хлороформа (1,25 моль),
 подают 1,85 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание
 хлора 4,8% масс.) и 30 мл эпихлоргидрина (0,37 моль) и при интенсивном
 5 перемешивании и температуре 105°С проводят модификацию в течение 16 часов. По
 окончании процесса раствор модифицированного полидиена осаждают 300 мл
 этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°С. Мольные соотношения
 полидиен:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:1,0:3,5:0,007. Содержание
 10 связанного в полимере хлора - 10,5% масс.

Пример 7.

К раствору, содержащему 90 г ТЭП-ИС (1,0 моль) и 280 мл хлороформа (3,5 моль),
 подают 7,5 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание
 хлора 4,8% масс.) и 78 мл эпихлоргидрина (1,0 моль) и при интенсивном
 15 перемешивании и температуре 105°С проводят модификацию в течение 16 часов. По
 окончании процесса раствор модифицированного полидиена осаждают 800 мл
 этилового спирта и сушат на вальцах при температуре 120°С. Мольные соотношения
 полидиен:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:1,0:3,5:0,01. Содержание
 20 связанного в полимере хлора - 4,5% масс.

Пример 8.

К раствору, содержащему 21,3 г СКД-0 (0,37 моль) и 100 мл хлороформа (1,25
 моль), подают 1,85 г раствора хлористого лития в полипропиленоксиде (содержание
 хлора 4,8% масс.) и 30 мл эпихлоргидрина (0,37 моль) и при интенсивном
 25 перемешивании и температуре 105°С проводят модификацию в течение 16 часов. По
 окончании процесса раствор модифицированного полидиена отмывают водой (3
 отмывки по 100 мл) и сушат в вакууме при температуре 90°С. Мольные соотношения
 олигодие:эпихлоргидрин:хлороформ:катализатор 1:1,0:3,5:0,007. Содержание
 30 связанного хлора - 12% масс.

Пример 9 (контрольный).

К 34 г 3,4-полиизопрена (0,5 моль) и 0,8 г тетраметиламмонийбромиды подают
 раствор, состоящий из 120 мл хлороформа (1,5 моль) и 35 мл окиси пропилена (0,5
 моль), и при интенсивном перемешивании и температуре 105°С проводят
 35 модификацию в течение 16 часов. По окончании процесса раствор
 модифицированного полидиена осаждают 400 мл этилового спирта и сушат на
 вальцах при температуре 120°С. Мольные соотношения полидиен:окись пропилен:
 хлороформ 1:1:3,0; 1% катализатора в расчете на полимер. Содержание связанного в
 40 полимере хлора - 2,0% масс.

Таким образом, предлагаемый способ не требует использования высоких
 температур и оборудования, работающего при высоких давлениях, и позволяет
 получать растворимые в органических растворителях (толуоле, хлороформе,
 этилацетате и др.) как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные полидиены с
 45 дихлорциклопропановыми группами, содержание хлора при этом составляет 4,5-12%
 масс. Вулканизаты на основе полученных модифицированных полидиенов обладают
 хорошими физико-механическими показателями.

Таблица

Физико-механические показатели	Свойства вулканизатов на основе хлорированных полидиенов			
	№ примера			
	1	3	5	7
Напряжение при 100%				

удлинении, МПа	2,1	3,8	2,8	3,2
Напряжение при 300% удлинении, МПа	7,0	9,1	11,6	9,1
Прочность при растяжении, МПа при 20°С	10,7	11,9	13,0	11,0
Относительное удлинение, %	390	405	330	380
Остаточное удлинение, %	3	20	14	14

Формула изобретения

Способ получения модифицированных полидиенов, содержащих дихлорциклопропановые группы, взаимодействием полидиенов в присутствии катализатора с хлороформом и окисью олефина, заключающийся в том, что полидиен задается в виде раствора в хлороформе, в качестве катализатора используют хлористый литий в виде раствора в полипропиленоксиде, а в качестве окиси олефина - эпихлоргидрин или окись пропилена и процесс проводят при мольном соотношении полидиен:окись олефина:хлороформ:катализатор, равном 1:(1,0-2,0):(3,0-3,5):(0,007-0,014).