



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 487 137** (13) **C2**

(51) МПК
C08C 19/44 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C08F 236/08 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011140301/05, 04.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.10.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.10.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2013 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 10.07.2013 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2009077837 A1, 25.06.2009. US 5959048
B1, 28.09.1999. SU 1001671 A1, 23.02.1992. RU
2175330 C1, 27.10.2001.

Адрес для переписки:

117997, Москва, ГСП-7, ул.
Кржижановского, 16, корп.1, ОАО "СИБУР
Холдинг", старшему исполнительному вице-
президенту

(72) Автор(ы):

Будеева Анна Викторовна (RU),
Рахматуллин Артур Игоревич (RU),
Рогалев Александр Викторович (RU),
Аксенов Виктор Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "СИБУР
Холдинг" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ДИЕНОВЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения синтетических каучуков, в частности диеновых (со)полимеров, таких как полибутадиен, полиизопрен и бутадиен-стирольный каучук (БСК), применяемых при производстве шин, резинотехнических изделий, модификации битумов, в электротехнической и других областях. Описан способ получения (со)полимеров, который осуществляют в двух параллельных реакторах, в каждом из которых проводят полимеризацию диенов или сополимеризацию их между собой и/или с арилвинильными соединениями. При этом в первый реактор подают литийорганический инициатор, электронодонорную добавку и

разветвляющий агент, во второй реактор подают литийорганический инициатор, электронодонорную добавку и функционализирующий агент. Полученные в первом и втором реакторах полимеризационные смеси смешивают друг с другом, затем осуществляют реакцию обрыва цепи. Технический результат - получение разветвленных функционализированных (со)полимеров диенов, характеризующихся статистическим распределением мономерных звеньев, содержанием виниловых звеньев более 60%, узким молекулярно-массовым распределением и регулируемым содержанием разветвленной и функционализированной частей в (со)полимере. 14 з.п. ф-лы, 20 пр.

RU 2 487 137 C2

RU 2 487 137 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08C 19/44 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C08F 236/08 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011140301/05, 04.10.2011

(24) Effective date for property rights:
04.10.2011

Priority:

(22) Date of filing: 04.10.2011

(43) Application published: 10.04.2013 Bull. 10

(45) Date of publication: 10.07.2013 Bull. 19

Mail address:

117997, Moskva, GSP-7, ul. Krzhizhanovskogo,
16, korp.1, OAO "SIBUR Kholding", ctarshemu
ispolnitel'nomu vitse-prezidentu

(72) Inventor(s):

**Budeeva Anna Viktorovna (RU),
Rakhmatullin Artur Igorevich (RU),
Rogalev Aleksandr Viktorovich (RU),
Aksenov Viktor Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "SIBUR
Kholding" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING BRANCHED FUNCTIONALISED DIENE (CO)

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of synthetic rubbers, in particular diene (co)polymers, such as polybutadiene, polyisoprene and styrene-butadiene rubber (SBR), used in production of tyres and industrial rubber articles, in modifying bitumens, in electrical engineering and in other fields. Described is a method of producing (co)polymers which is carried out in two parallel reactors, in each of which dienes are polymerised or copolymerised with each other and/or with arylvinyl compounds. An organolithium initiator, an electron donor additive and a branching agent are fed into the

first reactor, and an organolithium initiator, an electron donor additive and a functionalising agent are fed into the second reactor. The polymerised mixtures obtained in the first reactor and the second reactor are mixed with each other and a chain termination reaction is then carried out.

EFFECT: obtaining said branched compounds that are characterised by a statistical distribution of monomer units, high content of vinyl units, a narrow molecular mass distribution and a controlled content of branched and functionalised parts in the copolymer.

15 cl, 20 ex

Изобретение относится к области получения синтетических каучуков, в частности диеновых (со)полимеров, таких как полибутадиен, полиизопрен и бутадиен-стирольный каучук (БСК), применяемых при производстве шин, резинотехнических изделий, модификации битумов, в электротехнической и других областях.

Получают диеновые (со)полимеры полимеризацией или сополимеризацией соответствующих мономеров в среде углеводородного растворителя в присутствии литийорганического соединения и электронодонорной добавки, используемой для сближения констант сополимеризации мономеров, в качестве которой используют либо алкотолыаты щелочных металлов, либо третичные диамины, либо эфиры [РФ 2073023, US 6867265 В2, US 4397994, US 4575534].

С целью улучшения технологичности получаемого каучука при его синтезе используют различные разветвляющие агенты, благодаря которым происходит образование разветвленных молекул (со)полимеров. Разветвленность (со)полимеров влияет на такие их характеристики, как кристалличность, пласт-эластичные свойства, эластичность растворов, вязкость расплавов, давая возможность для создания новых сополимерных материалов с улучшенными свойствами.

Анализ литературы показывает [F.Tsutsumi, M.Sakakibara, and N. Oshima, Rubber Chem. Technol., 63,8 (1990), C.A.Sierra, C.Galan, M.J.Gomez Fatou, and V Ruiz Santa Quiteria, Rubber Chem. Technol., 68, 259 (1995)], что существуют две основные группы разветвляющих агентов: органические соединения кремния и олова (силаны, силоксаны, станнаны) и винильные производные (дивинилбензол, триацетобензол и др).

Органические соединения кремния и олова являются наиболее часто используемой группой. Она объединяет большое разнообразие соединений кремния и олова - от простейших представителей - три- и тетрагалогенидов кремния и олова до их функционализированных алкильных производных, таких как $\text{MeO}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SiMeO}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$, $\text{SiCl}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, и силоксанов, например $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3$.

Необходимо отметить, что в промышленности для производства БСК, используемого в качестве компонента резиновых смесей, предпочтение отдают простейшим представителям данной группы разветвляющих агентов: SiCl_4 или SnCl_4 [H.L.Hsieh and R.P.Quirk. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications, Dekker, New York, 1996].

В патенте US 4523618 описывается способ получения разветвленного бутадиен-стирольного каучука с применением в качестве разветвляющего агента соединений общего состава $\text{Cl}_n\text{MeR}_{4-n}$, где $n=3-4$, $\text{Me}=\text{Si}$ или Sn , $\text{R}=\text{Alk}$, $\text{Ar}(\text{C}_1-\text{C}_{20})$. Способ заключается в том, что в реактор загружают раствор мономеров, электронодоноров (0,15-5% масс. ТГФ (тетрагидрофуран) или 0,01-0,5% масс. ТМЭДА (тетраметилэтилендиамин)) и литийорганического инициатора. Сополимеризацию проводят до полной конверсии мономеров при температуре 20-120°C в течение 0,1-24 часов, после чего в сополимеризующуюся смесь добавляют разветвляющий агент. После завершения разветвления сополимер выделяют из реакционной смеси путем добавления к ней низших спиртов. К полученному продукту добавляют стабилизатор - 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол (0,5-1% от массы сополимера). Данный способ позволяет получать разветвленные БСК с содержанием стирола - 25%, 1,2-бутадиена - 32%.

Разветвленные сополимеры, полученные указанным выше способом, имеют низкое содержание 1,2-бутадиеновых звеньев (не более 47%), что является недостаточным для

получения на их основе протекторных резин с требуемым комплексом свойств, а именно высоким сцеплением с мокрым дорожным покрытием, низким сопротивлением качению. Оптимальное содержание 1,2-бутадиеновых звеньев в каучуке для достижения вышеперечисленных свойств должно быть более 60% [Ф.Е.Куперман. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. - Москва, 2005. - 329 с.; А.М.Пичугин. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. - Москва, 2008. - 384 с.].

В патенте компании Bridgestone Corporation (Япония) US 5066721 А (19.11.1991) также описан способ получения разветвленного бутадиен-стирольного каучука, где в качестве разветвляющих агентов используют органические производные кремния, содержащие атомы галогена (хлора или брома). В способе используют простые эфиры (тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диметиловый и дибутиловый эфиры диэтиленгликоля и др.) и третичные амины (пиридин, триэтиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), N-метилморфолин и некоторые другие) в качестве электронодонорной добавки. В качестве инициатора процесса сополимеризации используют литийорганические соединения, в том числе н-бутиллитий. Данный способ позволяет получать сополимеры с содержанием 1,2-бутадиеновых звеньев около 60%.

Из литературы известно, что наличие в структуре сополимера функциональных групп, например олово-, кремний- или амино- содержащих групп, позволяет улучшить распределение усиливающих наполнителей в матрице каучука (сополимера), что в свою очередь приводит к уменьшению гистерезисных потерь и повышению износостойкости, а также сцепных свойств [V.R.-S.Quiteria, C.A.Sierra, J.M.Gómez-Fatou, C.Galán, L.M.Fraga. Tin-coupled styrene-butadiene rubbers (SBRs). Relationship between coupling type and properties // Macromolecular Materials and Engineering, 1999, 246, 2025-2032. C.A.Uraneck, J.N.Short. «Solution-polymerized rubbers with superior breakdown properties // J. Appl.Polym. Sci. 2003, 14, 1421-1432].

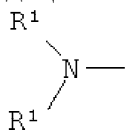
Известен способ получения разветвленного функционализированного БСК, патент US 5268439 (07.12.1993), в котором сополимеризацию стирола и бутадиена проводят в присутствии литийорганического инициатора и электронодонорной добавки с последующим добавлением разветвляющего агента. При этом литиевый инициатор представляет собой трибутилоловолитий $(R)_3SnLi$, где R - алкил, который ввиду присутствия олова выступает и в качестве функционализирующего агента. В качестве электронодонорной добавки используют такие соединения, как N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, тетрагидрофуран, и другие. В качестве разветвляющего агента используют соединения, выбранные из группы $SnCl_4$, алкилоловохлориды, N,N'-диметилэтилмочевину. В результате получают сополимер общего строения R_3SnYLi , где Y - сополимерный радикал, с содержанием стирола - 20,6%, винильных звеньев - 51,4%; вязкостью по Муни - 65 у.е.; условной прочностью - 21 МПа; относительным удлинением - 376%; $tg\delta$ (23°C) - 0,1079; $tg\delta$ (50°C) - 0,0739; $M_n=556000$ г/моль.

При использовании данного способа получают сополимеры с низким содержанием 1,2-бутадиеновых звеньев и высоким значением полидисперсности. Кроме того, недостатком этого способа является необходимость использования дорогостоящего и нестабильного литиевого инициатора, длительность приготовления которого около 20 часов.

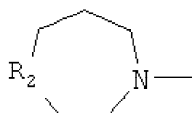
Существует способ получения разветвленного функционализированного бутадиен-стирольного каучука, патент US 5959048 (28.09.1999), выбранный за прототип, в среде ациклического алканового растворителя в присутствии аминоксодержащего

литийорганического инициатора, представляющего собой смесь из 90-10 мас.ч. литийамина формулы A_1Li и 10-90 мас.ч. литийамина формулы A_2Li , где A_1 и A_2 - разные или выбранные независимо из группы: диалкил-, алкил-, циклоалкил- и

дициклоалкильных аминных радикалов, имеющих формулу



и циклических аминных радикалов, имеющих формулу



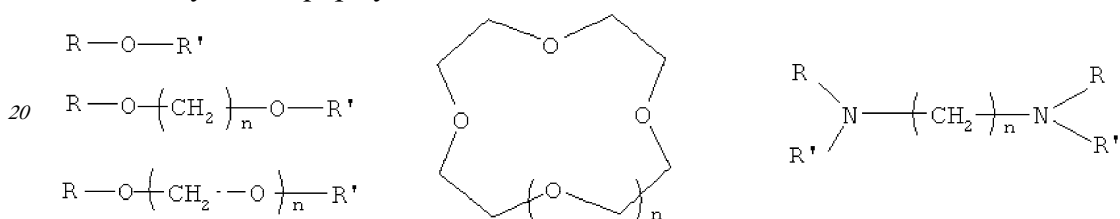
где каждый R_1 независимо выбран из группы алкилов, циклоалкилов и арилов с 3-12 атомами углерода, R_2 выбран из группы алкилена, окси- или аминоалкилена с 3-16 метиленовыми группами (например, смесь триметилгексаметиленамидлития и 3,3,5-триметилтетрагидроазепинлития), с последующим взаимодействием полученного сополимера с разветвляющим агентом, в качестве которого может, в частности, использоваться соединение формулы $(R_3)_aZX_b$, где Z - олово или кремний, R_3 выбран из группы алкилов с 1-20 атомами углерода, арилов с 6-20 атомами углерода; X - хлор или бром; $a=0-3$, $b=1-4$, $a+b=4$. Получение используемого в известном способе инициатора осуществляют взаимодействием *n*-бутиллития со смесью разветвленных аминов указанного выше строения в среде алифатического растворителя. В качестве электронодонорных добавок используют тетрагидрофуран, 2-2'-дитетрагидрофуранпропан, дипиперидинэтан, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, трибутиламин, ТМЭДА, эфиры этиленгликоля, краун-эфиры. Полученный полимер вулканизуют и получают резины с низкими гистерезисными потерями, уменьшением сопротивления качению и пониженным теплообразованием. Полученный сополимер содержит 20,1% - стирола (1,6% блочного стирола), 43,8% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - $-49^\circ C$, $M_n=145511$, полидисперсность - 1,9, вязкость по Муни - 62 ед.

Сополимеры, получаемые по данному способу, имеют низкое содержание 1,2-бутадиеновых звеньев. Кроме того, недостатком описанного способа получения функционализированного разветвленного сополимера является необходимость использования в качестве инициатора раствора нестабильных амидов лития, при хранении которого более 30 суток наблюдается выпадение азотсодержащего инициатора, что приводит к снижению его концентрации в растворе, в связи с чем становится затруднительна подача на полимеризацию требуемого количества инициатора. Также получение такого инициатора осуществляют при взаимодействии *n*-бутиллития со смесью двух различных аминов, так как при использовании только одного из аминов происходит практически мгновенное его осаждение [Патент РФ 2175330].

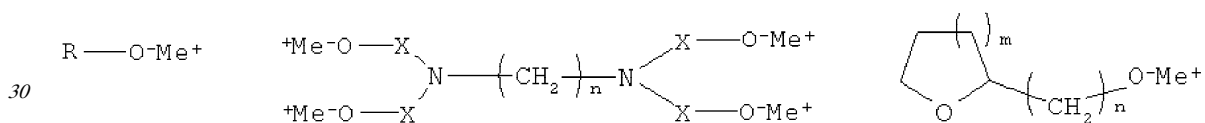
Задачей настоящего изобретения является разработка эффективного способа получения разветвленных функционализированных (со)полимеров диенов, характеризующихся статистическим распределением мономерных звеньев, высоким содержанием виниловых звеньев (1,2-бутадиеновых и/или 3,4-изопреновых звеньев (более 60%)) и узким молекулярно-массовым распределением (1,4-1,7), позволяющего регулировать содержание разветвленной и функционализированной частей в (со)полимере.

Поставленная задача и технический результат достигаются тем, что получение разветвленных функционализированных (со)полимеров диенов проводят путем полимеризации диенов или сополимеризации их между собой и/или с арилвинильными соединениями в углеводородном растворителе в присутствии литийорганического инициатора, электронодонорной добавки, функционализирующего и разветвляющего агентов. При этом в качестве диенов предпочтительно использовать сопряженные диены, такие как бутадиен и/или изопрен. В качестве арилвинильного соединения можно использовать стирол, альфа-метилстирол и др. В качестве литийорганического инициатора используют соединение, выбранное из группы, включающей этиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, трет-октиллитий, фениллитий, 2-нафтиллитий, 4-бутилфениллитий, 4-фенилбутиллитий и циклогексиллитий.

В качестве электронодонорной добавки используют соединение, содержащее, по крайней мере, один гетероатом и/или его смесь с алкоксидами щелочных и/или щелочноземельных металлов. Например, соединения, представленные одной из нижеследующих формул:



где $n=1-20$; $\text{R}, \text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, s\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_6\text{H}_5, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5, m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ и



где $n=1-20$; $m=1-4$; $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{X}=-\text{CH}_2-, -\text{C}_2\text{H}_4-, -\text{C}_3\text{H}_6-, -\text{C}_4\text{H}_8-, -\text{C}_5\text{H}_{10}, -\text{C}_6\text{H}_{12}, -\text{C}_7\text{H}_{14}, -\text{C}_8\text{H}_{16}$; $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, s\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_6\text{H}_5, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5, m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Также в качестве электронодонорной добавки могут выступать и продукты взаимодействия вышеперечисленных соединений, которые могут образовываться как до введения их в полимеризационную смесь, так и после. При этом мольное соотношение литийорганического инициатора к соединению, содержащему, по крайней мере, один гетероатом, составляет 1:(0,1-1,0), а мольное соотношение литийорганического инициатора к алкоксиду щелочного и/или щелочноземельного металла составляет 1:(0,1-1,0). Указанные пределы мольных соотношений определяются необходимостью получения заданного значения винильных групп в бутадиеновой составляющей полимерной цепи, регулирования степени статистического распределения (микроблочности) стирола в каучуке.

Процесс сополимеризации осуществляют при температуре 30-80°C в двух параллельных реакторах, в каждом из которых проводят (со)полимеризацию соответствующих мономеров, при этом в первый реактор подают литийорганический инициатор в количестве 1,2-2,0 ммоль на 100 г мономеров с последующим добавлением разветвляющего агента предпочтительно на конверсии 50-100%, а во второй реактор подают литийорганический инициатор в количестве 0,8-1,4 ммоль

на 100 г мономеров с последующим добавлением функционализирующего агента предпочтительно на конверсии 95-100%; затем полученные полимеризационные смеси из реакторов подают в третий реактор в массовом соотношении первого ко второму в интервале (0,01-0,99) - (0,99-0,01), где смешивают друг с другом, с последующим
5 осуществлением реакции обрыва цепи.

В качестве разветвляющего агента добавляют одновременно или последовательно, как каждый в отдельности, так и в различных сочетаниях следующие соединения $\text{ЭHal}_3\text{R}_2$, $\text{ЭHal}_3\text{R}$, Э'Hal_4 , где Э и Э' выбраны из группы Sn, Ge, Si; Hal=F, Cl, Br, I; R -
10 алкил $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, или арил; и C_6H_6 : у которого, по крайней мере, два атома водорода замещены на группу, выбранную из следующего ряда -Hal, -CH=CH₂, -C(O)Alk. При этом разветвляющий агент используют в мольном соотношении к литийорганическому инициатору 0,01-0,99. Разветвление предпочтительно проводить при температуре 60-80°C в течение 5-120 мин.

В качестве функционализирующих агентов используют соединения, выбранные из группы: N,N-ди-замещенные аминокрилаамиды и N,N-ди-замещенные аминокрилметакрилаамиды, такие как N,N-диметиламинопропил акриламид и N,N-диметиламинопропил метакриламид; N,N-дизамещенные аминокрилоароматические соединения, такие как N,N-диметиламиноэтил стирол и N,N-диэтиламиноэтил стирол; N-замещенные циклические амиды, такие как N-метил-2-пирролидон, N-винил-2-пирролидон, N-фенил-2-пирролидон, N-метил-эпсилон-капролактан; N-замещенные циклические мочевины, такие как 1,3-диметилэтилен мочевина и 1,3-диэтил-2-имидазолидин; а также N-замещенные аминокетоны, такие, например, как N,N'-бис-
20 (диметиламино)бензофенон (кетон Михлера) и N,N'-бис-(диэтиламино)бензофенон. Функционализирующий агент используют при мольном соотношении к литийорганическому инициатору в пределах 0,5-1,0. Функционализацию предпочтительно проводить при температуре 60-80°C в течение 15-60 минут.

После проведения синтеза осуществляют дезактивацию катализатора и стабилизацию каучука путем введения в полимеризат раствора антиоксиданта, например, агидол-2 или другого типа в количестве 0,2-0,6% масс. Затем проводят выделение каучука известными способами, такими как водно-паровая дегазация и сушка на вальцах.

Использование заявленного способа позволяет получать разветвленные функционализованные (со)полимеры диенов со статистическим распределением мономерных звеньев, узким ММР, высоким содержанием виниловых звеньев (1,2-бутадиеновых и/или 3,4-изопреновых звеньев (более 60%)). Основным достоинством
40 данного способа является то, что возможно регулирование разветвленной и функционализованной частей в каучуке. Это дает возможность получать каучуки различной природы (например, с большей степенью разветвленности, но с меньшей степенью функционализации и наоборот либо с равной степенью функционализации и разветвленности), что в свою очередь повлияет на свойства как самого каучука, так и резиновых смесей, получаемых на его основе. При большей степени
45 разветвленности (60-90%) улучшаются технологические свойства каучука, при большей степени функционализации улучшаются динамические показатели резиновых смесей на их основе. Таким образом, можно получать каучуки с различным
50 диапазоном свойств, тем самым удовлетворять требования потребителей и расширять область их применения.

Изобретение иллюстрируется следующими нижеприведенными примерами.

Пример 1 (по прототипу). В стеклянный заполненный азотом реактор с мешалкой

загружают 144 г бутадиена и 36 г стирола и дозируют 2 мл 0,9 М (1,8 ммоль) раствора инициатора (смесь гексаметиленамида лития и пиридина лития), затем вводят N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) в мольном соотношении ТМЭДА/RLi=0,30. Реакционную массу перемешивают при 50°C в течение 1,5 часа, затем при этой же температуре вводят разветвляющий агент тетрахлорид олова (SnCl₄) 3,6·10⁻⁴ моль в молярном соотношении SnCl₄:1/4 RLi=0,8:1. Полученный продукт содержит 20,1% - стирола (1,6% блочного стирола), 43,8% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -49°C, M_n=145511, полидисперсность - 1,9, вязкость по Муни - 62 ед.

Пример 2. В два параллельных стеклянных реактора, каждый из которых объемом 1 литр, снабженных устройствами для замера температуры и давления, загрузки и выгрузки, мешалкой и рубашкой, вводят шихту, состоящую из 350 г нефраса, предварительно осушенного и обескислороженного, 46 г бутадиена и 12 г стирола (массовое соотношение мономеров в реакционной среде 80:20). Температура подачи шихты в реакторы минус 10°C, по достижении в реакторах 15°C вводят каталитическую систему, состоящую из н-бутиллития и смеси электронодонорных добавок. Смесь электронодонорных добавок включает в себя тетраметилэтилендиамин в виде раствора в нефрасе концентрацией 0,066 М из расчета ТМЭДА/н-бутиллитий = 0,7 моль и раствор тетрагидрофурфурилата натрия в толуоле концентрацией 0,07 М из расчета ТГФН/н-бутиллитий = 0,6 моль. В первый реактор н-бутиллитий подают в виде раствора в нефрасе (концентрацией 0,16 М) из расчета 1,5 ммоль на 100 г мономеров. Во второй реактор подают н-бутиллитий той же концентрации из расчета 1,0 ммоль на 100 г мономеров. Процесс сополимеризации в обоих реакторах проводят при температуре 60°C до конверсии 98,7%. По достижении конверсии в первый реактор вводят раствор дибутилоловодихлорида в нефрасе концентрацией 0,083 М при мольном соотношении к Li=0,1; реакцию проводят при температуре 80°C в течение 30 минут, затем подают раствор тетрахлорида олова в нефрасе концентрацией 0,085 М при мольном соотношении к Li=0,2, реакцию проводят еще 45 минут при той же температуре. Во второй реактор по достижении конверсии подают функционализирующий агент кетон Михлера в виде раствора концентрацией 0,037 М при мольном соотношении к Li=0,8; реакцию продолжают еще 30 минут при той же температуре. После этого полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,01/0,99 в течение 5 минут. В качестве антиоксиданта используют агидол-2 в количестве 0,5% масс.

Полученный продукт содержит 21,1% - стирола, 64% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -24°C, M_n=318000, полидисперсность - 1,4, вязкость по Муни - 45 ед.

Пример 3. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что дозировка н-бутиллития в первом реакторе составляет 1,2 ммоль на 100 г мономера, а во втором - 0,8 ммоль на 100 г мономеров. В качестве разветвляющего агента в первый реактор вводят раствор дибромдифенилсилан в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,2; реакцию проводят в течение 45 минут при температуре 60°C, затем вводят раствор тетрахлорида германия концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,15, реакцию проводят в течение 45 минут при той же температуре. Во второй реактор по достижении конверсии 99,0% подают функционализирующий агент кетон Михлера, реакцию продолжают еще 15 минут при той же температуре. После этого

полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,99/0,01 в течение 15 минут. Полученный продукт содержит 20% - стирола, 63% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -25°C , $M_n=330000$, полидисперсность - 1,7, вязкость по Муни - 48 ед.

Пример 4. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что в качестве смеси электронодонорных добавок используют диэтиламин в виде раствора в нефрасе концентрацией 0,066 М из расчета диэтиламин/н-бутиллитий = 0,7 моль и раствор ди-трет-бутилового эфира этиленгликоля в нефрасе концентрацией 0,047 М из расчета ДТБЭЭГ/н-бутиллитий=0,7 моль. По достижении конверсии 99,5% в первый реактор вводят раствор дифенилдифторсилана в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,3, реакцию проводят в течение 30 минут при температуре 60°C , затем вводят раствор тетрахлорида олова концентрацией 0,085 М при мольном соотношении к Li=0,1, реакцию проводят в течение 45 минут при той же температуре. Реакцию с функционализирующим агентом во втором реакторе проводят в течение 60 минут. После этого полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,2/0,8 в течение 2 минут.

Полученный продукт содержит 20,5% - стирола, 62% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -27°C , $M_n=310000$, полидисперсность - 1,4, вязкость по Муни - 45 ед.

Пример 5. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что по достижении конверсии 99,0% в первый реактор вводят раствор метилоловотрихлорида в нефрасе концентрацией 0,083 М при мольном соотношении к Li=0,1, реакцию проводят в течение 30 минут при температуре 70°C , затем вводят раствор тетрабромид кремния концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,2, реакцию проводят в течение 60 минут при той же температуре. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,8/0,2 в течение 10 минут.

Полученный продукт содержит 20,2% - стирола, 66% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -21°C , $M_n=307000$, полидисперсность - 1,6, вязкость по Муни - 46 ед.

Пример 6. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что раствор дибутиловодибромид в нефрасе концентрацией 0,083 М при мольном соотношении к Li=0,2 и раствор тетрахлорида германия в нефрасе концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,15 подают одновременно в первый реактор, реакцию проводят при температуре 80°C в течение 45 минут. Во второй реактор в качестве функционализирующего агента добавляют N,N-диметиламинопропил метакриламид при мольном соотношении к Li=1,0; реакцию проводят в течение 30 минут. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,3/0,7 в течение 5 минут.

Полученный продукт содержит 20,5% - стирола, 65% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -25°C , $M_n=322000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по Муни - 46 ед.

Пример 7. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что в качестве смеси электронодонорных добавок используют

тетрагидрофурфурилат калия в виде раствора в толуоле концентрацией 0,075 М из расчета ТГФК/н-бутиллитий = 0,8 моль и раствор ди-трет-бутилового эфира этиленгликоля в нефрасе концентрацией 0,047 М из расчета ДТБЭЭГ/н-бутиллитий = 0,6 моль. Дозировка н-бутиллития в первом реакторе составляет 2,0 ммоль на 100 г мономера, а во втором - 1,2 ммоль на 100 г мономеров. Разветвление проводят одновременно раствором трибромэтилсилана в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,25 и раствором тетраоксида олова концентрацией 0,085 М при мольном соотношении к Li=0,125; реакцию проводят в течение 30 минут при температуре 60°C. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,5/0,5 в течение 20 минут.

Полученный продукт содержит 19,8% - стирола, 61% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -20°C, $M_n=260000$, полидисперсность - 1,45, вязкость по Муни - 42 ед.

Пример 8. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что разветвление проводят одновременно раствором фенилтрихлорсилана в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,1 и раствором тетраоксида кремния в нефрасе концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,2, реакцию проводят в течение 60 минут при температуре 65°C. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,4/0,6 в течение 20 минут.

Полученный продукт содержит 19,7% - стирола, 63% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -23°C, $M_n=328000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по Муни - 47 ед.

Пример 9. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что дозировка н-бутиллития в первом реакторе составляет 1,6 ммоль на 100 г мономера, а во втором - 1,0 ммоль на 100 г мономеров, разветвление проводят одновременно раствором дифенилоловодихлорида в нефрасе концентрацией 0,083 М при мольном соотношении к Li=0,2 и раствором тетраоксида германия в нефрасе концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,15, реакцию проводят в течение 30 минут при температуре 65°C. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,6/0,4 в течение 7 минут.

Полученный продукт содержит 20% - стирола, 64% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -24°C, $M_n=299000$, полидисперсность - 1,6, вязкость по Муни - 45 ед.

Пример 10. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что дозировка н-бутиллития в первом реакторе составляет 1,7 ммоль на 100 г мономера, а во втором - 1,1 ммоль на 100 г мономеров, разветвление проводят одновременно раствором дифенилоловодихлорида в нефрасе концентрацией 0,08 М при мольном соотношении к Li=0,2 и раствором тетраоксида олова в нефрасе концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,15, реакцию проводят в течение 60 минут при температуре 70°C. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,5/0,5 в течение 12 минут.

Полученный продукт содержит 21% - стирола, 65% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -22°C, $M_n=315000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по

Муни - 46 ед.

Пример 11. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что дозировка н-бутиллития в первом реакторе составляет 1,6 ммоль на 100 г мономера, а во втором - 1,0 ммоль на 100 г мономеров, разветвление проводят одновременно раствором метилтрихлорсилана в нефрасе концентрацией 0,08 М при мольном соотношении к Li=0,2 и раствором тетрахлоорида германия в нефрасе концентрацией 0,09 М при мольном соотношении к Li=0,15, реакцию проводят в течение 60 минут при температуре 70°C. Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,4/0,6 в течение 20 минут.

Полученный продукт содержит 21% - стирола, 63% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -23°C, $M_n=330000$, полидисперсность - 1,6, вязкость по Муни - 48 ед.

Пример 12. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что по достижении конверсии 50,0% в первый реактор в качестве разветвляющего агента вводят раствор дивинилбензола в нефрасе концентрацией 0,09 М при мольном соотношении к Li=0,1, реакцию проводят в течение 45 минут при температуре 70°C, затем вводят раствор тетрабромид олова концентрацией 0,08 М при мольном соотношении к Li=0,2, реакцию проводят в течение 60 минут при той же температуре.

Полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,8/0,2 в течение 10 минут.

Полученный продукт содержит 20,8% - стирола, 64% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - 25°C, $M_n=300000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по Муни - 42 ед.

Пример 13. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что в качестве инициатора используется фениллитий, в качестве электронодонорной добавки используют диэтиламин в виде раствора в нефрасе концентрацией 0,066 М из расчета диэтиламин/фениллитий=1 моль. В первый реактор фениллитий подают в виде раствора в эфире (концентрацией 0,16 М) из расчета 1,5 ммоль на 100 г мономеров. Во второй реактор подают фениллитий той же концентрации из расчета 1,0 ммоль на 100 г мономеров.

Полученный продукт содержит 20% - стирола, 60% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -26°C, $M_n=240000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по Муни - 35 ед.

Пример 14. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличается тем, что в качестве инициатора используется полибутадиениллития. В качестве разветвляющего агента в первый реактор вводят раствор дибромдифенилсилан в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,1; реакцию проводят в течение 45 минут при температуре 60°C, затем вводят раствор тетрахлоорида германия концентрацией 0,089 М при мольном соотношении к Li=0,2, реакцию проводят в течение 45 минут при той же температуре. Во второй реактор по достижении конверсии 99,0% подают функционализирующий агент 1,3-диэтил-2-имидазолидинон, реакцию продолжают еще 45 минут при той же температуре. После этого полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,5/0,5 в течение 15 минут.

Полученный продукт содержит 20% - стирола, 63% - 1,2-бутадиеновых звеньев,

температура стеклования - -25°C , $M_n=380000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по Муни - 55 ед.

Пример 15. Осуществляют, как описано в примере 13.

Отличие заключается в том, что в два параллельных металлических реактора, каждый из которых объемом 2 литра, снабженных устройствами для замера температуры и давления, загрузки и выгрузки, мешалкой и рубашкой, вводят шихту, состоящую из 700 г нефраса, предварительно осушенного и обескислороженного, 116 г бутадиена. По достижении конверсии 99,5% в первый реактор вводят раствор дифенилдифторсилана в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,4, реакцию проводят в течение 30 минут при температуре 60°C , затем вводят раствор тетраоксида олова концентрацией 0,085 М при мольном соотношении к Li=0,05, реакцию проводят в течение 45 минут при той же температуре. Реакцию с функционализирующим агентом - N,N-диметиламинопропилакриламидом во втором реакторе проводят в течение 30 минут. После этого полимеризационную смесь из первого реактора смешивают с полимеризационной смесью второго реактора в массовом соотношении 0,8/0,2 в течение 20 минут.

Полученный продукт имеет 66% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -38°C , $M_n=380000$, полидисперсность - 1,7, вязкость по Муни - 55 ед.

Пример 16. Осуществляют, как описано в примере 13.

Отличие заключается в том, что в два параллельных металлических реактора, каждый из которых объемом 1 литр, снабженных устройствами для замера температуры и давления, загрузки и выгрузки, мешалкой и рубашкой, вводят шихту, состоящую из 350 г нефраса, предварительно осушенного и обескислороженного, 54 г бутадиена и 4 г изопрена. В качестве электронодонорной добавки используют бутилат кальция в виде раствора в толуоле концентрацией 0,066 М из расчета бутилат кальция/фениллитий=1 моль. По достижении конверсии 99,5% в первый реактор вводят раствор дифенилдифторсилана в нефрасе концентрацией 0,082 М при мольном соотношении к Li=0,5, реакцию проводят в течение 30 минут при температуре 60°C , затем вводят раствор тетраоксида олова концентрацией 0,085 М при мольном соотношении к Li=0,2, реакцию проводят в течение 45 минут при той же температуре.

Полученный продукт имеет состав изопрен/бутадиен=7/93, 60% - 3,4-изопреновых звеньев, 66% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -14°C , $M_n=380000$, полидисперсность - 1,7, вязкость по Муни - 55 ед.

Пример 17. Осуществляют, как описано в примере 7.

Отличается тем, что в два параллельных металлических реактора, каждый из которых объемом 1 литр, снабженных устройствами для замера температуры и давления, загрузки и выгрузки, мешалкой и рубашкой, вводят шихту, состоящую из 350 г нефраса, предварительно осушенного и обескислороженного, 58 г изопрена. В качестве инициатора используется полиизопрениллития. Дозировка полиизопрениллития в первом реакторе составляет 2 ммоль на 100 г мономера, а во втором - 1,4 ммоль на 100 г мономеров.

Полученный продукт содержит 57% - 3,4 - изопреновых звеньев, температура стеклования - 22°C , $M_n=240000$, полидисперсность - 2, вязкость по Муни - 60 ед.

Пример 18. Осуществляют, как описано в примере 2.

Приложение 2.

Отличается тем, что в качестве электронодонорной добавки используют диметилсульфид в виде раствора в толуоле концентрацией 0,066 М из расчета диметилсульфид/н-бутиллитий=1 моль. Во второй реактор после достижения

конверсии 95% подают функционализирующий агент N-метил-эпсилон-капролактам, реакцию ведут при 60°C в течение 30 минут.

Полученный продукт содержит 20% - стирола, 60% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -26°C, $M_n=240000$, полидисперсность - 1,5, вязкость по Муни - 35 ед.

Пример 19. Осуществляют, как описано в примере 2.

Отличие заключается в том, что в два параллельных металлических реактора, каждый из которых объемом 1 литр, снабженных устройствами для замера температуры и давления, загрузки и выгрузки, мешалкой и рубашкой, вводят шихту, состоящую из 350 г нефраса, предварительно осушенного и обескислороженного, 17 г стирола, 20 г бутадиена и 20 г изопрена. Смесь электронодонорных добавок включает в себя тетраметилэтилендиамин в виде раствора в нефрасе концентрацией 0,066 М из расчета ТМЭДА/н-бутиллитий=0,15 моль и раствор тетрагидрофурфурилата натрия в толуоле концентрацией 0,07 М из расчета ТГФН/н-бутиллитий=0,1 моль. Во второй реактор после достижения конверсии 98% подают функционализирующий агент N,N-диэтиламиноэтилстирол, реакцию ведут при 60°C в течение 30 минут.

Полученный продукт имеет состав стирол/изопрен/бутадиен=28/36/36, 52% - 3,4-изопреновых звеньев, 45% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -21°C, $M_n=300000$, полидисперсность - 1,8, вязкость по Муни - 55 ед.

Пример 20. Осуществляют, как описано в примере 7.

Отличие заключается в том, что в два параллельных металлических реактора, каждый из которых объемом 1 литр, снабженных устройствами для замера температуры и давления, загрузки и выгрузки, мешалкой и рубашкой, вводят шихту, состоящую из 350 г нефраса, предварительно осушенного и обескислороженного, 10 г альфа-метилстирола, 20 г бутадиена и 25 г изопрена. Смесь электронодонорных добавок включает в себя тетраметилэтилендиамин в виде раствора в нефрасе концентрацией 0,066 М из расчета ТМЭДА/н-бутиллитий=0,5 моль и раствор тетрагидрофурфурилата калия в толуоле концентрацией 0,1 М из расчета ТГФН/н-бутиллитий=0,15 моль. Во второй реактор после достижения конверсии 98% подают функционализирующий агент N-метилпирролидон, реакцию ведут при 60°C в течение 30 минут.

Полученный продукт имеет состав альфа-метилстирол/изопрен/бутадиен=18/36/46, 60% - 3,4-изопреновых звеньев, 49% - 1,2-бутадиеновых звеньев, температура стеклования - -18°C, $M_n=308000$, полидисперсность - 1,86, вязкость по Муни - 57 ед.

Формула изобретения

1. Способ получения разветвленных функционализированных диеновых (со)полимеров путем полимеризации диенов или сополимеризации их между собой и/или с арилвинильными соединениями в углеводородном растворителе в присутствии литийорганического инициатора, электронодонорной добавки, функционализирующего и разветвляющего агентов, отличающийся тем, что процесс осуществляют в двух параллельных реакторах, в каждом из которых проводят полимеризацию диенов или сополимеризацию их между собой и/или с арилвинильными соединениями, при этом в первый реактор подают литийорганический инициатор, электронодонорную добавку и разветвляющий агент, во второй реактор подают литийорганический инициатор, электронодонорную добавку и функционализирующий агент с последующим смешением полученных полимеризационных смесей друг с другом.

