

УДК 678.762.2-134.622

А.В. Фирсова, канд. техн. наук, зав. лаб. № 2  
(ВФ ФГУП «НИИСК», г. Воронеж, Российская Федерация);  
О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;  
В.В. Бердников, асп.  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

Нынешние тенденции диктуют необходимость решения проблемы своевременного и полного обеспечения резиновой промышленности каучуками анионной полимеризации, полученными с применением отечественного сырья и удовлетворяющими современным повышенным требованиям потребителей [1]. На сегодняшний день основная масса протекторных резин для «зелёных» шин с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик (сниженное сопротивление качению, повышенная износостойкость, улучшенное сцепление с мокрым и обледенелым дорожным покрытием) производится с использованием модифицированных статистических сополимеров бутадиена со стиролом (ДССК), синтезируемых в присутствии каталитических систем на основе алкиллитиевых соединений и модифицирующих добавок [2].

Модификаторы литийорганических инициаторов представляют собой смешанные алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов, где в качестве органической компоненты выбрана смесь амино- и эфирспиртов [3–4]. Основная функция модификаторов – регулирование микроструктуры диеновых звеньев сополимеров, сближение констант полимеризации сопряженных диенов и винилароматических соединений, повышение скорости (со)полимеризации и, также, при синтезе низкомолекулярных (со)полимеров с передачей цепи – проведение процессов передачи цепи. Аминоспирты и эфирспирты повышают растворимость аминоксодержащих алкоголятов в алифатических растворителях. Щелочные металлы необходимы для предотвращения процессов гелеобразования, регулирования микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик полимеров, а щелочноземельные металлы – для сочетания алкоголятов различной природы за счет процессов переметаллирования с целью получения полифункциональных алкоголятов.

В настоящее время наблюдается нехватка одного из компонентов модификаторов – тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС), по причине отсутствия производств данного спирта на территории РФ. В

ходе работ по импортозамещению проведены исследования по разработке способа синтеза модификаторов, протекающего с полной конверсией алкоксидов металлов и позволяющего получить продукт с высокой концентрацией основного вещества в растворе углеводов, устойчивого при хранении, проявляющего высокую эффективность в анионной (со)полимеризации сопряженных диенов и винилароматических соединений.

В процессе получения модификаторов испытан ряд спиртов различного строения и выявлено, что наиболее перспективными спиртами для замены ТГФС являются алкилкарбитолы отечественного производства, имеющие более высокие температуры кипения, что повышает эффективность их использования в процессе получения модификаторов на стадии синтеза алкоксидов щелочных металлов.

Установлено, что синтез модификаторов целесообразно осуществлять в две стадии. На первой стадии смесь N,N,N',N'-тетра(оксипропил)этилендиамина(лапрамола-294) и этилкарбитола или ТГФС подвергали взаимодействию с гидроксидом натрия. На второй стадии полученные алколяты подвергали взаимодействию с металлическим кальцием до полного превращения гидроксильных групп в алколятные. Эффективность модификаторов оценивали путём проведения растворной анионной сополимеризации дивинила со стиролом в реакторе объемом 10 л, снабжённым перемешивающим устройством, рубашкой для поддержания постоянной температуры и устройствами для ввода растворов инициатора, модификатора и отбора раствора полимера. В результате взаимодействия модификатора и н-бутиллития, подаваемых в шихту (осушенный алифатический растворитель + мономеры), происходит образование каталитического комплекса в режиме «*in situ*», после чего осуществляется протекание стадии иницирования процесса сополимеризации. Далее протекает процесс сополимеризации бутадиена со стиролом с образованием воспроизводимых полимеров с регулируемой микроструктурой за счет разнородных металлов, входящих в состав модификатора.

В таблице приведены условия синтеза и свойства каучуков ДССК, полученных на серийном модификаторе М-11 - на основе ТГФС и на экспериментальном модификаторе М-11К - на основе этилкарбитола. При одинаковых соотношениях компонентов иницирующей системы (н-бутиллитий – модификатор) процесс сополимеризации при использовании экспериментального модификатора проходит за 1 ч с более высокой конверсией мономеров, у каучуков наблюдаются достаточно высокие показатели вязкости по Муни. Максимальное содержание 1,2-звеньев наблюдается у опытного образца, полученного с применением этилкарбитола в составе модификатора.

**Таблица – Условия синтеза и свойства каучуков ДССК**

Наименование показателей	ДССК-2560 М27 (на основе М-11)	ДССК-2560Ф М27 (на основе М-11К)
Мольное соотношение н-BuLi:модификатор	1:1,22	1:1,22
[Li], ммоль/ 1 кг мономеров	9,1	9,0
Конверсия мономеров по с.о. за 1 ч, %	94	97
<i>Микроструктура</i>		
Содержание стирола связанного, %	24,7	26,5
Содержание 1,2-звеньев, %	66,2	68,4
Содержание 1,4-цис-звеньев, %	16,5	14,1
Содержание 1,4-транс-звеньев, %	17,3	17,5
<i>Свойства каучуков</i>		
Вязкость по Муни, ML(1+4), ед. Муни	62	58
Площадь под релаксационной кривой усл. ед. Муни/сек	760	680

Таким образом, основываясь на результатах проведенных исследований, можно смело рекомендовать использование нового модификатора М-11К при серийном производстве ДССК-2560М27.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование эксплуатационных свойств резин на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 ВВ / М. И. Фаляхов, А. С. Лынова, О. В. Карманова, Н. А. Михалева // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – № 1(67). – С. 146-150.

2. Изучение влияния смешанных алкоголятов оксипропилированных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых полимеров / А. В. Фирсова, О. В. Карманова, В. С. Глуховской, Д. Н. Земский // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 4(62). – С. 147-150.

3. Патент № 2733742, RU С08F 236/10, С08F 236/06, С08F 236/08, С08F 36/06, С08F 36/08, С08L 25/10, С08L 53/02 Способ получения модифицированных сополимеров// Буренина Д. Е., Румянцева А. Л., Полухин Е. Л., Аверков А. М. №2019144237 Заявл. 26.12.2019; опубл. 06.10.2020 Бюл. № 28

4. Пат. № 2644775, RU, С08F 236/06, 212/08, С07F 1/02. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом // Глуховской В. С., Ситникова В. В., Фирсова А. В., Блинов Е. В. № 2016132535 Заявл. 05.08.2016; Опубл. 14.02.2018, Бюл. № 5.