



(51) МПК
C08F 236/10 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011142189/04, 24.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 24.02.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 19.03.2009 US 61/161,680

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 20.02.2015 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 2158076 A**, 06.11.1985. **EP 1559586 A1**, 03.08.2005. **US 2002/0037962 A1**, 28.03.2002. **EP 0263054 A2**, 06.04.1988. **EP 0483046 A1**, 29.04.1992. **US 4396743 A**, 02.08.1983. **RU 2181367 C2**, 20.04.2002

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.10.2011

(86) Заявка РСТ:
 US 2010/025150 (24.02.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/107555 (23.09.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ХАМАНН Эвемарие (DE),
 БАРТОССЕК Хаген Томас (DE),
 КИЗЕКАМП Йоахим (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

СТИРОН ЮРОП ГМБХ (CH)

(54) СТИРОЛ-БУТАДИЕНОВЫЙ КАУЧУК, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙСЯ НОВЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ СТИРОЛА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к улучшенному стирол-бутадиеновому каучуку. Описана композиция для получения изделия, содержащая растворный стирол-бутадиеновый каучук, где стирол-бутадиеновый каучук до какой-либо вулканизации характеризуется следующими критериями: (a) две и более части в одной полимерной цепи, которые несовместимы друг с другом; (b) две и более температуры стеклования частей каучука (a), которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C; (c) два

и более значения параметра растворимости δ частей каучука (a), которые различаются, по меньшей мере, более чем приблизительно на 0,65 (Дж/см³)^{0,5}; (d) две и более части каучука, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно на 20 массовых процентов в расчете на совокупную массу каждой части; где стирол-бутадиеновый каучук содержит, по меньшей мере, часть, которая совместима со вторым каучуком, и часть, которая несовместима

с упомянутым тем же самым вторым каучуком, где, по меньшей мере, часть стирол-бутадиенового каучука подвергают функционализации по концам цепей; где часть стирол-бутадиенового каучука, которую подвергают функционализации по концам цепей, характеризуется меньшим уровнем содержания стирола, чем часть стирол-бутадиенового каучука, которую не подвергают функционализации по концам цепей; и где стирол-бутадиеновый каучук подвергают реакции сочетания в степени, доходящей вплоть до 40% (масс.) в расчете на совокупную массу каучука. Также описана вулканизованная композиция для получения изделия, содержащая указанный выше стирол-бутадиеновый каучук и, по меньшей мере, один другой каучук, где: (1) абсолютная величина разности между параметром растворимости δ (каучук) и параметром растворимости δ

(растворный стирол-бутадиеновый каучук), по меньшей мере, одной части указанного выше стирол-бутадиенового каучука является меньшей чем приблизительно $0,65 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{0,5}$; и (2) абсолютная величина разности между параметром растворимости δ (каучук) и параметром растворимости δ (растворный стирол-бутадиеновый каучук), по меньшей мере, одной части указанного выше стирол-бутадиенового каучука является большей чем приблизительно $0,65 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{0,5}$. Технический результат - получение улучшенных составов композиций растворного стирол-бутадиенового каучука, характеризующихся улучшенным балансом характеристик, таких как сопротивление качению, истирание, сцепление с дорогой, предел прочности при раздире. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 6 ил., 7 табл., 4 пр.

R U 2 5 4 1 4 7 6 C 2 9 7 4 1 4 7 6 C 2

R U 2 5 4 1 4 7 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 236/10 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011142189/04, 24.02.2010**(24) Effective date for property rights:
24.02.2010

Priority:

(30) Convention priority:
19.03.2009 US 61/161,680(43) Application published: **27.04.2013 Bull. № 23**(45) Date of publication: **20.02.2015 Bull. № 5**(85) Commencement of national phase: **19.10.2011**(86) PCT application:
US 2010/025150 (24.02.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/107555 (23.09.2010)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KhAMANN Ehvemarie (DE),
BARTOSSEK Khagen Tomas (DE),
KIZEKAMP Joakhim (DE)**

(73) Proprietor(s):

STIRON JuROP GMBKh (CH)(54) **STYROL-BUTADIENE RUBBER, CHARACTERISED BY NEW STYRENE INCLUSION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to improved styrene-butadiene rubber. Described is composition for obtaining product, which contains solution styrene-butadiene rubber, where styrene-butadiene rubber before any vulcanisation is characterised by the following criteria: (a) two and more parts in one polymer chain, incompatible with each other; (b) two and more temperatures of vitrification of rubber parts (a), which differ, at least, by 6°C; (c) two and more values of parameter of solubility of δ rubber parts (a), which differ, at least, by more than approximately $0.65 (J/cm^3)^{0.5}$; (d) two and more rubber parts, which differ by level of styrene content, by, at least, approximately 20 wt % in terms of the total weight of each part; where styrene-butadiene rubber contains, at least, part, which is compatible with second rubber, and part, which is incompatible with said second rubber, where, at least, part of styrene-butadiene rubber is subjected to functionalisation on the ends of chains;

where part of styrene-butadiene rubber, subjected to functionalisation on the ends of chains, is characterised by lower level of styrene content than part of styrene-butadiene rubber, which is not subjected to functionalisation of the ends of chains; and where styrene-butadiene rubber is subjected to reaction of combination to a degree, approaching 40 wt % in terms of the total rubber weight. Also described is composition for obtaining product, containing said styrene-butadiene rubber and, at least, one other rubber, where: (1) absolute value of difference between parameter of solubility δ (rubber) and parameter of solubility δ (solution styrene-butadiene rubber) of, at least, one part of said styrene-butadiene rubber is smaller than approximately $0.65(J/cm^3)^{0.5}$; and (2) absolute value of difference between parameter of solubility δ (rubber) and parameter of solubility δ (solution styrene-butadiene rubber) of, at least, one part of said styrene-butadiene rubber is larger than approximately $0.65(J/cm^3)^{0.5}$.

EFFECT: obtaining improved formations of compositions of solution styrene-butadiene rubber, characterised by improved balance of characteristics

such as rolling resistance, wearing, adhesion to road, tear strength limit.

15 cl, 6 dwg, 7 tbl, 4 ex

R U 2 5 4 1 4 7 6 C 2 9 7 4 1 4 5 2

R U 2 5 4 1 4 7 6 C 2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к улучшенному стирол-бутадиеновому каучуку, включающему часть, характеризующуюся высоким уровнем содержания стирола, и часть, характеризующуюся низким уровнем содержания стирола.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ И КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Композиции, содержащие растворный стирол-бутадиеновый каучук (РСБК), используют в таких позициях, как протекторы покрышек, зачастую в комбинации со вторым каучуком, таким как цис-бутадиеновый каучук (БК) или натуральный каучук (НК). На характеристики композиций, такие как разогрев при деформировании (РД), сопротивление качению, сцепление покрышки с дорогой и/или предел прочности при раздире, как представляется, существенное воздействие оказывает состав каучука РСБК, например уровни содержания стирола и винила во включенном бутадиене. Обычно увеличение уровня содержания стирола, уровня содержания винила или обоих параметров может улучшить свойства, подобные сцеплению покрышки с дорогой, пределу прочности при раздире и/или эффективности торможения, но ухудшает свойства, подобные РД, сопротивлению качению и/или стойкости к истиранию.

В попытках изменить получающийся в результате полимер и улучшить характеристики, такие как баланс сцепления покрышки с мокрой дорогой и истирания, были испробованы различные способы и композиции. Как описывается в документе EP1637353, в попытке достижения баланса для данных свойств могут быть использованы смеси наполненного маслом каучука РСБК, характеризующегося высоким уровнем содержания стирола и низким уровнем содержания винила, с цис-полибутадиеном, диоксидом кремния, технологическим маслом и кремнийорганическими соединениями. Однако все еще требуются дополнительные композиции, которые демонстрируют улучшенные характеристики сцепления покрышки с дорогой и сопротивления качению при объединении с натуральным каучуком и/или техническим углеродом в качестве наполнителя.

В документе DE3108583 предлагается полимеризация стирола и бутадиена таким образом, чтобы в реакционную зону, содержащую растворитель, помещали бы часть мономеров, характеризующуюся большей долей стирола, чем конечная доля в целевом полимере. Одновременно в течение определенного периода времени в реакционную зону загружают смесь стирол/бутадиен, характеризующуюся той же самой или меньшей массовой долей стирола, что и в целевом полимере. Получающийся в результате полимер подвергают реакции сочетания с участием дифункционального агента реакции сочетания. Эффективность реакции сочетания составляет приблизительно 50%. К сожалению, получающийся в результате полимер характеризуется повышенным уровнем содержания стирола на концах цепей и пониженным уровнем содержания стирола в середине полимерной цепи. Такие стирольные блоки зачастую в результате приводят к получению недостаточных характеристик РД и сопротивления качению.

В документе DE2247470 предлагаются использование дилитио-инициатора и загрузка мономерной смеси в реакционную зону при большей или равной скорости в сопоставлении со скоростью роста при полимеризации. К сожалению, такие дилитио-инициаторы не являются рентабельными, и получающийся в результате полимер зачастую содержит небольшие стирольные блоки на конце полимерной цепи. Такие блоки в результате могут привести к получению недостаточных сопротивления качению и/или значения РД.

В документе DE1300239 более быстро реагирующий мономер загружают в реакционную зону, которая содержит инициатор, растворитель и мономерную смесь,

образуемую специфическим соотношением обоих мономеров, которое выдерживают во время проведения полимеризации. К сожалению, получающийся в результате полимер характеризуется уровнем содержания стирола, который только незначительно увеличивается в течение продолжительного времени полимеризации.

5 В соответствии с этим требуются улучшенные составы композиций каучука РСБК. Было бы желательно, чтобы такие улучшенные композиции характеризовались бы достаточным или улучшенным балансом характеристик, таких как сопротивление качению, РД, истирание, сцепление покрышки с дорогой и/или предел прочности при раздире. Кроме того, желательной была бы возможность эффективного и рентабельного
10 получения таких композиций.

Выгодным образом были обнаружены улучшенные композиции каучука РСБК и способы их получения, которые удовлетворяют вышеупомянутым потребностям, а также демонстрируют и другие желательные характеристики.

В одном варианте осуществления композиция настоящего изобретения содержит
15 стирол-бутадиеновый каучук. Стирол-бутадиеновый каучук до какой-либо вулканизации характеризуется одним или несколькими критериями из следующих далее: (а) две и более части в одной полимерной цепи, которые несовместимы друг с другом; или (b) две и более температуры стеклования, которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C ; или (с) два и более значения $\delta(\text{СБК})$, которые различаются, по
20 меньшей мере, более чем приблизительно на $0,65 (\text{Дж/см}^3)^{0,5}$; или (d) две и более части, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно на 20 массовых процентов в расчете на совокупную массу каучука. Стирол-бутадиеновый каучук содержит, по меньшей мере, часть, которая совместима со вторым каучуком (например, каучуком, используемым в композиции протектора покрышки),
25 и часть, которая несовместима с упомянутым тем же самым вторым каучуком.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения стирол-бутадиенового каучука. Способ включает сначала загрузку в реактор стирола и бутадиена с первым молярным соотношением стирол:бутадиен в присутствии
30 монолитно-инициатора, рандомизатора и растворителя в условиях проведения полимеризации, достаточных для получения первой части стирол-бутадиенового каучука при степени превращения мономера, в одном варианте осуществления большей чем приблизительно 80%, в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 88%, а в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 99%. После этого в реактор загружают стирол, бутадиен или их смесь со вторым молярным
35 соотношением в присутствии упомянутой первой части стирол-бутадиенового каучука, рандомизатора и растворителя в условиях проведения полимеризации, достаточных для получения второй части стирол-бутадиенового каучука в результате проведения полимеризации до конечной степени превращения мономера, большей чем
40 приблизительно 95%, в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 98%, а в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 99%, в расчете на количество совокупного загруженного мономера. Первое и второе молярные соотношения выбирают таким образом, чтобы получить стирол-бутадиеновый каучук, характеризующийся одним или несколькими критериями из следующих далее: (а) две и более части в одной полимерной цепи, которые несовместимы друг с другом; или (b)
45 две и более температуры стеклования, которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C ; или (с) два и более значения $\delta(\text{СБК})$, которые различаются, по меньшей мере, более чем приблизительно на $0,65 (\text{Дж/см}^3)^{0,5}$; или (d) две и более части, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно

на 20 массовых процентов в расчете на совокупную массу каучука. Стирол-бутадиеновый каучук содержит, по меньшей мере, часть, которая совместима со вторым каучуком (например, каучуком, используемым в композиции протектора покрышки), и часть, которая несовместима с упомянутым тем же самым вторым каучуком.

5 **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

Фигура 1 демонстрирует поведение при стекловании стирол-бутадиенового каучука для полимера сравнительного примера 1 (С1) и полимеров примеров 1-3 (П1-П3).

Фигура 2 демонстрирует поведение при стекловании стирол-бутадиенового каучука для полимеров сравнительных примеров 1-2 (С1-С2) и полимера примера 4 (П4).

10 Фигура 3 демонстрирует значение $\tan \delta$ дельты в температурном диапазоне для полимера сравнительного примера 1 (С1) и полимера примера 1 (П1).

Фигура 4 демонстрирует значение $\tan \delta$ дельты в температурном диапазоне для полимера сравнительного примера 1 (С1) и полимеров примеров 2-3 (П2-П3).

15 Фигура 5 демонстрирует значение $\tan \delta$ дельты в температурном диапазоне для полимеров сравнительных примеров 1-2 (С1-С2) и полимера примера 4 (П4).

Фигура 6 представляет собой результаты метода эксклюзионной хроматографии размеров для примера 1.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

20 «Полимер» обозначает полимерное соединение, полученное в результате проведения полимеризации мономеров либо идентичных, либо различных типов. Родовой термин «полимер» включает термины «гомополимер», «сополимер», «терполимер», а также полимеры, полученные в результате проведения полимеризации четырех и более типов мономеров.

25 «Композиция» в соответствии с использованием в настоящем документе включает смесь материалов, которая включает композицию, а также продукты реакции, вулканизованные продукты и продукты разложения, полученные или произведенные из ингредиентов или материалов композиции.

30 Термин «часть» в соответствии с использованием во фразе «части в одной полимерной цепи» обозначает часть или сегмент одной полимерной цепи. Различные части могут быть совместимыми или несовместимыми.

Термин «уровень содержания винила» в соответствии с использованием в настоящем документе обозначает массовую процентную долю винильных групп в бутадиеновой части стирол-бутадиенового полимера.

35 Термин «молярное соотношение стирол:бутадиен» в соответствии с использованием в настоящем документе обозначает соотношение между молями стирола, использующегося для полимеризации при получении части, и суммой молей стирола и бутадиена, использующихся для полимеризации при получении указанной части.

40 Например, в приведенном ниже примере 1 в полимеризацию при получении первой части загружают 248,78 г (2,39 моль) стирола совместно с 247 г (4,558 моль) бутадиена. В результате это приводит к получению молярного соотношения стирол:бутадиен 0,3438 [2,39 моль/(2,39 моль+4,558 моль)]. Подобным образом для полимеризации при получении второй части полимера в примере 1 загружают 48,5 г (0,466 моль) стирола совместно с 446 г (8,247 моль) бутадиена. В результате это приводит к получению молярного соотношения стирол:бутадиен для второй части 0,0534. Поэтому разность 45 между молярными соотношениями у обеих частей составляет 0,2904 (0,3438 - 0,0534).

Композиции стирол-бутадиеновых каучуков

В одном аспекте настоящее изобретение относится к композиции, содержащей растворный стирол-бутадиеновый каучук (РСБК). Каучук уникален тем, что до какой-

либо вулканизации имеют место один или несколько критериев из следующих далее:
(а) две и более части в одной полимерной цепи, которые несовместимы друг с другом;
или (b) две и более температуры стеклования, которые разнятся, по меньшей мере,
приблизительно на 6°C ; или (с) два и более значения $\delta(\text{СБК})$, которые различаются, по
5 меньшей мере, более чем приблизительно на $0,65 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$; или (d) две и более части,
которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно
на 20 массовых процентов. Что касается (b), то в случае существования трех и более
температур стеклования две, которые разнятся больше всего, должны различаться, по
10 меньшей мере, приблизительно на 6°C вне зависимости от третьей или дополнительной
температуры (температур) стеклования. Подобным образом, что касается (с), то в
случае наличия трех и более значений $\delta(\text{СБК})$ два, которые различаются больше всего,
должны различаться, по меньшей мере, более чем приблизительно на $0,65 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$
вне зависимости от третьего или дополнительного значения (значений) $\delta(\text{СБК})$. И что
15 касается (d), то в случае наличия трех и более частей, которые разнятся по уровню
содержания стирола, две, которые различаются больше всего, должны различаться,
по меньшей мере, приблизительно на 20 массовых процентов вне зависимости от третьей
или дополнительной части (частей). В одном варианте осуществления каучуку
свойственен один из признаков (a)-(d). В еще одном варианте осуществления каучуку
20 свойственны два из признаков (a)-(d). В еще одном варианте осуществления каучуку
свойственны три из признаков (a)-(d). В еще одном варианте осуществления каучуку
свойственны четыре из признаков (a)-(d). Стирол-бутадиеновый каучук также уникален
тем, что он содержит, по меньшей мере, часть, которая совместима со вторым каучуком
(например, каучуком, использующимся в композиции протектора покрышки), и часть,
25 которая несовместима с упомянутым тем же самым вторым каучуком.

Приведенные выше характеристики стирол-бутадиенового каучука имеют место до
какой-либо вулканизации. Стирол-бутадиеновый каучук изобретения может быть, а
может и не быть вулканизован в зависимости от желательного варианта использования.
В случае желательности вулканизации стирол-бутадиенового каучука такая вулканизация
30 может оказать воздействие на характеристики. Степень возможного воздействия на
характеристики отчасти зависит от конкретной композиции и ее свойств, а также от
природы и типа вулканизации.

Под терминами «несовместимый» или «не являющийся совместимым» понимается
то, что две и более части или два или более компонента являются несмешиваемыми. С
35 другой стороны, под термином «совместимый» понимается то, что две и более части
или два или более компонента являются смешиваемыми. Что касается других
вышеупомянутых характеристик, то методы их измерения используются специалистами
в соответствующей области техники и/или подробно описываются в приведенных ниже
примерах. О смешиваемости полимеров зачастую судят в исследовании стеклования,
40 описывавшемся, например, в публикации S. Krause, Pure & Applied Chem. Vol. 58, № 12,
pp. 1553-1560. Смешиваемые полимеры должны характеризоваться только одной
температурой стеклования согласно измерению, например, по методу дилатометрии,
динамическим механическим методам, диэлектрическим методам, зависимости
показателя преломления от температуры, методам дифференциальной сканирующей
45 калориметрии (ДСК) дифференциального термического анализа или радиосканирующей
калориметрии.

Для целей настоящего изобретения при определении характеристик несмешиваемости
или смешиваемости частей сырого каучука РСБК по отношению друг к другу
используют метод ДСК, в то время как измерения значения $\tan \delta$ для

вулканизованных композиций используют при определении содержания в стирол-бутадиеновом каучуке, по меньшей мере, части, которая не является совместимой с упомянутым тем же самым вторым каучуком. Что касается метода ДСК, то наличие более чем одной температуры стеклования демонстрирует присутствие в композиции каучука РСБК несмешиваемых частей. Наличие только одной температуры стеклования использовали в качестве доказательства совместимости, то есть смешиваемости, частей полимерной цепи.

Измерения значения \tan дельты для вулканизованных композиций в зависимости от температуры в соответствии с описанием в приведенном ниже разделе «Методы испытаний» используют для определения характеристик содержания в стирол-бутадиеновом каучуке, по меньшей мере, части, которая не является совместимой с упомянутым тем же самым вторым каучуком. Наличие, по меньшей мере, 2 максимумов демонстрирует присутствие, по меньшей мере, части каучука РСБК, которая не является совместимой с упомянутым тем же самым вторым каучуком. При желании по составу для каждой части каучука РСБК в соответствии с публикацией Schuster *et al.* Rubber Chem. Technology 69 (1996) p. 769 может быть рассчитан параметр растворимости δ (СБК), выраженный в $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$. Данный параметр может оказаться полезным при оценке смешиваемости частей каучука РСБК с другими каучуками, например вторым и/или третьим каучуком, которые могут быть использованы в композиции. Может оказаться желательным то, чтобы после вулканизации вулканизованная композиция характеризовалась бы, по меньшей мере, двумя максимумами на зависимости значения \tan дельты от температуры.

Другими словами, желательно, чтобы одна часть каучука РСБК изобретения была бы совместима со вторым каучуком в вулканизованной композиции, в то время как другая часть каучука РСБК изобретения была бы несовместима со вторым каучуком в вулканизованной композиции. Вышеупомянутый параметр растворимости представляет собой желательный способ оценки совместимости второго каучука с каждой частью каучука РСБК изобретения. Абсолютная величина разности между параметром растворимости одной части каучука РСБК изобретения и параметром растворимости второго каучука должна быть меньшей чем 0,65, то есть второй каучук является смешиваемым с данной конкретной частью каучука РСБК. Абсолютная величина разности между параметром растворимости другой части каучука РСБК изобретения и параметром растворимости второго каучука должна быть большей чем 0,65, то есть вторая часть является несмешиваемой со вторым каучуком.

В рамках одного примера можно предположить нижеследующее: $\delta(\text{СБК, часть 1})=16,5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$, $\delta(\text{СБК, часть 2})=17,8 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$ и $\delta(\text{цис-БК})=16,97 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$. После этого для оценки совместимости первой части каучука РСБК изобретения со вторым каучуком, например цис-БК, рассчитывают абсолютную величину $[\delta(\text{СБК, часть 1})-\delta(\text{цис-БК})]=\text{ABS}[16,5-16,97]=0,47$, что указывает на совместимость части 1. Подобным образом для оценки совместимости второй части каучука РСБК изобретения со вторым каучуком, например цис-БК, рассчитывают абсолютную величину $[\delta(\text{СБК, часть 2})-\delta(\text{цис-БК})]=\text{ABS}[17,8-16,97]=0,83$, что указывает на несовместимость части 2.

Как описывалось прежде, в некоторых вариантах осуществления каучук РСБК может быть охарактеризован наличием двух и более температур стеклования, которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C . В некоторых вариантах осуществления две и более температуры стеклования могут разниться предпочтительно, по меньшей мере, на 8°C или более предпочтительно, по меньшей мере, на 9°C . Температуру стеклования T_g измеряют и рассчитывают в соответствии с приведенным

ниже описанием в разделе «Методы испытаний».

В некоторых вариантах осуществления каучук РСБК может быть охарактеризован наличием двух и более значений δ (СБК), которые различаются, по меньшей мере, приблизительно на $0,65 \text{ (Дж/см}^3)^{0,5}$; в еще одном варианте осуществления, по меньшей мере, приблизительно на $0,70 \text{ (Дж/см}^3)^{0,5}$; а в еще одном варианте осуществления, по меньшей мере, приблизительно на $0,75 \text{ (Дж/см}^3)^{0,5}$. Подобным образом, в других вариантах осуществления каучук РСБК может быть охарактеризован наличием двух и более частей, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно на 20 или в еще одном варианте осуществления, по меньшей мере, приблизительно на 25 массовых процентов. В некоторых вариантах осуществления стирол-бутадиеновый каучук содержит в полимерной цепи одну часть, которая характеризуется уровнем содержания стирола в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 27 массовых процентов, и в полимерной цепи вторую часть, которая характеризуется уровнем содержания стирола в диапазоне от приблизительно 21 до приблизительно 70 массовых процентов. Подобным образом, в некоторых вариантах осуществления стирол-бутадиеновый каучук содержит в полимерной цепи первую часть, которая является несовместимой со второй частью в полимерной цепи, где массовое соотношение между упомянутой первой частью и упомянутой второй частью находится в диапазоне от приблизительно 90:10 до приблизительно 10:90.

Каучук РСБК может содержать один или несколько других каучуков и/или добавок в смеси с каучуком РСБК в зависимости от желательной области применения. Подходящие другие каучуки включают, например, те, которые выбирают из группы, состоящей из натурального каучука, цис-полибутадиена, стирол-бутадиенового каучука, полученного в результате проведения эмульсионной полимеризации, полибутадиена, характеризующегося высоким уровнем содержания винила, и их смесей. В особенности предпочтительные добавки включают, например, наполнители, подобные техническому углероду, диоксиду кремния и их смесям.

Изобретение также предлагает изделие, включающее, по меньшей мере, один компонент, полученный из композиции изобретения.

В одном варианте осуществления такое изделие представляет собой покрывку.

Вязкость по Муни (ML 1+4) у каучука РСБК варьируется в зависимости от количества мономеров и способа, используемого для получения каучука РСБК. В одном варианте осуществления стирол-бутадиеновый каучук характеризуется значением ML 1+4, равным, по меньшей мере, приблизительно 20, предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 40, достигающим вплоть до 120, предпочтительно вплоть до 100, при 100°C .

При желании для заданной области применения каучук РСБК может быть подвергнут реакции сочетания и/или функционализации по концам цепей по любому обычному способу. Такие способы включают те, которые описываются, например, в ссылке US20080287601. Степень прохождения реакции сочетания может варьироваться в зависимости от желательных свойств и области применения каучука РСБК. Во множестве областей применения предпочитается проводить реакцию сочетания для каучука РСБК в степени, достигающей вплоть до приблизительно 40% (масс.) в расчете на совокупную массу. Подобным образом, по любому обычному способу может быть осуществлена функционализация по концам цепей для одной или нескольких частей каучука РСБК. Как было установлено, в особенности предпочтительным для некоторых областей применения является функционализация по концам цепей для одной или нескольких

частей стирол-бутадиенового каучука, которые характеризуются меньшим уровнем содержания стирола, чем в части стирол-бутадиенового каучука, которую не подвергают функционализации по концам цепей. Это может в результате привести к получению в некоторых продемонстрированных случаях более желательного значения \tan дельты, например, исходя из сопоставления значений \tan дельты в приведенных ниже примере 2 и примере 3.

Для получения каучука РСБК изобретения может быть использован любой подходящий способ. В особенности подходящий способ включает первую загрузку в реактор стирола и бутадиена с первым молярным соотношением стирол:бутадиен в присутствии монолитно-инициатора, рандомизатора и растворителя в условиях проведения полимеризации, достаточных для получения первой части стирол-бутадиенового каучука при степени превращения мономера, большей чем приблизительно 80%, в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 88%, а в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 99% (масс.) в расчете на массу загруженного мономера на данной стадии. Мономер не требуется обязательно полностью загружать сразу в начале. Вместо этого части мономера могут быть добавлены поэтапно во время проведения полимеризации в соответствии с различными скоростями реакции для облегчения выдерживания молярного соотношения в данной первой части полимерной цепи на желательном уровне.

После этого в реактор загружают стирол, бутадиен или их смесь со вторым молярным соотношением в присутствии первой части стирол-бутадиенового каучука, рандомизатора и растворителя в условиях проведения полимеризации, достаточных для получения второй части стирол-бутадиенового каучука в результате проведения полимеризации до конечной степени превращения мономера, большей чем приблизительно 95%, в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 98%, а в еще одном варианте осуществления большей чем приблизительно 99% (масс.) в расчете на массу совокупного загруженного мономера. Как и на предшествующей стадии, требуемое количество мономера не требуется обязательно загружать все одновременно. Вместо этого мономер может быть добавлен поэтапно во время проведения полимеризации в соответствии с различными скоростями реакции для облегчения выдерживания молярного соотношения в данной второй части полимерной цепи на желательном уровне. В выгодном случае первое и второе молярные соотношения выбирают таким образом, чтобы получить стирол-бутадиеновый каучук, характеризующийся одним или несколькими критериями из следующих далее: (а) две и более части в одной полимерной цепи, которые несовместимы друг с другом; или (b) две и более температуры стеклования, которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C; или (с) два и более значения δ (СБК), которые различаются, по меньшей мере, более чем приблизительно на $0,65 \text{ (Дж/см}^3)^{0,5}$; или (d) две и более части, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно на 20 массовых процентов. Стирол-бутадиеновый каучук содержит, по меньшей мере, часть, которая совместима со вторым каучуком, и часть, которая несовместима с упомянутым тем же самым вторым каучуком.

Как было установлено, в особенности подходящим является использование разности между первым и вторым молярными соотношениями стирол:бутадиен в диапазоне от приблизительно 0,155 до приблизительно 0,5. Подобным образом в особенности подходящие для использования рандомизаторы могут включать, например, тетраметиленамин, тетрагидрофуран, дитетрагидрофурилпропан, этиленгликольдиэтиловый эфир, этилтетрагидрофуриловый эфир, (третичный бутил)

этилдиметоксиэтан, триэтиленгликольдиметиловый эфир и их смеси. Подходящие агенты реакции сочетания могут включать, например, тетрахлорид олова, тетрахлорид кремния, алкоксиды кремния и их смеси. Подходящие агенты функционализации по концам цепей могут включать, например, те, которые выбирают из группы, состоящей из аминов, амидов, тиогликолей, алкоксидов кремния, силансульфидных модификаторов и их смесей.

Несмотря на демонстрацию для целей иллюстрирования настоящего изобретения определенных представительных вариантов осуществления и деталей без отклонения от объема настоящего изобретения могут быть реализованы и различные модификации и изменения способа.

Методы испытаний

К настоящему изобретению и приведенным ниже примерам могут быть применены следующие далее методы испытаний.

Эксклюзионная хроматография размеров для определения молекулярно-массового распределения

Каждый из параметров, выбираемых для полимера из молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени прохождения реакции сочетания (СПРС), измеряли при использовании эксклюзионной хроматографии размеров (ЭХР) исходя из полистирольных стандартов. Каждый полимерный образец (9-11 мг) растворяли в 10 мл тетрагидрофурана для получения раствора. Раствор отфильтровывали при использовании 0,45-микронного фильтра. 100 мкл образца подавали в колонку ГПХ (Hewlett Packard system 1100 с колонками 3 PLgel 10 μ m MIXED-V). В качестве детектора для анализа молекулярной массы использовали детектирование показателя преломления. Молекулярную массу рассчитывали для полистирола на основании калибровки при использовании полистирольных стандартов EasiCal PS1 (Easy A и B) от компании Polymer Laboratories. В зависимости от разрешения колонок могут быть детектированы 2, 3 или 4 пика. Площадь поверхности под пиком с наибольшей площадью поверхности и наибольшим временем удерживания соответствует количеству полимера, неподвергшегося реакции сочетания. При высоком разрешении получали четыре пика. Самый высокий пик с наибольшей площадью поверхности и наибольшим временем удерживания представлял количество линейного полимера, неподвергшегося реакции сочетания. Молекулярная масса M_p (ПС) обозначает молекулярную массу $M_{w, \text{верх}}$ (M_w при наибольшей интенсивности (массовое количество)) - значение M_w при наибольшем массовом количестве молекул для данного линейного полимера, не подвергшегося реакции сочетания, при расчете через полистирол. Меньшие пики с более высокими молекулярными массами представляли полимер, подвергшийся реакции сочетания. Степень прохождения реакции сочетания рассчитывали в виде массовой доли суммы площади поверхности для всех пиков продуктов реакции сочетания, соответствующих полимеру, подвергшемуся реакции сочетания, в расчете на совокупную площадь поверхности всех пиков, в том числе и полимера, не подвергшегося реакции сочетания.

В рамках примера вычислений в случае примера 1 имели место два наблюдаемых различных пика, продемонстрированные по методу ЭХР на фигуре 6. Наибольший пик с площадью поверхности 6,29356E5 nRIU*s наблюдался при времени удерживания 19,142 минуты и представляет всю совокупность полимера, не подвергшегося реакции сочетания. Молекулярную массу M_p определили равной 244412 г/моль исходя из полистирольных стандартов. Второй пик наблюдался при времени удерживания 17,640 минуты и характеризовался площадью поверхности 1,84576E5 nRIU*s. Данный пик

представляет всю совокупность полимера, подвергнувшегося реакции сочетания. Степень прохождения реакции сочетания для примера 1 рассчитывали в виде площади поверхности под пиком для полимера, подвергнувшегося реакции сочетания, поделенной на совокупную площадь поверхности, получая 22,68% (СПРС=1,84576E5 nRIU*s/ (1,84576E5 nRIU*s+6,29356E5 nRIU*s)*100%=22,68%). Вычисление может быть проведено, например, с применением программного обеспечения, использующегося для расчета молекулярных масс по результатам метода ЭХР. В настоящем случае примера 1 использовали продукт Cirrus GPC Sample Report (Area report) from Agilent Technologies Chem. Station for LC Rev. A.10.02[1757].

10 Гравиметрический анализ для измерения степени превращения мономера

Степень превращения мономера определяли в результате измерения концентрации твердого вещества в полимерном растворе во время проведения полимеризации. Максимальный уровень содержания твердого вещества получают при степени превращения 100% (масс.) для всего загруженного количества бутадиена $\Sigma m_{\text{Бд}}$ и стирола $\Sigma m_{\text{СТ}}$ для первой части в виде $TSC_{\text{макс., 1 часть}} = (\Sigma m_{\text{Бд, 1 часть}} + \Sigma m_{\text{СТ, 1 часть}}) / ((\Sigma m_{\text{Бд, 1 часть}} + \Sigma m_{\text{СТ, 1 часть}} + m_{\text{ТМЭДА}} + m_{\text{НБл}} + m_{\text{циклогексан}}) * 100\%$, соответственно, для конечного полимера в виде $TSC_{\text{макс.}} = (\Sigma m_{\text{Бд}} + \Sigma m_{\text{СТ}}) / ((\Sigma m_{\text{Бд}} + \Sigma m_{\text{СТ}} + m_{\text{ТМЭДА}} + m_{\text{НБл}} + m_{\text{циклогексан}} + m_{\text{агент реакции сочетания}} + m_{\text{модификатор}}) * 100\%$. Образец полимерного раствора в количестве в диапазоне приблизительно от 1 г до 10 г в зависимости от ожидаемой степени превращения мономера отбирали из реактора непосредственно в колбу Эрленмейера объемом 200 мл, заполненную этанолом в количестве 50 мл. Массу заполненной колбы Эрленмейера определяли перед отбором образца как «А», а после отбора образца как «В». Осажденный полимер удаляли из этанола в результате фильтрования на взвешенном бумажном фильтре (Micro-glass fiber paper, Ø 90 мм, MUNKTELL, масса С), высушивали при 140°C при использовании анализатора влажности HR73 (Mettler-Toledo) вплоть до достижения постоянной массы. Использовали критерий 5. В заключение, использовали второй период высушивания при использовании критериев отключения 4, получая конечную массу «D» сухого образца на бумажном фильтре. Уровень содержания полимера в образце рассчитывали в виде « $TSC = (D - C) / (B - A) * 100\%$ ». Степень превращения мономера в заключение рассчитывали в виде « $TSC / TSC_{\text{макс., 1 часть}} * 100\%$ » в случае первой части и « $TSC / TSC_{\text{макс.}} * 100\%$ » для конечной степени превращения мономера.

Гравиметрический анализ для измерения уменьшенного количества летучих веществ

35 Полимерный образец приблизительно в 5 г высушивали при 120°C при использовании галогенового анализатора влажности HR73 (Mettler-Toledo) вплоть до получения значения остаточной влаги, которое было меньшим чем 0,5% (масс.), в расчете на совокупное количество полимера.

1Н-ЯМР

40 Уровни содержания винила и стирола измеряли при использовании метода 1Н-ЯМР в соответствии с документом ISO 21561-2005 с применением ЯМР-спектрометра BRUKER Avance 200 и 5-миллиметрового датчика Dual. В качестве растворителя использовали CDCl_3/TMC при массовом соотношении 0,05%:99,95%.

ДСК (Tg)

45 Температуру стеклования Tg измеряли и рассчитывали в соответствии с описанием в документе ISO 11357-2 (1999) для T_{mg} при том исключении, что использовали скорость нагревания 10К/мин. Использовали следующие далее условия:

Масса образца: приблизительно 11 мг

Контейнер образца: стандартные алюминиевые кюветы

Температурный диапазон: (-140...100)°С

Скорость нагревания: 10К/мин

Скорость охлаждения: естественное охлаждение

5 Продувочный газ: 20 мл Ar/мин

Хладагент: жидкий азот

Метод оценки: на половине высоты

Устройство: DSC 2920 от компании TA-Instruments

Вязкость по Муни ML1+4 (100°С)

10 Вязкость по Муни для полимера (в отсутствие наполнителя и в отсутствие масла) измеряли в соответствии с документом ASTM D 1646 (2004) при времени предварительного нагревания в одну минуту и времени работы ротора в четыре минуты для температуры 100°С [ML1+4(100°С)] на приборе MV2000 E от компании Alpha-Technologies.

15 **Реологические свойства**

Измерение реологических свойств для образцов невулканизированных композиций проводили в соответствии с документом ASTM D 5289-07 при использовании безроторного сдвигового реометра (MDR 2000 E), измеряя время подвулканизации (ts) и время до отверждения (tx). Величина «tx» представляет собой соответствующее время, 20 необходимое для достижения x-процентной степени превращения при реакции вулканизации в соответствии с разъяснением в документе ASTM D 5289-07. Экземпляр образца получали в соответствии с документом ASTM D5289-07. Данное измерение проводили для определения времени t95, необходимого для достижения 95%-ной степени превращения при реакции вулканизации. Определенное значение t95 использовали для 25 определения требуемого времени вулканизации при получении различных образцов для различных испытаний, как это упоминается ниже для каждого метода испытаний.

Предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости при 300%-ном относительном удлинении

30 Величину (Модуль упругости, 300) в каждом случае измеряли в соответствии с документом ASTM D 412-06, при использовании штампа С для получения образца в форме двойной лопатки, на разрывной машине Zwick Z010 (вырубание из пластины толщиной в 2 мм после отверждения образца до значения t95, при 160°С, 160-220 бар, атмосфере окружающей среды).

Разогрев при деформировании (РД)

35 Значение РД измеряли в соответствии с документом ASTM D 623-07, способ А на приборе Doli «Goodrich»-Flexometer (отверждение образца в течение t95+5 мин; размеры: высота 25,4 мм, диаметр 17,8 мм, 160°С, 160-220 бар, атмосфера окружающей среды).

tan δ

40 Для измерений значения tan δ при различных температурах рецептуру невулканизированного полимера прессовали в виде дисков, имеющих внутренний диаметр 60 мм и высоту 8 мм. Прижимание (давление, равное приблизительно 200 бар) каучуковой композиции к расположенному сверху металлическому диску удаляет воздух, что, таким образом, позволяет избегать включения воздушных пузырей и приводит к получению материала гомогенной композиции, визуальной свободной от 45 пузырей. По завершении процесса вулканизации (160°С, в течение 20 минут до достижения 95%-ной степени превращения при вулканизации (атмосфера окружающей среды)) в результате получают гомогенный диск, имеющий диаметр 60 мм и высоту 8 мм. Из вышеупомянутой тарелки высверливают образец, имеющий в качестве размеров

диаметр 10 мм и высоту 8 мм.

Значение $\tan \delta$ измеряли при использовании динамического спектрометра Eplexor 150N, изготовленного в компании Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Германия), с приложением динамической деформации сжатия 0,2% при частоте 2 Гц. Зависимость значения $\tan \delta$ от температуры измеряли в температурном диапазоне от -70 до +70°C в случае НК в качестве второго каучука в композиции и в температурном диапазоне от -120 до +70°C в случае цис-БК в качестве второго каучука в композиции, начиная с наименьшей температуры и увеличивая температуру при 1К/мин.

$\tan \delta$ (60°C или 70°C)

Значение $\tan \delta$ (60°C) соответственно и при 70°C использовали в качестве лабораторного прогностического показателя для оценки характеристик сопротивления качению. Чем меньшим будет показатель, тем меньшим будет сопротивление качению (меньше=лучше).

$\tan \delta$ (20°C)

Значение $\tan \delta$ (20°C) измеряли при использовании тех же самых оборудования и условий нагружения при 20°C. Значение $\tan \delta$ (20°C) использовали в качестве лабораторного прогностического показателя для эксплуатационных характеристик сцепления покрышки с дорогой. Чем большим будет показатель, тем лучшим будет сопротивление скольжению, обусловленное сцеплением покрышки с дорогой (больше=лучше).

Истирание по DIN

Истирание по DIN измеряли в соответствии с документом ASTM D 5963-04. Чем большим будет показатель, тем меньшей будет износостойкость (меньшие величины истирания по DIN=лучше). Образец получали в соответствии с описанием для величины $\tan \delta$.

Предел прочности при раздире

Предел прочности при раздире измеряют в соответствии с документом ASTM D624-00 при использовании штампа С, которым производили вырубание из пластины в 2 мм после отверждения до значения t95.

Примеры

Практика данного изобретения дополнительно проиллюстрирована при обращении к следующим далее примерам и сравнительным примерам, которые предназначены для представления, а не ограничения объема данного изобретения. Представленные примеры предназначены для содействия пониманию изобретения и ориентированы на специалистов в соответствующей области техники. Конкретные используемые вещества, конкретные условия, соотношения и тому подобное предназначены для исполнения функции иллюстрации, а не ограничения. Все обозначения «часть» или «части» и «%», используемые в следующих далее примерах, подразумевают массовые часть или части и % (масс.), если это не будет однозначно указано.

Ингредиенты и условия для всех сравнительных примеров и примеров представляли собой нижеследующее, если только не будет указано другого: в качестве растворителя использовали (перегнанный) циклогексан. В качестве мономеров использовали (перегнанный) 1,3-бутадиен и стирол (высушенный при использовании CaH_2).

Тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА (Merck)) разбавляли в циклогексане и использовали в качестве рандомизатора и в качестве промотора получения винила. Тетрахлорид олова (Fluka) также разбавляли в циклогексане и использовали в качестве агента реакции сочетания. В качестве агента обрыва цепи использовали метанол (Merck). 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (БГТ) был от компании Sunvit GmbH. Полимеризации проводили

при исключении влаги и кислорода в атмосфере азота.

Полимер сравнительного примера 1

В не содержащий воздуха 10-литровый реактор загружали 4510,8 г циклогексана, 385,3 г бутадиена, 171,85 г стирола и 14,8219 ммоль ТМЭДА и перемешиваемую смесь нагревали вплоть до 35°C. После этого по каплям загружали н-бутиллитий для проведения реакции с примесями вплоть до изменения окраски реакционной смеси на желтоватую (стадия титрования). Непосредственно после этого при помощи насоса для начала полимеризации загружали рецептурное количество н-бутиллития в 4,34 ммоль, соответствующее целевой молекулярной массе полимера. Время начала загрузки основного количества н-бутиллития использовали в качестве времени начала полимеризации. Параллельно, начиная с загрузки основного количества н-бутиллития, для ускорения реакции полимеризации и сокращения времени реакции температуру увеличивали в результате нагревания или охлаждения при помощи горячей воды в стенке реакторов до конечной температуры полимеризации T_{pm} 55°C при скорости 0,33°C/мин. По истечении 15 минут отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения состава. Степень превращения установили равной 28,65% (масс.), а полимер состоит из 28,3% (масс.) стирола и 65,8% (масс.) винила в бутадиеновой части.

После этого при постоянной скорости подачи в течение периода времени в 60 минут загружали мономерную смесь, состоящую из 278,98 г бутадиена и 12,61 г стирола. Отобрали небольшой образец и степень превращения мономера определили равной 90,31% (масс.). Состав данного полимерного образца согласно анализу установили в виде 29,9% (масс.) стирола и 63% (масс.) винила в оставшейся бутадиеновой части. Реакции позволяли завершаться в течение еще 40 минут. После этого в течение одной минуты загружали 6,07 г бутадиена и реакции давали возможность протекать в течение 12 минут. В заключение, в течение одной минуты проводили вторую бутадиеновую загрузку в виде 22,39 г бутадиена, за чем следовало время реакции 15 минут. Время реакции для первой стадии добавления бутадиена использовали для загрузки 0,3549 ммоль тетраоксида олова в целях проведения реакции сочетания для 25% цепей. Время реакции для пятой стадии добавления использовали для загрузки 5,0064 ммоль н-метилпирролидона в целях функционализации по концам конечных цепей. Полимерный раствор охлаждали до температуры окружающей среды. Для обрыва цепи реакции при перемешивании добавляли метанол при соотношении метанол/активный инициатор 2 моль/моль. После этого в полимерном клее распределяли антиоксидант в виде раствора в циклогексане. Затем полимер извлекали из раствора в результате проведения десорбирования водяным паром при 100°C. После этого полимер размалывали в мелкую крошку, высушивали в печи с циркуляцией воздуха при 70°C в течение 30 минут. В заключение, полимерную крошку высушивали в условиях окружающей среды на воздухе вплоть до достижения уровня содержания остаточных летучих веществ, меньшего чем 0,5% (масс.).

Состав конечного полимера определили в виде 30,9% (масс.) стирола и 62,2% (масс.) винила в бутадиеновой части. Три анализа продемонстрировали равномерное распределение стирола в полимерной цепи при разности между уровнем содержания стирола в первой части и уровнем содержания стирола в оставшейся части, равной только приблизительно 3% согласно результату вычисления в таблице 1.

Полимер примера 1

В не содержащий воздуха 10-литровый реактор загружали циклогексан ($m_{\text{циклогексан}}=4504,2$ г), бутадиен ($m_{1, \text{Бд}}=122,9$ г), стирол ($m_{1, \text{СТ}}=248,78$ г) и 14,8219 ммоль

ТМЭДА ($m_{\text{ТМЭДА}}=73,38$ г раствора в циклогексане) и перемешиваемую смесь нагревали вплоть до 35°C . После этого по каплям загружали н-бутиллитий для проведения реакции с примесями вплоть до изменения окраски реакционной смеси на желтоватую (стадия титрования, раствор н-бутиллития в циклогексане $m_{\text{нБл, титрование}}=5,91$ г).

5 Непосредственно после этого при помощи насоса для начала полимеризации загружали рецептурное количество н-бутиллития в $6,23$ ммоль (в виде раствора в циклогексане $m_{\text{нБл, рецептура}}=15,82$ г), соответствующее целевой молекулярной массе полимера. Время начала загрузки основного количества н-бутиллития использовали в качестве времени
10 начала полимеризации. Параллельно, начиная с загрузки основного количества н-бутиллития для ускорения реакции полимеризации и сокращения времени реакции температуру увеличивали в результате нагревания или охлаждения при помощи горячей воды в стенке реакторов до конечной температуры полимеризации $T_{\text{pm}} 55^{\circ}\text{C}$ при скорости $0,67^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. По истечении 5 минут при постоянной скорости подачи в течение
15 периода времени в 30 минут загружали бутадиен ($m_{2, \text{Бд}}=79,09$ г) с последующей загрузкой в течение 30 минут $44,57$ г бутадиена ($m_{3, \text{Бд}}=44,57$ г) для полимеризации при получении первой (характеризующейся высоким уровнем содержания стирола) части полимерной цепи. Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения структуры первой части молекулы каучука.

20 Для полимеризации при получении второй части (части, характеризующейся низким уровнем содержания стирола) при постоянной скорости подачи в течение периода времени в 30 минут в реактор загружали совместно $439,04$ г бутадиена ($m_{4, \text{Бд}}=439,04$ г) и стирол ($m_{2, \text{СТ}}=48,5$ г). Реакции позволяли завершаться в течение еще 45 минут.

25 После этого в течение одной минуты загружали бутадиен ($m_{5, \text{Бд}}=7,08$ г), за чем следовало время реакции 28 минут. Время реакции для стадии добавления бутадиена использовали для загрузки $0,3564$ ммоль тетраоксида олова (в виде раствора в циклогексане $m_{\text{агент реакции сочетания}} 53,62$ г) в целях проведения реакции сочетания для 25% цепей. По
30 истечении десяти минут для функционализации по концам конечных цепей загружали $5,0064$ ммоль н-метилпирролидона (в виде раствора в циклогексане: $m_{\text{модификатор}} 51,26$ г). Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и состава. Полимерный раствор охлаждали до температуры окружающей среды. Для обрыва цепи реакции при перемешивании добавляли метанол при соотношении метанол/
35 активный инициатор 2 моль/моль. После этого в полимерном клее распределяли антиоксидант в виде раствора в циклогексане. Затем полимер извлекали из раствора в результате проведения десорбирования водяным паром при 100°C . После этого полимер размалывали в мелкую крошку, высушивали в печи с циркуляцией воздуха при 70°C в течение 30 минут. В заключение, полимерную крошку высушивали в условиях
40 окружающей среды на воздухе вплоть до достижения уровня содержания остаточных летучих веществ, меньшего чем $0,5\%$ (масс.).

Полимер сравнительного примера 2

Пример 1 повторяли при следующих далее изменениях: в пустой и не содержащий воздуха реактор загружали $4505,2$ г циклогексана, $1170,54$ г бутадиена, $200,63$ г стирола и $14,8219$ ммоль ТМЭДА.

45 Реакцию начинали при использовании $4,96$ ммоль бутиллития. По истечении 5 минут времени реакции при постоянной скорости подачи в течение 30 минут загружали $118,58$ г бутадиена для завершения получения первой части (части, характеризующейся высоким уровнем содержания стирола) полимерной цепи. Отбирали небольшой образец для

определения степени превращения и подтверждения структуры первой части молекулы каучука.

Для полимеризации при получении второй части (части, характеризующейся низким уровнем содержания стирола) при постоянной скорости подачи в течение 15 минут в реактор загружали совместно 303,48 г бутадиена и 86,94 г стирола, непосредственно за чем следовала загрузка 92,46 г бутадиена совместно с 9,77 г стирола в течение 30 минут. Реакции позволяли завершаться в течение еще 20 минут. После этого в течение одной минуты загружали 7,18 г бутадиена, за чем следовало время реакции 28 минут. Время реакции для стадии добавления бутадиена использовали для загрузки 0,358 ммоль тетраглорида олова в целях проведения реакции сочетания для 25% цепей. По истечении десяти минут для функционализации по концам конечных цепей загружали 5,1679 ммоль *n*-метилпирролидона.

Полимер примера 2

В не содержащий воздуха 10-литровый реактор загружали 4526,8 г циклогексана, 75,5 г бутадиена, 298,82 г стирола и 14,8219 ммоль ТМЭДА и перемешиваемую смесь нагревали вплоть до 35°C. После этого по каплям загружали *n*-бутиллитий для проведения реакции с примесями вплоть до изменения окраски реакционной смеси на желтоватую (стадия титрования). Непосредственно после этого при помощи насоса для начала полимеризации загружали рецептурное количество *n*-бутиллития в 6,55 ммоль, соответствующее целевой молекулярной массе полимера. Время начала загрузки основного количества *n*-бутиллития использовали в качестве времени начала полимеризации. Параллельно, начиная с загрузки основного количества *n*-бутиллития, для ускорения реакции полимеризации и сокращения времени реакции температуру увеличивали в результате нагревания или охлаждения при помощи горячей воды в стенке реакторов до конечной температуры полимеризации T_{pm} 55°C при скорости 0,67°C/мин. По истечении 5 минут при использовании постоянной скорости подачи в течение периода времени загрузки в 30 минут начинали первую стадию загрузки 79,49 г бутадиена. Какого-либо времени реакции после этого не допускали. Непосредственно после этого при использовании постоянной скорости подачи в течение 30 минут начинали вторую стадию добавления 44,77 г бутадиена для завершения получения первой части (характеризующейся высоким уровнем содержания стирола) цепи каучука. Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения структуры.

Непосредственно после этого с загрузки 489,99 г бутадиена при постоянной скорости подачи в течение 30 минут начиналась третья стадия добавления. Реакции позволяли протекать по завершении загрузки бутадиена в течение 40 минут. Время реакции для третьей стадии добавления использовали для загрузки 0,3582 ммоль тетраглорида олова по истечении 30 минут в целях проведения реакции сочетания для приблизительно 25% цепей. После этого в течение одной минуты проводили последнее добавление 7,18 г бутадиена, за чем следовало время реакции 15 минут. Время реакции для последней стадии добавления использовали для загрузки 5,0078 ммоль *n*-метилпирролидона в целях функционализации по концам конечных цепей. Полимерный раствор охлаждали до температуры окружающей среды. Для обрыва цепи реакции при перемешивании добавляли метанол при соотношении метанол/активный инициатор 2 моль/моль. После этого в полимерном клее распределяли 8,14 г реагента Jopol в виде раствора в циклогексане. Затем полимер извлекали из раствора в результате проведения десорбирования водяным паром при 100°C. Полимер размалывали в мелкую крошку, высушивали в печи с циркуляцией воздуха при 70°C в течение 30 мин. В заключение,

полимерную крошку высушивали в условиях окружающей среды на воздухе вплоть до достижения уровня содержания остаточных летучих веществ, меньшего чем 0,5% (масс.). Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения структуры первой части молекулы каучука.

5 Полимер примера 3

В не содержащий воздуха 10-литровый реактор загружали 4540,8 г циклогексана, 481,8 г бутадиена и 7,9659 ммоль ТМЭДА и перемешиваемую смесь нагревали вплоть до 35°C. После этого по каплям загружали н-бутиллитий для проведения реакции с примесями вплоть до изменения окраски реакционной смеси на желтоватую (стадия титрования). Непосредственно после этого при помощи насоса для начала полимеризации загружали рецептурное количество н-бутиллития в 5,29 ммоль, соответствующее целевой молекулярной массе полимера. Время начала загрузки основного количества н-бутиллития использовали в качестве времени начала полимеризации. Параллельно, начиная с загрузки основного количества н-бутиллития, для ускорения реакции полимеризации и сокращения времени реакции температуру увеличивали в результате нагревания или охлаждения при помощи воды в стенке реакторов до конечной температуры полимеризации T_{pm} 55°C при скорости 0,67°C/мин. Реакции позволяли завершаться в течение 40 минут для полимеризации при получении первой части (части, характеризующейся низким уровнем содержания стирола) полимерной цепи. Отбирали образец для определения степени превращения и подтверждения состава.

Вторую часть полимерной цепи получали в результате проведения полимеризации следующим образом: в тот же самый реактор без удаления первой части при использовании постоянной скорости подачи в течение периода времени загрузки в 10 минут совместно загружали 74,48 г бутадиена и 297,71 г стирола, за чем следовала загрузка 79,19 г бутадиена в течение 20 минут и еще 44,49 г бутадиена в течение последующих 30 минут. За этим следовало дополнительное время реакции в 10 минут.

После этого в течение одной минуты загружали 6,98 г бутадиена и реакции позволяли протекать в течение еще 10 минут. Время реакции для данной стадии использовали для загрузки 0,4021 ммоль тетраоксида олова в целях проведения реакции сочетания для приблизительно 25% цепей. После этого в течение одной минуты загружали 7,08 г бутадиена, за чем следовало время реакции 15 минут. Время реакции для последней стадии добавления использовали для загрузки 5,513 ммоль н-метилпирролидона в целях функционализации по концам конечных цепей. Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения структуры. После этого полимерный раствор охлаждали до температуры окружающей среды. Для обрыва цепи реакции при перемешивании добавляли метанол при соотношении метанол/активный инициатор 2 моль/моль. После этого в полимерном клее распределяли 8,14 г реагента $Jonol$ в виде раствора в циклогексане. Затем полимер извлекали из раствора в результате проведения десорбирования водяным паром при 100°C. Полимер размалывали в мелкую крошку, высушивали в печи с циркуляцией воздуха при 70°C в течение 30 мин. В заключение, полимерную крошку высушивали в условиях окружающей среды на воздухе вплоть до достижения уровня содержания остаточных летучих веществ, меньшего чем 0,5% (масс.).

45 Полимер примера 4

В не содержащий воздуха 10-литровый реактор загружали 4525,7 г циклогексана, 295,15 г бутадиена, 80,96 г стирола и 13,693 ммоль ТМЭДА и перемешиваемую смесь нагревали вплоть до 35°C. После этого по каплям загружали н-бутиллитий для проведения реакции с примесями вплоть до изменения окраски реакционной смеси на

желтоватую (стадия титрования). Непосредственно после этого при помощи насоса для начала полимеризации загружали рецептурное количество н-бутиллития в 4,67 ммоль, соответствующее целевой молекулярной массе полимера. Время начала загрузки основного количества н-бутиллития использовали в качестве времени начала полимеризации. Параллельно, начиная с загрузки основного количества н-бутиллития для ускорения реакции полимеризации и сокращения времени реакции температуру увеличивали в результате нагревания или охлаждения при помощи горячей воды в стенке реакторов до конечной температуры полимеризации T_{pm} 55°C при скорости 0,67°C/мин. По истечении 15 минут при постоянной скорости подачи в течение периода времени в 30 минут загружали 94,45 г бутадиена и 9,98 г стирола. Реакции позволяли завершаться в течение еще 20 минут для полимеризации при получении первой (характеризующейся низким уровнем содержания стирола) части полимерной цепи. Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения структуры первой части молекулы каучука.

Для полимеризации при получении второй части (части, характеризующейся высоким уровнем содержания стирола) при постоянной скорости подачи в течение 15 минут в реактор загружали совместно 185,47 г бутадиена и 191,51 г стирола, за чем при постоянной скорости подачи в течение 25 минут следовало добавление 103,72 г бутадиена и 15,5 г стирола. Реакции позволяли завершаться в течение еще 20 минут. После этого в течение одной минуты загружали 7,08 г бутадиена, за чем следовало время реакции 28 минут.

Время реакции для стадии добавления бутадиена использовали для загрузки 0,3555 ммоль тетрахлорида олова в целях проведения реакции сочетания для 25% цепей. По истечении десяти минут для функционализации по концам конечных цепей загружали 4,542 ммоль н-метилпирролидона. Отбирали небольшой образец для определения степени превращения и подтверждения структуры. Полимерный раствор охлаждали до температуры окружающей среды. Для обрыва цепи реакции при перемешивании добавляли метанол при соотношении метанол/активный инициатор 2 моль/моль. После этого в полимерном клее распределяли антиоксидант в виде раствора в циклогексане. Затем полимер извлекали из раствора в результате проведения десорбирования водяным паром при 100°C. После этого полимер размалывали в мелкую крошку, высушивали в печи с циркуляцией воздуха при 70°C в течение 30 мин. В заключение, полимерную крошку высушивали в условиях окружающей среды на воздухе вплоть до достижения уровня содержания остаточных летучих веществ, меньшего чем 0,5% (масс.).

Представительные вычисления для примера 1

Непосредственно после завершения полимеризации при получении первой части, как это описывалось прежде, из реактора отбирали образец полимерного раствора. Уровень содержания твердого вещества в полимерном растворе определили в соответствии с описанием в представленном выше разделе «Методы испытаний», равным 9,7217%. Загруженный на данный момент мономер для получения первой части составляет 495,34 г ($\sum m_{\text{мономер, 1 часть}} = m_{1, \text{Бд}} + m_{2, \text{Бд}} + m_{3, \text{Бд}} + m_{1, \text{Ст}}, m_{1, \text{Бд}}: 122,9 \text{ г}, m_{1, \text{Ст}}: 248,78 \text{ г}, m_{2, \text{Бд}}: 79,09 \text{ г}, m_{3, \text{Бд}}: 44,57 \text{ г}$), а загруженные на данный момент совокупные реагенты составляют 5094,64 г ($\sum m_{i, \text{мономер, 1 часть}} = 495,34 \text{ г мономера}, m_{\text{циклогексан}}: 4504,2 \text{ г}, m_{\text{ТМЭДА}}: 73,38 \text{ г}, m_{\text{нБд}}: 21,73 \text{ г}$). В результате это приводит к получению максимального достижимого значения TSC для первой части 9,723% ($TSC_{\text{макс., 1 часть}} = 495,34 \text{ г} / 5094,64 \text{ г} * 100\%$). Степень превращения мономера для первой части определили в виде $c_{\text{на данный}}$

момент $=TSC/TSC_{\text{макс.}} * 100\% = 99,99\%$, результатом чего являются 495,29 г вновь полученного полимера в виде первой части полимерной цепи. Состав полимера исследовали по методу 1Н-ЯМР и определили включающим 46,8% (масс.) стирола и 53,7% (масс.) винильных звеньев в бутадиеновой части. Поэтому в первую часть полимерной цепи включали 231,8 г стирола и 263,5 г бутадиена, и 53,7% от 263,5 г включенного бутадиена соответствуют включению 141,5 г в виде винила.

Последующий образец полимерного раствора отбирали по окончании описывавшейся выше реакции. Уровень содержания твердого вещества в полимерном растворе определили в соответствии с описанием в представленном выше разделе «Методы испытаний», равным 17,371%. В совокупности загруженный мономер для получения совокупного полимера составлял 989,96 г ($\Sigma m_{\text{мономер}} = \Sigma m_{\text{мономер, 1 часть}} + m_{4, \text{ Бд}} + m_{5, \text{ Бд}} + m_{2, \text{ Ст}}$, где $m_{4, \text{ Бд}}$: 439,4 г, $m_{2, \text{ Ст}}$: 48,5 г, $m_{5, \text{ Бд}}$ 7,08 г), а загруженные в заключение совокупные реагенты составляли 5694,7 г ($\Sigma m_{\text{мономер}}$: 989,96 г, $m_{\text{циклогексан}}$ 4504,2 г, $m_{\text{ТМЭДА}}$ 73,38 г, $m_{\text{нБл}}$ 21,73 г, $m_{\text{агент реакции сочетания}}$ 53,62 г, $m_{\text{модификатор}}$ 51,26 г), что в результате приводит к получению максимального достижимого значения по окончании реакции 17,3839% ($TSC_{\text{макс.}} = 989,96 \text{ г} / 5694,7 \text{ г} * 100\%$). Степень превращения мономера определили в виде $s_{\text{конечная}} = TSC/TSC_{\text{макс.}} * 100\% = 99,929\%$, результатом чего является 989,17 г полимера, полученного в совокупности. Состав полимера исследовали по методу 1Н-ЯМР и определили состоящим из 28,5% (масс.) стирола и 63,9% (масс.) винильных звеньев в бутадиеновой части. Поэтому в совокупную полимерную цепь включали 281,9 г стирола и 707,3 г бутадиена. 63,9% (масс.) от 707,3 г включенного бутадиена соответствуют включению 451,9 г в виде винила. Состав второй части полимерной цепи может быть рассчитан по разностям составов между конечным полимером и первой частью. Полимер, полученный в качестве второй части, составляет 493,88 г, то есть разность между 989,17 г конечного полимера и 495,29 г полимера, полученного в первой части.

Стирол, включенный во вторую часть, составляет 50,12 г, что является результатом разности между совокупным включенным стиролом в 281,91 г и 231,8 г стирола, который включили в первую часть. Поэтому выраженный в % (масс.) уровень содержания стирола во второй части получается в виде $s_{2 \text{ часть, стирол}} = 231,8 \text{ г} / 989,17 \text{ г} * 100\% = 10,15\%$. Разность между 50,12 г стирола и 493,88 г совокупного полученного полимера во второй части составляет 443,76 г бутадиена, что включили во вторую часть.

Винил, включенный во вторую часть, составляет 310,44 г, что является результатом разности между совокупным включенным винилом в 451,94 г и 141,5 г, что включили в первую часть. Выраженный в % (масс.) уровень содержания винила во второй части получается в виде $s_{2 \text{ часть, винил}} = 310,44 \text{ г} / 443,76 \text{ г} * 100\% = 69,96\%$.

Данные измерений и вычислений для полимеров примеров 1-4 и полимеров сравнительных примеров 1-2

Приведенные ниже таблицы 1а и 1б содержат данные измерений и вычислений для описывавшихся выше полимеров примеров 1-3 и полимеров сравнительных примеров 1-2. Приведенные ниже таблицы 2а и 2б содержат данные измерений и вычислений для описывавшихся выше полимера примера 4 и полимеров сравнительных примеров 1 и 2. Совместимость различных структур оценивали в результате сопоставления разностей между параметрами растворимости в комбинации с оценкой характеристик стеклования каучука. Выраженный в $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$ параметр растворимости $\delta(\text{СБК})$ для цепи и частей цепи рассчитывали в соответствии с описанием в публикации Schuster et al., Rubber Chem.

Technol., Vol. 69, pp. 769 (1996) по измеренным или рассчитанным уровням содержания стирола и винила в цепи и каждой части цепи. Результаты вычислений представлены в таблице 1. Все примеры и сравнительные примеры для лучшего сопоставления получены при уровнях содержания, в среднем равных приблизительно 30% для стирола и 70% для бутадиена, и равном приблизительно 62% уровне содержания винила в бутадиеновой части конечного полимера. Процентные величины определяли по методу 1Н-ЯМР, как это описывалось прежде.

Таблица 1а							
Пример			П1	П2	П3	С1	С2
Часть 1							
	Загруженный монономер	г	495,34	502,51	481,80	557,15	489,74
	Совокупная нагрузка	г	5094,64	5128,76	5063,13	5158,92	5085,81
	TSC _{согласно измерению}	%	9,722	9,6338	8,0636	3,0939	8,4806
	TSC _{макс., часть 1}	%	9,723	9,798	9,516	10,800	9,630
по расчету	Степень превращения	%	99,99	98,33	84,74	28,65	88,07
по расчету	Полимер	г	495,3	494,1	408,3	159,6	431,3
1Н-ЯМР	Стирол	%	46,8	60,4	0	28,3	38,5
1Н-ЯМР	Винил	%	53,7	38	73,7	65,8	57,9
по расчету	Стирол	г	231,80	298,4	0,0	45,2	166,1
по расчету	Бутадиен	г	263,49	195,7	408,3	114,4	265,3
по расчету	Винил	г	141,50	74,4	300,9	75,3	153,6
по расчету	δ (СБК, часть 1)	(Дж/см ³) ^{0,5}	18,26	18,7	16,7	17,6	18,0
Конечный полимер							
	Загруженный монономер	г	989,96	1004,15	991,72	990,20	989,57
	Совокупная нагрузка	г	5694,70	5684,10	5694,12	5697,38	5691,1
	TSC _{согласно измерению}	%	17,371	17,67	17,09	17,47	17,24
	TSC _{макс., конечный полимер}	%	17,384	17,666	17,417	17,380	17,388
по расчету	Степень превращения	%	99,9	100,0	98,1	100,5	99,1
по расчету	Полимер	г	989,17	1004	973	995	981
1Н-ЯМР	Стирол	%	28,5	30,6	30,1	30,9	29,8
1Н-ЯМР	Винил	%	63,9	60,2	62,2	62,2	62,1
по расчету	Стирол	г	281,91	307,3	292,9	307,6	292,4
по расчету	Бутадиен	г	707,26	697,0	680,2	687,8	688,8
по расчету	Винил	г	451,94	419,6	423,1	427,8	427,7
Часть 2							
по расчету	Полимер	г	493,88	510,3	564,8	835,7	549,8
по расчету	Стирол	г	50,12	8,9	292,9	262,4	126,3
по расчету	Бутадиен	г	443,76	501,4	271,9	573,3	423,5
по расчету	Винил	г	310,44	345,3	122,2	352,5	274,1
по расчету	Стирол	%	10,15	1,75	51,86	31,40	22,98
по расчету	Винил	%	69,96	68,86	44,93	61,48	64,73
по расчету	δ (СБК, часть 2)	(Дж/см ³) ^{0,5}	17,0	16,8	18,4	17,8	17,5
Совместимость 2 частей в цепи каучука РСБК							
по расчету	$I\delta$ (СБК, часть 1) - δ (СБК, часть 2) I	(Дж/см ³) ^{0,5}	1,23	1,95	1,76	0,12	0,52
	Совместимы ли обе части цепи каучука РСБК?		нет	нет	нет	ДА	ДА

	Разность уровней содержания стирола I (часть 1 - часть 2)I		%	36,7	58,7	51,9	3,1	15,5
Совместимость с НК								
5		$\delta_{(НК)}$	$(Дж/см^3)^{0,5}$	16,56	16,56	16,56	16,56	16,56
	по расчету	$I\delta_{(СБК, часть 1) - \delta_{(НК)I}$	$(Дж/см^3)^{0,5}$	1,70	2,16	0,12	1,07	1,42
	Совместима ли часть 1 цепи каучука РСБК с НК?			нет	нет	ДА	нет	нет
10	по расчету	$I\delta_{(СБК, часть 2) - \delta_{(НК)I}$	$(Дж/см^3)^{0,5}$	0,47	0,21	1,88	1,19	0,91
	Совместима ли часть 2 цепи каучука РСБК с НК?			ДА	ДА	нет	нет	нет

15

Таблица 1б								
	Пример			П1	П2	П3	С1	С2
	<u>Структура полимерной цепи</u>						Равномерное распределение стирола по полимерной цепи	Совместимые блоки
20	Стирол в части 1 - стирол в части 2 - функционализация			50-10-Ф	60-0-Ф	0-60-Ф	30-Ф	40-20-Ф
	Часть 1	Уровень содержания стирола в %		50	60	0	30	40
25	Часть 2	Уровень содержания стирола в %		10	0	60	30	20
	Реакция сочетания			да	да	да	да	да
	Функционализация по концам цепей, да/нет			да	да	да	да	да
30	Массовое соотношение часть 1: часть 2			50:50	50:50	50:50	100	50:50
Результаты по конечному полимеру								
	-	ML1+4	Единица вязкости по Муни	65,4	72,9	70,4	69,3	73,9
	-	СПРС		22,68	22,89	29,26	29,37	28,2
35	-	Мр		244412	224566	275669	311791	308737
	-	Мw	г/моль	197835	184014	216288	261822	234819
	-	Мп	г/моль	346232	317659	410443	467224	458667
	-	D		1,750	1,726	1,898	1,785	1,953
	Согласно измерению	Стирол	%	28,5	30,6	30,1	30,9	29,8
40	Согласно измерению	Винил	%	63,9	60,2	62,2	62,2	62,1
	Согласно измерению	Количество значений Tg	Количество	2	2	2	1	1
	Согласно измерению	Tg	°С	-26,8	-36,9	-31,9	-15	-17,1
	Согласно измерению	Второе значение Tg	°С	-2,9	5,2	-0,04		
45	По расчету	$\delta(СБК)$	$(Дж/см^3)^{0,5}$				17,73	17,70

Таблица 2а						
	Пример			П4	С1	С2
	Часть 1					

	Загруженный мономер	г	480,54	557,15	489,74
	Совокупная загрузка	г	5090,75	5158,92	5085,8
	TSC _{согласно измерению}	%	9,0243	3,0939	8,4806
	TSC _{макс., часть 1}	%	9,439	10,800	9,630
5	Степень превращения	%	95,60	28,65	88,07
	Полимер	г	459,4	159,6	431,3
	1Н-ЯМР Стирол	%	19,2	28,3	38,5
	1Н-ЯМР Винил	%	68	65,8	57,9
	по расчету Стирол	г	88,2	45,2	166,1
	по расчету Бутадиен	г	371,2	114,4	265,3
10	по расчету Винил	г	252,4	75,3	153,6
	по расчету δ (СБК, часть 1)		17,3	17,6	18,0
Конечный полимер					
	Загруженный мономер	г	990,9	990,2	989,57
	Совокупная загрузка	г	5706,12	5697,38	5691,1
	TSC _{согласно измерению}	%	17,30	17,47	17,24
15	TSC _{макс., конечный полимер}	%	17,366	17,380	17,388
	Степень превращения	%	99,6	100,5	99,1
	Полимер	г	987	995	981
	1Н-ЯМР Стирол	%	30,1	30,9	29,8
	1Н-ЯМР Винил	%	62,2	62,2	62,1
	по расчету Стирол	г	297,1	307,6	292,4
20	по расчету Бутадиен	г	690,0	687,8	688,8
	по расчету Винил	г	429,2	427,8	427,7
Часть 2					
	Полимер	г	527,7	835,7	549,8
	по расчету Стирол	г	208,9	262,4	126,3
	по расчету Бутадиен	г	318,8	573,3	423,5
25	по расчету Винил	г	176,8	352,5	274,1
	по расчету Стирол	%	39,59	31,40	22,98
	по расчету Винил	%	55,45	61,48	64,73
	по расчету δ (СБК, часть 2)	(Дж/см ³) ^{0,5}	18,0	17,8	17,5
Совместимость 2 частей в цепи каучука РСБК					
30	по расчету $I\delta$ (СБК, часть 1) - δ (СБК, часть 2)I	(Дж/см ³) ^{0,5}	0,70	0,12	0,52
	Совместимы ли обе части цепи каучука РСБК?		нет	ДА	ДА
	Разность уровней содержания стирола I (часть 1 - часть 2)I	%	20,4	3,1	15,5
35	δ (цис-БК)	(Дж/см ³) ^{0,5}	16,97	16,97	16,97
	по расчету $I\delta$ (СБК, часть 1) - δ (цис-БК)I	(Дж/см ³) ^{0,5}	0,36	0,66	1,02
	Совместима ли часть 1 цепи каучука РСБК с цис-БК?		ДА	ДА	нет
40	по расчету $I\delta$ (цис-БК) - δ (СБК, часть 2)I	(Дж/см ³) ^{0,5}	1,06	0,78	0,50
	Совместима ли часть 2 цепи каучука РСБК с цис-БК?		нет	нет	ДА
	Массовая доля части I в совокупном полимере	%	46,5	16,0	44,0
45	Таблица 2b				
	Пример		П4	С1	С2
	Структура полимерной цепи			Равномерное распределение стирола по полимерной цепи	Совместимые блоки

	Стирол в части 1 - стирол в части 2 - функционализация		20-40-Ф	30-Ф	40-20-Ф	
	Часть 1	Уровень содержания стирола в %	20	30	40	
5	Часть 2	Уровень содержания стирола в %	40	30	20	
	Реакция сочетания		да	да	да	
	Функционализация по концам цепей, да/нет		да	да	да	
	Массовое соотношение часть 1:часть 2		50:50	100	50:50	
10	Результаты по конечному полимеру					
	–	ML1+4	Единица вязкости по Муни	69,1	69,3	73,9
	–	СПРС		26,3	29,37	28,2
	–	Мр		317012	311791	308737
	–	Mw	г/моль	212653	261822	234819
	–	Mn	г/моль	439204	467224	458667
15	–	D		2,065	1,785	1,953
	Согласно измерению	Стирол	%	30,1	30,9	29,8
	Согласно измерению	Винил	%	62,2	62,2	62,1
	Согласно измерению	Количество значе- ний Tg	Количество	2	1	1
	Согласно измерению	Tg	°С	-20,7	-15	-17,1
20	Согласно измерению	Второе значение Tg	°С	-11,7		
	По расчету	δ(СБК)	(Дж/см ³) ^{0,5}		17,73	17,70

25 **Фигуры 1-2 демонстрируют поведение при стекловании различных стирол-бутадиеновых каучуков для полимеров сравнительных примеров 1-2 (С1-С2) и полимеров примеров 1-4 (П1-П4). Как продемонстрировано на фигурах, полимеры сравнительных примеров демонстрируют только одну температуру стеклования, в то время как полимеры примеров демонстрируют более чем одну температуру стеклования. Это свидетельствует о наличии у полимера сравнительного примера 1 структуры в виде равномерно распределенных звеньев стирола и винила, как это продемонстрировано на фигурах 1. Это также свидетельствует о наличии у полимера сравнительного примера 2 только совместимых частей, несмотря на различные композиции по стиролу/винилу в каждой части, как это продемонстрировано на фигуре 2. В противоположность этому полимеры примеров 1-4 содержат, по меньшей мере, две несовместимые части, различающиеся композицией по стиролу/винилу, как это продемонстрировано на фигурах 1 и 2.**

35 **Рецептуры полимеров**

40 **Рецептуры получали при использовании полимеров примеров П1-П3 и образца полимера сравнительного примера (С1) в смеси с натуральным каучуком SMR10 при соотношении 50% (масс.):50% (масс.) в качестве эластомерного полимера совместно с ингредиентами, соответствующими приведенной ниже таблице 3.**

45 **Рецептуры получали при использовании полимера примера П4 и полимера сравнительного примера (С1 и С2) в смеси с цис-БК, характеризующимся высоким уровнем содержания цис-полибутадиена, при соотношении 50% (масс.):50% (масс.) в качестве эластомерного полимера в дополнение к этому совместно с ингредиентами, соответствующими приведенной ниже таблице 3.**

Все рецептуры получали в результате объединения компонентов и составления из них композиции в «смесителе Бэнбери на 380 куб. см». Рецептуры вулканизовали при 160°С в течение t95 минут (величина t95 в соответствии с документом ASTM D 5289-07 представляет собой время, необходимое для отверждения до 95%-ной «степени

превращения», и значение t_{95} находится в диапазоне от 10 до 22 минут) для определения механических свойств при растяжении и вулканизации при 160°C в течение $t_{95}+5$ минут для всех других испытаний. Все количества получали в расчете на ч./сто ч. каучука (в данном случае каучук=количество стирол-бутадиенового каучука плюс, в случае

5

наличия такового, количество натурального каучука или полибутадиена, оба компонента=100 единиц массы). Как это известно на современном уровне техники, термин «ч./сто ч. каучука» обозначает «части на сто частей каучука».

10

Составление композиции		Количество (ч./сто ч. каучука)
1-ая стадия		
Образец эластомерного полимера		100
IRB 7 (международный стандартный технический углерод, Sid Richardson)		100
Стеариновая кислота		3,0
Оксид цинка		6,0
Масло для наполнения (VivaTec500)		10,0
Воск для защиты от озона (Antilux 654)		3
2-ая стадия		
Сера		3,5
ТББС		2

15

20

Испытанию подвергали вулканизованные рецептуры, полученные при использовании П1-П3 и С1 и НК в качестве второго каучука в соответствии с таблицей 3, а результаты продемонстрированы в приведенной ниже таблице 4. Испытанию подвергали вулканизованные рецептуры, полученные при использовании П4 и С1-С2 и БК в качестве второго каучука в соответствии с таблицей 3, а результаты продемонстрированы в приведенной ниже таблице 5.

25

30

Пример		П1	П2	П3	С1	С1
Второй используемый каучук		НК	НК	НК	НК	НК
Физические свойства						
Предел прочности при растяжении	МПа	23,0	23,1	23,3	24,9	23,9
Относительное удлинение при разрыве	%	506	501	513	527	516
Модуль упругости, 100	МПа	2,7	2,8	2,6	2,7	2,7
Модуль упругости, 300	МПа	12,3	12,6	11,9	12,6	12,8
Модуль упругости, 300 - модуль упругости, 100	МПа	9,6	9,8	9,3	9,9	10,0
Твердость по Шору А при 23°C		61,7	62,5	61,9	61,1	61,9
Предел прочности при раздире в направлении волокон	Н-мм	48,6	41,5	53,1	48,7	50,2
Предел прочности при раздире поперек волокон	Н-мм	52,1	37,5	46,5	43,8	56,6
Предел прочности при раздире, среднее значение	Н-мм	50,4	39,5	49,8	46,3	53,4
Истирание по DIN, нагрузка в 0,5 кг	мм ³	142	140	143	136	149
Динамические эксплуатационные характеристики						
Образец для РД	$^{\circ}\text{C}$	83,8	80,2	82,2	82,3	84,6
Держатель для РД	$^{\circ}\text{C}$	33,4	34,7	34,6	34,4	35,2
Прогностический показатель по сопротивлению качению						
$\tan \delta$ при 60°C		0,0866	0,0903	0,0925	0,0918	0,0878
$\tan \delta$ при 70°C		0,0772	0,0818	0,0817	0,0786	0,0767

35

40

45

Эластичность по упругому отскоку при 60°C	%	60,0	56,6	54,0	59,8	59,6
Прогностический показатель по сцеплению покрышки с дорогой						
tan d при 0°C		0,2927	0,1451	0,2174	0,6935	0,6844
tan d при 20°C		0,2784	0,5110	0,3350	0,1731	0,1852
Эластичность по упругому отскоку при 0°C	%	16,2	21,8	19,4	9,8	9,8
Эластичность по упругому отскоку при 23°C	%	20,6	15,2	17,6	27,6	27,6
tan d при 20°C - tan при 60°C		0,1918	0,4207	0,2425	0,0813	0,0974
tan d при 20°C - tan при 70°C		0,2012	0,4292	0,2533	0,0945	0,1085

10

Таблица 5						
Пример		C1	C1	C2	П4	
Второй использующийся каучук		цис-БК	цис-БК	цис-БК	цис-БК	

15

Физические свойства						
Предел прочности при растяжении	МПа	18,76	16,42	18,45	16,73	
Относительное удлинение при разрыве	%	468	436	461	428	
Модуль упругости, 100	МПа	2,08	2,19	2,13	2,15	
Модуль упругости, 300	МПа	9,71	10,12	9,73	10,2	
Модуль упругости, 300 - модуль упругости, 100	МПа	7,63	7,93	7,6	8,05	
Твердость по Шору А при 23°C		60,3	58,9	60,5	59,1	
Предел прочности при раздире в направлении волокон	Н-мм	20,7	18,7	19,5	21,1	
Предел прочности при раздире поперек волокон	Н-мм	32,3	20,5	28,1	23,1	

20

25

Предел прочности при раздире, среднее значение	Н-мм	26,5	19,6	23,8	22,1	
Истирание по DIN, нагрузка в 0,5 кг	мм ³	79	88	80	85	
Динамические эксплуатационные характеристики						
Образец для РД	°С	86,2	86,7	88,1	85,3	
Держатель для РД	°С	38,2	37,2	38,4	36,9	

30

Прогностический показатель по сопротивлению качению						
tan d при 60°C		0,0920	0,0896	0,0914	0,0897	
tan d при 70°C		0,0792	0,0755	0,0844	0,0800	
Эластичность по упругому отскоку при 60°C	%	62,4	63,8	62,2	60,6	

35

Прогностический показатель по сцеплению покрышки с дорогой						
tan d при 0°C		0,1594	0,1558	0,1555	0,1754	
tan d при 20°C		0,1231	0,1222	0,1249	0,1317	
Эластичность по упругому отскоку при 0°C	%	29,8	31,6	30,6	28,2	
Эластичность по упругому отскоку при 23°C	%	52	52,2	51,8	50	
Баланс сцепление покрышки с дорогой - сопротивление качению						

40

tan d при 20°C - tan при 60°C		0,0311	0,0326	0,0335	0,0419	
tan d при 20°C - tan при 70°C		0,0439	0,0467	0,0405	0,0517	

45

Как можно видеть исходя из сопоставления рецептур полимеров изобретения П1, П2 и П3 со сравнительным примером С1, который включает стирол, равномерно распределенный по полимерной цепи, физические свойства (например, предел прочности при растяжении, относительное удлинение, твердость, предел прочности при раздире), значение РД и истирание по DIN идентичны, но баланс сцепление покрышки с дорогой - сопротивление качению (при использовании значения tan дельты при 20°C и упругого отскока при 23°C в качестве прогностического показателя по сцеплению покрышки с

дорогой и значений \tan дельты при 60°C, \tan дельты при 70°C и упругого отскока при 60°C в качестве лабораторного прогностического показателя по сопротивлению качению) значительно улучшен. Сопоставляя разности между значениями \tan дельты при 20°C и \tan дельты при 60°C в качестве характеристики баланса сцепление покрывки с дорогой - сопротивление качению (чем больше, тем лучше), можно ясно видеть улучшение от полимера изобретения.

В дополнение к этому изменение значения \tan дельты в температурном диапазоне продемонстрировано на фигуре 3 для П1 и С1, на фигуре 4 для П2, П3 в сопоставлении с С1 и на фигуре 5 для П4 в сопоставлении с С1 и С2. С другой стороны, С2, который состоит только из 2 совместимых частей в полимерной цепи и демонстрирует только одну температуру стеклования (фигура 2), приводит в результате к получению подобных эксплуатационных характеристик композиции (таблица 5) и подобного изменения значения \tan дельты в температурном диапазоне (фигура 5), что и С1, который характеризуется тем же самым уровнем содержания стирола, но при его равномерном распределении по полимерной цепи. Улучшенный баланс сцепление покрывки с дорогой - сопротивление качению для нового полимера изобретения П4 также виден и на фигуре 5 в сопоставлении с С1 и С2.

По-видимому, наилучшие эксплуатационные характеристики по сцеплению покрывки с дорогой - сопротивлению качению получают в случае проведения модифицирования по концам цепей совместимой со вторым используемым каучуком частью полимерной цепи (см. пример 2 в сопоставлении с примером 3), как это продемонстрировано в таблице 4 и на фигуре 4.

Формула изобретения

1. Композиция для получения изделия, содержащая растворный стирол-бутадиеновый каучук, где стирол-бутадиеновый каучук до какой-либо вулканизации характеризуется следующими критериями:

(а) две и более части в одной полимерной цепи, которые несовместимы друг с другом;
 (b) две и более температуры стеклования частей каучука (а), которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C;

(с) два и более значения параметра растворимости δ частей каучука (а), которые различаются, по меньшей мере, более чем приблизительно на $0,65 \text{ (Дж/см}^3)^{0,5}$;

(d) две и более части каучука, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно на 20 массовых процентов в расчете на совокупную массу каждой части;

где стирол-бутадиеновый каучук содержит, по меньшей мере, часть, которая совместима со вторым каучуком, и часть, которая несовместима с упомянутым тем же самым вторым каучуком,

где, по меньшей мере, часть стирол-бутадиенового каучука подвергают функционализации по концам цепей;

где часть стирол-бутадиенового каучука, которую подвергают функционализации по концам цепей, характеризуется меньшим уровнем содержания стирола, чем часть стирол-бутадиенового каучука, которую не подвергают функционализации по концам цепей; и

где стирол-бутадиеновый каучук подвергают реакции сочетания в степени, достигающей вплоть до 40% (масс.) в расчете на совокупную массу каучука.

2. Композиция по п.1, где стирол-бутадиеновый каучук характеризуется критерием (b) две и более температуры стеклования, которые разнятся, по меньшей мере,

приблизительно на 8°C.

3. Композиция по п.1, где стирол-бутадиеновый каучук характеризуется критерием (b) две и более температуры стеклования, которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 9°C.

5 4. Композиция по п.1, где стирол-бутадиеновый каучук характеризуется значением ML 1+4 в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 120 при 100°C.

5. Композиция по п.1, где стирол-бутадиеновый каучук содержит в полимерной цепи одну часть, которая характеризуется уровнем содержания стирола в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 27 массовых процентов в расчете на совокупную
10 массу первой части, и в полимерной цепи вторую часть, которая характеризуется уровнем содержания стирола в диапазоне от приблизительно 21 до приблизительно 70 массовых процентов в расчете на совокупную массу второй части.

6. Композиция по п.1, которая содержит в полимерной цепи первую часть, которая является несовместимой со второй частью в полимерной цепи, где массовое соотношение
15 между упомянутой первой частью и упомянутой второй частью находится в диапазоне от приблизительно 90:10 до приблизительно 10:90.

7. Композиция по п.1, которая дополнительно содержит второй каучук.

8. Вулканизованная композиция для получения изделия, содержащая стирол-бутадиеновый каучук по п.1 и, по меньшей мере, один другой каучук, где:

20 (1) абсолютная величина разности между параметром растворимости δ (каучук) и параметром растворимости δ (растворный стирол-бутадиеновый каучук), по меньшей мере, одной части стирол-бутадиенового каучука по п.1 является меньшей чем приблизительно $0,65 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$; и

25 (2) абсолютная величина разности между параметром растворимости δ (каучук) и параметром растворимости δ (растворный стирол-бутадиеновый каучук), по меньшей мере, одной части стирол-бутадиенового каучука по п.1 является большей чем приблизительно $0,65 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$.

9. Композиция по п.7, где упомянутый второй каучук выбирают из группы, состоящей
30 из натурального каучука, цис-полибутадиена, стирол-бутадиенового каучука, полученного эмульсионной полимеризацией, полибутадиена, характеризующегося высоким уровнем содержания винила, и их смесей.

10. Композиция по п.1, которая дополнительно содержит, по меньшей мере, один наполнитель.

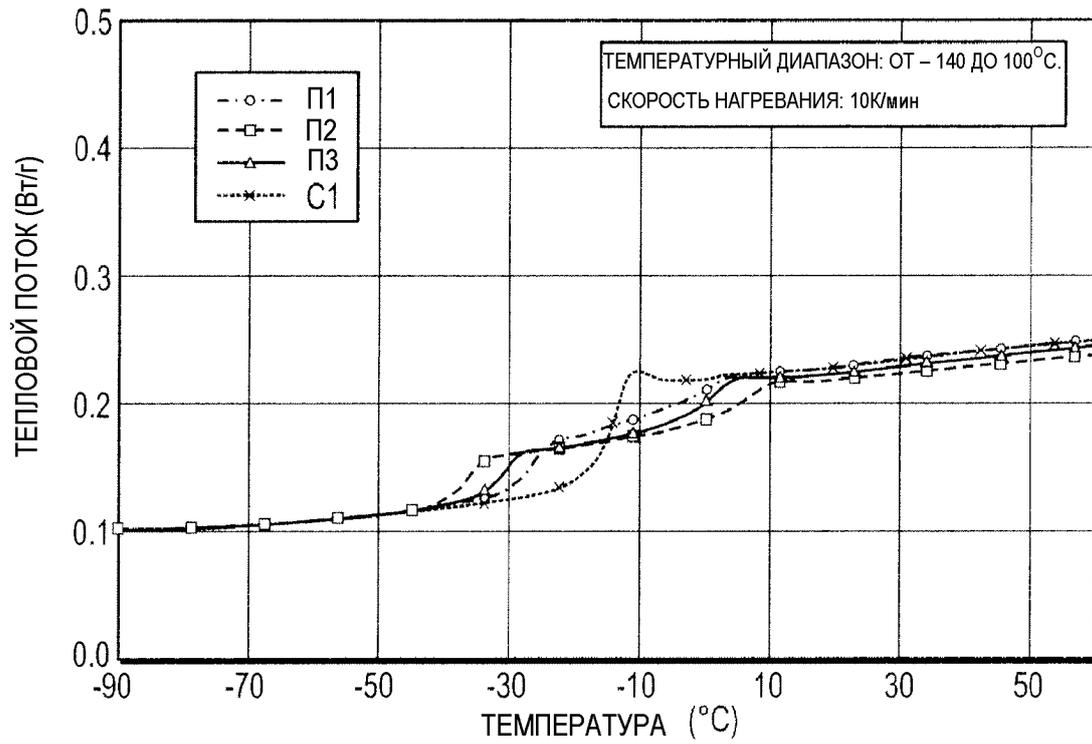
35 11. Композиция по п.10, где наполнитель включает технический углерод или диоксид кремния.

12. Композиция по п.1, где композиция является вулканизованной.

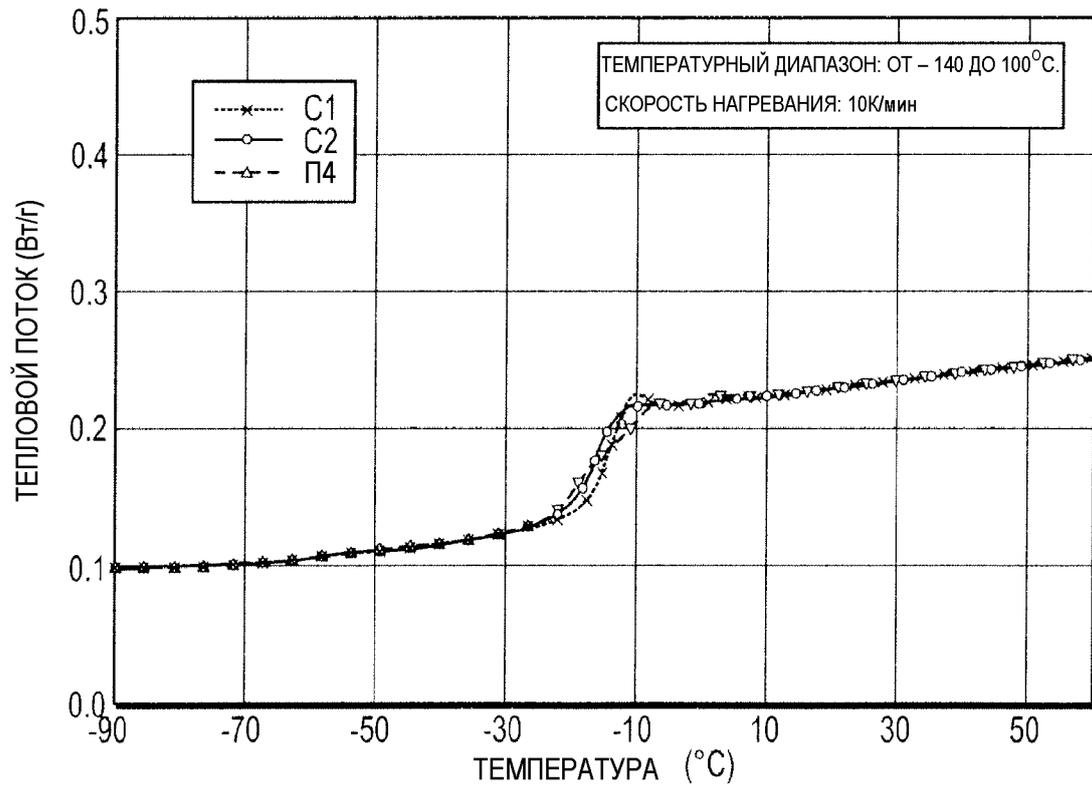
40 13. Композиция по п.12, где после вулканизации вулканизованная композиция характеризуется, по меньшей мере, двумя максимумами на зависимости значения $\tan \delta$ от температуры.

45 14. Композиция по п.1, где для (d) две или более части, которые разнятся по уровню содержания стирола, по меньшей мере, приблизительно на 20 массовых процентов в расчете на совокупную массу каждой части, причем часть с более высоким содержанием стирола имеет более низкое содержание винила, чем часть с более низким содержанием стирола.

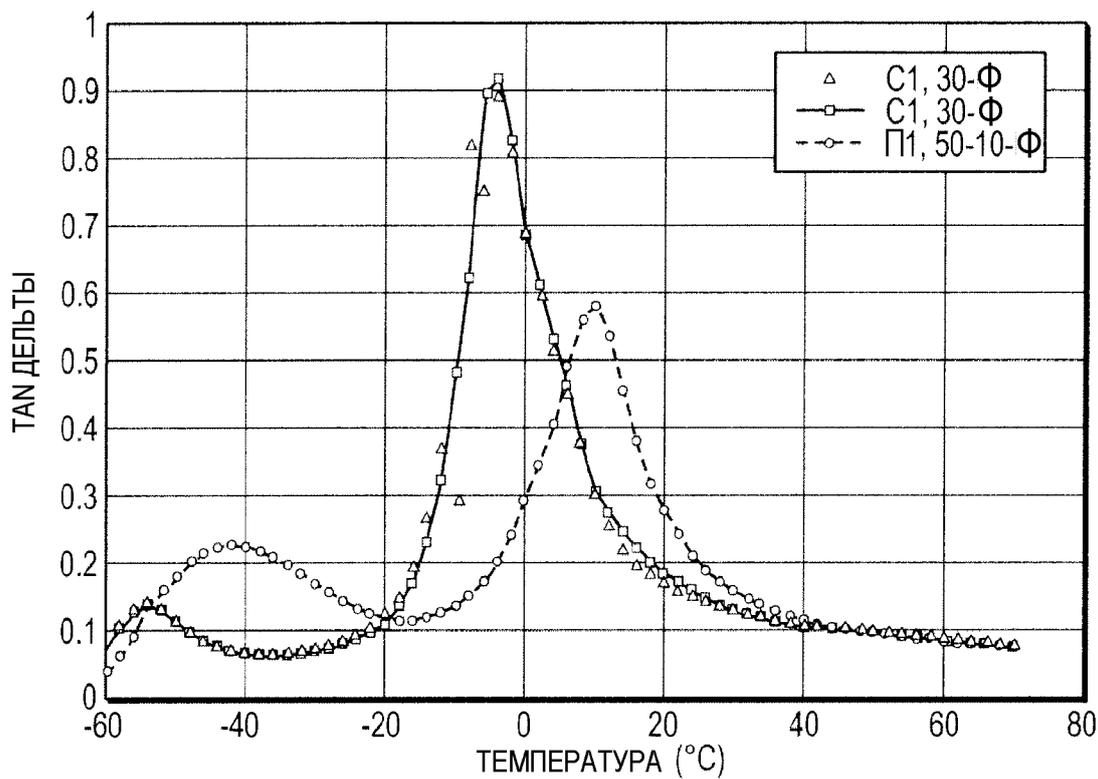
15. Композиция по п.1, где стирол-бутадиеновый каучук не содержит изопрен и характеризуется (b) только двумя температурами стеклования, которые разнятся, по меньшей мере, приблизительно на 6°C, причем стирол-бутадиеновый каучук получен в одном реакторе.



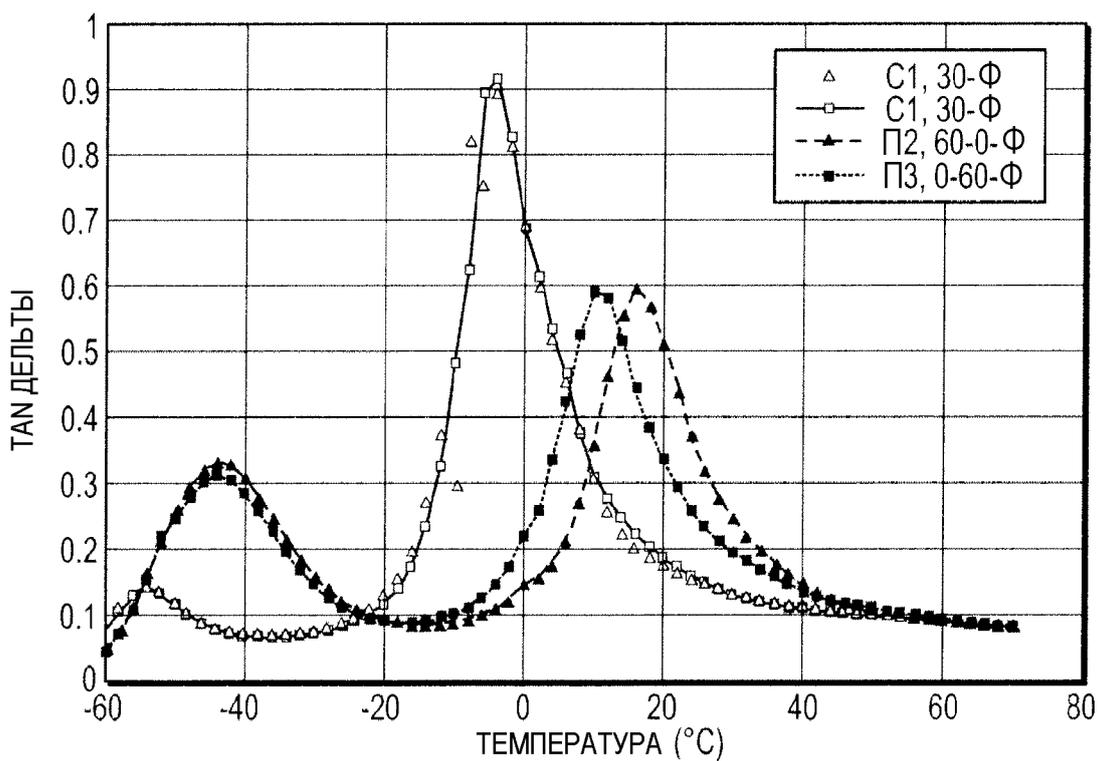
ФИГ.1



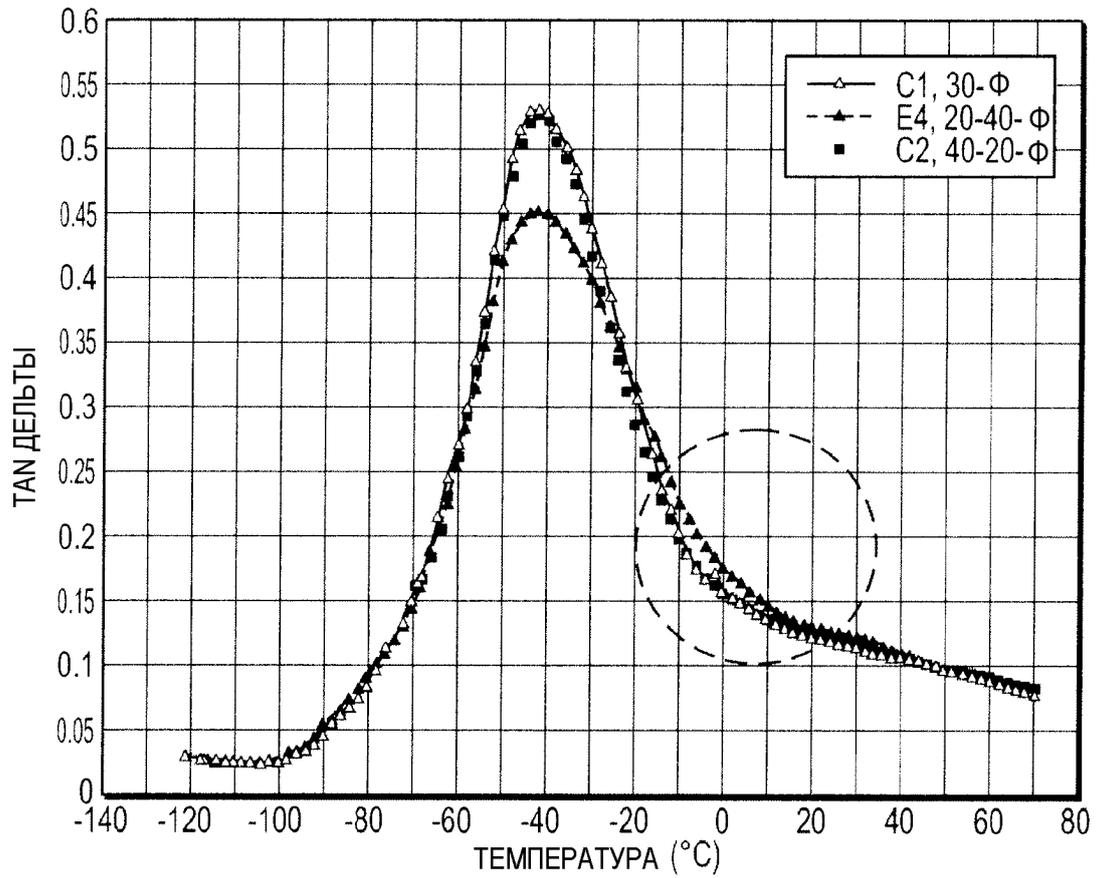
ФИГ.2



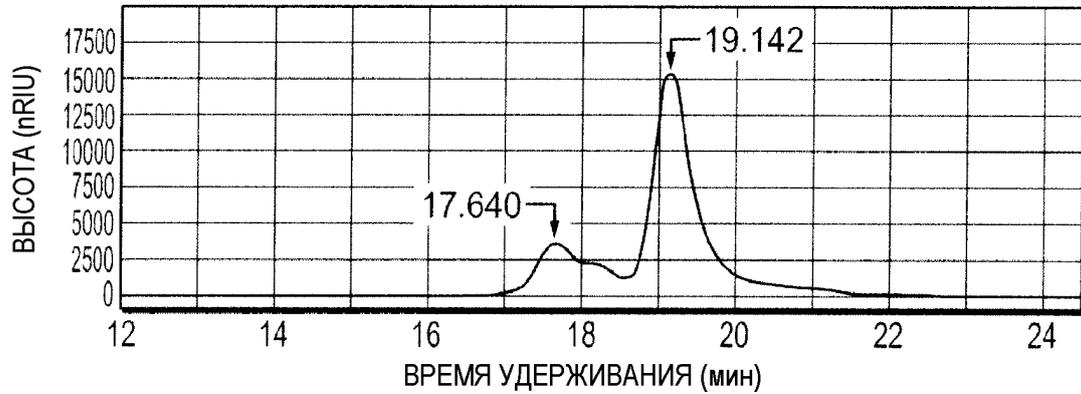
ФИГ.3



ФИГ.4



Фиг.5



№ ПИКА	ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ [МИН]	ТИП	ШИРИНА [МИН]	ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ [nRIU*s]	ВЫСОТА [nRIU]	ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ %
1	17.640	PV	0.7481	1.84576e5	3481.89185	22.6771
2	19.142	VB	0.5923	6.29356e5	1.52979e4	77.3229

Фиг.6