



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

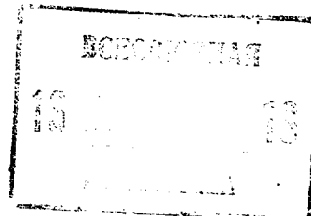
(19) SU (11) 1183505 A

(51)4 C 08 F 136/06, 236/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3640743/23-05

(22) 09.09.83

(46) 07.10.85. Бюл. № 37

(72) Г.Т.Щербань, С.С.Никулин,  
М.М.Гостев, Г.В.Тертышник,  
И.М.Черкашина, Н.Т.Кочетов,  
В.Л.Золотарев и В.С.Ряховский

(53) 678.762.2.02(088.8)

(56) Соболев В.М. и Бородина И.В.  
Промышленные синтетические каучуки.  
М.: Химия, 1977, с. 85-116.

Синтетический каучук./Под ред.  
И.В.Гармонова, Л.: Химия, 1983,  
с. 215-224.

Кирпичников П.А. и др. Альбом  
технологических схем основных про-  
изводств промышленности синтети-  
ческого каучука. М.: Химия,  
с. 67-70.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕ-  
НОВОГО КАУЧУКА полимеризацией  
бутадиена в среде углеводородного  
растворителя в присутствии катали-  
затора типа Циглера-Натта, о т-  
л и ч а ю щ и й с я тем, что, с  
целью уменьшения энергозатрат, сни-  
жения расхода бутадиена и создания  
безотходной технологии, после дос-  
тижения конверсии бутадиена 70-  
95 мас.% в реакционную смесь вводят  
1-5% от массы бутадиена стирола  
или  $\alpha$ -метилстирола и завершают  
процесс при 50-100°C в присутствии  
литий- или натрийорганического  
катализатора.

(19) SU (11) 1183505 A

Изобретение относится к промышленности синтетического каучука, а именно к способам получения стереорегулярного бутадиенового каучука.

Целью изобретения является уменьшение энергозатрат, снижение расхода бутадиена и создание безотходной технологии.

Уменьшение энергозатрат достигается за счет снижения расхода пара на дегазацию в результате проведения полимеризации до полной конверсии мономера и практически полного связывания олигобутадиенов.

Способ осуществляется следующим образом.

Раствор бутадиена в толуоле или его смеси с гексановой фракцией концентрацией 10-15 мас.% вводят в каскад, состоящий из 4-6 полимеризаторов, куда подают также растворы компонентов катализатора Циглера-Натта - дихлордидотитан и триизобутилалюминий. При этом дозировку дихлордидотитана выдерживают 0,25-0,45 моль на 100 кг бутадиена, а молярное соотношение триизобутилалюминия к дихлордидотитану - 2,5-5,0. Общую дозировку каталитического комплекса выдерживают в пределах 0,3-0,6% от массы бутадиена. Полимеризационный процесс осуществляют при 25-35°C. Тепло, выделяющееся в процессе полимеризации бутадиена, отводят за счет предварительного захлаживания шихты. При достижении конверсии бутадиена 70-95 мас.% в полученный полимеризат вводят стирол ( $\alpha$ -метилстирол) в количестве 1-5% от массы на исходный бутадиен, вводимый на полимеризацию в присутствии катализатора Циглера-Натта, и литий- или натрийорганический катализатор, и завершают процесс при 50-100°C. Стирол ( $\alpha$ -метилстирол) могут вводить в растворе углеводородного растворителя. Литий- или натрийорганический катализатор предпочтительно вводить в углеводородном растворе стирола.

Полученный полимеризат направляют на дезактивацию катализатора, стабилизацию полимера и дегазацию каучука. Отогнанные пары растворителя и воды после конденсации и отделения углеводородного растворителя от воды подают на очистку, а пульпу каучука

в воде направляют на отделение от воды и сушку.

Пример 1 (контрольный).

В 13-литровый автоклав загружают 515 г бутадиена, 4635 г растворителя толуола, 2,3 ммоль (0,86 г) дихлордидотитана и 6,9 ммоль (1,37 г) триизобутилалюминия (ТИБА). Полимеризационный процесс проводят при 30°C в течение 2,5 ч. Выход полимера 94,7%, содержание олигомеров бутадиена в полимеризате - 0,14%.

Пример 2. В 13-литровый автоклав загружают 515 г бутадиена, 4635 г растворителя - толуола, 2,3 ммоль (0,86 г) дихлордидотитана и 6,9 ммоль (1,37 г) ТИБА. Полимеризационный процесс проводят при 30°C в течение 1 ч. При достижении конверсии бутадиена 85% в полимеризат вводят стирол и 0,007% н-литийбутила в расчете на общий расход бутадиена, и смесь выдерживают при 60°C. Зависимость выхода полимера и содержания олигомеров от дозировки стирола и продолжительности процесса (второй стадии) представлена в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, оптимальная дозировка стирола лежит в пределах 1,0-5,0 мас.%. Уменьшение этой дозировки <1,0 мас.% приводит как к снижению конверсии мономеров, так и к увеличению содержания олигомеров в полимеризате. Повышение дозировки стирола >5 мас.% нецелесообразно, так как мало влияет на увеличение конверсии и содержание олигомеров.

Пример 3. Опыты проводят аналогично примеру 2, изменяя температуру процесса от 50 до 100°C. Дозировку стирола выдерживают в количестве 5,0 мас.% на общий расход бутадиена. Стирол вводят в полимеризат при конверсии бутадиена 85% одновременно с 0,007% н-литийбутила в расчете на общий расход бутадиена. Продолжительность процесса - 1,5 ч. Зависимость выхода полимера и содержания олигомеров бутадиена в полимеризате от температуры приведена в табл. 2.

Приведенные данные показывают, что оптимальная температура процесса дополимеризации бутадиена лежит в пределах 50-100°C. Понижение температуры <50°C приводит к возраста

нию олигомеров бутадиена в полимеризате. Повышение температуры  $>100^{\circ}\text{C}$  мало влияет на содержание олигомеров, однако значительно увеличивает содержание нерастворимого полимера (геля) в каучуке.

**Пример 4.** Опыты проводят аналогично примеру 2, осуществляя ввод стирола в полимеризат при заданных степенях конверсии бутадиена в количестве 1 и 5% и *n*-литийбутила в количестве 0,007% от массы исходного бутадиена. Температуру процесса дополимеризации бутадиена выдерживают  $70^{\circ}\text{C}$  при продолжительности процесса 1,5 ч. Данная зависимость представлена в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что на содержание олигомеров бутадиена в полимеризате время введения стирола и *n*-бутиллития влияет существенно при низких дозировках стирола.

**Пример 5.** Опыты проводят аналогично примеру 2, используя вместо стирола  $\alpha$ -метилстирол, вводимый в количестве 3,0 мас.% и *n*-литийбутил, вводимый в количестве 0,008 мас.%, в расчете на общий расход бутадиена в процесс. Температуру дополимеризации бутадиена выдерживают  $70^{\circ}\text{C}$  при продолжительности процесса 1,5 ч.  $\alpha$ -Метилстирол и *n*-литийбутил вводят в процесс при достижении конверсии бутадиена 85%. Выход полимера 100%, содержание олигомеров бутадиена в полимеризате - 0,017%.

**Пример 6.** Опыты проводят аналогично примеру 2, используя сти-

рол, вводимый в количестве 3,0 мас.% и динатрий- $\alpha$ -метилстирол, вводимый в количестве 0,019 мас.%, в расчете на общий расход бутадиена в процесс. Температуру дополимеризации выдерживают  $70^{\circ}\text{C}$  при продолжительности процесса 1,5 ч. Стирол и динатрий- $\alpha$ -метилстирол вводят в процесс при достижении конверсии бутадиена 85%. Выход полимера 99,7%, содержание олигомеров бутадиена в полимеризате - 0,014%.

**Пример 7.** Для каучуков, полученных дополимеризацией бутадиена со стиролом в присутствии литий-органического катализатора (примеры 2-4), в сравнении с обычным бутадиеновым каучуком (пример 1) определяют пласто-эластические и физико-механические свойства, которые представлены в табл. 4.

В табл. 5 показано, как изменяется содержание олигомеров в полимеризате в зависимости от способа введения литий- (натрий)-органического катализатора и стирола на завершающей стадии процесса полимеризации бутадиена в присутствии катализатора Циглера-Натта.

Процесс проводят аналогично примеру 2. Стирол и литий- (натрий)-органический катализатор вводят в полимеризат при достижении конверсии бутадиена 85%, при этом дозировка стирола 5%, а *n*-литий- (натрий)-органического катализатора 0,007% на общую массу бутадиена. Смесь выдерживают при  $60^{\circ}\text{C}$ .

Т а б л и ц а 1

Параметры	Дозировка стирола на бутадиен, мас. %					
	0	0,3	1,0	3,0	5,0	10,0
Конверсия мономеров, мас. %						
через 0,5 ч	90,8	93,7	97,9	98,8	99,1	99,4
через 1,0 ч	93,1	95,5	98,2	99,1	99,3	99,5
через 1,5 ч	94,7	96,8	99,1	99,6	100	100
через 3,0 ч	96,1	98,2	99,9	100	100	100

Параметры	Дозировка стирола на бутадиен, мас. %					
	0	0,3	1,0	3,0	5,0	10,0
Содержание олигомеров в полимеризате, мас. %	0,14	0,10	0,05	0,03	0,02	0,01
Расход пара на водную дегазацию каучука, т/т	7,6	7,5	7,3	7,2	7,1	7,1

Т а б л и ц а 2

Параметры	Температура проведения процесса, °С					
	40	50	70	90	100	110
Конверсия мономеров, мас. %	97,3	99,2	99,9	100	100	100
Содержание олигомеров в полимеризате, мас. %	0,12	0,04	0,025	0,02	0,01	0,015
Содержание геля в полимере, мас. %	0,07	0,06	0,09	0,09	0,12	0,55

Т а б л и ц а 3

Показатель	Конверсия бутадиена на катализаторе Циглера-Натта, мас. %				
	60	70	85	95	97
Содержание олигомеров бутадиена					
при дозировке стирола 1% от массы бутадиена	0,06	0,05	0,03	0,02	0,015
при дозировке стирола 5% от массы бутадиена	0,04	0,02	0,015	0,010	0,007

Т а б л и ц а 4

Показатели	Контрольный каучук	Дозировка стирола на дополимеризацию бутадиена, % от массы бутадиена		
		1	3	5
Микроструктура,				
цис -1,4, %	90,3	90,1	89,9	89,5
транс - 1,4, %	5,5	5,5	5,6	5,7
звенья 1,2, %	4,2	4,4	4,5	4,8
Вязкость по Муни	41	41	41	41
Пластичность по Карреру	0,42	0,42	0,41	0,41
Сопротивление разрыву, МПа	19,6	20,5	21,4	22,1
Относительное удлинение, %	600	615	610	620
Относительная остаточная деформация, %	8	8	6	6
Эластичность по отскоку	51	51	51	51

Т а б л и ц а 5

Замеряемые параметры	Контрольный (без добавок стирола и металлоорганического катализатора)	Дозировка в полимеризате				
		Стирола без металлорганического катализатора	н-литий бутила (без добавки стирола)	динатрий- $\alpha$ -метилстирола (без добавки стирола)	н-литий бутила и стирола	динатрий- $\alpha$ -метилстирола и стирола
Содержание олигомеров в полимеризате, мас. %	0,14	0,13	0,10	0,11	0,02	0,018
Конверсия мономеров, мас. %	94,7	94,9	98,4	98,7	100	99,8