

УДК 678.4(075.8)

Начальник технического отдела А.В. Ткачев

(ОАО "Воронежсинтезкаучук) технический отдел, тел. (473) 220-67-09

доцент В.А. Седых

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии, химической технологии органических веществ и переработки полимеров, тел. (473) 249-92-37

Современные технологии анионной полимеризации мономеров

Сформулированы предпосылки применения в производстве автомобильных покрышек вулканизатов на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков с высоким содержанием 1,2 звеньев бутадиена и статистическим распределением стирола. Изложены научные изыскания в области анионной сополимеризации диеновых и винилароматических мономеров. Даны рецептуры каталитических систем применяемых в процессах анионной сополимеризации мономеров. Рассмотрены причины образования геля в процессе анионной полимеризации мономеров и условия их устранения.

The preconditions of use in the manufacture of automobile tyres of vulcanizates-based mortar butadiene-styrene rubber with a high content of 1.2 links butadiene and statistical distribution of styrene are formulated. Set out scientific researches in the field of anionic co-polymerization of diene and vinyl aromatic monomers. Formulation of catalytic systems applied in processes of anionic co-polymerization of monomers are given. The reasons of formation of gel in the process of anionic polymerization of monomers and terms of their elimination are considered.

Ключевые слова: анионная полимеризация, каталитическая система, бутадиен-стирольный каучук, свойства вулканизатов.

В последние годы существенно изменились приоритетные требования, предъявляемые к автомобильным шинам. Возросло значение безопасности езды, экономии топлива, экологической безопасности. Проблемы чистоты воздуха, воды и сохранения природы стали насущными проблемами человечества. Особенно актуально это для жителей больших городов и мегаполисов.

Применительно к шинам на первое место выдвинулись такие требования как высокие сцепные свойства, а, в частности, высокое сцепление с мокрой дорогой, низкие потери на качение, благоприятные экологические характеристики [1]. Кроме того, увеличилась дифференциация по назначению шин [2].

В связи с переменами в автомобильной промышленности требования к автомобилям изменились. На одно из ведущих мест вышли: глобальное потепление, сохранение озонового слоя земли, загрязнение воздушной среды в больших городах, утилизация отходов и другие. В частности стала задача снижения выбросов в атмосферу углекислого газа, образующегося при сжигании топлива, поэтому повышение эффективности использования энергии топлива совершенно необходимо.

Одним из каучуков, обеспечивающих необходимые требования, является «экологически чистый» бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации со средним и высоким содержанием винильных звеньев [3-5].

Развитие производства шин с минимальным сопротивлением качению при сохранении неизменных сопротивлений истиранию и скольжению по мокрой поверхности базируется на оптимальном использовании метода получения растворного бутадиен-стирольного каучука и применения осажденного кремнекислотного наполнителя. Это позволяет добиться значительного уменьшения сопротивления качению при одновременном улучшении сопротивления скольжению по мокрой дороге при тех же параметрах истирания, снизить расход топлива на 5 - 7 %.

Сцепление шин с мокрой дорогой является результатом высокочастотного деформирования скользящей поверхности и в значительной степени определяется гистерезисными свойствами протекторных резин. При торможении шины на дороге в зоне контакта развиваются высокие температуры, по некоторым данным около 100 - 150°C. Отсюда главное направление – снижение теплообразования в протекторных резинах.

Указанная тенденция ведет к использованию вместо классических эмульсионных бутадиенстирольных каучуков (ЭБСК) при изготовлении протектора растворных бутадиен-стирольных каучуков (рБСК) со специальными свойствами.

В последние годы в связи с энергетической ситуацией, которая стала определяющим фактором экономики, экономия топлива является одним из важнейших показателей. Значительная доля, до 7% от общего расхода, топлива легкового автомобиля приходится на сопротивление качению в шинах, причем 60 - 70% из них приходится на протектор [5]. Поэтому исследователями проводятся интенсивные работы по созданию шин с низким сопротивлением качению. При этом условия безопасности движения должны быть сохранены, т.е. протекторные резины должны иметь высокий уровень сцепления с дорожным покрытием [1-4, 6-11].

Известно, что бутадиен-стирольные сополимеры, имеющие повышенное содержание 1,2-звеньев бутадиена придают шинам уникальную комбинацию свойств хорошего сцепления с дорожным покрытием и низким сопротивлением качению. В условиях жесткой эксплуатации теплообразование, а, следовательно, и сопротивление качению у этого каучука оказалось меньше, чем у полимеров с обычной структурой [6, 12-16].

В настоящее время по зарубежным данным растворные бутадиен-стирольные каучуки (ДССК) постепенно стали заменять ЭБСК, и потребление ДССК медленно, но непрерывно возрастает, особенно для изготовления шин с низким сопротивлением качению.

По данным фирмы "Мишлен", которая располагает собственным производством ДССК, шинный сектор составляет основную область применения ДССК. Протекторы шин на основе ДССК обеспечивают превосходное сцепление с дорожным покрытием. При одинаковом наполнении техническим углеродом шины из растворного ДССК обладают более низким сопротивлением качению, что отражается на экономии топлива, так как только один этот фактор составляет 40 % общих потерь энергии, когда шины находятся в движении.

По сравнению с эмульсионным БСК, ДССК проявляет более низкий гистерезис и более высокий модуль и когезионную прочность.

Регулирование содержания винильных звеньев позволяет снижать $\text{tg}\delta$ ДССК, что дает возможность больше наполнять его техническим углеродом и маслом-

пластификатором, не снижая необходимых физико-механических свойств.

По сравнению с другими каучуками ДССК с высоким наполнением техническим углеродом > 50 % является высокоэкономичным. Более низкое теплообразование в шинах из ДССК является существенным преимуществом по сравнению с другими каучуками и предпочтительно для длительной безопасности пробега даже в условиях пустыни.

Резины на основе ДССК имеют большую скорость вулканизации по сравнению ЭБСК, что существенно увеличивает производительность оборудования относительно других каучуков в аналогичных условиях. Изделия из ДССК превосходно сохраняют цвет, и даже в суровых условиях эксплуатации окраска не выцветает и не изменяется.

В настоящее время за рубежом производство рБСК непрерывно возрастает.

Основную область применения рБСК составляет шинный сектор. Протекторы шин на основе рБСК обеспечивают превосходное сцепление с дорожным покрытием [1, 17, 18]. При одинаковом наполнении техническим углеродом шины из растворного БСК обладают более низким сопротивлением качению, что отражается на экономии топлива (снижение загрязнения воздушного бассейна продуктами сгорания топлива), так как только этот один фактор составляет около 40 – 60 % по различным литературным источникам общих потерь энергии, когда шины находятся в движении [19-23]. Также низкое теплообразование в шинах из рБСК является существенным преимуществом по сравнению с другими каучуками и предпочтительно для длительного безостановочного пробега.

В связи с вышесказанным, актуальной задачей является получение ДССК с высоким содержанием (64 ± 4 %) винильных звеньев [17, 18, 23, 24].

Для решения данной проблемы был проведен ряд исследований и поиск каталитической системы, позволяющей получать растворный ДССК с высоким содержанием 1,2-звеньев бутадиена.

Таким образом, возрастающие требования к энергосбережению, безопасности движения автомобильного транспорта, экологии, а также достаточный уровень научных изысканий в области ионной полимеризации мономеров явились предпосылками к созданию технологии получения растворных сополимеров

на основе диенов и винилароматических мономеров со специальными свойствами.

Обширные исследования проведены по полимеризации диенов и винилароматических соединений методом анионной полимеризации. Механизму полимеризации посвящены работы Еросалимского, Короткова и других [23-28].

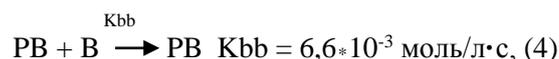
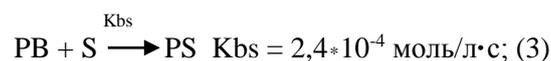
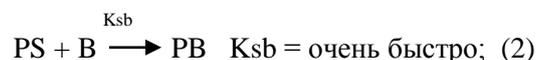
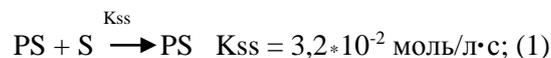
Анионная полимеризация с использованием литийорганических инициаторов по механизму «живых» цепей позволяет получать линейные полимеры с узким ММР и практически с любой заданной молекулярной массой. Наиболее широко изучены закономерности анионной полимеризации в присутствии щелочных металлов и их соединений.

При совместной полимеризации бутадиена и стирола в среде алифатических и ароматических растворителей на литийорганических катализаторах сначала происходит полимеризация бутадиена, а затем, после полного расходования бутадиена, начинается полимеризация стирола [29, 30]. При отдельной полимеризации стирол более активен, чем бутадиен. При сополимеризации бутадиена со стиролом в углеводородной среде под действием литийалкилов (LiR), литийполибутадиеновый активный центр является более стабильным, чем литийполистирольный. Соответственно, более высокая реакционная способность бутадиена при анионо-координационной сополимеризации со стиролом может быть обусловлена большей стабильностью активного центра, образующегося после присоединения бутадиена к концу растущей цепи (литийполибутадиен) по сравнению с активным центром, в котором литий связан со стирольным звеном (литийполистирил).

Известно, что металлоорганические соединения существуют в ассоциированной форме, но активной в реакциях полимеризации является мономерная неассоциированная молекула. Диссоциация $(RMe)_n \rightarrow n RMe$ может осуществляться в одну или несколько стадий: скорость ее зависит от природы Me (щелочной металл), строения R, свойств растворителя. Нет однозначного мнения и о природе мономерного RMe, участвующего в реакции инициирования. Это могут быть ионы, ионные пары или их агломераты в зависимости от многих факторов [25].

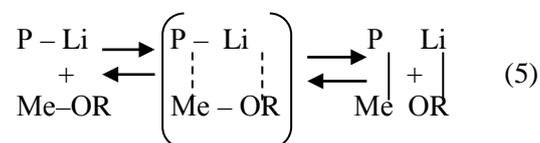
Во многих работах представлены константы сополимеризации бутадиена со стиролом [26, 27, 31, 32] в присутствии литийорганических инициаторов их значения колеблются в широких пределах.

Явление обращения активностей Джонсон и Вольсфорд выявили, исследуя сополимеризацию бутадиена и стирола спектроскопическим методом, определили абсолютные значения констант скоростей четырех перекрестных реакций (1-4):



где PS - полистириллитий; PB - полибутадиенлитий; S - стирол; B - бутадиен; PS и PB представляют собой «живые» полимерные цепи соответственно со стирольными или бутадиеновыми карбонием на концах.

Эффект обращения был объяснен следующим образом. Реакция (2) протекает очень быстро, поэтому при сополимеризации подавляющее количество цепей имеет на концах бутадиеновые карбонии, которые реагируют с бутадиеном со скоростью обычной при гомополимеризации. Они будут медленно реагировать со стиролом (реакция 3), образуя стирольный карбоний (5):



Тем не менее, образовавшись однажды, полистирольный карбоний очень быстро взаимодействует с бутадиеном, вновь образуя полибутадиенлитийный карбоний. Таким образом, на первой стадии сополимеризации не образуется заметной концентрации стироллития, а значит скоростью реакции стирол-полистириллитий можно пренебречь. Такое положение сохраняется пока не исчерпается почти весь бутадиен, тогда скорость может быть изменена из-за взаимодействия стирола, оказавшегося в значительно высокой концентрации с полибутадиенлитием с образованием полистирольного карбония. Скорость поглощения стирола увеличивается до обычной скорости гомополимеризации.

При переходе с углеводородных растворителей на электронодонорные [33] константы сополимеризации бутадиена и стирола заметно сближаются и происходит изменение в составе сополимеров как от количества, так и от типа добавляемого эфира. По источникам [33] тен-

денция к сближению констант сополимеризации возрастает в ряду триэтиламин, диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ). В среде чистого тетрагидрофурана стирол будет более активным, чем бутадиев, т.к. в растворителях с высокой сольватирующей способностью вследствие сольватации противоиона и экранирования его поля, наблюдается типично анионный процесс, при котором активные центры представляют собой ионные пары или свободные карбанионы. С повышением электродонорных свойств растворителя в ряду амин, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран возрастает доля винильных 1,2-звеньев бутадиев, т.е. типично анионных структур. В этом же направлении действует переход от полимеризации на LiR к полимеризации на NaR и KR в углеводородных средах [33].

Впервые полимеризацию, инициированную литийалкилом в сочетании с алкоксидами щелочных металлов (ROMe) исследовали Hsich и Wofford. Они показали, что небольшие добавки бутилатов калия, натрия, рубидия и цезия резко повышает скорость полимеризации бутадиев и стирола, которая зависит от температуры процесса, типа мономера, природы щелочного металла, молярного отношения бутоксид металла:алкиллитий.

Как полагают авторы, в результате реакции алкоксида щелочного металла и алкиллития образуются перекрестные ассоциаты – комплексы, обладающие особыми химическими свойствами, отличающимися от свойств механических смесей компонентов. При этом между металлоуглеродными и металлоокислородными связями должно существовать динамическое таутомерное равновесие, приводящее к совершенно иным центрам роста полимерной цепи, нежели в случае применения одного алкиллития. Добавки алкоксидов щелочных металлов наряду с изменением скорости полимеризации вызывают изменение в микроструктуре полибутадиев, значительно увеличивается (от 6 до 70%) содержание винильных звеньев, которое зависит от температуры полимеризации, типа металла в алкоксиде и соотношения алкоксид металла:алкиллитий.

Более целесообразно сближение констант сополимеризации бутадиев и стирола осуществлять путем введения в реакционную среду ионов Na, Rb или Cs. Алкоксиды щелочных металлов наряду с эфирами, аминами и другими полярными соединениями являются эффективными модификаторами литийорганических инициаторов в случае полимеризации

диеновых мономеров [34, 35] Выявлено существенное влияние алкоксидов щелочных металлов на молекулярные характеристики образующихся полибутадиев. Опубликованные сведения показывают, что предельные значения содержания винильных структур в полимерах при полимеризации диенов в углеводородах и использовании модификаторов полярных соединений (аминов, ТГФ и т.д.) находятся на уровне 40 – 60 % масс. [36, 37].

Соединения типа MeOR, будучи добавленными в небольших количествах к алкиллитию, обеспечивают образование статистического сополимера, при этом структура бутадиевой части меняется незначительно. Отмечено ускорение гомополимеризации стирола и бутадиев в зависимости от увеличения отношения Me/Li, причем это ускорение больше для стирола, чем для бутадиев. Алкоголяты лития не меняют заметно скорости гомополимеризации бутадиев и стирола.

Соединения типа MeOR и литийорганические соединения образуют комплексы, точная стехиометрия которых неизвестна. По утверждению авторов, существует таутомерное динамическое равновесие между связью C-Me и O-Me (5), которое приводит к совершенно другим центрам роста, отличным от одного литийалкила [44].

Протекание процесса непосредственно на четырехцентровом активном комплексе обеспечивает статистическое распределение звеньев вдоль цепи [32, 38].

Несмотря на эффективность инициирующей системы литийорганических соединений с различными рендомизерами и полярными добавками, она имеет ряд недостатков: дефицитность литийорганических соединений, сложность очистки сточных вод от лития, токсичность лития. Последние годы ведутся разработки замены токсичных литийсодержащих систем.

Таким образом, современный уровень научных изысканий в области ионной полимеризации мономеров позволяет регулировать скорость сополимеризации диенов со стиролом и содержание винильных звеньев бутадиев путем изменения полярности растворителя и ионов металлов алкоксидов в рендомизере. В тоже время отсутствуют данные о влиянии состава катализатора и условий синтеза на молекулярно-массовые характеристики, вязкость сополимера и физико-механические показатели вулканизатов на их основе.

С целью получения статистических бутадиев-стирольных сополимеров (ДССК)

рассмотрена обширная патентная информация. Здесь приводится лишь часть способов получения ДССК, отличающихся только каталитической системой, а именно модификатором *n*-бутиллития, которые наиболее близки к каталитической системе, реализуемой в промышленности.

В известных работах детально изучались условия полимеризации бутадиена в присутствии *n*-бутиллития, модифицированного трет-бутилатом натрия в различных растворителях: толуоле, гептане, циклогексане. Однако указанная иницирующая система, имеет недостаток – трет-бутилат натрия не растворим в углеводородах и к использованию в промышленных условиях непригоден.

Известен способ получения диеновых каучуков, характеризующихся хорошим комплексом физико-механических и технологических свойств, использующихся для приготовления шин, полимеризацией сопряженных диенов (бутадиена, изопрена) или их сополимеризацией с винилароматическими мономерами (стиролом, винилтолуолом) при температуре порядка 60°C в углеводородной среде под влиянием металлорганических соединений щелочных или щелочноземельных металлов (бутиллитий, в комбинации с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамина) с добавкой 0,005 – 0,100г на 100г мономеров сшивающего агента (дивинилбензола) с последующим обрывом полимеризации смесью галогенида олова (SnCl₄) и органического соединения, содержащего группу C(=X)N, где X = O или S (например, ароматическим аминокетальдегидом или кетоном). Способ позволяет получать (со)полимеры с высоким содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части (70 %).

Недостатком этого способа является необходимость поддержания температуры (со)полимеризации не выше 55 - 65 °С для обеспечения высокого содержания 1,2-звеньев в диеновой части, что существенно осложняет отвод тепла реакции, особенно в промышленных аппаратах большого объема и предполагает применение хладагентов с низкими температурами. Для частичного устранения указанного недостатка необходимо снижение концентрации мономеров в растворе. Этот прием приводит к уменьшению выхода (со)полимера, а, следовательно, снижает экономические показатели процесса за счет уменьшения производительности оборудования.

Известен способ получения диеновых полимеров с регулируемым содержанием

1,2-звеньев в диеновой части путем варьирования каталитической системы, применяемой на стадии (со)полимеризации и состоящей из литиевого инициатора (этиллитий, изопропиллитий, *n*-бутиллитий, трет-бутиллитий, фениллитий, 2-нафтиллитий, 4-бутилфениллитий, 4-фенилбутиллитий, циклогексиллитий), алкоксида натрия (формулы NaOR, где R – алкильная группа, содержащая 3-8 атомов углерода (*n*-пентоксид Na)) и полярного модификатора (диэтиловый эфир, ди-*n*-пропиловый эфир, диэтиленгликольдиэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, триэтиленгликольдиметилловый эфир, триметиламин, N, N, N', N' - тетраметилэтилендиамин, N-метилморфолин и алкилтетрагидрофуриновые эфиры) при молярном соотношении алкоксид натрия : полярный модификатор : литиевый инициатор равном 0,5-1,00 : 0,40-3,00 : 1 соответственно, и проведении (со)полимеризации в углеводородном растворителе, представляющем собой одно или более ароматическое парафиновое или циклопарафиновое соединение с 4-10 атомами углерода в молекуле.

Недостатками предложенного способа являются:

использование модификаторов, растворимых в воде, что требует разработки методов очистки сточных вод, т.к. при выделении полимера из раствора водной дегазацией часть полярных модификаторов попадает в сточные воды;

низкий уровень предельно-допустимых концентраций указанных полярных модификаторов, не влияющих на работу очистных сооружений (не выше 0,5 мг/л), что при минимальной дозировке полярного модификатора, предусмотренной в способе, обеспечит его присутствие в сточных водах более 1 мг/л;

невозможность получения заданного количества 1,2-звеньев (45-55 %) в диеновой части полимера при температуре выше 60 °С влечет за собой трудности по отводу теплоты реакции в полимеризационных реакторах и, как следствие, затраты на получение хладагента.

Другой способ получения статистических бутадиен-стирольных каучуков – сополимеризация мономеров в нескольких реакторах в среде углеводородного растворителя в присутствии литийорганического катализатора, например, литийбутила и модифицирующей добавки, в качестве которой используют N, N, N', N' - тетра(калийоксипропил)этилендиамин, при молярном соотношении к литийорганическому катализатору 0,05-2,50 или смесь N, N,

N, N'-тетра(калийоксипропил)этилендиамина с соединением, выбранным из группы, включающей простые эфиры, диметилловый эфир диэтиленгликоля, тетрагидрофуран, тетрагидрофурурилат калия, производные оксипропилированных спиртов в молярном соотношении компонентов смеси из литийорганического катализатора (0,05-2,50) : (0,025-1,000) : 1 соответственно [39].

Данный способ позволяет повысить управляемость и воспроизводимость процесса за счет выравнивания констант сополимеризации мономеров, стабилизировать вязкость по Муни каучука и снизить выход некондиционного каучука, обеспечить образование 1,2-звеньев в структуре диеновой части сополимера, способствующих повышению прочности связи шин с влажной дорогой.

Однако максимальное содержание 1,2-звеньев в диеновой части сополимера, достигаемое при осуществлении процесса полимеризации по данному способу, составляет всего 27,3 %, что не может позволить получить необходимо высокий комплекс свойств бутадиеновых и статистических бутадиенстирольных каучуков для успешного применения их в производстве шин.

Известен способ получения сополимеров, в частности, сополимеризацией бутадиена и стирола при их массовом соотношении 85-90 : 15-10 соответственно в инертном органическом растворителе в присутствии каталитической системы, представляющей собой продукт взаимодействия н-бутиллития, изопрена и N, N, N', N' - тетра(натрийоксипропил)этилендиамина, взятых в мольном соотношении бутиллитий: N, N, N', N' - тетра(натрийоксипропил)этилендиамин : изопрен 1: (0,07-0,15) : (15-25) соответственно. Причем каталитическую систему получают путем одновременного смешения н-бутиллития, изопрена и N, N, N', N' - тетра(натрийоксипропил)этилендиамина в инертном органическом растворителе и взаимодействия при температуре реакции [40].

Данный способ позволяет получать сополимеры и протекторные резины, которые имеют высокие динамические и усталостные свойства, теплостойкость, сцепление с мокрым дорожным покрытием, низкое сопротивление качению, что обусловлено высоким содержанием 1,2-звеньев в диеновой части (51,5 %). Однако столь высокое содержание 1,2-звеньев в диеновой части достигается при достаточно низкой температуре сополимеризации (30-60°C), что вызывает описанные выше тех-

нологические трудности при поддержании температуры на указанном уровне.

Известен способ получения диеновых (со)полимеров с повышенным содержанием 1,2-звеньев, в частности, бутадиена и стирола с содержанием стирола в сополимере 18-25 % масс. в присутствии катализатора, включающего этиллитий, с последующим введением в реакционную массу мономера(ов) (этилен, бутадиен, изопрен, пиперилен, стирол или смесь бутадиена со стиролом) в молярном соотношении этиллитий (активный литий) : мономер(ы) = 0,25-1,00 : 1,0 и модификаторов : продукта взаимодействия N, N, N', N' - тетраоксизэтилендиамина с дисперсией натрия в молярном соотношении 1 : (4,05-4,10) соответственно при 98-100°C и полярное азотсодержащее соединение триэтиленгептамилпентамин в молярном соотношении литийорганический инициатор по активному литию : алкоксид натрия по натрию : азотсодержащий модификатор, равном 1 : (0,3-1,0) : (0,3-1,0) соответственно [41].

Предлагаемый способ позволяет получать (со) полимеры бутадиена со стиролом с высоким содержанием 1,2-звеньев со статистическим распределением стирола в полимерной цепи, при температуре полимеризации до 75 °С, то есть обеспечивается высокая производительность.

Недостатком известного способа является то, что при непрерывном способе (со)полимеризации мономеров затруднено выдерживание соотношения литийорганический катализатор : натрийорганический модификатор, в результате чего получается полимер с широким разбросом по содержанию 1,2-звеньев от 32 до 47% вместо 45%.

Наиболее приемлемым способом производства высоковинильного каучука по технической сущности является способ получения карбоцепных полимеров с регулируемым содержанием 1,2-звеньев.

В качестве катализатора применяют комплексы общей формулы $Li(R_1)_nR_2R_3Me$, где R_1 - бутадиенил или изопренил, n - целое число $4 \div 20$; R_2 и R_3 - бутил, Me - натрий или калий, при соотношении $Me : R$ равном 0,05 : 1,5 соответственно.

Недостатки указанного способа:

- используемый для синтеза катализатора бутадиенил натрия или бутадиенил калия нерастворим в углеводородных растворителях и выпадает в осадок;

- при хранении приготовленного комплекса происходит потеря активности катализатора.

В последнее время фирма "Sasol" рекламирует добавку модификатор н-бутиллития СМХ (гликолевый эфир). Этот продукт разработан на химическом заводе компании "Huels" (Германия) для получения растворного стирол-бутадиенового и 3,4-изопренового каучуков для заводов фирмы "Buna". Модификатор СМХ является сокатализатором н-бутиллития, который применяется для производства гомополимеров и сополимеров бутадиена-изопрена и стирола со статистическим распределением звеньев стирола и содержанием 1,2-звеньев до 70 %.

Однако для получения статистического распределения блоков, наряду с использованием добавки СМХ, фирма "Sasol" рекомендует добавлять в реакционную среду алкоголяты щелочных металлов. К недостаткам применения добавки СМХ относится и то, что для получения высокого содержания винильных звеньев требуется выдерживать молярное соотношение СМХ : н-бутиллитий не менее 5 : 1. Эффективным модификатором н-бутиллития, для получения высоковинильных бутадиен-стирольных сополимеров является олигомерный оксоланилалкан.

Оксоланилалкан позволяет получать полибутадиен с содержанием винильных звеньев до 95 % при температуре полимеризации 5 °С. К недостатку указанного модификатора можно отнести сложность его получения.

Было найдено, что получать высоковинильные полимеры бутадиена и сополимеров

бутадиена со стиролом с высокой скоростью полимеризации можно на каталитической системе н-бутиллитий + алкоксид натрия в присутствии полярного модификатора, например, тетрагидрофурана. Повышение скорости полимеризации связывается с высокой основностью системы, полученной с алкоксидом натрия и бутиллития.

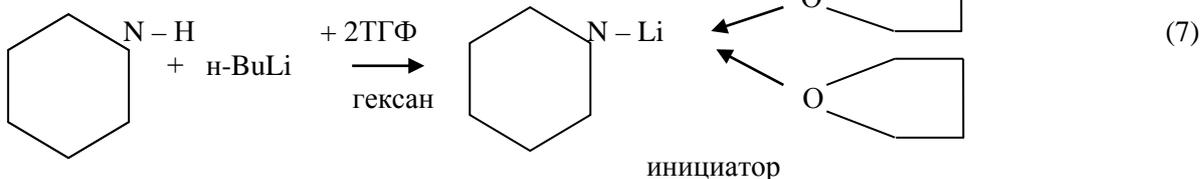
Полимеры, полученные с указанной каталитической системой, могут быть разветвленными вследствие металлирования главной полимерной цепи основанием, входящим в каталитическую систему.

В настоящее время нашли широкое применение полимеры с функциональными группами. Это объясняется тем, что совместимость наполнителей с растворными бутадиен-стирольными каучуками улучшатся при введении соответствующих функциональных групп на конец полимерной цепи, что в свою очередь приводит к значительному улучшению свойств вулканизатов на основе ДССК.

Авторы осуществили синтез гомогенных инициаторов, углеводородных аминных инициаторов в алифатических растворителях. Для этой цели использовали альдимины и бутиллитий, получая соединения типа (6).



Реакция осуществляется по следующему типу (7):



Полученный инициатор использовался при синтезе растворного бутадиен-стирольного каучука с добавкой модификатора тетраметилэтилендиамина. Были получены растворные БСК со средним содержанием винильных звеньев ($\approx 50\%$). После завершения полимеризации полимер-клей обрабатывается сочетающим агентом четыреххлористым оловом (SnCl_4). Полимер смешивали с техническим углеродом по обычной рецептуре. Вулканизаты имели величину гистерезисных потерь, оцениваемую по $\text{tg}\delta$, при температуре 50°C на 40-50% ниже чем

у иницированного бутиллитием БСК с такой же молекулярной массой.

Содержание связанного каучука с техническим углеродом в вулканизационной смеси составило 32 % (измеренного в виде % масс. содержания каучука в саженаполненной смеси, который остается нерастворимым после выдерживания в толуоле в течение 2 суток при комнатной температуре в условиях покоя), что приблизительно на 50 % выше чем у БСК, полученного в присутствии бутиллития. Под воздействием концевой сшивки с SnCl_4

гистерезисные потери еще снижались, а количество связанного каучука возрастало.

Рассмотрен способ связывания концов полимерной цепи полидиенов галогенированным нитрилом, гетероциклическим ароматическим азотсодержащим соединением или алкилбензоазотом.

Излагается применение фениллитиевого инициатора, а в другом источнике применяется литийорганический инициатор полученный на основе галофенола в углеводородной среде. Но инициаторы на основе фениллития оказались не стабильными.

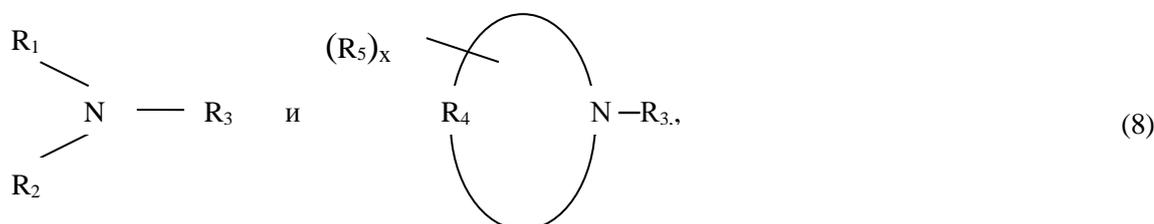
Также в качестве инициаторов использованы аминорганосоединения, позволяющие получать полимеры с моно-, ди-

вчными акриламиными концевыми группами, получающимися в результате гидролиза.

Рассмотрены модифицирующие агенты включающие диалкиламинозамещенные ароматические винилсоединения (такие как N, N` - диметиламинбензофенон и n-диметиламино-стирол).

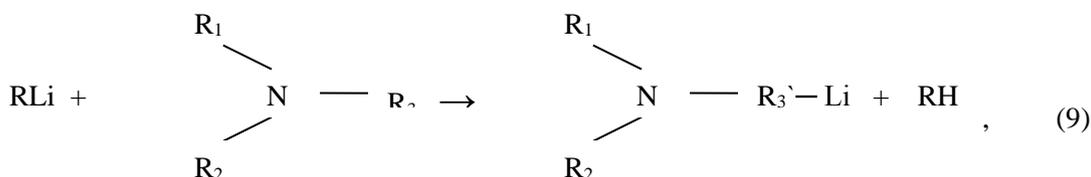
С целью получения диенового полимера содержащего аминогруппу в источнике проводили полимеризацию мономера содержащего аминогруппу 2, N, N` - диметиламиностирол.

Описан способ получения функционализированного инициатора металлизацией литийорганическим соединением третичного аминорганосоединения общей формулы (8):



где R₁, R₂ – являются одинаковыми или разными и выбираются из группы алкилов, циклоалкилов, алкилов с 1 – 12 атомов углерода, R₃ – группа выбрана из аллила, 2-метилаллила и ксилла, R₄ – карбоциклическая группа с 3 – 20 метиленовыми группами, R₅ – алкил с 1 – 20 атомами углерода, x – число от 0 до 10.

Для получения функционализированного инициатора используют реакцию металлизации (9):



где
 R₂ – аллил $(-CH_2CH=CH_2)$ или $\begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ (-CH_2-C-CH_3) \end{array}$

Примером использования инициаторов являются: гексаметилен – амино-о-ксилиллитий, пирридино-о-ксилиллитий, пиперидино-о-ксилиллитий, гексаметиленаминометиллитий, гексаметиленаминоаллиллитий. Инициатор в соответствии с данным патентом получали путем добавления к раствору в углеводородном растворителе аллил- или ксилламинного соединения раствора литийорганического соединения и выдерживали при температуре 25-30 °С в течение 24 ч. Процесс металлизации начинается после добавки небольшого количества полярного растворителя ТГФ в количестве 2-10 моль на 1 моль аминорганосоединения и 1-1,4 моль бутиллития. В каче-

стве растворителя можно добавить другие эфиры. Полученный таким способом инициатор используется для получения полимера с полярными группами. С целью повышения содержания винильной структуры при полимеризации диенов добавляют полярную координационную добавку, количество которой зависит от типа полярной добавки, заданного количества винильных звеньев, стирола, температуры полимеризации и выбранного инициатора. В качестве полярной добавки используют ТГФ, линейные и циклические олигомеры оксалонилалканы, например 2,2`-бис(тетрагидрофурурилпропан), диалкил-эфиры, третичные амины и другие соединения.

С целью получения дифункционального полимера используют соединения, дающие концевые функциональные группы например тетрагидрид олова, R_3SnCl , R_2SnCl_2 , $RSnCl_3$, карбадиимиды, N-циклические амиды, изоцианиты, 4,4`бис(диэтиламино)бензофены и др.

Эти функциональные группы имеют родство с соединения типа двуокиси кремния или технического углероду. Полимеры, полученные с использованием указанных инициаторов, позволяют готовить вулканизаты с более низкими гистерезисными потерями, более низким сопротивлением качению. Полимеры могут смешиваться с любыми типами сажи в количестве от 5 до 80 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. В качестве технического углерода могут использоваться марки, которые имеют площадь поверхности не менее 20 м²/г, лучше 35-200 м²/г.

Все работы, посвященные поиску эффективных модификаторов н-бутиллития, направлены на получение каталитических систем, которые бы позволяли получать растворные бутадиен-стирольные каучуки, способные смешиваться с осажденным кремнекислотным наполнителем.

Таким образом, предложены рецептуры иницирующих систем анионной полимеризации диенов со стиролом, позволяющие получать сополимеры со статическим распределением звеньев, высоким уровнем присутствия 1,2-звеньев бутадиена и содержащие функциональные группы на концах макромолекул, совместимые с наполнителем. Предложенные каталитические системы характеризуются присутствием металло-органических соединений с высоким содержанием дорогостоящих элементов, нерастворимых в низкокипящих растворителях или растворимых в воде с низким уровнем ПДК, верхними ограничениями по температуре синтеза, с низким уровнем и высоким разбросом присоединения бутадиена в 1,2-положение.

При получении маслонаполненного каучука ДССК-2545М27 линейной структуры исходный полимер перед маслонаполнением должен иметь высокие молекулярную массу ~300•10³-400•10³ и вязкость по Муни 117-127 усл. ед. Получение полимера с такими характеристиками сопровождается образованием геля в аппаратах в условиях протекания полимеризации по механизму «живых» цепей.

С целью предотвращения гелеобразования необходимо использовать антигелевые добавки, не оказывающие негативного влияния на про-

цесс полимеризации и обеспечивающие высокую молекулярную массу ~300•10³ -400•10³. Такими добавками могут быть вещества, участвующие в реакциях с переносом цепи.

Впервые реакция передачи цепи на растворитель была обнаружена Higginson и Wooding при исследовании гомогенной полимеризации стирола на амиде калия в жидком аммиаке, а также и Robertson и Marion при исследовании гетерогенной полимеризации бутадиена на натрийорганических соединениях в растворе толуола. Затем Bower и Melormik и позже Brooks обнаружили понижение молекулярных масс полимеров по сравнению с рассчитанными из соотношения мономер-инициатор при полимеризации стирола в растворе толуола на натрийорганических соединениях.

По способности передачи цепи растворители расположены в следующем порядке:

толуол > изобутилен > кумол > бензол.

Применительно к полимеризации бутадиена на натрийорганических соединениях они представляют следующий ряд:

толуол > ксилол > гексен > этилбензол > кумол > бензол.

Это подтверждается величиной констант передачи цепи при использовании этих растворителей (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Влияние природы растворителя на константы передачи цепи при полимеризации бутадиена на натрийорганических соединениях

Растворитель	Константа передачи цепи *•10 ⁴
Толуол	5,9
Ксилол	4,6
Гексен	2,5
Этилбензол	1,8
Кумол	1,2
Бензол	0,2

В анионной полимеризации большое влияние на скорость и стереоспецифичность оказывает природа щелочного металла в инициаторе (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние природы иона металла ме-дифинилов на константу передачи цепи на толуол

Ион	Константа передачи цепи *•10 ⁴
Li	0,1
Na	5,9
K	13,0

Аналогичные закономерности наблюдаются в реакциях передачи цепи. Отмечено [42], что скорость реакции передачи цепи через толуол при полимеризации диеновых углеводородов резко возрастает при переходе от LiR к KR.

Увеличение константы передачи цепи при использовании в качестве противоиона калия, по мнению Коноваленко Н.А., указывает на то, что полярность связи C-Me играет большую роль в реакциях переноса.

Исследование температурной зависимости реакций передачи цепи показало, что константа передачи уменьшается с понижением температуры (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

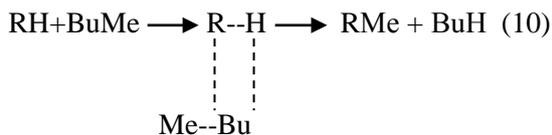
Влияние температуры на константу передачи цепи на толуол с использованием инициатора Na-дифенила

Температура, °С	Константа передачи цепи * 10 ⁴
40	6,7
20	5,9
0	1,9
Минус 30	0,6

Сравнивая анионную реакцию передачи цепи и реакцию металлизации углеводородов посредством органического соединения щелочного металла, обнаружили, что обе реакции имеют один и тот же результат, а именно, образование нового органического соединения щелочного металла вследствие переноса протона. Отсюда следует, что реакцию передачи цепи можно рассматривать как реакцию металлизации.

Этот вывод подтверждается зависимостью констант передачи цепи от природы противоиона, а также последовательностью реакционной способности замещенных ароматических углеводородов.

Механизм металлизации состоит в координации металлирующего агента с C-H-связью (10):



Металлирование ароматических соединений предпочтительно в α-положение боковых цепей.

Исследования степени конверсии на передачу цепи при сополимеризации стирола и бутадиена под действием системы алкилли-

тий – третичный бутилат калия [43], показало, что увеличение конверсии от 50 до 100% приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Реакция передачи цепи и реакция роста цепи являются конкурирующими. С увеличением степени конверсии, концентрация мономеров уменьшается, в то время как концентрация агента передачи цепи – толуола остается практически постоянной. С увеличением степени конверсии должна увеличиваться доля реакций передачи цепи, что приводит к снижению молекулярной массы полимера с конверсией.

Для предотвращения гелеобразования используются алкилбензолы – толуол, ксилол, кумол, изопропилбензол и другие. При наличии алкилбензолов в растворителе и в присутствии активатора переносчика цепи (алкоголяты щелочных металлов) протекает реакция передачи цепи на алкилбензол, и полимеризация идет по нескольким (или множеству) активных центров, обеспечивая заданную молекулярную массу полимера. На этом принципе (реакция с переносом цепи) основан синтез «жидких» каучуков – например, низкомолекулярный полибутадиен получают в толуоле в присутствии н-бутиллития и алкоголята калия при сокращении гелеобразования, т.е. предотвращении получения сверхвысокомолекулярного полимера.

Таким образом, рассмотрены причины, условия, механизм гелеобразования при анионной полимеризации. Приведены полярные добавки и ионы щелочных металлов, влияющие на гелеобразование. При получении рБСК определены температурные границы присоединения бутадиен в 1,2-положение до 50 % и достижения 100 %-ой конверсии мономеров.

Отсюда вытекает, что для предотвращения гелеобразования при получении высокомолекулярных каучуков необходимо использовать различные антигелевые добавки, менять природу иона Me в рендомизере, регулировать температуру сополимеризации.

Тем не менее, в рассмотренных источниках не найдены энергосберегающие и экологичные технические решения по увеличению содержанию в сополимере 1,2-звеньев бутадиена до 70 %, расширению молекулярно-массового распределения каучуков, увеличению физико-механических показателей вулканизатов на их основе и закономерности регулирования этих показателей рецептурно-технологическими приемами.

В заключение, исходя из вышеизложенного, возникла необходимость создания энергосберегающей и малоотходной технологии промыш-

ленного получения растворных БСК со статистическим распределением стирола и содержанием бутадиена в 1,2 положении 60-70 % с широким и регулируемым молекулярно-массовым распределением, низкими гистерезисными потерями и высокими физико-механическими показателями вулканизатов на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Вострокунтов, Е.Г. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология оборудование) [Текст] / Е.Г. Вострокунтов. - М.: Химия, 1980. – 280 с.
- 2 Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных) [Текст]: монография / Б.С. Гришин. - Казань: КГТУ, 2010. – 488 с.
- 3 Технология резины: рецептуростроение и испытания [Текст] / под ред. Д. С. Дика. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
- 4 Шакунова, Н.Е. Модификаторы литийорганических катализаторов для бутадиенстирольных каучуков [Текст] / Н.Е. Шакунова // Каучук и резина. - 1991. - №12. - С. 14.
- 5 Гусев, А.В. Влияние содержания винильных звеньев на свойства статистических бутадиенстирольных сополимеров с аминными группами на концах цепи [Текст] / А.В. Гусев // Материалы международной конференции по каучуку и резине IRC'04, Москва, 2004. - С. 10-12.
- 6 Джибера, С. Дж., Технология и очерки будущего наших полимеров. Доклад на 38-ом заседании Совета директоров ИИСПИ [Текст] / С. Дж. Джибера. - Гудьер Тайр энд Раббер Ко, 1997. – 8 с.
- 7 Куперман, Ф.Е. Состояние и перспективы работ по новым каучукам для шин [Текст] / Ф.Е. Куперман // Производство и использование эластомеров. - 1997. - №10, 11. - С. 5-19.
- 8 Куперман, Ф.Е. Свойства шин, получаемых с применением бутадиенстирольного каучука с повышенным содержанием бутадиена структуры 1,2 [Текст] / Ф.Е. Куперман // Каучук и резина. – 1994. - №2. - С. 12-14.
- 9 Куперман, Ф.Е. Свойства и применение растворного БСК в шинной промышленности [Текст] / Ф.Е. Куперман. - М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1982. – 60 с.
- 10 Куперман, Ф.Е. Влияние 1,2-звеньев бутадиена в БСК на свойства резин [Текст] / Ф.Е. Куперман // Каучук и резина. – 1994. - №2. - С. 8-12.
- 11 Гусев, А.В. Влияние содержания винильных звеньев на свойства статистических бутадиенстирольных сополимеров с аминными группами на концах цепи [Текст] / А.В. Гусев р. // Материалы международной конференции по каучуку и резине IRC'04, Москва, 2004. - С. 8-9.
- 12 Васильев, В.А. Производство и рынок синтетических каучуков в Китае [Текст] / В.А. Васильев // Каучук и резина. – 2010. - №2. - С. 5-9.
- 13 Рахматулин, А.И. Применение анионных каталитических систем в синтезе растворных бутадиенстирольных каучуков [Текст] / А.И. Рахматуллин // Каучук и резина. - 2010. - №4. - С. 9-11.
- 14 Гусев, А.В. Свойства статистических бутадиенстирольных сополимеров с различным содержанием 1,2-звеньев [Текст] / А.В. Гусев // Материалы международной конференции по каучуку и резине IRC'04, Москва, 2004. - С. 16-17.
- 15 Хироши, А. Новый растворный БСК для шин, сберегающих топливо. Доклад на 38-ом заседании Совета директоров ИИСПИ [Текст] / А. Хироши. - Джапан Синтетик Раббер Ко, 1997. – 14 с.
- 16 Куперман, Ф.Е. Влияние 1,2-синдиотактического полибутадиена на свойства протекторных резин [Текст] / Ф.Е. Куперман // Производство и использование эластомеров. - 2005. - №1. - С. 3-6.
- 17 Ковтуненко, Л.В. Состояние разработки и внедрения полибутадиена и ДССК для шинной и резинотехнической промышленности [Текст] / Л.В. Ковтуненко // Тезисы доклада Первой Российской научно-практической конференции «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее», Москва, 17-21 мая 1993. - С. 146.
- 18 Пат. 2074197 РФ: МПК C08 F 36/06. Способ получения полимеров бутадиена и сополимеров его со стиролом [Текст] / В.С. Глуховской. – Заявл. 14.04.1995; опубл. 27.02.1997.
- 19 Пат. 2228339 РФ, МПК C08 F36/06. Способ получения полимеров бутадиена или сополимеров бутадиена со стиролом [Текст] / В.С. Глуховской. - Заявл.17.06.2003; опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.
- 20 Рачинский, А.В. «XI век на – «зеленой» шине» [Текст] / А.В. Рачинский // Производство и использование эластомеров. - 2007. - №1. - С. 14-16.

21 Пат. 2151771 РФ: МПК C07 F1/02. Способ получения растворимого в углеводородных растворителях комплекса этиллития с органическим соединением [Текст] / В.С. Глуховской. - Заявл. 14.07.1998; опубл. 27.06.2000, Бюл. №18.

22 Ковтуненко, Л.В. Изучение статистических бутадиенстирольных каучуков [Текст] / Л.В. Ковтуненко // Тезисы докладов восьмой научно-практической конференции «Резиновая промышленность», Москва, 14-18 мая 2001. - С. 60-61.

23 Синтетические каучуки и химикаты для их производства. Обзор продуктов [Текст] / Проспект фирмы Байер, 1998. - 20 с.

24 Ковтуненко, Л.В. Свойства растворных бутадиен-стирольных каучуков типа ДССК [Текст] / Л.В. Ковтуненко // Тезисы докладов научно-технического симпозиума международной выставки «Химия 92», Москва, 15-23 сентября 1992. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. - С. 14-15.

25 Ерусалимский, Б.А. Процессы анионной полимеризации [Текст] / Б.А. Ерусалимский, С.Г. Любецкий. - Л.: Химия, 1974. - 140 с.

26 Коротков, А.А. Каталитическая полимеризация винильных мономеров [Текст] / А.А. Коротков, А.Ф. Подольский. - Л.: Наука, 1973. - 159 с.

27 Згонник, В.Н. Природа и реакционная способность литийорганических соединений в процессе полимеризации неполярных мономеров [Текст]: автореф. дис. ... докт. хим. наук. - Л.: 1982. - 19 с.

28 Glasse, M.D. Spontaneous termination in living polymers [Text] / M.D. Glasse // Prog. Polim. Sci. - 1983. - №9. - P. 133-195.

29 Догадкин, Б.А. Химия эластомеров [Текст] / Б.А. Догадкин. - М.: Химия, 1972. - 392 с.

30 Синтетический каучук [Текст] / под ред. И.В. Гармонова. - Л.: Химия, 1983. - 560 с.

31 Коноваленко, А.Н. Исследование газофазной и растворной полимеризации углеводородных мономеров под действием щелочноорганических катализаторов [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук. - 1991. - 18 с.

32 Долгопоск, Б.А. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации [Текст] / Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова - М.: Наука, 1982. - 511 с.

33 Глуховской, В.С. Технология дисперсионной анионной полимеризации стирола и синтез анионных катализаторов [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Воронеж, 1986. - 28 с.

34 Ковтуненко, Л.В. Сополимеры бутадиена со стиролом, получаемые методом анионной полимеризации [Текст] / Л.В. Ковтуненко // Производство и использование эластомеров: ИС. - 1991. - №6. - С. 15-18.

35 Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики литиевого полибутадиена влияние концентрации модификатора [Текст] / И.Г. Ахметов // Каучук и резина. - 2010. - №4. - С. 2-5.

36 Пат. 2142474 РФ: МПК C08 F136/06. Способ получения низкомолекулярного 1,2-полибутадиена [Текст] / В.И. Аксенов. - Заявл. 20.05.1998; опубл. 10.12.1999.

37 Пат. 2192435 РФ: МПК C08 F136/06. Способ получения пластифицированного низковязкого полибутадиена [Текст] / В.И. Аксенов. - Заявл. 13.12.2000; опубл. 10.11.2002.

38 Кустов, Л.М. "Green Chemistry"-новое мышление [Текст] / Л.М. Кустов, И.П. Белецкая // Российский химический журнал. - 2004. - №6. - С. 3-7.

39 Пат. №2073023 РФ: МПК C08 F236/10. Способ получения статистических бутадиенстирольных каучуков [Текст] / Г.Т. Щербань. - Заявл. 23.11.1994; опубл. 10.02.1997, Бюл. №4.

40 Пат. №2124529 РФ: МПК C08 F236/08. Способ получения сополимеров диенов (варианты) [Текст] / Н.А. Коноваленко. - Заявл. 27.03.1996; опубл. 10.01.1999, Бюл. № 1.

41 Пат. 2175329 РФ: МПК C 08 F 36/04. Способ получения диеновых (со)полимеров с повышенным содержанием 1,2-звеньев [Текст] / В.С. Глуховской. - Заявл. 25.01.2001, опубл. 27.10.2001, Бюл. №30.

42 Пат. 2382792 РФ: МПК C08 F36/06. Способ получения модифицирующей добавки литийорганического соединения и способ получения полибутадиена и сополимеров бутадиена со стиролом [Текст] / В.С. Глуховской. - Заявл. 09.01.2008; опубл. 27.02.2010, Бюл. № 6.

43 Кирчевская, И.Ю. Новые способы получения и применения высокомолекулярных соединений и латексов [Текст] / И.Ю. Кирчевская, Н.П. Полуэктова. - М.: ЦНИНефтехим. - 78 с.

REFERENCES

1 Vostrokuntov, E.G. Processing of rubber and rubber compounds (rheology fundamentals , technology equipment) [Text] / E.G. Vostrokuntov. - М.: Himiya, 1980. - 280 p.

- 2 Grishin, B.S. Materials of rubber industry (information-analytical database) [Text]: monograph / B.S. Grishin. - Kazan: Kazan State Technical University, 2010. - 488 p.
- 3 Technology rubbers : retsepturostroenie and testing [Text] / ed. D.S. Dick. - SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologiya, 2010. - 620 p.
- 4 Shakunova, N.E. Modifiers lithium-organic catalysts for styrene-butadiene rubber [Text] / N.E. Shakunova // Rubber. - 1991. - № 12. - P. 14.
- 5 Gusev, A.V. Effect on the content of vinyl units statistical properties butadiene styrene copolymers with amino groups at the chain ends [Text] / A.V. Gusev // Proceedings of the International Conference on Rubber IRC ` 04, Moscow, 2004. - P. 10-12.
- 6 Dzhibera, S.J. Technology and sketches the future of our polymers. Paper presented at the 38th meeting of the Board of Directors IISRP [Text] / C.J. Dzhibera. - Goodyear Tire and Rubber Co., 1997. - 8.
- 7 Cooperman, F.E. Status and prospects of work on the new rubber for tires [Text] / F.E. Cooperman // Production and use of elastomers. - 1997. - № 10, 11. - P. 5-19.
- 8 Cooperman, F.E. Properties tire obtained using a styrene-butadiene rubber with a high content of 1,2 -butadiene structure [Text] / F.E. Cooperman // Rubber. - 1994. - № 2. - P. 12-14.
- 9 Cooperman, F.E. Properties and application of SBR mortar in the tire industry [Text] / F.E. Cooperman. - M.: CSRITeneftchim, 1982. - 60 p.
- 10 Cooperman, F.E. Effect of 1,2- butadiene in the BSC on the properties of rubber [Text] / F.E. Cooperman // Rubber. - 1994. - № 2. - P. 8-12.
- 11 Gusev, A.V. Effect on the content of vinyl units statistical properties butadiene styrene copolymers with amino groups at the chain ends [Text] / A.V. Gusev // Proceedings of the International Conference on Rubber and rubber IRC ` 04, Moscow, 2004. - P. 8-9.
- 12 Vasiliev, V.A. Production and Market of synthetic rubber in China [Text] / V.A. Vasiliev // Rubber. - 2010. - № 2. - P. 5-9.
- 13 Rakhmatulin, A.I. The use of anionic catalyst systems for the synthesis of mortar- butadiene- styrene rubber [Text] / A.I. Rahmatullin // Rubber. - 2010. - № 4. - P. 9-11.
- 14 Gusev, A.V. Statistical Properties of styrene butadiene copolymers with different contents of 1,2 -polybutadiene [Text] / A.V. Gusev // Proceedings of the International Conference on Rubber and rubber IRC ` 04, Moscow, 2004. - P. 16-17.
- 15 Hiroshi, A. New BSK mortar for tires, saving fuel. Paper presented at the 38th meeting of the Board of Directors IISRP [Text] / A. Hiroshi. - Dzhapan Synthetic Rubber Co., 1997. - 14 p.
- 16 Cooperman, F.E. Effect of 1,2- syndiotactic polybutadiene rubber tread on the properties [Text] / F.E. Cooperman // Production and use of elastomers. - 2005. - № 1. - P. 3-6.
- 17 Kovtutenko, L.V. State of development and implementation of polybutadiene and SBR for the tire and rubber industry [Text] / L.V. Kovtunencko // Abstracts of the First Russian scientific- practical conference " Raw materials for the rubber industry: Present and Future", Moscow, 17-21 May 1993. - P. 146.
- 18 Pat. 2074197 RF: IPC C08 F 36 / 06. A method for producing polymers and copolymers of butadiene with styrene [Text] / V.S. Glukhovskoy. - Appl . 14.04.1995, publ. 27.02.1997.
- 19 Pat. 2228339 RF IPC C08 F36/06. A method for producing polymers or copolymers of butadiene and styrene butadiene [Text] / V.S. Glukhovskoy. - Appl. 17.06.2003, publ. 10.05.2004, Bull. № 13.
- 20 Raczynski, A.V. "In the eleventh century - 'green ' bus ' [Text] / A.V. Raczynski // Production and use of elastomers. - 2007. - № 1. - P. 14-16.
- 21 Pat . 2151771 RF: IPC C07 F1/02. The method for producing soluble in hydrocarbon solvents ethyllithium complex with an organic compound [Text] / V.S. Glukhovskoy. - Appl. 14.07.1998 , publ. 27.06.2000, Bull. № 18.
- 22 Kovtunencko, L.V The study of statistical styrene-butadiene rubber [Text] / L.V. Kovtunencko // Proceedings of the Eighth Scientific Conference "Rubber Industry", Moscow, 14-18 May 2001. - P. 60-61.
- 23 Synthetic rubber and chemicals for their production. Product Overview [Text] / Avenue Bayer, 1998. - 20 p.
- 24 Kovtunencko, L.V. Mortar properties of styrene-butadiene rubber SBR-type [Text] / L.V. Kovtunencko // Abstracts of the Scientific and Technical Symposium of the international exhibition "Chemistry 92", Moscow, 15-23 September 1992. - M.: CSRITeneftchim, 1992. - P. 14-15.
- 25 Erusalimskiy, B.A. The processes of anion - polymerisation [Text] / B.A. Erusalimskiy, S.G. Lyubetsky. - L : Himiya, 1974. - 140 p.
- 26 Korotkov, A.A. The catalytic polymerization of vinyl monomers [Text] / A.A. Korotkov, A.F. Podolsky. - L.: Nauka, 1973. -159 p.

- 27 Zgonnik, V.N. Nature and the reaction is completely organolithium compounds in the polymerization of polar monomers [Text]: abstr. dis. ... ScD. - L.: 1982. - 19 p.
- 28 Glasse, M.D. Spontaneous termination in living polymers [Text] / M.D. Glasse // Prog. Polim. Sci. - 1983. - № 9. - P. 133-195.
- 29 Dogadkin, B.A. Chemistry elastomers [Text] / B.A. Dogadkin. - M.: Chemistry, 1972. - 392 p.
- 30 Synthetic rubber [Text] / ed. I.V. Garmov. - L.: Chemistry, 1983. - 560 p.
- 31 Konovalenko, A.N. Investigation of gas-phase and solution polymerization of hydrocarbon monomers under the influence schelochnoorganicheskikh catalysts [Text]: abstr. dis. ... PhD. - 1991. -18 p.
- 32 Dolgoplosk, B.A. Organometallic catalysis in polymerization processes [Text] / B.A. Dolgoplosk, E.I. Tinyakova. - M.: Nauka, 1982. - 511 p.
- 33 Glukhovskoy, V.S. The technology of the dispersion of anionic polymerization of styrene and synthesis of anionic catalysts [Text]: abstr. dis. ... PhD. - Voronezh, 1986. - 28 p.
- 34 Kovtunenکو, L.V. Copolymers of butadiene with styrene , obtained by anionic polymerization [Text] / L.V. Kovtunenکو // Production and use of elastomers: IP. - 1991. - № 6. - P. 15-18.
- 35 Akhmetov, I.G. Kinetics of polymerization and the molecular characteristics of lithium polybutadiene impact modifier concentration [Text] / I.G. Akhmetov // Rubber. - 2010. - № 4. - P. 2-5.
- 36 Pat . 2142474 RF: IPC C08 F136/06. A process for preparing low molecular weight 1,2-polybutadiene [Text] / V.I. Aksenov. - Appl. 20.05.1998, publ. 10.12.1999.
- 37 Pat. 2192435 RF: IPC C08 F136/06. A method for producing plasticized low-viscosity polybutadiene [Text] / V.I. Aksenov. - Appl. 13.12.2000, publ. 10.11.2002.
- 38 Kustov, L.M. "Green Chemistry"- a new way of thinking [Text] / L.M. Kustov, I.P. Beletskaya // Russian Journal of Chemistry. - 2004. - № 6. - P. 3-7.
- 39 Pat . 2073023 RF: IPC C08 F236/10. A method for producing statistical butadiene rubbers [Text] / G.T. Scherban. - Appl. 23.11.1994, publ. 10.02.1997, Bull. № 4.
- 40 Pat . Number 2124529 RF : IPC C08 F 236/ 08. A process for preparing copolymers of dienes (variants) [Text] / NA Konovalenko . - Appl . 27.03.1996 , publ. 10.01.1999 , Bull . Number 1.
- 41 Pat. 2175329 RF: IPC C 08 F 36 / 04. A method for producing diene (co) polymers with a high content of 1,2 -polybutadiene [Text] / V.S. Glukhovskoy. - Appl. 25.01.2001, publ. 27.10.2001, Bull. № 30.
- 42 Pat. 2382792 RF: IPC C08 F36/06. A method for producing a modifying additive and organolithium method for producing polybutadiene and copolymers of butadiene with styrene [Text] / V.S. Glukhovskoy. - Appl. 09.01.2008, publ. 27.02.2010, Bull. №6.
- 43 Kirchevskaya, I.Y. New ways of obtaining and use of polymers and latexes [Text] / I.Y. Kirchevskaya, N.P. Poluektova. - M.: CSRNeftehim. - 78 p.