

УДК 541.64:547.458.82

## СИНТЕЗ (СО)ПОЛИМЕРОВ ДИЕНОВ И СТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИЕНОВЫМИ ПОЛЯРНЫМИ МОНОМЕРАМИ НА ОСНОВЕ МИРЦЕНА

© 2019 г. А. Н. Тавторкин<sup>a,\*</sup>, И. Ф. Гавриленко<sup>a</sup>, Н. Н. Костицына<sup>a</sup>, С. А. Корчагина<sup>a</sup>,  
М. С. Чинова<sup>a</sup>, А. В. Шляхтин<sup>a,b</sup>, И. Э. Нифантьев<sup>a,b</sup>, А. М. Вагизов<sup>a</sup>, Г. Р. Хусаинова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

\* e-mail: tavgorkin@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2018 г.

После доработки 27.08.2018 г.

Принята в печать 10.09.2018 г.

Впервые для модификации (со)полимеров изопрена, бутадиена и стирола использованы диеновые полярные мономеры на основе мирцена. Синтезированы сополимеры с содержанием полярных звеньев до ~10 мол. %. Способ синтеза функциональных мономеров на основе крупнотоннажного природного сырья (скипидар) делает их доступными и перспективными для промышленного применения в синтезе диеновых и диен-стирольных каучуков.

DOI: 10.1134/S230811391901011X

### ВВЕДЕНИЕ

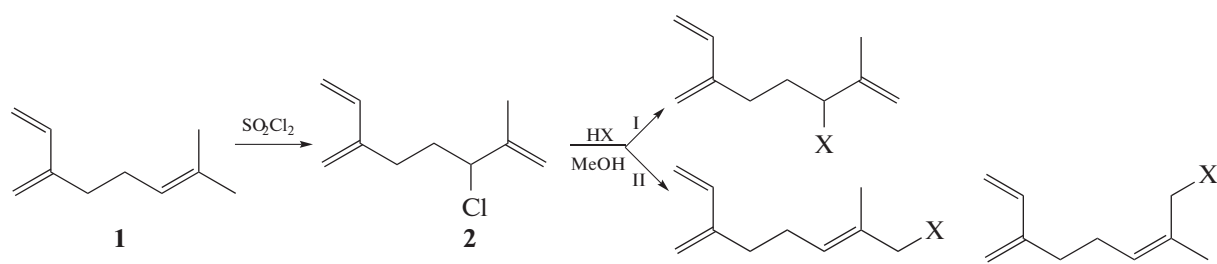
Важнейшим направлением в области исследования и разработок каучуков для автомобильных шин является внедрение полярных групп в структуру полимеров для улучшения их смешения с наполнителями, что позволяет повысить динамические характеристики шин [1–8]. Синтез каучуков с полярными группами осуществляется как постмодификацией продукта полимеризации (что требует дополнительную стадию на производстве), так и внедрением полярных групп в ходе полимеризации. Практически все современные исследования в области анионного дивинил-стирольного каучука (ДССК) направлены на получение полимеров, модифицированных полярными группами, но, как правило, лишь по концам цепи [9–11]. Особый интерес представляют полимеры, модифицированные вдоль цепи, поскольку это позволяет внедрить в структуру полимера намного больше полярных групп, чем модификация по концам цепи, и тем самым значительно улучшить смешение с наполнителями. Такой подход с успехом применен в синтезе ДССК эмульсионным методом [1] благодаря широкому набору доступных полярных мономеров (в основном (мет)акрилатных), способных сополимеризоваться с диенами и стиролом в условиях радикальной полимеризации. Однако мономеры, содержащие двойную связь С=C, сопряженную с электроно-

акцепторной группой (карбонильной, нитрильной), практически не способны сополимеризоваться с диенами и стиролом по анионному механизму. Вместе с тем, известен полярный диеновый мономер со сложноэфирной группой – метиловый эфир бутадиекарбоновой кислоты, но в литературе описана только его координационная сополимеризация с бутадиеном на никелевом катализаторе [12], в то время как примеры его анионной сополимеризации отсутствуют. Практически все доступные полярные мономеры, пригодные для синтеза диеновых каучуков анионной полимеризацией, являются производными стирола [5–8, 13]. Также имеются сведения об использовании диалкиламинопроизводных изопрена [5, 6]. Тем не менее анионная сополимеризация диенов с полярными мономерами в настоящее время не получила широкого распространения и не описана в научной литературе в отношении анионного ДССК. Причина, скорее всего, в малой синтетической доступности известных сомономеров с полярными группами, которые возможно использовать при синтезе ДССК и диеновых каучуков методом анионной полимеризации. В ходе синтеза таких соединений необходимо применять металлоорганические соединения – бутиллитий для синтеза диалкиламиностиролов и винилмагнийбромид для синтеза диалкиламиноизопренов [5, 6], что затрудняет производство полярных мономеров в промыш-

ленных масштабах. Особенно большие сложности для промышленного использования представляет получение диалкиламиноизопренов — через синтез магнийорганического соединения с последующим кросс-сочетанием [5, 6]. В последние годы интерес исследователей обращен к диену, получаемому из доступного природного сырья (скипидара) —  $\beta$ -мирцен. В работах [14, 15]  $\beta$ -мирцен применен для синтеза ДССК. Авторы работы [16] предложили принципиально новый эластомер на основе  $\beta$ -мирцена для производства автомобильных шин, а также изучили динамиче-

ские свойства соответствующих резин. Этот мономер интересен тем, что в отличие от бутадиена и изопрена может быть легко функционализирован без изменения диенового фрагмента.

В недавней работе [17] был представлен новый класс полярных мономеров — функциональные производные мирцена, содержащие диеновый фрагмент и гетероатомы (азот, кислород, сера). Эти полярные мономеры на основе мирцена получены методами, не представляющими затруднений для промышленного производства:



Здесь  $\text{HX} = \text{Alk}_2\text{NH}$ ,  $\text{AlkSH}$ ,  $\text{ArSH}$ ,  $\text{ArOH}$ ; I — прямое замещение ( $\alpha$ -мирцены), II — сопряженное замещение ( $\beta$ -мирцены).

Показано [17], что полярные мономеры на основе мирцена сополимеризуются с бутадиеном в условиях координационной полимеризации с использованием органических солей неодима. Однако полимеризация существенно замедляется, поскольку полярные группы ингибируют координационную полимеризацию. В условиях анионной полимеризации можно не ожидать такого ингибирования. В литиевой же полимеризации диенов и стирола большое значение имеет присутствие полярных соединений, способных сольватировать ион лития (простые эфиры, амины и другие основания Льюиса). В отсутствие полярных соединений бутиллитий представляет собой ассоциат (гексамер), не взаимодействующий с диенами и стиролом, в результате чего возникает индукционный период [18], в течение которого распадаются ассоциаты. Под действием оснований Льюиса происходит диссоциация этих агломератов, и скорость полимеризации увеличивается [18]. Так, например, в работе [19] отмечается, что в присутствии ТГФ при полимеризации стирола бутиллитием инициирование практически мгновенное, при смешении реагентов. Таким образом, полярные соединения не только не ингибируют анионную полимеризацию, но даже, наоборот, ускоряют ее. Следовательно, полярные мономеры на основе мирцена не могут ингибировать анионную полимеризацию (в отличие от координационной). Поэтому в настоящей работе представлены исследования в этой области и про-

ведена анионная сополимеризация данных мономеров с диенами.

Для получения ДССК чаще всего используют бутиллитий в комплексе с тетраметилэтилендиамином (или его аналогами) [5, 6, 20, 21]. В связи с этим, в качестве инициатора мы использовали именно эту иницирующую систему, ставшую классическим вариантом для синтеза ДССК.

В отсутствие полярных соединений литийорганический инициатор селективно полимеризует бутадиен в присутствии стирола до исчерпания диена, в результате чего образуется блок-сополимер [18]. Однако в присутствии полярных соединений такая полимеризация идет без образования блоков [18], т.е. карбанион с сольватированным литиевым противоионом не проявляет селективности по отношению к бутадиену и стиrolу. Полярные мономеры на основе мирцена представляют собой бутадиены, замещенные диалкиламиноалкильными группами, которые значительно удалены от диенового фрагмента и не могут препятствовать его взаимодействию с карбанионом растущей полимерной цепи. Таким образом, с точки зрения анионной полимеризации полярные мономеры на основе мирцена структурно мало отличаются от бутадиена и изопрена, поэтому есть основания полагать, что эти сомономеры будут успешно сополимеризоваться с бутадиеном и изопреном, а также со стиролом.

При синтезе модифицированного ДССК обычно получают полимеры с загрузкой полярных мономеров в пределах  $\sim 1$  мас. % [5, 6, 8]. Этого достаточно, чтобы существенно улучшить динамические характеристики шин. Так, например, в работах [5, 6] показано, что введение в полимер

всего 0.5 мас. % полярных групп позволяет снизить тангенс угла механических потерь ( $\tan \delta$ ) в 1.5 раза. При увеличении содержания полярных групп (в исходной реакционной смеси) от 1 до 5% показатель  $\tan \delta$  не улучшается [5, 6]. Очевидно, что максимально возможное смешение каучука с наполнителем достигается при содержании полярных групп (аминогруппы) ~1 мас. %, и на этом возможности улучшения топливной эффективности резин ( $\tan \delta$ ) путем введения полярных групп исчерпываются. Низкое содержание (до 1%) хотя и позволяет получать высокие динамические свойства соответствующих резин, однако существенно затрудняет анализ полимеров на содержание внедренного полярного мономера. Вероятно, поэтому в перечисленных работах не приводятся данные по степени внедрения полярных мономеров [5, 6, 8] в структуру полимера. Следовательно, содержание полярных групп в полимере 0.5–1.0% достаточно для существенно (и даже максимально возможного) снижения  $\tan \delta$ , но недостаточно для исследования химической структуры полимеров. Для получения достоверных сведений о степени внедрения производных мирцена в данной работе использованы более высокие загрузки полярных мономеров 1–10 мол. % (до 23 мас. %).

Цель настоящей работы заключается в получении диеновых каучуков методом анионной полимеризации, главным образом ДССК, модифицированных полярными группами вдоль цепи, с возможностью высокой адгезии к наполнителям резин. Для решения этой задачи проведена анионная сополимеризация мономеров, применяемых при получении ДССК, с использованием производных мирцена на основе как ранее полученных мирценовых мономера с фрагментами диметиламина и пироллидина [17], так и нового мономера с фрагментом морфолина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Реагенты и методы их очистки*

Исходный мирцен **1** (“Aldrich”) перегоняли в вакууме для очистки от олигомеров, бутадиен и изопрен конденсировали в ампулу с молекулярными ситами 4 Å и переконденсировали в ампулу с краном и молекулярными ситами 4 Å. Гексан для полимеризации перегоняли и хранили над натрием. Стирол очищали от ингибитора перегонкой и сушили над гидридом кальция. Толуол и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин перегоняли над натрием с бензофеноном и хранили над натриевой фольгой. Раствор бутиллития в гексане ([Li] = 2.5 моля/л), сульфурилхлорид и алифатические амины фирмы “Aldrich”, метанол, пентан и петролейный эфир 40/70 использовали без дополнительной очистки. Полярные мономеры (**3**)

и (**4**) на основе мирцена получали по методике, описанной в работе [17]. Все мономеры (**3**)–(**5**) подвергали двойной очистке – сначала экстракционная очистка (кислотой и основанием) от примесей хлорпроизводного **2** (который взаимодействует с карбанионами и обрывает цепь при анионной полимеризации), потом перегонка в вакууме. Хлорпроизводное мирцена **2** получали в соответствии с методиками [17, 22].

Синтез мономера **5** (смесь изомеров 4-(2-Метил-6-метиленокта-1,7-диен-3-ил)морфолин, (E)-4-(2-метил-6-метиленокта-2,7-диен-1-ил)морфолин, (Z)-4-(2-метил-6-метиленокта-2,7-диен-1-ил)морфолин) осуществляли следующим образом. В круглодонную колбу 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 52.2 г (60 мл, 0.341 моля) хлорпроизводного **2**, 60 мл (60 г, 0.689 моля) морфолина, 120 мл диметилформамида; после чего нагревали при 65°C в течение 10 ч. Далее смесь растворяли в 200 мл петролейного эфира и промывали водой 2 × 200 мл. Амин экстрагировали из петролейного эфира раствором 20 мл ортофосфорной кислоты в 80 мл воды. Органический слой отделяли, водный слой обрабатывали раствором 40 г карбоната калия в 100 мл воды. Амин экстрагировали 100 мл гексана, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме (90–120 град/1 мм рт. ст.). Выход продукта составил 35.5 г (47%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц), преобладающий изомер (4-(2-Метил-6-метиленокта-1,7-диен-3-ил)морфолин):  $\delta$  = 1.45 (м, 4CH<sub>2</sub>, 1H), 1.60 (с, 2C–CH<sub>3</sub>, 3H), 1.76 (м, 4CH<sub>2</sub>, 1H), 1.97 (м, 5CH<sub>2</sub>, 1H), 2.05 (м, 5CH<sub>2</sub>, 1H), 2.20–2.40 (м,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> (морфолин), 4H), 2.51 (дд, 3CH, 1H), 3.58 (м,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> (морфолин), 4H), 4.78 (м, 1CH<sub>2</sub>, 1H), 4.85 (м, 1CH<sub>2</sub>, 1H), 4.91 (м, 6C=CH<sub>2</sub>, 2H), 4.96 (д, 1CH<sub>2</sub>, 1H), 5.09–5.17 (м, 8CH<sub>2</sub>, 1H), 6.27 (дд, 7CH, 1H):

Для C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO	C	H	N
вычислено, %:	75.97	10.47	6.33
Найдено, %:	75.64	10.22	6.12

Синтез катализатора проводили следующим образом. В стеклянный реактор в токе аргона помещали 7.5 мл гексана, 2 мл (5 ммоль) раствора BuLi в гексане и, после охлаждения до 0°C, 0.58 г (5 ммоль) N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина. Выход продукта составил 10 мл катализатора с концентрацией [Li] = 0.5 моль/л.

### *Проведение сополимеризации*

**Сополимеризация мономеров 2–4 с изопреном.** В ампулу в токе аргона помещали 10 мл гексана, 2 мл (20 ммоль) изопрена, 2 ммоль полярного мономера и 44 мкл (0.022 ммоль) катализатора. Далее ампулу запаивали и нагревали при 50°C в течение 2 ч. Затем ампулу вскрывали, реакционную

смесь выливали в 30 мл метанола, содержащего 0.1% ионола, и полученный полимер высушивали в вакууме.

**Сополимеризация мономера 4 с бутадиеном.** В ампулу в токе аргона помещали 35 мл гексана и переконденсировали 11 мл (8 г, 148 ммоль) бутадиена при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Далее в ампулу добавляли полярный мономер **4** (0.39 или 1.51 ммоль), затем 0.2 или 0.3 мл катализатора, запаивали и нагревали при  $50^{\circ}\text{C}$ . Через 3 ч ампулу вскрывали, реакционную смесь выливали в 50 мл метанола, содержащего 0.1% ионола и полимер высушивали в вакууме.

**Сополимеризация мономера 5 со стиролом.** В ампулу в токе аргона помещали 1.04 г (20 ммоль) стирола, 0.22 г (1 ммоль) полярного мономера **5**, 5 мл толуола и 22 мкл (0.011 ммоль) катализатора. Далее ампулу запаивали и нагревали при  $50^{\circ}\text{C}$ . Через 2 ч ампулу вскрывали, реакционную смесь выливали в 20 мл метанола, содержащего 0.1% ионола, и полимер высушивали в вакууме.

**Сополимеризация мономера 5 с бутадиеном и стиролом (модифицированный ДССК).** В ампулу в токе аргона помещали 40 мл гексана, 2.0 г (19.2 ммоль) стирола, 0.36 г (1.63 ммоль) мономера **5** и переконденсировали при  $-78^{\circ}\text{C}$  11 мл (8.0 г, 148 ммоль) бутадиена. Затем в ампулу вводили 0.3 мл катализатора, запаивали и нагревали при  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. Ампулу вскрывали, реакционную смесь выливали в 30 мл метанола, содержащего 0.1% ионола, и полимер высушивали в вакууме.

#### *Методы исследования*

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полученных в ходе работы функциональных мономеров и полимеров регистрировали на приборе “Avance Bruker” (400 МГц), используя остаточные протоны дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. Микроструктуру полимеров исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе “IFS-66 v/s Bruker”. Образцы полимеров для спектральных исследований растворяли в четыреххлористом углероде, высаживали этанолом либо метанолом и высушивали в вакууме. Анализ образцов полимеров выполняли на гель-проникающем хроматографе PL-GPC 220 фирмы “Agilent” с использованием колонки “PLgel Olexis” (номинальный размер частиц 13 мкм, диапазон измерения молекулярных масс  $2 \times 10^4 - 1 \times 10^7$ ), откалиброванной по полистиролу. В качестве элюента использовали ТГФ, скорость элюирования составила 1 мл/мин при температуре  $40^{\circ}\text{C}$ . Элементный анализ (С, Н, N) выполняли на приборе “Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400”.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале проводили ряд предварительных экспериментов по сополимеризации производных мирцена с диенами (изопреном и бутадиеном) и стиролом, для чего использовали комплекс бутиллития с тетраметилэтилендиамином в качестве инициатора. Согласно литературным данным [5, 6, 14, 15], синтез ДССК часто осуществляют при температуре  $40-75^{\circ}\text{C}$  в течение 1.5–3.0 ч, поэтому в данной работе были выбраны близкие условия – полимеризация при  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 2–3 ч.

Ранее показано [17], что полярные мономеры на основе мирцена ингибируют координационную полимеризацию. Напротив, в условиях анионной полимеризации, даже при большом по сравнению с экспериментами работы [17] содержании полярного мономера (10 мол. %), скорость сополимеризации достаточно высокая, что дает возможность получить сополимер с изопреном с высоким выходом (таблица, эксперименты 2 и 3). Существенно, что в анионной сополимеризации наличие полярного мономера практически не влияет на выход полимера, в отличие от координационной полимеризации, для которой требовалось увеличение продолжительности процесса в несколько раз для достижения высокой конверсии [17]. Состав сополимера определяли на основании анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  переосажденных сополимеров. Как и предполагалось, содержание звеньев производного мирцена в сополимере соответствует его содержанию в исходной смеси мономеров (9–10 мол. %; эксперименты 2 и 3). Молекулярно-массовые характеристики сополимеров были близки к данным для гомополимера – среднечисленная молекулярная масса  $M_n = (8.3 \text{ и } 8.0) \times 10^4$  для сополимеров с мономерами **3** и **4** соответственно, а для полиизопрена  $M_n = 7.9 \times 10^4$  (эксперимент 1). Эти полимеры характеризуются узким ММР (для полиизопрена  $D = 1.13$ , для сополимеров с мономерами **3** и **4**  $D = 1.24$  и  $1.30$  соответственно), что указывает на “живой” механизм полимеризации.

Кроме того, протестировали хлорпроизводное **2** в анионной сополимеризации (таблица 1, эксперимент 4). Как и в случае координационной сополимеризации, получить сополимер не удалось. Очевидно, аллилхлоридный фрагмент хлорпроизводного **2** взаимодействует с карбанионом, обрывая цепь. Такой результат указывает на необходимость тщательной очистки производных мирцена от следового количества исходного соединения **2**. Поэтому во всех экспериментах осуществляли тщательную двойную очистку мономеров – сначала экстракционным методом отделяли все примеси, не содержащие аминогруппу (т.е. остатки хлорпроизводного **2**), потом перегоняли в вакууме. Поскольку для практических це-

**Таблица 1.** Сополимеризация изопрена, бутадиена и стирола с замещенными мирценами (полимеризация в гексане или толуоле,  $T = 50^\circ\text{C}$ )

Эксперимент	Полярный мономер (X)	Основной мономер	Содержание полярного мономера, мол. %	[Мономеры] : [Li]	Время, ч	Выход, %	Внедрение полярного мономера (метод ЯМР), мол. %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
1	–	Изопрен	–	1000 : 1	2	85	–	79	1.13
2	<b>3</b> (NMe <sub>2</sub> )	Изопрен	9.1	1000 : 1	2	91	9	83	1.24
3	<b>4</b> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	Изопрен	9.1	1000 : 1	2	89	10	80	1.30
4	<b>2</b> (Cl)	Изопрен	9.1	1000 : 1	2	0	–	–	–
5	–	Бутадиен	–	1000 : 1	3	100	–	107	1.29
6	<b>4</b> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	Бутадиен	0.26	1500 : 1	3	97	Не определено	298	1.46
7	<b>4</b> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	Бутадиен	1.0	1000 : 1	3	99	0.9	110	1.31
8	<b>5</b> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	Стирол	9.1	1000 : 1	2	75	9	148	1.96
9	–	Бутадиен : стирол (4 : 1 мас. %)	–	1000 : 1	2	87	–	52	1.98
10	<b>5</b> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	Бутадиен : стирол (4 : 1 мас. %)	1.0	1000 : 1	2	90	0.9	187	1.42

лей (получение резин) чаще всего используют каучуки с содержанием полярных звеньев ~1 мас. % [3–8], также осуществляли сополимеризацию 1,3-бутадиена с более низким содержанием полярных мономеров до 1 мол. % (эксперименты 6 и 7). Также и в этом случае практически весь полярный сомономер количественно вошел в полимерную цепь. Отметим, что молекулярно-массовые характеристики полибутадиена и сополимера бутадиена с мирценами, полученные в одинаковых условиях, оказались практически идентичными (эксперименты 5 и 7). Относительно узкое ММР ( $\bar{D} \sim 1.3$ ) указывает на “живой” механизм полимеризации. Низкое содержание мирцена в мономерной смеси и, соответственно, в сополимере затрудняет анализ образцов методом ЯМР <sup>1</sup>H, поскольку большинство сигналов протонов звеньев мирцена перекрываются с сигналами звеньев бутадиена. Так, например, не удалось определить содержание звеньев мономера **4**, содержащего пирролидиновый фрагмент (эксперимент 6). Однако, если мирцен содержит фрагмент морфолина, то в ЯМР <sup>1</sup>H можно увидеть при 3.7 м.д. четкий сигнал протонов, не закрытый другими сигналами, что позволяет надежно определить содержания этого мономера (рис. 1). Поэтому синтез модифицированного ДССК осуществляли с использованием морфолинсодержащего полярного мономера **5**. Сополимеризацию бутадиена,

стирола и полярного мономера (1.0 мол. %) проводили в тех же условиях, что и сополимеризацию с бутадиеном (эксперименты 10 и 9). Доля мономера **5** в сополимере составила 0.9 мол. %. Микроструктура модифицированного ДССК близка к микроструктуре сополимера без мирцена – содержание звеньев 1,2 составило 57.3 и 56.8% от общего количества бутадиеновых звеньев.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР <sup>1</sup>H полярного мономера **5**, немодифицированного ДССК и модифицированного ДССК. Спектр модифицированного полимера практически идентичен спектру немодифицированного, за исключением сигнала при 3.7 м.д., соответствующего метиленовым протонам рядом с атомом кислорода морфолинового фрагмента. Все остальные сигналы звеньев ПММ закрыты широкими сигналами бутадиеновых и стирольных звеньев. Тем не менее достаточно интенсивный сигнал протонов морфолинового фрагмента позволяет надежно определить содержание звеньев полярного мономера.

Хотя замещенные мирцены структурно близки к диенам (бутадиен, изопрен), от стирола они все же существенно отличаются. Поэтому мы также провели сополимеризацию полярного мономера **5** со стиролом без диенов, чтобы определить, насколько хорошо ПММ сополимеризуются с этим компонентом ДССК. Во время сополимеризации

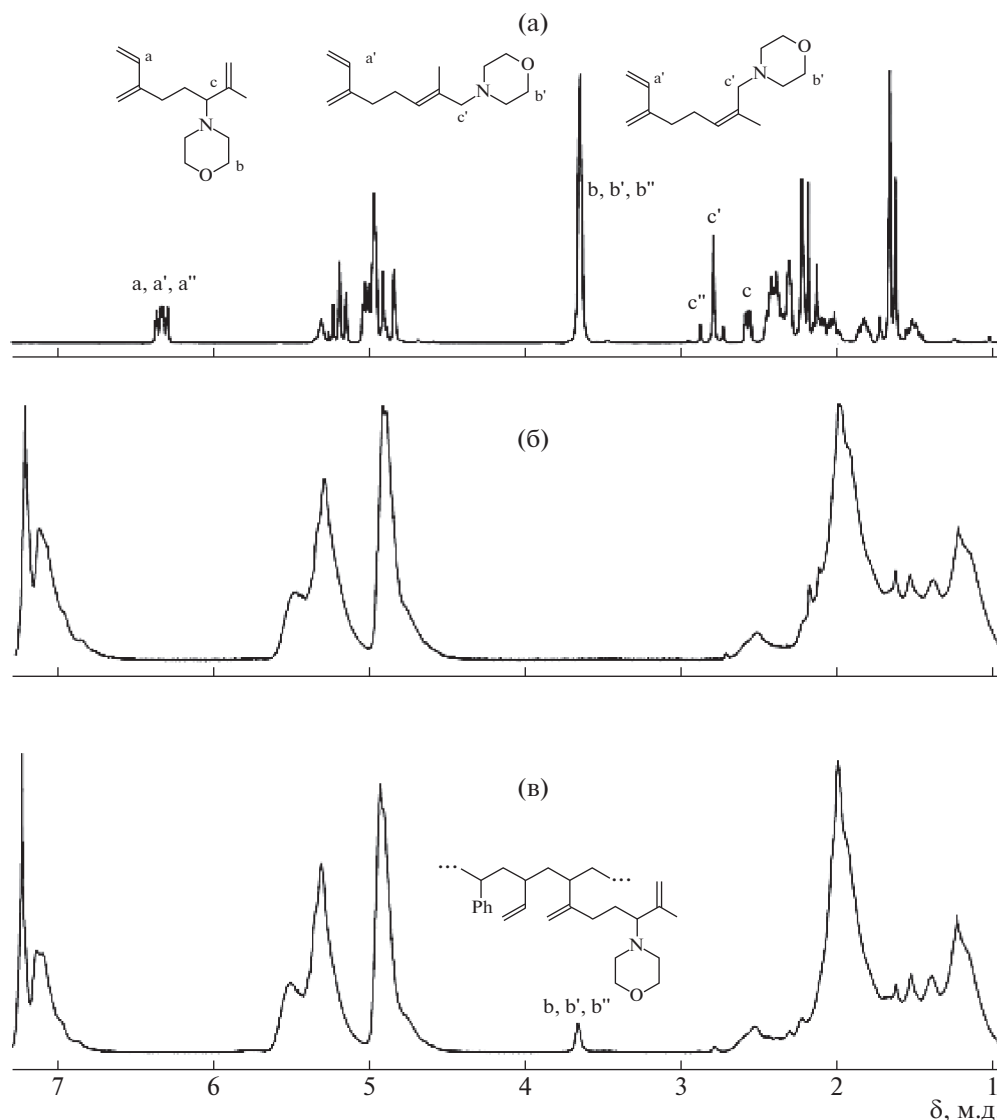


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходного полярного мономера (а), немодифицированного (б) и модифицированного ДССК (в).

в течение 2 ч конверсия составила 75%. Содержание звеньев мономера **5** в сополимере оказалось практически таким же, как и в исходной реакционной смеси ~9 мол. % (эксперимент 8). Таким образом, полярные мономеры на основе мирцена одинаково хорошо сополимеризуются как отдельно с диенами и стиролом, так и со смесью бутадиена со стиролом при получении ДССК.

При сополимеризации мирценов с диенами во всех случаях выходы сополимеров близки к выходам немодифицированных полидиенов, а содержание мирценов в сополимерах всегда близко к их содержанию в исходной реакционной смеси. Следовательно, полярные группы, значительно удаленные (на три атома углерода) от диенового фрагмента, не препятствуют сополимеризации.

Поэтому мы полагаем, что в условиях анионной полимеризации мирцены химически очень близки к бутадиену и изопрену, что позволяет успешно получать требуемые сополимеры, модифицированные полярными группами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диеновые полярные мономеры на основе мирцена успешно сополимеризуются с изопреном, бутадиеном и стиролом по анионному механизму. При этом они не ингибируют анионную полимеризацию, в отличие от координационной, позволяя тем самым получать сополимеры с высоким содержанием полярных групп (до 10 мол. %). Участие мирценов в сополимеризации не оказывает заметного влияния на микроструктуру поли-

меров, что особенно важно при синтезе ДССК, для которого требуется определенная микроструктура с высоким содержанием винильных звеньев.

В последние годы ведутся поиски полярных сомономеров для анионного ДССК. Так, в патентной литературе предложены диалкиламиноалкилстирольные и диалкиламиноизопреновые сомомеры, которые хотя и позволяют улучшить динамические свойства шин, но при этом малодоступны. Представленные в настоящей работе полярные мономеры на основе мирцена лишены этого недостатка, а значит, весьма перспективны для синтеза анионного ДССК.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН. В ходе работы применяли оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thielen G.* // Rubber Chem. Technol. 2008. V. 81. P. 625.
2. *Gross T., Hanna J.* // The Int. Tire Exhib. Conf. “New Solution SBRS to Meet Future Performance Demands”. Louisville, 2008. New York: Curran Associates Inc, 2009. P. 39.
3. *Scholl T., Trimbach J.* Pat. 6365668 USA. 2002.
4. *Кубанов К.М., Фазилова Д.Р., Ахметов И.Г., Нифантьев И.Э., Тавторкин А.Н.* // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 6. С. 386.
5. *Halasa A.F., Hsu W.* Pat. 6693160 USA. 2004.
6. *Halasa A.F., Hsu W., Zhou J., Jasiunas Ch.A., Yon C.S.* Pat. 6933358 USA. 2005.
7. *Watanabe K., Tokimune R.* Pat. 2014031474 Japan. 2014.
8. *Hayata D., Yamada C., Yoshida J., Matsuda T., Kitagawa Y.* Pat. 2749575 EU. 2014.
9. *Ma L., Sandstrom P.H., Mazumdar A.* Pat. 9109073 USA. 2015.
10. *Nebhani L., Rachita M.J.* Pat. 20130131268 USA. 2013.
11. *Valenti S., Thiele S., Berndt C.* Pat. 2017211876 WO. 2017.
12. *Бевза Т.И., Покамילו Н.А., Тетерина М.П., Долгоплов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 1. С. 207.
13. *Hirao A., Loykulnant S., Ishizone T.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 8. P. 1399.
14. *Washizu K.* Pat. 2716667 EU. 2014.
15. *Fujii M.* Pat. 102014003400 Germany. 2014.
16. *Lei W., Yang X., Qiao H., Shia D., Wang R., Zhang L.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 106. P. 1.
17. *Tavtorkin A.N., Gavrilenko I.F., Kostitsyna N.N., Korchagina S.A., Chinova M.S., Shlyahin A.V., Nifant'ev I.E., Vagizov A.M., Khusainova G.R.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 6. P. 699.
18. *Шварц М.* Анионная полимеризация / Пер. с англ. под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Мир, 1971.
19. *Worsfold D.J., Bywater S.* // Can. J. Chem. 1962. V. 40. P. 1564.
20. *Hamann E., Osswald K.* Pat. 3059099 EU. 2016.
21. *Recker C., Sa C., Wehming-Bomkamp K., Pavon Sierra V., Mueller N., Radke M.* Pat. 2018033501 WO. 2018.
22. *Koehler G., Scheringer D., Haufe G., Schulze K.* Pat. 245657 DDR. 1987.