

**О КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ
ЦИС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА**

Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, И. А. Клопотова

Гидрогенизация полимера бутадиена была предпринята еще Штаудингером [1]. Он предполагал, что звенья бутадиена соединены друг с другом в 1,4-положении и что продукт гидрогенизации будет представлять собой высокомолекулярный линейный парафин, т. е. твердое нерастворимое вещество. Однако полученный Штаудингером гидроизопрен был легко растворимым и по виду напоминал природный каучук. Позднее он объяснял это явление тем, что исходный полимер дивинила имеет не линейную, а разветвленную структуру.

Неизвестно, какая глубина гидрогенизации была достигнута в опытах Штаудингера, тем более что в то время еще не было надежных способов определения непредельности гидрополибутадиена. Нами было показано, что при гидрогенизации натрий-полибутадиена, имеющего разветвленную структуру, получаются гидроизопрены, которые даже при непредельности 1—3% хорошо растворимы при обычной температуре и, по данным рентгеноструктурного анализа, полностью аморфны [2].

Растворимость натрийполибутадиена облегчена наличием в макромолекулах боковых ветвей, длина которых соизмерима с расстоянием между узлами разветвлений [3] (длинноцепочечные разветвления) и присутствием боковых винильных групп, связанных с существованием 1,2-звеньев бутадиена в полимерной цепи (короткоцепочечные разветвления). Конечно, длинноцепочечные разветвления затрудняют кристаллизацию продуктов гидрирования. Кроме того, при гидрогенизации кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена в условиях, исключающих изомеризацию [4], были получены аморфные гидрополибутадиены даже при глубине гидрогенизации более 95%. Это связывают с тем, что пространственные затруднения этильной группы больше, чем винильной. Натрийполибутадиен содержит 50—70% 1,2-звеньев. Понятно, что беспорядочно расположенные винильные группы, переходящие при гидрогенизации в этильные, будут существенно затруднять кристаллизацию этого гидроизопрена.

Нами была проведена гидрогенизация цис-1,4-полибутадиена, полученного с катализатором типа Циглера. Полимер содержал 6% 1,2- и 5% транс-1,4-звеньев. В продуктах озонолиза исследуемого каучука отсутствует 1,2,3-пропан-трикарбоновая кислота, присутствие которой связывают с существованием в полимере участков, разветвленных по α -метиленовой группе [5]. Таким образом, разветвленность в данном полимере связана лишь с присутствием небольшого количества винильных групп. В полностью гидрированном полимере соотношение метиленовых групп к этильным должно быть сравнимо с соотношением метиленовых групп к метильным в полиэтилене высокого давления. Известно, что благодаря заметной кристалличности полиэтилен обнаруживает на рентгенограммах характерные дифракционные картины и, кроме того, способен к образованию сферолитов, наблюдавшихся при помощи поляризационного микроскопа.

При гидрогенизации нефракционированного цис-1,4-полибутадиена было обнаружено, что даже продукты частичной гидрогенизации нерастворимы при комнатной температуре, что связывалось с кристаллизацией гидроизопрена [6]. В настоящей работе была поставлена задача рассмотреть явления кристаллизации в продуктах гидрогенизации цис-1,4-полибутадиена с различной непредельностью.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Рентгенографическому исследованию подвергались неориентированные пленки гидрированных полимеров цис-1,4-полибутадиена, полученные из 1%-ных толуольных растворов путем быстрого испарения растворителя при температурах 100—120°. Толщина пленок составляла около 0,2 м.м. Рентгенограммы образцов получали на установке УРС-50И с регистрацией рассеянного излучения при помощи счетчика Гейгера. Использовали

$\text{K}\alpha$ -излучение меди, выделенное никелевым фильтром. Рентгеновская трубка работала при напряжении 35 кв и силе тока 10 ма.

Были получены кривые рассеяния рентгеновых лучей в интервале углов от $2\theta = 13^\circ$ до $2\theta = 26^\circ$ для образцов гидрированных цис-1,4-полибутиленов с непредельностями 6,5; 10,0; 19,0; 28,5; 48,0; 54,1; 70,5 %. Все они имеют вид кривых рассеяния от образцов полиэтилена (рис. 1). Два резких пика, соответствующие отражениям от кристаллических областей,

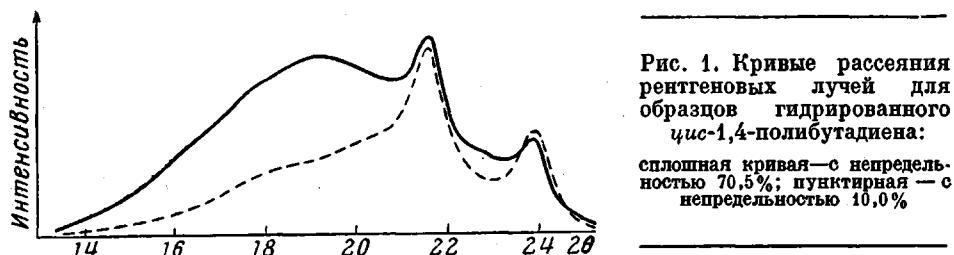


Рис. 1. Кривые рассеяния рентгеновых лучей для образцов гидрированного цис-1,4-полибутилена:
сплошная кривая — с непредельностью 70,5%; пунктирная — с непредельностью 10,0%

имеют максимумы при углах $2\theta = 21,4^\circ (\pm 0,2^\circ)$ и $2\theta = 23,6^\circ (\pm 0,2^\circ)$, т. е. при тех же углах, что и максимумы на рентгенограммах полиэтилена [7]. Разделение максимума интенсивности, соответствующего аморфным областям, и первого кристаллического максимума происходит только на кривых рассеяния от образцов гидробутиленов с малой глубиной гидрогенизации. Углы максимума аморфного рассеяния, определенные по этим кривым, совпадают с углом максимума кривой рассеяния для полностью аморфного при комнатной температуре исходного цис-1,4-полибутилена, а также с углом максимума аморфного рассеяния для полиэтилена, что может указывать на идентичность их ближних порядков.

На рентгенограммах различных образцов гидрированного цис-1,4-полибутилена нет максимумов, которые соответствовали бы межплоскостным расстояниям кристаллического цис-1,4-полибутилена. Эти факты указывают на то, что структура образцов гидрированного цис-1,4-полибутилена с различной непредельностью близка к структуре полиэтилена. Заметная кристалличность уже при малых глубинах гидрогенизации (непредельность 70 %) заставляет нас предположить, что ненасыщенные звенья входят в состав кристаллических областей гидробутиленов.

Так как глубина гидрогенизации полимера зависит от его молекулярного веса [9], то при гидрировании нефракционированного образца цис-1,4-полибутилена будет получаться смесь макромолекул с различной непредельностью. Экспериментально определяется лишь ее среднее значение. Таким образом, макромолекулы гидробутилена состоят из беспорядочно чередующихся гидрированных и негидрированных участков и, кроме того, различаются между собой по непредельности. Однако, несмотря на такую нерегулярность строения, продукты гидрогенизации склонны к кристаллизации даже при сравнимых количествах гидрированных и негидрированных звеньев в полимере. Появление гидрированных звеньев в цепях не меняет заметно поперечные размеры молекул и энергию когезии, но снижает гибкость цепей, повышает межцепное взаимодействие и способствует регулярной упаковке макромолекул в трехмерной решетке. Пачки макромолекул [9] в гидрокаучуке, по-видимому, менее отличаются по составу друг от друга, чем отдельные макромолекулы, что облегчает кристаллизацию.

Сопоставление кривых интенсивностей дифракционных лучей от гидрированных образцов с различной непредельностью показывает, что степень кристалличности растет с увеличением глубины гидрогенизации.

Так как текстура гидрированного цис-1,4-полибутадиена имеет много общего с таковой полиэтилена, то был проведен ориентировочный расчет степени кристалличности гидрополибутадиенов с различной непредельностью путем сравнения интегральных интенсивностей рассеяния от кристаллических и аморфных областей по методу [10], разработанному для полиэтилена.

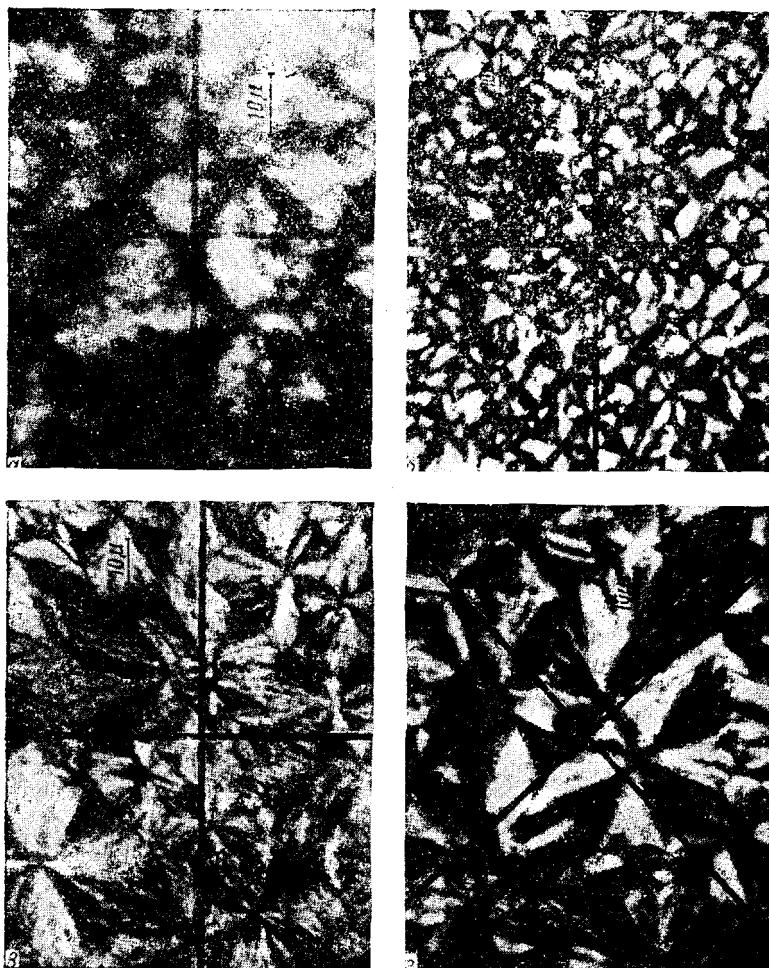


Рис. 2. Образцы гидрированного цис-1,4-полибутадиена с непредельностью: *a* — 48,0%; *b* — 24,4%; *c* — 13,6% и *d* — 6,5% в скрещенных николях

Приводим данные по зависимости степени кристалличности от непредельности гидрированного цис-1,4-полибутадиена:

Непредельность, %	70,5	54,1	48,0	28,5	19,0	10,0	6,5
Степень кристалличности, %	20	35	35	40	45	50	60

В связи с тем что в полиэтилене имеет место сферолитная кристаллизация, представляло интерес проверить, способны ли продукты гидрогенизации цис-1,4-полибутадиена к образованию сферолитов или происходит только кристаллизация в первичных структурных образованиях.

Сферолитную структуру изучали при помощи поляризационного микроскопа МП-6. Приготавливали 0,1%-ные растворы гидроакаучуков в ксиоле. Каплю горячего раствора наносили на покровное стекло, и растворо-

ритель отгонялся в вакууме. Образовавшуюся пленку полимера покрывали вторым стеклом, расплавляли на плитке при 150°, затем быстро переносили в термостат, нагретый до 80—100°, и выдерживали там 15—20 мин. После охлаждения пленку полимера, заключенную между покровными стеклами, переносили на предметный столик микроскопа и рассматривали в скрещенных николях. По-видимому, необходима глубина гидрогенизации не менее 50%, чтобы полимер обнаружил сферолитовую структуру. При меньших глубинах гидрогенизации сферолиты или не образуются, или они столь малы, что находятся за пределами разрешающей способности оптического микроскопа. Несовершенство сферолитовой структуры в полимерах с непредельностью 30—40% (рис. 2, а), вероятно, свидетельствует о том, что в гидрополибутидиенах с большой (более 50%) непредельностью сферолиты не образуются.

Размеры сферолитов зависят от температуры, при которой расплавленная пленка выдерживается в термостате.

С увеличением глубины гидрогенизации сферолитовая структура становится все более отчетливой (рис. 2, б, в, г). Это и понятно, так как увеличивается степень сходства со структурой полиэтилена.

Сферолитовая структура является более сложной, чем первичные кристаллические образования, поэтому для ее возникновения необходима более высокая степень регулярности макромолекул. Если первичные кристаллические образования обнаруживаются рентгеновским анализом уже в образцах гидрополибутидиена с непредельностью 70%, то надежное обнаружение сферолитов возможно лишь в полимерах с непредельностью 25% и ниже. Температуры плавления гидрополибутидиенов с непредельностями от 25 до 6%, определенные по исчезновению двойного лучепреломления в поляризационном микроскопе, лежат в интервале 90—110°, причем образцы с меньшей непредельностью имеют более высокую температуру плавления. Образование сферолитов в гидрополибутидиенах с заметной непредельностью может быть понято с точки зрения теории пачечной структуры Каргина, Китайгородского и Слонимского [12]. В самом деле, кристаллизация в этих случаях должна дойти до образования «лент» и «лепестков». Но понять образование «лент» из молекул нерегулярной структуры можно только если признать, что макромолекулы организованы в пачку, которая как одно целое подчиняется некоторому закону изгибаания с определенным периодом.

Выводы

Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о кристалличности продуктов гидрогенизации *цис*-1,4-полибутидиена с непредельностью 70% и ниже. Продукты гидрогенизации способны к образованию сферолитов. С увеличением глубины гидрогенизации растет степень кристалличности, совершенство сферолитовой структуры и температура плавления образцов гидрированного *цис*-1,4-полибутидиена. Наблюдаемые явления могут быть объяснены на основе теории пачечной структуры полимеров, предложенной Каргиным, Китайгородским и Слонимским.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
16 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, Kautschuk, 10, 194, 1934.
2. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Л. Н. Михайлова, Ж. прикл.-химии, 34, 652, 1961.
3. И. Я. Поддубный, Хим. пром-сть, 1958, № 2, 4.
4. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
5. G. S. Maguel et al., J. Organ. Chem., 16, 838, 1951.
6. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ж. общ. химии, 30, 128, 1960.

7. S. L. Aggarwal, G. P. Tillej, J. Polymer Sci., 18, 17, 1955.
8. G. Natta, P. Cerradini, Suppl. Nuovo cimento, 15, ser. 10, 9, 1960.
9. А. И. Якубчик, Е. И. Тихомиров, В. С. Сулимов, Вестник ЛГУ, 1961, № 22, 135.
10. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, 116, 1960.
11. J. L. Matthews, H. S. Peiser, R. B. Richards, Acta crystallogr., 2, 85, 1949.
12. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.

CRYSTALLINITY OF THE HYDROGENATION PRODUCTS
OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE

B. I. Tikhomirov, A. I. Yakubchik, I. A. Klopotova

S u m m a r y

X-ray analysis bears evidence of the crystallinity of the hydrogenation products of *cis*-1,4-polybutadiene with unsaturation of 70% and less. The products are capable of forming spherulites. The degree of crystallinity, perfectness of the spherulite structure and the melting points of the hydrogenated *cis*-1,4-polybutadiene increase with degree of hydrogenation. These phenomena are explainable on the basis of the packet theory of polymer structure proposed by Kargin, Kitaigorodskii and Slonimskii.