

УДК 66.095.264:678.76:678=13

**СИНТЕЗ *транс*-ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ДИЕНОВ  
НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ  
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

**В. Л. Шмонина, Ф. Е. Куперман, Е. В. Сахарова,  
Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск**

В проведенных ранее работах установлено, что при полимеризации бутадиена и изопрена на окиснохромовом катализаторе образуются кристаллические 1,4-*транс*-полимеры [1], а при сополимеризации эквимолекулярных количеств бутадиена с изопреном образуется аморфный *транс*-сополимер [2].

Данное сообщение посвящено изучению некоторых особенностей процесса полимеризации диенов на окиснохромовом катализаторе и свойств образующихся полимеров.

Хромокисный катализатор готовили по стандартной методике [3] пропитыванием носителя (алюмосиликат А-14) 6 %-ным водным раствором хромового ангидрида с последующей сушкой при 100—110° в течение 6 час. и активацией в токе сухого воздуха при 500° в течение 4 час. Непосредственно перед опытом катализатор дополнительно активировали в вакууме прогреванием при 350° в течение часа. Получаемый таким образом катализатор содержал 2,95 вес. % шестивалентного хрома.

Полимеризацию проводили при 80° в растворе в толуоле или гептане в специальных дилатометрах, снабженных магнитными мешалками. Концентрация мономера в растворе составляла 2,41 моль/л. После достижения определенной глубины полимеризации дилатомер охлаждали, вскрывали и полимер осаждали метиловым спиртом.

В каждой серии опытов, проведенных с катализатором одной партии, воспроизводимость была вполне удовлетворительной, что следует из кинетических кривых, приведенных на рис. 1.

Рис. 2 иллюстрирует кинетику процесса полимеризации изопрена в зависимости от количества вводимого катализатора при прочих равных условиях. Скорость полимеризации пропорциональна количеству катализатора. Автокаталитический характер обусловлен, по-видимому, постепенным увеличением числа активных центров по мере дробления частиц катализатора образующимся полимером.

Рис. 3 дает зависимость молекулярного веса *транс*-полизопрена от глубины полимеризации при проведении процесса в толуоле или гептане. Непрерывный рост молекулярного веса полимера с увеличением глубины полимеризации является прямым указанием на то, что доля реакции обрыва и передачи цепи невелика, и что процесс протекает по типу «живых» цепей.

Скорость полимеризации и молекулярный вес полизопрена при проведении процесса в гептане несколько ниже, чем в толуоле.

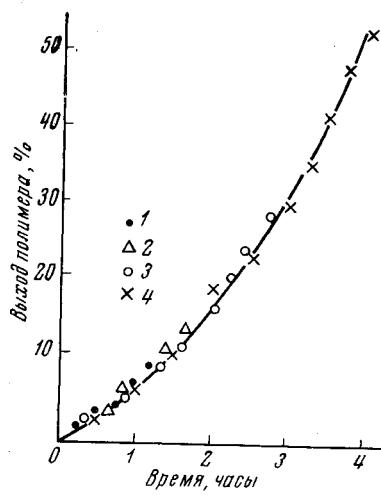


Рис. 1

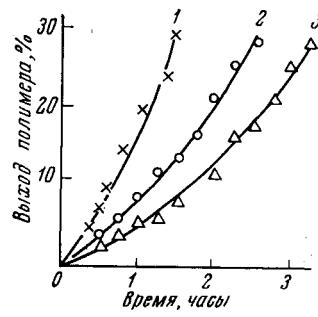


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация изопрена в растворе в толуоле при 80°. Концентрация изопрена 2,40 моль/л, хрома — 0,7 мол.% от изопрена по сериям опытов 1—4

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации изопрена в растворе в толуоле от количества катализатора при 80°. Концентрация изопрена 2,4 моль/л

Количество хрома (моль.% от изопрена): 1 — 1,2; 2 — 0,7; 3 — 0,45

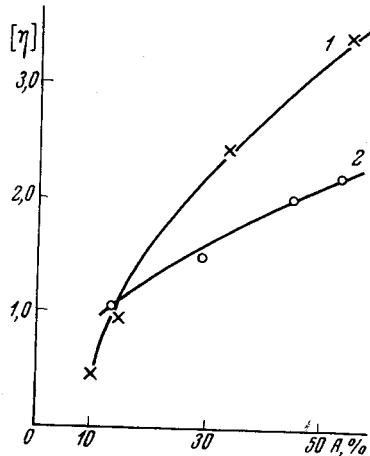


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости *транс*-полизопрена от глубины превращения (A) мономера в полимер. Концентрация мономера 2,4 моль/л, температура 80°.

Реакционная среда: 1 — толуол, 2 — гептан

Рис. 4. Термомеханические кривые натуральной гуттаперчи (1) и *транс*-полизопрена-1,4 (2)

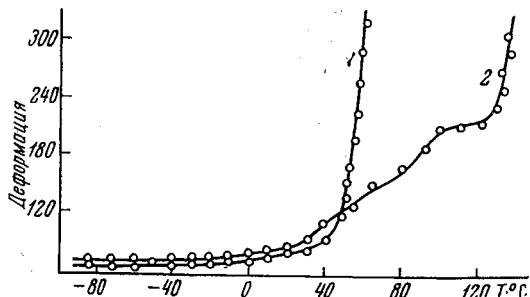


Рис. 4

Недавно было показано [4], что при добавлении к хромокисному катализатору хлористого никеля образуется *цис*-полибутадиен. Подобная микроструктура цепи, характерная для механизма полимеризации под влиянием  $\pi$ -аллильных производных никеля, свидетельствует о том, что активный центр на хромокисном катализаторе имеет  $\pi$ -аллильную природу. Последнее подтверждено также тем, что система *транс*-кротилхром + кислород стереоспецифична для *транс*-полимеризации бутадиена, подобно хромокисному катализатору.

Синтезированный на хромокисном катализаторе кристаллический *транс*-полиизопрен по данным ИК-спектроскопии содержит 97 % 1,4-*транс*-

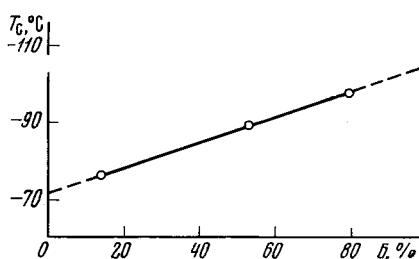


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования  $T_c$  от состава сополимера бутадиена с изопреном

Б — Содержание бутадиена в сополимере

сом. (Характеристическая вязкость образца *транс*-полиизопрена, взятого для изучения механических свойств, составляла в толуоле при  $25^\circ$  2,45 против 1,55 для образца натуральной гуттаперчи.)

Ранее было показано, что при полимеризации смесей бутадиена и изопрена образуется сополимер, в котором бутадиеновые и изопреновые звенья сохраняют *транс*-структуру, т. е. структуру, характерную для гомополимеров. Нарушение однородности построения цепи путем сополимеризации бутадиена и изопрена на хромокисном катализаторе приводит к аморфизации полимера и переходу его в высокоэластическое состояние. Нами был получен ряд сополимеров бутадиена с изопреном при содержании бутадиена и изопрена в исходной смеси от 5 до 90 мол. %.

Состав полученных сополимеров рассчитывали на основании данных о ненасыщенности полимеров. Определяли температуру стеклования сополимеров, и были получены их термограммы методом термографического анализа на пиromетре Курнакова. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 5 и 6.

Близость состава сополимеров с составом исходной смеси мономеров характерна для стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием систем с  $\pi$ -аллильным состоянием активных центров. Ранее это было установлено для процесса сополимеризации диенов под влиянием  $R_3Al - TiCl_4$  и  $R_2AlCl - CoCl_2$  [6].

Введение в цепь *транс*-полибутадиена малого количества изопрена приводит к снижению температуры плавления кристаллической фазы, а при содержании изопрена от 20 до 90 % полимер находится в аморфном состоянии. В случае *транс*-полиизопрена полная аморфизация достигается при введении в цепь около 10 % бутадиена. Сдвиг в термограммах (рис. 5), наблюдаемый при введении в цепь малого количества второго мономера, указывает на статистическое распределение звеньев изопрена и бутадиена в цепи. На это же указывает зависимость температуры стеклования от состава сополимера, приведенная на рис. 6. Экстраполяция полученных данных приводит к значениям температуры стеклования для *транс*-полибутадиена —  $105^\circ$ , и *транс*-полиизопрена —  $71^\circ$ . Эти значения близки к значениям температур стеклования соответствующих полимеров [2].

звеньев и 3 % звеньев, соединенных в положении 3,4. Ненасыщенность *транс*-полиизопрена, определенная по реакции с хлоридом [5], равна 98—99 % от теоретич.

На рис. 4 представлены термомеханические кривые натуральной гуттаперчи и синтезированного 1,4-*транс*-полиизопрена, указывающие на то, что температуры плавления кристаллической фазы у них весьма близки, но *транс*-полиизопрен имеет отчетливо выраженную область высокоэластического состояния, что, по-видимому, связано с его более высоким молекулярным весом.

(Характеристическая вязкость образца *транс*-полиизопрена, взятого для изучения механических свойств, составляла в толуоле при  $25^\circ$  2,45 против 1,55 для образца натуральной гуттаперчи.)

Ранее было показано, что при полимеризации смесей бутадиена и изопрена образуется сополимер, в котором бутадиеновые и изопреновые звенья сохраняют *транс*-структуру, т. е. структуру, характерную для гомополимеров. Нарушение однородности построения цепи путем сополимеризации бутадиена и изопрена на хромокисном катализаторе приводит к аморфизации полимера и переходу его в высокоэластическое состояние. Нами был получен ряд сополимеров бутадиена с изопреном при содержании бутадиена и изопрена в исходной смеси от 5 до 90 мол. %.

Состав полученных сополимеров рассчитывали на основании данных о ненасыщенности полимеров. Определяли температуру стеклования сополимеров, и были получены их термограммы методом термографического анализа на пиromетре Курнакова. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 5 и 6.

Близость состава сополимеров с составом исходной смеси мономеров характерна для стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием систем с  $\pi$ -аллильным состоянием активных центров. Ранее это было установлено для процесса сополимеризации диенов под влиянием  $R_3Al - TiCl_4$  и  $R_2AlCl - CoCl_2$  [6].

Введение в цепь *транс*-полибутадиена малого количества изопрена приводит к снижению температуры плавления кристаллической фазы, а при содержании изопрена от 20 до 90 % полимер находится в аморфном состоянии. В случае *транс*-полиизопрена полная аморфизация достигается при введении в цепь около 10 % бутадиена. Сдвиг в термограммах (рис. 5), наблюдаемый при введении в цепь малого количества второго мономера, указывает на статистическое распределение звеньев изопрена и бутадиена в цепи. На это же указывает зависимость температуры стеклования от состава сополимера, приведенная на рис. 6. Экстраполяция полученных данных приводит к значениям температуры стеклования для *транс*-полибутадиена —  $105^\circ$ , и *транс*-полиизопрена —  $71^\circ$ . Эти значения близки к значениям температур стеклования соответствующих полимеров [2].

**Изучение некоторых свойств вулканизатов из транс-каучука.** Были изучены физико-механические свойства ненаполненных и саженаполненных вулканизатов полученного синтетического транс-полиизопрена и ненаполненных вулканизатов из сополимеров бутадиена с изопреном. Определены предел прочности при растяжении по ГОСТ 270-64, сопротивление

Таблица 1

Температура стеклования и температура плавления  
транс-сополимеров изопрена с бутадиеном

Состав исходной смеси, мол. %		Иодное число	Содержание бутадиена в сополимере (по иодному числу), %	T <sub>стеклования</sub> , °C	T <sub>пл. полимеров</sub> , °C	
изопрен	бутадиен				модификация II	модификация I
0	100	469	100	—	74	135
10	90	—	—	—	60	124
15	85	455	86	—	58	95
23	77	450	79	-97	—	Аморфный
50	50	423	53	-89	—	То же
90	10	388	14	-76	—	»
95	5	—	—	-73	—	—
100	0	373	9	-70	30	46

раздирю по ГОСТ 262-53, твердость на приборе ТМ-2 по ГОСТ 263-53, эластичность по отскоку по ГОСТ 6956-54, износ при качении с проскальзыванием на машине ИМИ-3 [7].

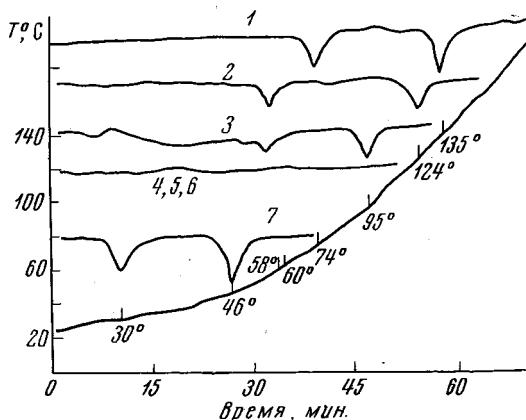


Рис. 6. Термограммы транс-полибутадиена-1,4 (1), транс-сополимеров с соотношением бутадиена : изопрен в исходной смеси 90 : 10 (2), 85 : 15 (3), 77 : 23 (4), 50 : 50 (5), 10 : 90 (6) и транс-полиизопрена-1,4 (7)

Образцы для испытаний сырых полимеров готовились путем формования в прессе при 100° в течение 5 мин.

Ненаполненные вулканизаты готовили из смесей следующего состава (вес. ч.): полимер — 100,0; сера — 2,0; сантокюр — 0,7; стеариновая кислота — 2,0; окись цинка — 5,0; руоракс — 5,0.

При изготовлении наполненных вулканизатов в смеси указанного состава добавляли активную печную сажу типа ХАФ в количестве 50,0 вес. ч. Вулканизацию смесей проводили при 143° в течение 25 мин.

В табл. 2 приведены данные о механических свойствах синтетического транс-полиизопрена в сравнении с натуральной гуттаперчей и натураль-

ным каучуком. Из таблицы видно, что полученный *транс*-полиизопрен характеризуется несколько более низким пределом прочности при растяжении, более низкими сопротивлениями раздиру, модулями упругости и твердостью, более высоким относительным удлинением и эластичностью. Отмеченные особенности механических свойств *транс*-полиизопрена по

Таблица 2

**Прочностные свойства *транс*-1,4-полиизопрена, полученного на окисно-хромовом катализаторе, в сравнении с гуттаперчей и натуральным каучуком**

Полимер	Модули при растяжении, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$		Предел прочности при растяжении, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Удлинение, %		Сопротивление по раздиру, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Твердость по Шору	Эластичность по отскоку при температурах, °C			Износостойкость износа (нейтр. масла) $N = 3,0 \frac{\text{кг}}{\text{мин}}$ , $R = 1,5 \frac{\text{км}}{\text{мин} \cdot 10^3}$
	100%	300%		относительное	остаточное			20	70	100	
<b>П о л и м е р ы</b>											
Гуттаперча	73,0	138,0	233,0	480,0	182,0	58,5	96,0	45,0	46,0	11,0	—
1,4- <i>Транс</i> -полиизопрен	27,0	54,0	204,0	644,0	100,0	25,6	84,0	54,0	60,0	38,0	—
Натуральный каучук не-пластизированый	—	6,0	17,5	888,0	80,0	5,6	32,0	66,0	65,0	58,0	—
<b>Н е н а п о л и н е н н ы е в у л к а н и з а т ы</b>											
Гуттаперча	37,0	58,0	184,0	520,0	44,0	32,7	91,0	45,0	66,0	—	5,7
1,4- <i>Транс</i> -полиизопрен	23,0	47,0	156,0	720,0	12,0	9,5	53,0	63,0	70,0	—	4,7
Натуральный каучук	3,6	15,8	295,0	760,0	19,6	37,7	44,0	72,0	81,0	—	14,1
<b>Н а п о л и н е н н ы е в у л к а н и з а т ы</b>											
Гуттаперча	76,0	169,0	174,0	348,0	19,2	53,2	97,0	27,0	45,0	—	4,82
1,4- <i>Транс</i> -полиизопрен	28,0	97,0	167,0	510,0	16,0	22,1	88,0	34,0	43,0	—	1,25
Натуральный каучук	26,0	138,0	272,0	518,0	29,0	118,5	66,0	43,0	53,0	—	3,26

сравнению с натуральной гуттаперчей находятся, по-видимому, в связи с более высоким молекулярным весом и с меньшей стереорегулярностью построения цепи, на что указывает, в частности, несколько более низкая температура плавления кристаллической фазы. Нарушение структуры цепи может быть вызвано также неоднородностью, возникающей за счет построения «головка к хвосту».

Вулканизаты синтезированного *транс*-полиизопрена по износостойкости превосходят вулканизаты гуттаперчи и натурального каучука (табл. 2). Более высокая износостойкость синтетического *транс*-полиизопрена по сравнению с гуттаперчей, вероятно, связана с его способностью к более высоким эластическим деформациям.

Таблица 3

**Свойства ненаполненных вулканизатов *транс*-сополимеров изопрена и бутадиена**

Содержание бутадиена в сополимере, мол. %	Состояние полимера	Модуль при 100%-ном растяжении, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Предел прочности при растяжении, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Удлинение, %		Сопротивление раздиру, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$
				относительное	остаточное	
53	Аморфное	15,9	22,9	252	4	7
90	Кристаллическое	—	190,0	76	5,6	34,3

Вулканизация вызывает аморфизацию *транс*-полиизопрена, что выражается в уменьшении прочности, сопротивления раздиру, твердости и повышении относительного удлинения по сравнению с сырым полимером.

Введение активного наполнителя подобно тому, как это имеет место в случае натурального каучука, мало отражается на прочности, уменьшает эластичность, но увеличивает сопротивление раздиру, износостойкость, твердость и модули вулканизатов.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие некоторые свойства *транс*-сополимеров. Низкая прочность вулканизата аморфного *транс*-сополимера изопрена и бутадиена характерна для резин на основе статистических сополимеров. Высокая прочность ненаполненных резин на основе сополимера с 10% изопрена связана с наличием кристаллических блоков *транс*-полибутадиена, плавящихся, как показано на рис. 6, при 60 и 124°.

### Выводы

1. Установлено, что при полимеризации на хромокислом катализаторе молекулярный вес полимера непрерывно растет с глубиной полимеризации, что указывает на возможность протекания процесса по типу «живых» цепей.

2. Синтезирован высокомолекулярный *транс*-полиизопрен и сопоставлены его свойства со свойствами натуральной гуттаперчи.

3. Изучен состав и некоторые свойства кристаллических и аморфных *транс*-полимеров бутадиена и изопрена.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
25 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшуллер, Докл. АН СССР, 124, 595, 1959.
2. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Докл. АН СССР, 129, 1306, 1959.
3. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1079.
4. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Г. М. Черненко, И. А. Орешкин, Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966.
5. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.
6. Б. А. Долгоплоск, Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, Докл. АН СССР, 149, 595, 1963.
7. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, изд-во «Химия», 1964, стр. 502.

### SYNTHESIS OF *trans*-POLYMERS AND COPOLYMERS OF DIENES ON CROMIUM OXIDE CATALYST AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

V. L. Shmonina, F. E. Kuperman, E. V. Sakharova,  
E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk

#### Summary

Some features of polymerization and copolymerization of dienes on cromium oxide catalyst has been studied. In course of polymerization the *trans*-polyisoprene molecule weight is permanently increased. The composition of the *trans*-copolymers is close to the composition of the feeding monomer mixture. The properties of the butadiene-isoprene copolymers in dependence on composition and the vulcanizates of *trans*-polyisoprene and some of the *trans*-copolymers have been determined.