

УДК 541.64:678.762

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
НА СВОЙСТВА *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНАС. К. Курлянд, В. С. Шагов, Г. Е. Новикова,
А. И. Марей, А. И. Якубчик

Стереорегулярный *цис*-1,4-полибутадиен вследствие целого ряда ценных свойств находит все более широкое применение в резиновой и главным образом в шинной промышленности. Однако из-за ярко выраженной склонности *цис*-1,4-полибутадиена к кристаллизации, его применение в изделиях, работающих при низких температурах, ограничено. Расширение температурного интервала использования каучука может быть достигнуто путем нарушения регулярности строения его макромолекул. Регулярность строения *цис*-1,4-полибутадиена можно нарушить его химической модификацией, одним из методов которой может быть внутримолекулярная циклизация.

В настоящей работе изучено влияние внутримолекулярной циклизации на скорость кристаллизации и физико-механические свойства *цис*-1,4-полибутадиена.

Объектами исследования были каучуки СКД и СКДН с молекулярным весом 148 000 и 40 000 соответственно. Циклизацию проводили в растворе *μ*-ксилола (концентрация раствора для низкомолекулярного каучука 5%, для высокомолекулярного —

Рис. 1. Изотермы кристаллизации для каучуков СКДН с разной степенью циклизации СКДН с непредельностью 95% (1); циклизованные образцы СКДН с непредельностью 89 (2), 82 (3), 79 (4), 74% (5). $\Delta V/V$ — относительное изменение объема

1,5%) в присутствии катализатора (10 вес. ч. $TiCl_4$ на 100 вес. ч. каучука) путем нагревания раствора с постоянной скоростью (~ 3 град/мин) до 160–180° с последующим быстрым охлаждением [1]. Степень циклизации изменялась в зависимости от температуры, до которой проводили нагревание. Циклизованный полибутадиен осаждали спиртом, затем очищали пересаждением из его раствора в бензole ацетоном и высушивали в вакууме. О глубине циклизации судили по уменьшению непредельности, которую определяли реакции с бромистым иодом [2]. Кристаллизацию и плавление циклизованного полибутадиена изучали дилатометрическим методом [3]. Скорость нагревания дилатометров при измерении температуры плавления составляла 1 град/мин. Температуру стеклования определяли на приборе Марея [4].

Внутримолекулярная циклизация *цис*-1,4-полибутадиена сопровождается понижением непредельности и характеристической вязкости, увеличением плотности и показателя преломления; элементарный состав циклизованного каучука отвечает эмпирической формуле полибутадиена (табл. 1).

Изотермы кристаллизации для каучуков СКДН с разной степенью циклизации представлены на рис. 1. Из дилатометрических кривых рассчиты-

Таблица 1

Некоторые свойства циклизованного полибутадиена в сравнении со свойствами исходного *цис*-1,4-полибутадиена

Полибутадиен	Непредельность, %	Элементарный состав, %		Характеристическая вязкость, д.е./с	Показатель преломления	Плотность, г/см ³
		C	H			
Исходный СКД	97	88,6	11,0	2,90	1,525	0,911
Циклизованный СКД	70	88,5	10,7	0,86	1,538	0,920
	58	88,5	10,6	0,34	1,543	—
	36	88,4	10,7	0,13	1,551	0,961
	30	88,6	10,9	0,10	1,554	0,963
Исходный СКДН	95	88,9	11,0	0,84	1,524	0,895
Циклизованный СКДН	89	—	—	0,79	1,526	—
	84	—	—	0,75	1,528	—
	82	88,8	11,0	0,73	1,529	0,915
	79	—	—	0,70	1,530	0,924
	74	88,2	10,9	0,65	1,532	0,940

Таблица 2

Температура плавления, температура стеклования, полупериод и глубина кристаллизации циклизованного низкомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена

Непредельность, %	Содержание звеньев		$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	Полупериод кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %
	транс-1,4	1,2				
95	14	5	-19,6	-107	90	1,2
89	13	4	-20,5	-108	475	1,4
82	17	4	-20,5	-109	560	1,4
79	14	4	-22	-112	625	0,9
74	14	4	-26	-113	1200	0,7

Таблица 3

Температура плавления, температура стеклования, полупериод и глубина кристаллизации циклизованного высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена

Непредельность, %	Температура кристаллизации						$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_c, ^{\circ}\text{C}$		
	-30°		-40°		-50°					
	полупериод, мин.	глубина, %	полупериод, мин.	глубина, %	полупериод, мин.	глубина, %				
97	3	2,6	Кристаллизуется при охлаждении		-10	-110				
86	7	2,6	Кристаллизуется при охлаждении		-11	-110				
82	—	—	200	2,1	65	2,4	-17	-110		
74	—	—	230	2,0	100	2,2	-20	-104		
63	—	—	1000	0,3	3600	0,5	-24	-89		

вали основные параметры кинетики кристаллизации: время полупериода, максимальную скорость и глубину процесса кристаллизации. Результаты изучения циклизованных образцов СКДН представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что скорость кристаллизации сильно уменьшается с понижением непредельности, т. е. с увеличением глубины циклизации. При этом резко уменьшается глубина развития процесса. Закономерное снижение температуры плавления с увеличением степени циклизации при-

водит к расширению температурного интервала использования таких каучуков. Из табл. 2 следует также, что соотношение *транс*-1,4- и 1,2-звеньев в макромолекулах каучука не изменяется в ходе циклизации. Аналогичные результаты были получены при исследовании высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутидиена (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что в то время, как исходный каучук при -40 и -50° кристаллизуется практически мгновенно, уже небольшая степень циклизации заметно уменьшает его скорость кристаллизации; при этом каучук с непредельностью 63% даже при температуре, близкой к температуре максимальной скорости кристаллизации (-56°), имеет полупериод, равный 60 час., а глубина протекания процесса уменьшается более, чем в четыре раза. Из при-

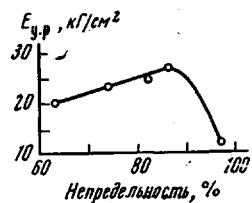


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость условно-равновесного модуля от степени циклизации

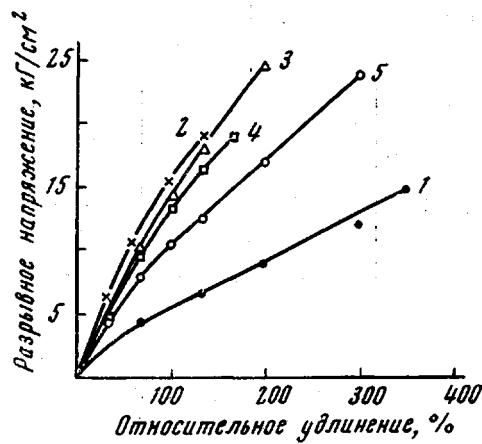


Рис. 3

Рис. 3. Диаграммы растяжения образцов каучука СКД с разной степенью циклизации. СКД с непредельностью 97% (1); циклизованные образцы СКД с непредельностью 86 (2), 82 (3), 74 (4), 63% (5)

веденных данных следует также, что с увеличением степени циклизации температура плавления понижается; температура стеклования остается постоянной в довольно широкой области изменения непредельности, что свидетельствует о сохранении высокоэластических свойств при циклизации. Обращает на себя внимание тот факт, что каучук с высокой степенью циклизации (непредельность 63%) при -40° кристаллизуется с большей скоростью, чем при -50° . Можно предположить, что при больших степенях циклизации температура максимальной скорости кристаллизации каучуков смещается в сторону высоких температур. Это объясняется уменьшением гибкости цепей, о чем свидетельствует также повышение температуры стеклования полимера.

Представлялось важным оценить изменение основных физико-механических свойств вулканизатов, полученных на основе каучуков с разной степенью циклизации. Для этого из циклизованного высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутидиена приготавливали ненаполненные вулканизаты по стандартному рецепту вулканизации и определяли их условно-равновесный модуль. На рис. 2 показана зависимость условно-равновесного модуля ($E_{y,p}$) от степени циклизации. Все циклизованные образцы имеют примерно одинаковый условно-равновесный модуль, что свидетельствует о равной густоте сетки. Исходный образец имеет условно-равновесный модуль примерно в два раза меньше, чем циклизованные.

Прочность на разрыв измеряли на разрывной машине МИП-100 (скорость растяжения 250 мм/мин). Диаграммы растяжения образцов высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутидиена различной степени циклизации представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что вулканизаты на основе циклизованного каучука обладают большей прочностью и несколько меньшим

относительным удлинением, чем образцы на основе исходного каучука. Результаты измерения прочности, относительного и остаточного удлинения сведены в табл. 4.

Как видно, вулканизаты на основе циклизованных каучуков обладают несколько более высокой прочностью при значительном удлинении.

Таблица 4

Физико-механические показатели резин из циклизованного высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена

Непрельность, %	Разрывное напряжение, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Непрельность, %	Разрывное напряжение, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
97	15	350	5,0	63	19	160	1,3
86	18	150	1,0	74	24	300	2,5
82	25	200	1,0				

Выводы

1. Изучена циклизация *цис*-1,4-полибутадиена в растворе *m*-ксилола в присутствии катализатора TiCl₄ при постепенном нагревании до температуры 160—180°.

2. Показано, что внутримолекулярная циклизация *цис*-1,4-полибутадиена может быть с успехом использована для уменьшения его склонности к кристаллизации; механические свойства вулканизатов при этом не претерпевают значительных изменений.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
6 VIII 1969

Литература

1. В. С. Шагов, А. И. Якубчик, Вестник ЛГУ, 1967, № 10, 157.
2. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
3. А. И. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.
4. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951, 61.

**INTRAMOLECULAR CYCLIZATION AND ITS EFFECT
ON PROPERTIES OF *cis*-1,4-POLYBUTADIENE**

*S. K. Kurlyand, V. S. Shagov, G. E. Novikova,
A. I. Marei, A. I. Yakubchik*

Summary

Cyclization of *cis*-1,4-polybutadiene has been carried out in xylene solution in presence of the catalyst (TiCl₄) by gradual heating to 160—180° C with following rapid cooling with a purpose to suppress the polymer crystallization. Dependence of the crystallization kinetics on the degree of cyclization has been found. Effect of cyclization on the temperature interval of high elasticity and physico-mechanical behavior of the vulcanizates have been studied.