

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 541.64:542.952

### ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКИХ *цис*-БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

*M. M. Могилевич, Н. С. Абиссова, Б. С. Туров*

Проведено исследование окислительных и полимеризационных превращений жидких *цис*-бутадиеновых каучуков в тонких пленках на воздухе. Пространственно-сетчатые полимеры из жидких бутадиеновых каучуков образуются через стадию формирования растворимых полимеров. Показано соотношение процессов гомополимеризации и сополимеризации с кислородом на различных стадиях полимеризационного процесса. Выявлена доминирующая активность 1,4-*цис*-двойных связей и послойное протекание трехмерной полимеризации.

Окислительная полимеризация жидких каучуков фактически не изучена, хотя этот процесс лежит в основе все более расширяющегося применения каучуков данного типа в качестве пленкообразователей [1–3]. В настоящем сообщении представлены результаты исследования некоторых особенностей механизма окислительной полимеризации жидких *цис*-бутадиеновых каучуков.

Характеристики жидких 1,4-*цис*-бутадиеновых каучуков СКДН-Н, синтезированных в присутствии катализитической системы на основе солей никеля и алкилалюминийгалогенидов, соответствовали описанным в работе [4].

Образцы каучука СКДН-Н различались по величинам молекулярных масс (от 800 до 1700) или тем, что некоторые из них были предварительно оксидированы или термообработаны. Как установлено, различие в указанных пределах или предварительная обработка не оказывают существенного влияния на протекание полимеризации, в связи с чем основные результаты получены на каучуке СКДН-Н с характеристиками:  $[\eta]_{25^\circ}=0,11$  (в толуоле), вязкость при  $20^\circ$  11,0 *пуз*, непредельность 88,2% (к теоретич.), содержание звеньев в полимерной цепи: 1,4-*цис*=85%, 1,4-*транс*=13%, 1,2=2%. Полимеризацию проводили в пленках толщиной 15–70  $\mu\text{м}$  на стеклянных или алюминиевых подложках на воздухе в присутствии нафтенатов свинца и марганца в количестве 5% к весу каучука в диапазоне температур 20–65°. Выделение из пленок растворимых полимеров, их разделение на две широкие фракции проводили по методике [5]. Растворимые полимеры со степенью полимеризации  $\bar{P}_n=2–7$  (полимеры II) составляли вторую фракцию, а полимеры с  $\bar{P}_n>7$  – третью (полимеры III). Поглощение кислорода при полимеризации измеряли на усовершенствованной циркуляционной волюметрической установке [6], расход двойных связей определяли бромированием [7], а содержание гель-фракций – весовым методом [8].

Измерение микроструктуры СКДН-Н в процессе полимеризации исследовали по их спектрам поглощения по методике [9]. Анализ проводили по характеристическим полосам поглощения с максимумами при 736, 965 и  $910 \text{ см}^{-1}$ , отнесенным к внешнеплоскостным деформационным колебаниям связей C–H, находящихся в группах  $R_1-\text{CH}=\text{CH}-R_2$ ,  $-\text{CH}=\text{CHR}_1$ , соответствующих 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*-, 1,2-присоединениям бутадиена в цепи [10]. Внутренним стандартом служила полоса поглощения с максимумом при  $1440 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к деформационным колебаниям связей C–H в метиленовой группе. Оптическую плотность рассчитывали методом базисной линии [11]. Калибровочный график строили по образцам каучука, содержание 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев в которых определялось по методике, предложенной в работе [12].

Типичные кинетические кривые расходования двойных связей и образования пространственно-сетчатых (трехмерных) полимеров, а также изменение отношения скорости расходования двойных связей  $w_{\text{дв}}$  к скорости потребления кислорода  $w_o$ , представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как

было показано ранее [13], отношение  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  может служить критерием для оценки доли реакций гомополимеризации и сополимеризации с кислородом в общем полимеризационном процессе. Образованию трехмерного полимера предшествует индукционный период \* (рис. 1, а), длительность которого возрастает с увеличением толщины пленок и понижением температуры.

Полимеризация до гель-точки и в золь-фракции после начала образования трехмерного полимера приводит к формированию растворимых, окисленных разветвленных полимеров, основная масса которых имеет степень полимеризации 2–7. Причиной образования таких полимеров в случае окислительной полимеризации жидких

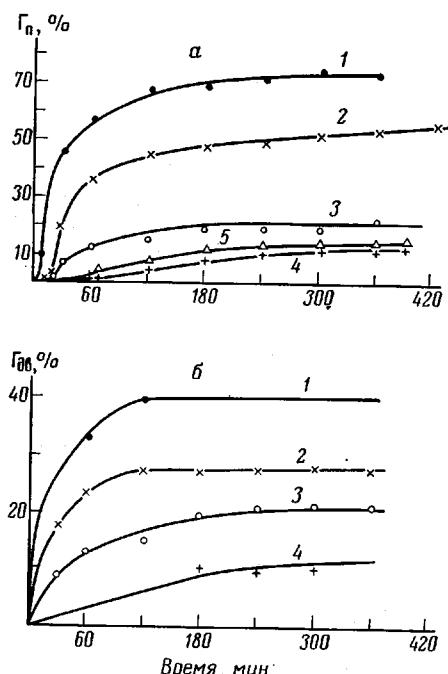


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация каучука СКДН-Н в пленках различной толщины при 65°: а — накопление трехмерного полимера  $\Gamma_p$ ; б — расходование двойных связей  $\Gamma_{20}$ ; толщины пленок, мкм: 1 — 15; 2, 4, 5 — 35; 3 — 70; 1—3 — воздух; 4, 5 — вакуум

Рис. 2. Изменение отношения  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  при полимеризации каучука СКДН-Н при 65°; толщина пленок, мкм: 1 — 15; 2 — 35; 3 — 70

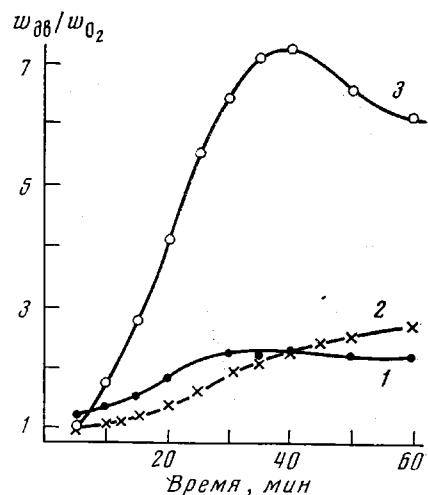


Рис. 2

каучуков, вероятнее всего, служит сильно развитая передача цепи по  $\alpha$ -метиленовым группам и малая реакционноспособность двойных связей в реакции радикального присоединения. Оба эти фактора приводят к снижению длин полимерных цепей. Присутствие кислорода не тормозит полимеризацию, поскольку длительность индукционного периода даже возрастает, когда полимеризация проводится в вакууме (рис. 1). В принятых условиях, как правило, в течение всего индукционного периода величины  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2} \leq 1-1.3$  (рис. 2) и лишь в пленках толщиной 70 мкм значение  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  возрастает до 2–4 \*\*. Это означает, что до гель-точки в полимеризационном процессе преобладает реакция сополимеризации СКДН-Н с кислородом, а гомополимеризация играет подчиненную роль. Анализ рас-

\* Область гелеобразования экспериментально определяли по достижению глубины превращения по трехмерному полимеру ( $\Gamma_p$ ), равной 1–3%.

\*\* При протекании реакции присоединения  $\text{MO}_2 + \text{M}' \rightarrow \text{MOOM}'$  и замещения  $\text{MO}_2 + \text{MH} \rightarrow \text{MOOH} + \text{M}'$ , как это имеет место в случае взаимодействия жидких каучуков с кислородом,  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2} = 0.5$  [13]. С учетом реакций вырожденного разветвления на гидроперекисях [14] и присоединения образующихся при этом аллоксильных радикалов  $\sim \text{MO}'$  к двойной связи значение  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  возрастает до единицы.

творимых полимеров, образующихся в этот период, подтверждает такое заключение. Судя по элементному составу, на каждую прореагировавшую двойную связь приходится от 0,7 до 0,9 молекул кислорода.

Трехмерная полимеризация цис-бутадиеновых каучуков развивается автокаталитически (рис. 1). Диффузионный контроль элементарных реакций роста и обрыва цепи, вероятно, служит наиболее достоверной причиной автокатализа [15]. С началом гелеобразования отмечается рост доли гомополимеризации: значение отношения  $w_{дв}/w_0$ , увеличивается, причем наи-

Рис. 3. Полимеризация каучука СКДН-Н при 65°:

1—3 — выход трехмерного полимера и фракций II и III соответственно, 4 — количество прореагировавших двойных связей; толщина пленок 35 мкм

Рис. 4. Полимеризация фракций III (1, 2) и II (3, 4) каучука СКДН-Н при 65°, выделенных из пленок толщиной 35 (а) и 70 мкм (б) при продолжительности полимеризации 5 (1, 2) и 7 час. (3, 4, а), 4, б — продолжительность полимеризации 30 мин.

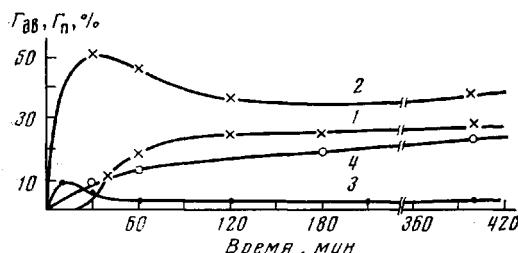


Рис. 3

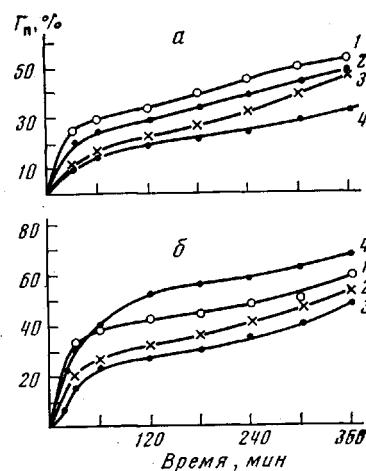


Рис. 4

более существенно в пленках толщиной 70 мкм в основном за счет убыли  $w_0$ . Типичные значения отношения  $w_{дв}/w_0$  составляют 2–7 до  $\Gamma_p=55$ , 40 и 15% в пленках толщиной 15, 30 и 70 мкм соответственно (рис. 2). На больших глубинах превращения убыль скоростей поступления  $O_2$  в пленки вследствие их отверждения столь значительная, что измерить потребление кислорода в этих условиях не удается. Значение  $w_{дв}/w_0=2-7$  показывает, что образование основной массы трехмерного полимера в окислительной полимеризации жидких каучуков происходит по реакции гомополимеризации.

Образование растворимых полимеров, которые накапливаются в пленках в количествах до 50–55% (рис. 3), в основном в виде полимеров II, всегда предшествует формированию трехмерного полимера из жидких цис-бутадиеновых каучуков. Повышение температуры полимеризации или увеличение толщины пленки приводят к уменьшению скоростей образования растворимых полимеров. Кинетические кривые накопления растворимых полимеров имеют экстремальный характер, причем на глубоких стадиях полимеризации ( $\Gamma_p>20\%$ ) отмечается почти полное исчезновение полимеров III и значительное снижение содержания полимеров II. Максимум на кривой полимера III, как правило, совпадает с началом образования трехмерного полимера и сдвигнут к началу процесса полимеризации по сравнению с максимумом на кривой полимера II.

Судя по характеру кинетических кривых образования трехмерного полимера и накопления фракций II и III растворимых полимеров, следовало ожидать, что некоторая часть трехмерного полимера образуется из растворимых полимеров. В этой связи специально исследована полимеризационная способность выделенных фракций II и III (рис. 4). Имеющиеся данные позволяют заключить: 1) полимеризационная

способность, за меру оценки которой можно принять скорость образования и максимальный выход трехмерного полимера, всегда выше в случае III по сравнению с II. Полимеры III, имеющие значительно большую ММ и большее содержание двойных связей на молекуле по сравнению с полимерами II, чрезвычайно реакционноспособны, малоустойчивы и в первую очередь переходят в трехмерный полимер; 2) полимеризационная способность полимеров II и III снижается по мере увеличения времени выделения из пленки; в ходе пленкообразования происходит уменьшение ненасыщенности

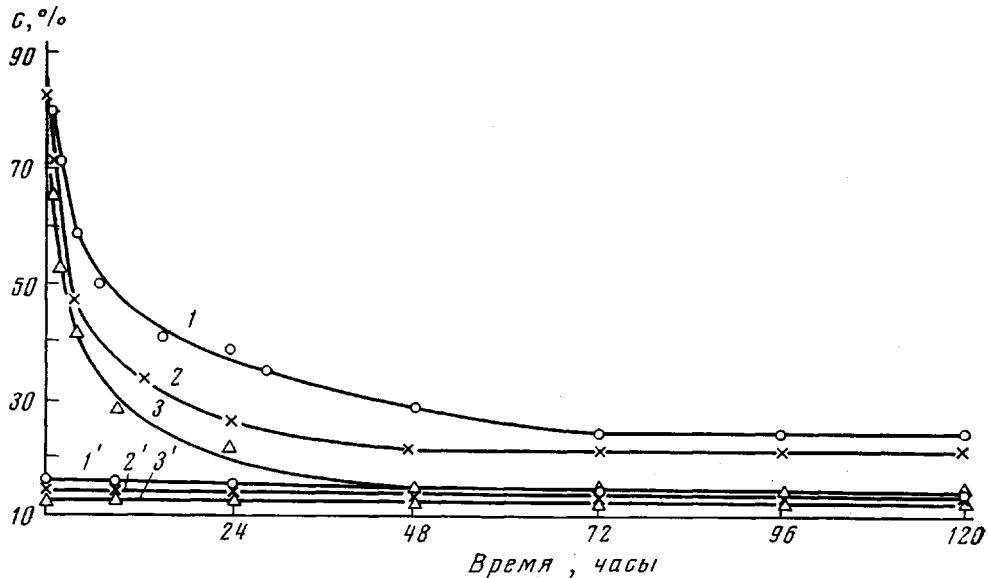


Рис. 5

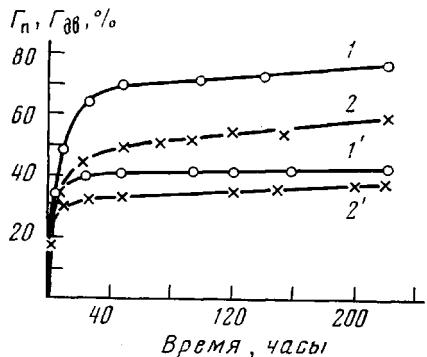


Рис. 6

Рис. 5. Изменение микроструктуры исходного (1, 1'), окисленного (2, 2') и термообработанного (3, 3') каучука СКДН-Н:

1-3 — содержание 1,4-цис-двойных связей; 1'-3' — содержание 1,4-транс-двойных связей

Рис. 6. Полимеризация жидкого каучука различной микроструктуры:

1, 2 — накопление трехмерного полимера;  
1', 2' — расходование двойных связей;  
1, 1' — содержание 1,4-цис-двойных связей; 85%; 2, 2' — 40,5%; 20°, толщина пленок 35 мкм

сыщенности растворимых полимеров, причем в основном расходуются наиболее реакционноспособные 1,4-цис-двойные связи; 3) полимеры II и III, выделенные из более толстых пленок, несколько более реакционноспособны; вероятнее всего, в тонких пленках они подвергаются более глубокому окислению, что неизбежно приводит к уменьшению ненасыщенности. Таким образом, удалось установить, что полимеры II и III в условиях, моделирующих полимеризацию жидких 1,4-цис-бутадиеновых каучуков, способны переходить в трехмерный полимер.

Приведенные результаты показывают, что в окислительной полимеризации жидких цис-бутадиеновых каучуков основное направление полимеризационных превращений следующее: исходный жидкий каучук → растворо-

римые полимеры → трехмерный полимер. Какая-то часть трехмерного полимера образуется непосредственно из молекул исходного жидкого каучука, причем такое направление становится преобладающим на глубоких стадиях превращения. Формирование трехмерного полимера через стадию образования растворимых полимеров следует ожидать также в случае окислительной полимеризации жидких диеновых каучуков других типов.

Характер изменения микроструктуры различных образцов каучука СКДН-Н в процессе окислительной полимеризации приведен на рис. 5. В полимеризационном процессе участвуют двойные связи в *цис*-форме; на-

#### Данные химического анализа различных слоев пленки каучука СКДН-Н

Слой (толщина 15 мкм)	Содержание трехмерного полимера, %	Непредель- ность, %	Перекисное число, г I <sub>2</sub> /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание кислорода по разности, %
Верхний	25,7	59,2	15,6	33,2	7,01
Нижний	0	90,5	3,8	1,5	2,07

П р и м е ч а н и е. Общая толщина пленок — 70 мкм; температура полимеризации — 20°; длительность экспозиции 4 часа.

против, *транс*-форма остается фактически незатронутой. Сравнительное изучение жидких каучуков с различной микроструктурой показало, что увеличение содержания в исходном образце двойных связей в *транс*-форме за счет *цис*-формы понижает реакционноспособность бутадиеновых каучуков в реакциях окислительной полимеризации (рис. 6), снижая выход трехмерного полимера и предельные глубины превращения по двойным связям. Полученные нами результаты с учетом имеющихся в литературе сведений [2, 3] позволяют расположить двойные связи в следующем порядке по убыванию активности в окислительной полимеризации: 1,4-*цис* > 1,2- ≈ 1,4-*транс*.

Послойная дифференциация полимеризационного процесса проявляется очень резко в пленках *цис*-полибутадиенов. В таблице приведены типичные результаты химического анализа различных слоев пленки каучука СКДН-Н. Поверхностные слои окислены значительно глубже слоев у подложки и в отличие от последних содержат пространственно-сетчатые полимеры. Образование этих полимеров в слоях у подложки начинается значительно позже, чем в поверхностных слоях, и градиент концентрации полимера сохраняется почти на всем протяжении трехмерной полимеризации. Такую ярко выраженную направленность полимеризационного процесса в пленках жидких каучуков с распространением фронта трехмерной полимеризации от поверхности к подложке можно интерпретировать на основе послойной модели развития окислительной полимеризации [13] с учетом инициирующего влияния кислорода.

В инициировании полимеризации жидких каучуков основную роль играют гидроперекиси и перекиси, образующиеся в процессе окисления, поскольку в отсутствие кислорода индукционный период удлиняется, резко снижаются скорости и предельные глубины превращения ( $\Gamma_{\text{п.пр}}$ ) (рис. 1, кривая 5), причем прекращение полимеризации, проводимой в вакууме, по времени совпадает с израсходованием вводимой в качестве инициатора гидроперекиси изопропилбензола.

Согласно послойной модели, с некоторой глубиной превращения, зависящей от строения непредельного соединения, скорости инициирования, парциального давления кислорода, реакция кислорода с субстратом пленки в слое, наиболее удаленном от поверхности, становится диффузионно-контролируемой. Происходит дифференциация условий окисления по толщине пленки с ростом градиента  $O_2$  от поверхности пленки к подложке. В связи с тем, что  $w_D \sim 1/l_2$  (где  $w_D$  — скорость диффузии кислорода,  $l$  —

расстояние от слоя до поверхности пленки) и поскольку поверхностные слои отверждаются в первую очередь, то по мере увеличения толщины пленки  $l$  падает вероятность наработки гидроперекисей в концентрациях, достаточных для протекания полимеризации в слое до больших глубин превращения. Обозначим такую концентрацию гидроперекисей  $[P]_{kp}$ . Следовательно, с ростом  $l$  полимеризация будет прекращаться при все меньших величинах  $\Gamma_p$ . Естественно, доля недополимеризованных слоев растет с увеличением толщины пленки. Действительно, экспериментально найденные значения  $\Gamma_{p,p}$  находятся в обратной зависимости от толщины пленки (рис. 1). Можно полагать, что движение фронта трехмерной полимеризации от поверхности к подложке обеспечивается прежде всего тем, что в поверхностных слоях пленки достигаются условия, когда концентрация образовавшихся гидроперекисей (перекисей) становится больше, чем  $[P]_{kp}$ , так и тем, что полимеризация СКДН-Н не ингибируется кислородом. В полимеризации олигоэфиракрилатов, где кислород выступает как сильный ингибитор, фронт трехмерной полимеризации движется от подложки к поверхности пленки [13].

Следует ожидать, что такие особенности окислительной полимеризации каучука СКДН-Н, как преобладание в общем полимеризационном процессе до гель-точки сополимеризации с кислородом, а после нее — гомополимеризации, формирование трехмерного полимера через стадию образования растворимых полимеров, послойное протекание трехмерной полимеризации, доминирующую активность 1,4-*цис*-формы двойных связей будут характерны также для окислительной полимеризации диеновых жидкых каучуков других типов.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
27 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Никитин, Е. П. Копылов, Низкомолекулярные полидиены и сополимеры диенов с виниловыми мономерами, ЦНИИТЭНефтехим, 1972.
2. K. Heidel, W. Dittmann, Chimia, 22, 213, 1968.
3. B. Schleimer, H. Weber, Angew. Makromolek. Chem., 16–17, 253, 1971.
4. Б. С. Туров, Т. А. Родионова, Г. Н. Шилова, Б. Ф. Уставщикова, Сб. Химия и химическая технология. Каучук и резина, Ярославль, 1974, стр. 6.
5. Н. С. Абиссова, Г. И. Шакурова, Сб. Химия и химическая технология. Синтез и исследование пленкообразующих веществ, Ярославль, 1975, стр. 53.
6. Г. А. Суханов, Сб. Физическая химия, Ярославль, 1975, стр. 121.
7. Н. С. Абиссова, М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 3, 49.
8. Н. С. Абиссова, М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, Б. С. Туров, Б. Ф. Уставщикова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, 9.
9. Л. П. Касторский, И. Н. Медникова, Каучук и резина, 1963, № 3, 55.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964.
12. К. В. Нельсон, Изв. АН СССР, серия физич., 18, 741, 1954.
13. М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, Г. В. Королев, Н. А. Суханова, Высокомолек. соед., A17, 2390, 1975.
14. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
15. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1968.