

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX

1988

№ 7

УДК 541.64:539.2:547.315

СТРУКТУРА И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ *цис*-1,4-БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА

Новикова Г. Е., Карлина И. А., Сидорович Е. А., Курлянд С. К.,
Кормер В. А., Лобач М. И., Шибаева А. Н., Чурляева Л. А.

Изучены температуры стеклования, фазовых переходов, кинетика кристаллизации и динамические механические свойства СКД, СКИ и *цис*-1,4-сополимеров бутадиена с изопреном различного состава, полученных на редкоземельных катализаторах. СКД имеет наиболее регулярную, а СКИ содержит некоторое количество 3,4-звеньев. Большое содержание *цис*-1,4-звеньев в сополимере обеспечивает высокий уровень механических свойств, а введение изопреновых звеньев — повышение морозостойкости.

Один из наиболее широко применяемых в промышленности каучук СКД имеет существенный недостаток, заключающийся в высокой склонности к кристаллизации, что значительно сужает его температурный интервал работоспособности. С целью подавления кристаллизации используют различные способы модификации, главным образом сополимеризацию бутадиена с другими мономерами, в частности с пипериденом [1, 2] или изопреном [3—5].

В отличие от многочисленных *цис*-1,4-регулирующих систем, в присутствии которых введение в полимерную цепь изопрена приводит к увеличению содержания *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев (титановые или π -аллильные никелевые катализаторы) или 1,2-звеньев (cobальтовые катализаторы) [1, 4, 5], каталитические системы на основе соединений f -элементов (редкоземельных и урана) оказались уникальными по своей стереоселективности. В их присутствии образуются не только *цис*-1,4-гомополимеры бутадиена и изопрена, но и *цис*-1,4-сополимеры [6].

В настоящей работе с помощью комплекса физических методов изучены низкотемпературные свойства каучуков СКД-6, СКИ-5 и их сополимеров (СКДИ), полученных на редкоземельных катализаторах.

Температуры стеклования и фазовых переходов каучуков определяли с помощью метода ДТА [7]. При снятии термограмм образцов каучука в процессе их нагревания от -130° со скоростью 1 град/мин последовательно измеряли температуры стеклования T_c , кристаллизации T_{kr} и плавления кристаллической фазы T_{pl} .

В табл. 1 приведены данные по микроструктуре и результаты сравнительного исследования каучуков СКД, полученных с применением различных каталитических систем, а также СКДИ, содержащих различные мольные количества изопреновых [И] и *цис*-1,4-бутадиеновых [Б] звеньев.

Таблица 1

Температуры переходов каучуков СКД и СКДИ, по данным ДТА

Тип каучука	[И], %	[Б], %	T_c°	T_{kr}°	T_{pl}°	Тип каучука	[И], %	[Б], %	T_c°	T_{kr}°	T_{pl}°
СКД	—	90	-103	-58	-18	СКД-6	—	98	-106	-79	+1
СКД-2	—	93	-104	-71	-11	СКДИ	5	98	-103	-73	-5
СКД-3	—	95	-104	-76	-6	СКДИ	6	98	-102	-70	-7
СКД-5	—	96	-106	-77	-5	СКДИ	10	98	-102	-62	-15
СКДУ	—	98	-107	-82	0						

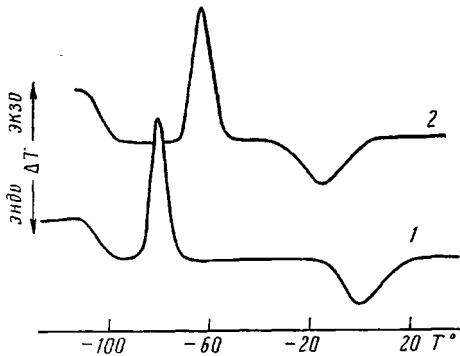


Рис. 1

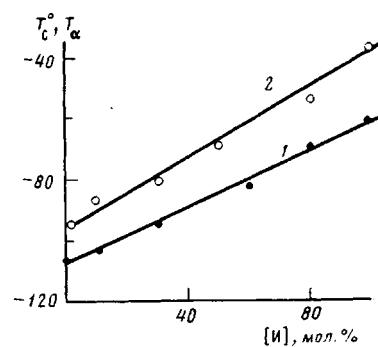
Рис. 1. Термограммы каучука СКД-6 (1) и СКДИ с $[I]=10\%$ (2)

Рис. 2

Рис. 2. Зависимости T_c (1) и T_g (2) от содержания изопреновых звеньев $[I]$ в сополимерах СКДИ

ев. На рис. 1 показаны термограммы каучука СКД-6 и СКДИ с $[I]=10\%$. Видно, что с увеличением регулярности полибутадиена T_{kp} понижается, а T_{pl} возрастает, т. е. увеличивается температурный интервал кристаллического состояния полимера. Из всех известных типов полибутадиенов самыми регулярными являются «редкоземельный» СКД-6 и «урановый» СКДУ, имеющие самую высокую T_{pl} и, следовательно, наименьшую морозостойкость [8]. В образцах сополимеров СКДИ с $[I]=5, 6, 10\%$ T_{kp} возрастает, а T_{pl} падает, т. е. образец СКДИ с $[I]=10\%$ приближается по своим параметрам к серийному каучуку СКД. Сополимеры с большим содержанием изопреновых звеньев в принятых условиях эксперимента не кристаллизуются.

Наиболее чувствительны к изменению структуры и состава полимеров параметры кинетики кристаллизации в изотермических условиях [9]. Поэтому изучили кинетику кристаллизации СКДИ различного состава и провели ее сравнение с показателями, соответствующими различным типам СКД.

Из сравнения параметров кристаллизации при -10° (табл. 2) четко видно, что редкоземельный полибутадиен обладает самой высокой способностью к кристаллизации. При увеличении $[I]$ в составе СКДИ ско-

Таблица 2

Характеристики процесса изотермической кристаллизации каучуков СКД и СКДИ*

Тип каучука	$[I]$, %	v_{\max} , %/ч	$\tau_{0.5}$, мин	Н, %	Тип каучука	$[I]$, %	v_{\max} , %/ч	$\tau_{0.5}$, мин	Н, %	v_{\max} , %/ч	$\tau_{0.5}$, мин	Н, %
		-10°					-30°			-51°		
СКД	-	Очень медленная кристаллизация			СКД	-	0,2	410	2,2	2,2	29	1,4
СКД-2	-	Медленная кристаллизация			СКД-6	-			Очень быстрая кристаллизация			
СКД-3	-	0,13	800	2,3	СКДИ	5				То же		
СКД-5	-	0,25	450	2,7	СКДИ	6				»		
СКДУ	-	1,5	60	2,7	СКДИ	10	0,67	140	2,2	6,8	7	1,3
СКД-6	-	6,0	13	2,7	СКДИ	13	0,21	350	1,8	1,7	30	1,1
СКДИ	5	0,15	540	2,5	СКДИ	15	0,17	440	1,7	1,6	53	2,3
СКДИ	6	0,02	1910	1,5	СКДИ	16	0,08	830	1,6	1,3	58	2,1
СКДИ	16	Очень медленная кристаллизация			СКДИ	21			Медленная кристаллизация	0,1	450	1,1

* Характеристики процесса кристаллизации рассчитаны из дилатометрических кривых: v_{\max} — максимальная скорость кристаллизации; $\tau_{0.5}$ — полупериод кристаллизации; Н — глубина кристаллизации [9].

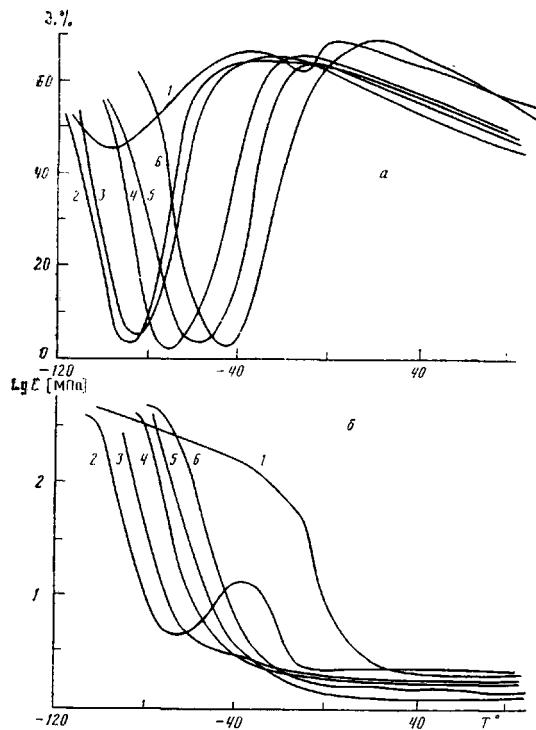


Рис. 3. Температурные зависимости эластичности по отскоку $\bar{\epsilon}$ (а) и динамического модуля упругости (б) СКД-6 (1), СКДИ с $[И]=10$ (2), 20 (3), 50 (4) и 80% (5) и СКИ-5 (6)

рость кристаллизации закономерно понижается. Измерение кинетики кристаллизации при более низких температурах (табл. 2) показало, что по параметрам кристаллизации уровень серийного каучука СКД достигается в СКДИ при $[И]=13\%$. Дальнейшее увеличение доли изопреновых звеньев позволяет в широком диапазоне варьировать морозостойкие свойства сopolимеров.

Полимеризация изопрена на редкоземельных катализаторах приводит к полимерам, построенным исключительно по типу «голова — хвост», в которых регулярность построения цепи нарушается только включением 3,4-звеньев [10]. При этом величина $\tau_{0,5}$ при -28° , соответствующей максимальной скорости кристаллизации СКИ, составляет ~ 1000 мин, в то время как у серийного каучука СКИ-3 $\tau_{0,5}$ изменяется в пределах 700–900 мин. Содержание 3,4-звеньев в СКИ-5 зависит от природы редкоземельного элемента; так, с увеличением атомного веса лантаноида при переходе от Ce к Er содержание 3,4-звеньев в СКИ-5 понижается с 2,5 до 1,0 [11] и соответственно $\tau_{0,5}$ уменьшается до 400 мин.

Линейная зависимость T_c сopolимеров во всем диапазоне соотношений мономерных звеньев от состава (рис. 2) и отсутствие второй температуры стеклования является косвенным подтверждением двух факторов: отсутствия взаимного влияния сомономеров на микроструктуру звеньев и статистического распределения мономерных звеньев в сopolимерах.

Состав СКДИ оказывает также влияние на их динамические характеристики, что было исследовано методом релаксационной спектроскопии [12]. На рис. 3, а представлены температурные зависимости эластичности по отскоку, а на рис. 3, б — динамического модуля упругости СКДИ различного состава, измеренные при частоте ~ 20 Гц со скоростью сканирования 5 град/мин. Видно, что для сopolимеров характерна одна область α -перехода, ответственная за проявление совместной сегментальной подвижности, причем зависимость температуры α -перехода от состава носит линейный характер (рис. 2). Это подтверждает статистический характер распределения звеньев в сopolимерах.

Гомополимер бутадиена проявляет высокую способность к кристаллизации, степень кристалличности, оцененная из динамических механических данных, составляет $\sim 50\%$. Сополимер $[И]=10\%$ за время быстрого охлаждения в начале опыта не успевает закристаллизоваться, но при более медленном нагревании каучук кристаллизуется, что видно по температурной зависимости динамического модуля. Остальные сополимеры в условиях опыта не проявляют способности к кристаллизации.

Второй минимум на кривых эластичности по отсоку в области $-20-0^\circ$ связан с плавлением кристаллической фазы в полимере. Ей соответствует область резкого падения динамического модуля (перегиб кривой). Вследствие нарушения регулярности строения цепи СКД при введении 10% цис-1,4-изопреновых звеньев произошло понижение температуры плавления кристаллической фазы на 20° , что согласуется с данными ДТА.

Модуль упругости в области кристаллизации снижается со 100 до ~ 1 МПа. Из рис. 3, б видно, что в случае СКДИ с $[И]\geq 20\%$ по сравнению с СКД-6 динамический модуль упругости в низкотемпературной области снижается на ~ 2 порядка.

Изменение состава сополимеров приводит также к закономерному понижению динамического модуля упругости в области плато эластичности от значений, присущих СКД (2,4 МПа) до значений, характерных для СКИ (1,2 МПа).

Положение кривых эластичности по отсоку в положительной области температур коррелирует с ММ и ММР полимеров. Анализ этих кривых позволяет обнаружить слабую тенденцию к увеличению ММ с ростом $[И]$.

Из полученных результатов следует, что на редкоземельных катализаторах получают цис-1,4-полибутадиен с самой регулярной структурой и высокой способностью к кристаллизации и цис-1,4-полизопрен с меньшей кристаллизуемостью по сравнению с СКИ-3. Большое содержание цис-1,4-звеньев в сополимерах СКДИ обеспечивает высокий уровень механических свойств, а введение достаточного количества изопреновых звеньев — повышение морозостойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новикова Г. Е., Панкратова Е. Д., Карлина И. А., Монгайт Е. З. // Каучук и резина. 1984. № 2. С. 11.
2. Бухина М. Ф., Титаренко С. А., Девирц Э. Я., Лаврова А. А. // Каучук и резина. 1979. № 3. С. 22.
3. Марей А. И., Новикова Г. Е. // Тез. докл. на IV Конф. по вопросам химии и технологии каучуков и резин. Ярославль, 1962. С. 27.
4. Смирнова И. Н., Кроль В. А., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. № 3. С. 647.
5. Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А., Колечкова М. Ф., Кропачева Е. Н. Высокомолек. соед. А. 1963. Т. 5. № 3. С. 357.
6. Lobach M. I., Poletayeva I. A., Kharchaturov A. S., Druz N. N., Kormer V. A. // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1196.
7. Барский Ю. П. // Тр. НИИСтройкерамика. 1953. Вып. 8. С. 143.
8. Соколов В. Н., Хвостик Г. М., Гребенщикова Г. К. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сер. II. Т. VIII. Черноголовка, 1983. С. 31.
9. Марей А. И., Новикова Г. Е., Кузнецов Н. П. // Каучук и резина. 1965. № 3. С. 41.
10. Кормер В. А., Васильев В. А. // Синтетический каучук. Л., 1983. С. 154.
11. Кормер В. А., Васильев В. А., Бубнова С. В., Долинская Э. Р. // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 5.
12. Сидорович Е. А., Марей А. И. // Физические свойства эластомеров. Л., 1975. С. 97.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
25.VI.1986

**STRUCTURE AND LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF COPOLYMERS
OF *cis*-1,4-BUTADIENE AND ISOPRENE**

**Novikova G. Ye., Karlina I. A., Sidorovich Ye. A., Kurlyand S. K.,
Kormer V. A., Lobach M. I., Shibaeva A. N., Churlyanova L. A.**

S u m m a r y

Glass transition temperature, phase transitions, kinetic of crystallization and dynamic mechanical properties of *cis*-1,4-polybutadiene, *cis*-1,4-polysisoprene and their copolymers of various compositions obtained on rare-earth catalysts have been studied. *cis*-1,4-Polybutadiene is shown to have the most regular structure, while *cis*-1,4-polysisoprene contains some amount of 3,4-units. The high content of *cis*-1,4-units in the copolymer provides good mechanical properties, while introducing of isoprene units results in enhancing of cold-check stability.