

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. |Г. В. Виноградов|, Ю. Ю. Бит-Геворгизов, Э. И. Френкин,
Ю. Я. Подольский

СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИБУТАДИЕНА, СПИТОГО ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Изучено воздействие гидростатического давления (до 700 МПа) и температуры (до 600 К) на 1,4-полибутадиен. Получаемые вулканизаты характеризуются повышенной термостойкостью и высоким значением модуля упругости в области температур до 600 К, причем повышение давления и температуры вулканизации влечет за собой увеличение плотности и твердости и уменьшение коэффициента линейного расширения вулканизата. По данным ИК-спектроскопии и метода ЯМР ^{13}C процесс структурирования полибутадиена в условиях высоких давлений и температур сопровождается цис-транс-изомеризацией, а образование пространственной сетки полимера происходит за счет связей $\text{C}-\text{C}$, возникающих в процессе спшивания между макромолекулами.

Термическая обработка ненасыщенных каучуков под давлением приводит к их вулканизации даже в тех случаях, когда этот процесс осуществляется без использования спивающих агентов [1–5], причем вулканизаты высокого давления существенно отличаются по своим свойствам от продуктов обычной термохимической вулканизации [4, 5]. Природа пространственной сетки, образующейся в процессе вулканизации под давлением, и свойства вулканизатов изучены недостаточно, в связи с чем в данной работе исследован процесс структурирования полибутадиена (ПБ) и свойства вулканизатов, образующихся при давлении до 700 МПа и температурах до 600 К.

В качестве модельной системы для исследования процесса термической вулканизации использовали ПБ, полученный анионной полимеризацией на *стор*-бутиллитиевом катализаторе ($M_n=8 \cdot 10^4$; содержание звеньев *цис*-1,4 – 46,5%, *транс*-1,4 – 44,0%, 1,2 – 9,5%; коэффициент полидисперсности 1,42).

Термовулканизацию проводили в камере высокого давления [5] в изобарических условиях. После создания давления p внутри камеры образец каучука прогревали до заданной температуры, причем давление в камере в процессе нагревания и вулканизации поддерживали на постоянном уровне корректировкой рабочего объема внутри камеры высокого давления.

Физико-механические измерения включали определения модуля упругости при сжатии E , плотности ρ , твердости H , коэффициента линейного расширения α и термостойкости вулканизатов. Термическую стойкость оценивали по изменению высоты таблетки Δh из исследуемого материала в процессе ее нагревания при одноосном сжатии (2 МПа). Модуль упругости при сжатии определяли при различных температурах до 600 К и при скорости деформации 8,3 мкм/с. Для получения структурных характеристик вулканизатов использовали методы ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C .

Таблица 1

Изменение свойств вулканизатов ПБ в зависимости от условий вулканизации

p , МПа	ρ	H	α	ρ	H	α	ρ	H	α
	563 К			583 К			603 К		
80	0,947	0,03	1,00	0,994	0,62	0,32	1,005	0,80	0,29
300	0,988	0,08	0,56	1,007	0,88	0,20	—	—	—
500	1,004	0,84	0,36	1,002	—	0,12	1,005	—	—
700	1,005	—	—	1,002	—	—	—	—	—

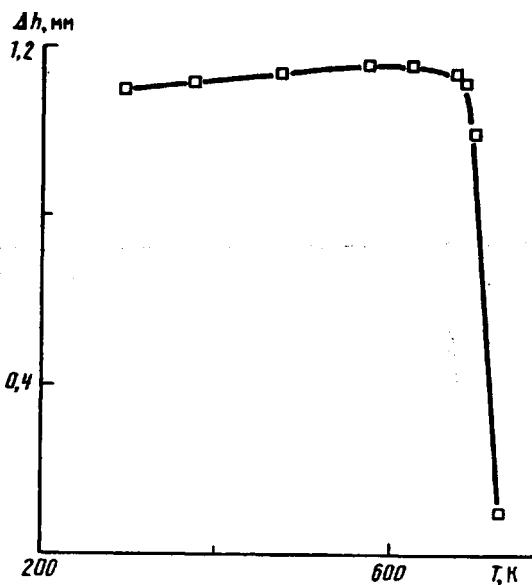


Рис. 1. Зависимость изменения высоты таблетки Δh от температуры для образца ПБ, спищого при 300 МПа и 573 К

В табл. 1 содержатся результаты измерения свойств материалов, полученных в результате воздействия различных p и T на ПБ в течение 3 ч. Видно, что повышение как давления, так и температуры влечет за собой увеличение плотности и твердости и уменьшение коэффициента линейного расширения.

На рис. 1 приведены результаты исследования термостойкости ПБ, спищего при $p=300$ МПа и 563 К. Характер температурной зависимости Δh при ее нагревании от 293 до 693 К свидетельствует о высокой термической стабильности спищего материала: нагревание образца до 600 К сопровождается только его термическим расширением, которое сменяется полным разрушением материала вследствие его воспламенения при ~ 670 К.

Ниже приведены значения E при разных температурах для вулканизатов, полученных при одинаковой температуре (600 К), но при разных давлениях — первая величина относится к $p=300$, вторая — к $p=10$ МПа.

T, K	293	373	423	473	527
$E \cdot 10^3, \text{ МПа}$	2/2	1,1/0,9	1,1/0,2	1,0/-	0,9/0,1

Длительность процесса вулканизации здесь выбирали с таким расчетом, чтобы модули упругости, измеренные при комнатной температуре, были бы одинаковы для вулканизатов обоего типа. С этой целью вулканизацию проводили при $p=300$ МПа в течение 1, а при 10 МПа в течение 6 ч. Как видно, вулканизат высокого давления сохраняет стабильное и достаточно высокое значение модуля упругости в интервале 373–520 К, тогда как вулканизат низкого давления практически утрачивает упругость уже при ~ 420 К.

Влияние давления вулканизации на величину модуля упругости показано ниже.

$p, \text{ МПа}$	10	100	200	300
$E, \text{ МПа}$	10	300	1750	2000

Образцы были получены при 573 К вулканизацией в течение 1 ч. Видно существование некоторого порогового значения давления, так что превышение этого давления (100–150 МПа) приводит к резкому увеличению модуля упругости.

Результаты ИК-спектрального исследования структуры исходного ПБ и его вулканизатов приведены в табл. 2. Увеличение p и T приводит к

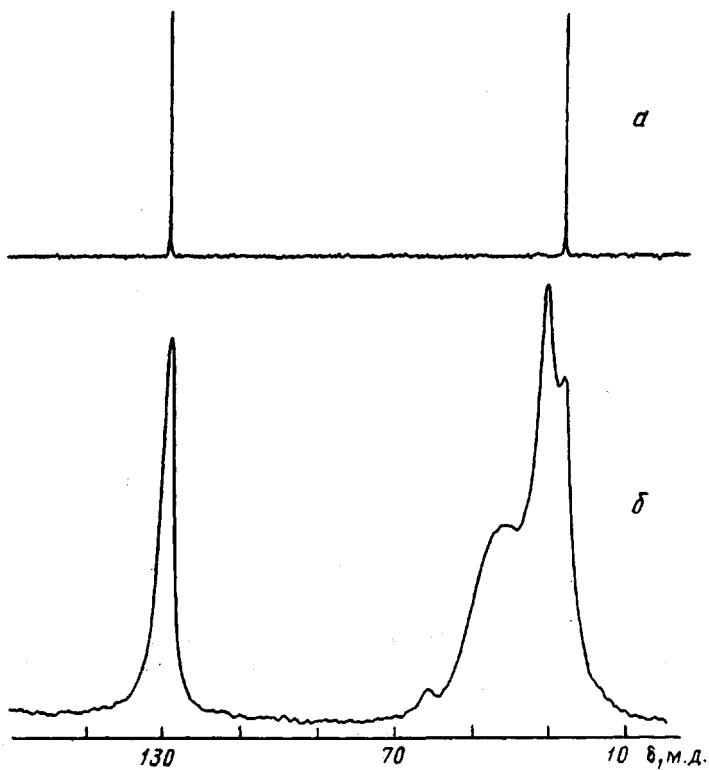


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C для исходного ПБ (а) и для ПБ, обработанного при 500 МПа и 573 К (б)

снижению относительного содержания 1,2-звеньев и к изменению соотношения между *цис*- и *транс*-изомерами в 1,4-звеньях. Так, если для исходного ПБ это соотношение составляет $\sim 1 : 1$, то для продукта, полученного при 700 МПа и 563 К, оно равно $1 : 2,4$. Таким образом, образование из ПБ твердого вулканизата в результате одновременного воздействия давления и температуры сопровождается резким уменьшением ненасыщенности и процессом *цис*-*транс*-изомеризации.

Для уточнения химической структуры спицового ПБ были сняты спектры ЯМР ^{13}C на спектрометре «Брукер EXP-200». Высокое разрешение достигалось при вращении образца под «магическим» углом к внешнему магнитному полю (3–4 кГц). Использовали кросс-поляризацию с полным подавлением спин-спинового взаимодействия углерод – протон. Анализ спектров (рис. 2, а) показал, что под влиянием давления и температуры

Таблица 2

Изменение изомерного состава ПБ в результате воздействия на него давления и температуры

P, МПа	T, К	Относительное содержание изомеров, %			Содержание изомеров по отношению к исходному образцу, %		
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-	1,4-цис	1,4-транс	1,2-
исходный ПБ		46	45	9	—	—	—
80	563	40	56	4	86	128	37
300	563	44	53	3	94	121	26
500	563	35	63	2	75	144	16
700	563	29	68	3	62	154	32
300	543	38	56	6	82	127	63
300	563	44	54	2	95	122	26
300	583	34	64	2	73	146	21

наблюдается уменьшение интенсивности сигнала на 130 м. д., характеризующего наличие двойных связей в полимере. Одновременно появляется сигнал в области 43 м. д., обусловленный присутствием третичного углерода (рис. 2, б).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что процесс термовулканизации при высоком давлении сопровождается *цис-транс*-изомеризацией и приводит к образованию пространственной сетки полимера вследствие появления связей С—С между макромолекулами. Это, по-видимому, обуславливает термостойкость вулканизатов и их повышенную прочность при высоких температурах по сравнению с соответствующими характеристиками для продуктов, полученных традиционной термохимической вулканизацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt O., Schnel B., Meyer E. Pat. 1901044 USA, 1933.
2. Пономарев Л. Т. А. с. 66028 СССР // Б. И. 1946. № 3.
3. Пономарев Л. Т., Матузов П. А., Березин М. Н. А. с. 72171 СССР // Б. И. 1948. № 6.
4. Охрименко И. С. Вопросы химической технологии: Тр. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. 1957. Т. 41. С. 184.
5. Виноградов Г. В., Павловская Н. Т., Подольский Ю. Я., Титкова Л. В., Френкин Э. И., Яновский Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 148.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
27.06.90

G. V. Vinogradov, Yu. Yu. Bit-Gevorgizov, E. I. Frenkin,
Yu. Ya. Podol'skii

PROPERTIES AND FEATURES OF THE STRUCTURE OF POLYBUTADIENE CROSSLINKED UNDER PRESSURE

Summary

Action of the hydrostatic pressure (up to 700 MPa) and temperature (up to 600 K) on 1,4-polybutadiene has been studied. Prepared vulcanizates have the enhanced thermal stability and the high value of the modulus of elasticity in the temperature range up to 600 K, an increase of pressure and temperature of vulcanization results in increasing of density and hardness and decreasing of the coefficient of linear expansion of a vulcanizate. Corresponding to the data of IR-spectroscopy and ^{13}C NMR structurization of polybutadiene in conditions of high pressures and temperatures is accompanied by *cis-trans* isomerization, while the formation of the polymer network proceeds as a result of C—C bonds arising in the course of crosslinking of macromolecules.