

УДК 541.64:539.3

## УПРОЧНЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НА ПОЛИМЕР НОСИТЕЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА<sup>1</sup>

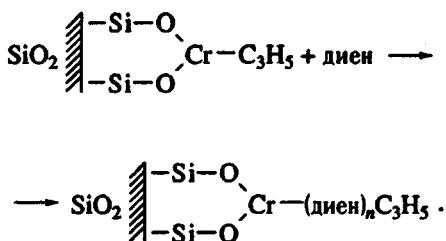
© 1994 г. И. Ф. Гавриленко, В. В. Ситникова, В. Л. Соколова,  
Е. И. Тинякова, Б. А. Долгошлоск

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 13.12.93 г.

Установлено, что полимеры и сополимеры диенов, получаемые на гетерогенных хромовых катализаторах, содержат химически связанный носитель, обеспечивающий повышенные физико-механические показатели каучуков и бессажевых резин на их основе.

В работах [1, 2] было показано, что продукт взаимодействия *трист-п-аллилхрома* с гидроксильными группами носителя (силикагеля, алюмосиликата) является эффективным катализатором *транс*-полимеризации и сополимеризации диенов. В процессе сополимеризации бутадиена с изопреном или пипериленом в зависимости от соотношения мономеров образуются кристаллические или аморфные полимеры. В активных центрах таких катализаторов атом хрома химически связан с носителем и содержит связь Cr-C, по которой и протекает полимеризация

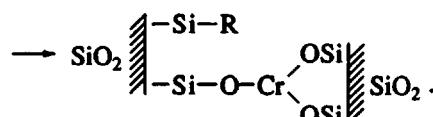
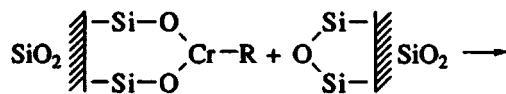


При использовании окиснохромового катализатора связь Cr-C образуется в результате восстановления соединений хрома на носителе мономером или растворителем [3]. Полимеризация на обоих типах катализаторов ( $\pi$ -R<sub>3</sub>Cr/SiO<sub>2</sub> и окиснохромовом) протекает по механизму "живых" цепей, вследствие чего полимерная цепь в течение всего процесса остается связанной с носителем.

Можно было полагать, что при обрыве полимеризации спиртом или уксусной кислотой, вводимых в полимеризат (в отсутствие воздуха) для разрушения связей Cr-C, и последующего экстрагирования полимера кипящим толуолом (ксилолом) в присутствии антиоксиданта, удастся количественно отделить полимер от носителя.

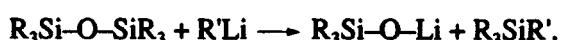
Однако экспериментальные данные, полученные в настоящей работе при изучении полимеризации и сополимеризации диенов под влиянием хромсодержащих катализаторов, показали, что применение указанной выше методики выделения полимеров не позволяет полностью отделить полимер от носителя. Типичные экспериментальные данные приведены в табл. 1. Они показывают, что из различных полимеров удается перевести в раствор от 60 до 88% образовавшегося полимера, оставшееся его количество содержится в нерастворимой фракции. Последняя включает весь носитель и недостающую часть полимера. Необходимо отметить, что доля полимера в этой фракции тем выше, чем выше концентрация хрома на носителе (опыты 1 - 3). Невозможность полного разделения полимера и носителя, по-видимому, обусловлена тем, что в процессе выделения полимера протекает реакция полимерного

хроморганического соединения SiO<sub>2</sub>  Cr-R (R - полимерная цепь) со связью Si-O-Si носителя, приводящая к образованию связи R-Si- SiO<sub>2</sub>:



A

Это превращение подобно известной реакции литийорганических соединений с силоксанами [4]



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18105).

Таблица 1. Содержание растворимой и нерастворимой частей в полимерах, полученных на гетерогенных хромовых катализаторах\*

№ Опыт.	Полимер	Катали- затор	Содержание хрома на носителе, мол. %	Выход полимера, %	Содержание в полимере, мол. %		Содержание полимера в нерастворимой части, %
					растворимой части	нерастворимой части	
1	Полипирилен	I	0.8	51	88	12	30
2		I	1.0	45	86	14	28
3		I	4.0	39	82	18	80
4		I	1.0	27.5	87.1	18.1	
5		I	4.0	19.5	74.8	16.1	
6	Полизопрен	II	0.8	30	77	23	
7		III	3.0	29	63	37	
8	Сополимер бутади- ена с пипериленом	I	1.1	83	84.6	15.6	
9	(35 : 65, мол. %)	I	1.5	84	86.4	13.6	

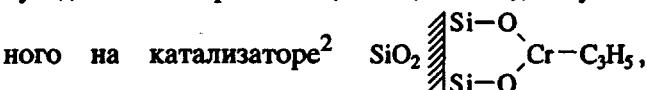
\* Условия полимеризации:  $T = 50^\circ\text{C}$ ; растворитель гексан;  $[M] = 1.6$  моль/л;  $[\text{Cr}] = 0.06$  мол. % к сумме мономеров. Катализатор: I –  $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$  на аэросиле А-300; II –  $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$  на алюмосиликате А-14; III – окисло-хромовый ( $\text{CrO}_3$ /алюмосиликат).

Таблица 2. Свойства *транс*-сополимера бутадиена с пипериленом, полученного на гетерогенном хромовом катализаторе, бутадиенового каучука СКДЛ-250 и бессажевых вулканизатов на его основе

Полимер	Содержание аэросила, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение, %
<b>Сырые каучуки</b>				
Транс-сополимер бутадиена с пипериленом	8	6.2	1460	138
Каучук СКДЛ-250	Без аэросила	Не регистрируется	100	6
	10	Не регистрируется	100	8
<b>Бессажевые вулканизаты*</b>				
Транс-сополимер бутадиена с пипериленом	8	21.2	570	18
Каучук СКДЛ-250	Без аэросила	0.96	450	10
	10	1.0	440	10

\* Рецепт вулканизации: каучук 100 г, окись цинка 3 г, стеариновая кислота 6 г, альтакс 0.6 г, дифенилгуанидин 0.75 г, сера 2 г.

Наличие таких полимерных цепей (A), химически связанных с носителем, может оказывать существенное влияние на свойства каучука и резин из него. На примере аморфного *транс*-сополимера бутадиена с пипериленом (35 : 65, мол. %), получен-



<sup>2</sup> Сополимеризацию проводили на катализаторе, полученном взаимодействием *трис*- $\pi$ -алтилхрома с аэросилом А-300. Содержание хрома на носителе 1.3 мас. %;  $[\text{Cr}] = 0.1$  мол. % к сумме мономеров;  $[M] = 1$  моль/л; растворитель – смесь циклогексана с бензолом. Температура полимеризации  $60^\circ\text{C}$ , глубина полимеризации 80%. Полимеризат дезактивировали спиртом. Рассчитанное содержание аэросила в сополимере 8 мас. %.

установлено, что сырой каучук и бессажевые вулканизаты на его основе характеризуются повышенными физико-механическими показателями (табл. 2), значительно превосходящими показатели *цис*-бутадиенового каучука и резин на его основе. Так, прочность исходного (невулканизанного) бутадиен-пипериленового сополимера равна 6.2 МПа при относительном удлинении 1460%, а прочность бессажевого вулканизата на его основе 21.2 МПа при относительном удлинении 570%.

Аэросил (белая сажа), как известно, является активным наполнителем резиновых смесей, существенно повышающим прочностные характеристики резин. Однако этот эффект проявляется

при достаточно высоком содержании белой сажи (40 - 60 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). Малые количества аэросила, соответствующие его содержанию в синтезированном *транс*-сополимере, не оказывает упрочняющего действия на вулканизат. Об этом свидетельствуют результаты специально поставленных опытов, в которых аэросил А-300 вводили в раствор бутадиенового каучука СКД-Л-250 в толуоле. Смесь тщательно перемешивали, после чего каучук выделяли спиртом. При этом весь аэросил оставался в каучуке. Бессажевый вулканизат из такого каучука характеризуется крайне низкими показателями (табл. 2) в отличие от свойств вулканизата сополимера, полученного на гетерогенном хромовом катали-

заторе и содержащего химически связанный аэросил.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефановская Н.Н., Шмонина В.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 862.
2. Шмонина В.Л., Стефановская Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 2. С. 369.
3. Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. № 3. С. 595; Т. 129. № 6. С. 1306; J. Polym. Sci. 1961. V. 52. P. 159; 1962. V. 58. P. 1333.
4. Gilman H., Benedict H. // J. Org. Chem. 1954. V. 19. P. 419.

## Strengthening of Polymer with Support of Heterogeneous Chromium Catalyst

I. F. Gavrilenko, V. V. Sitnikova, V. L. Sokolova, E. I. Tinyakova, and B. A. Dolgoplosk

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – It is established that polymers and copolymers of dienes prepared using heterogeneous chromium catalysts contain chemically bound support which is responsible for improved physicomechanical properties of rubbers and uncompondued vulcanizates on their basis.