

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 4

1963

678.41

## ЦИКЛИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

### I. ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА В РАСТВОРЕ В ФЕНОЛЕ

*И. А. Туморский, В. В. Марков, Л. П. Фомина,  
В. Б. Белянин, Б. А. Догадкин*

Важнейшим типом химических превращений 1,5-полиеновых систем, к которым относится натуральный каучук, является реакция внутримолекулярной циклизации, протекающая по ионному механизму [1] с образованием шестичленных замещенных метилциклогексеновых колец. Структура циклокаучука сильно зависит от циклизующего агента и условий реакции [2, 3]. Циклокаучук находит широкое техническое применение в качестве связующего для антикоррозийных покрытий, типографских красок, адгезивов и других целей [4].

В настоящей серии сообщений будут изложены результаты исследований кинетики и механизма циклизации натурального и синтетического полизопренов, а также структурно-механических свойств циклокаучуков.

#### Циклизация непластицированного светлого крепа

В наших опытах циклизацию проводили в нестационарных условиях в начальном периоде процесса (постепенное повышение температуры, набухание и растворение каучука). В качестве растворителя применяли безводный фенол, в качестве катализатора — пятиокись фосфора. Опыты проводили следующим образом.

Мелконарезанный непластицированный натуральный каучук (светлый креп) загружали в колбу, снабженную мешалкой и холодильником. Циклизацию проводили при соотношении компонентов (вес. ч.): каучук — 100, фенол (безводный) — 165, пятиокись фосфора — 7,50. Пятиокись фосфора растворяли в безводном феноле и растворяли в колбу при  $\sim 80^\circ$ . Содержимое колбы выдерживали при этой температуре 2 часа (с выключенной мешалкой), в течение которых происходило набухание каучука. Затем температуру поднимали до  $180^\circ$  в течение часа и реакционную массу выдерживали при этой температуре 1 час. После этого включали мешалку; масса гомогенизировалась, происходило полное растворение каучука и через определенные промежутки времени отбирались пробы раствора. Необходимо отметить, что скорость растворения каучука в феноле, содержащем пятиокись фосфора, несравненно выше, чем в чистом феноле, что может служить указанием на то, что циклизация начинается в набухшем каучуке, до его полного растворения и ускоряет деструкцию гель-фракции каучука. Пробы фенольного раствора циклокаучука растворяли в уайт-спирите и отмывали от основной массы фенола водой. Остатки фенола и растворителя отгоняли, и продукт высушивали.

Структурные изменения каучука в процессе циклизации контролировали по изменению характеристической вязкости растворов, непредельности и ИК-спектрам поглощений.

На рис. 1 представлены данные об изменении характеристической вязкости растворов каучука в процессе циклизации. Как видно из рис. 1, в начальном периоде процесса наблюдается резкое падение вязкости, вслед за которым вязкость незначительно уменьшается в течение длительного времени. Резкое падение вязкости, по-видимому, объясняется

как уменьшением эффективного объема молекул вследствие циклизации, так и деструкцией полимерных цепей. Наклон прямых, изображающих зависимость приведенной вязкости от концентрации, в процессе циклизации не меняется в интервале от 4 до 18 час. циклизации (рис. 2).

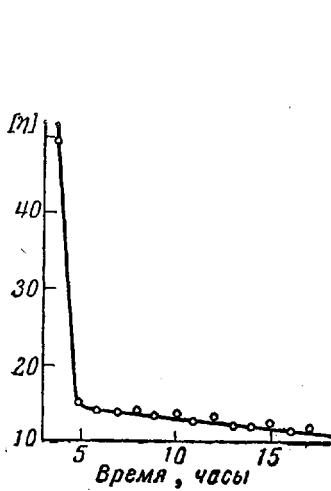


Рис. 1

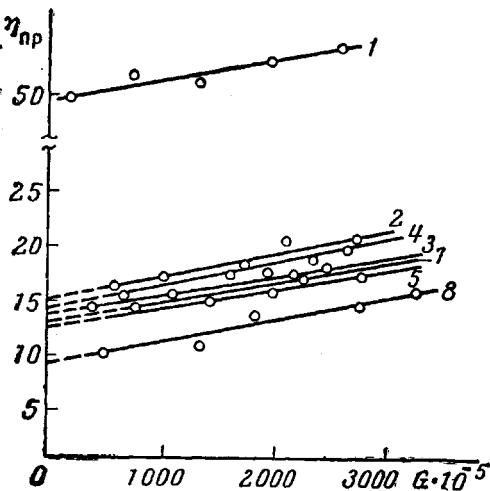


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости бензольных растворов каучука в процессе циклизации.

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости бензольных растворов циклокаучука от концентрации.

Время циклизации, часы: 1 — 4; 2 — 5; 3 — 6; 4 — 7; 5 — 8; 7 — 11; 8 — 16

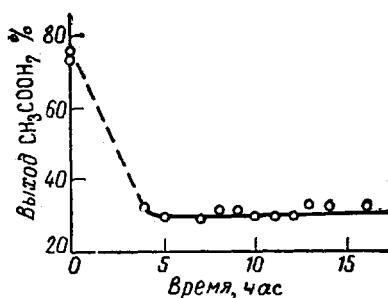


Рис. 3

Рис. 3. Изменение выхода уксусной кислоты при окислении каучука хромовой кислотой в зависимости от времени циклизации

Рис. 4. Кинетика окисления натурального каучука (1) и циклокаучука (2) пербензойной кислотой.

A — количество прореагировавших двойных связей, %

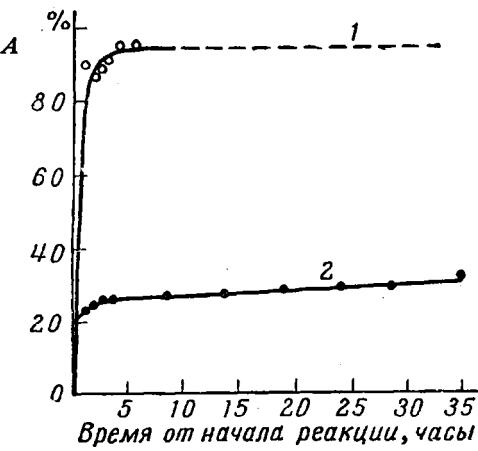


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика окисления натурального каучука (1) и циклокаучука (2) пербензойной кислотой

A — количество прореагировавших двойных связей, %

Непредельность циклокаучука при различном времени циклизации определяли методом окисления циклокаучука хромовой кислотой с последующим титрованием продуктов окисления стандартной щелочью [5].

На рис. 3 представлены данные об изменении выхода уксусной кислоты при окислении каучука различного времени циклизации. Изменение

выхода уксусной кислоты аналогично изменению характеристической вязкости; за первые 4 часа выход резко уменьшается, и затем в течение длительного времени остается постоянным. Однако в интервале времени реакции от 4 до 5 час. характеристическая вязкость резко падает (рис. 1), тогда как выход уксусной кислоты меняется незначительно. Следовательно, структурные изменения каучука, сопровождающиеся исчезновением двойных связей, заканчиваются в начальном периоде процесса, а затем еще некоторое время протекают процессы деструкции, приводящие к падению характеристической вязкости.

Непредельность определяли также другим методом, используя реакцию двойных связей с пербензойной кислотой [6]. Согласно данным Догадкина и Добромусловой [7], при титровании пербензойной кислотой реакционная способность двойной связи в циклокарбоне по отношению к пербензойной кислоте близка к реакционной способности двойной связи в каучуке, имеющем структуру 1,4.

На рис. 4 представлены результаты определения непредельности натурального каучука и циклокарбона реакцией с пербензойной кислотой. Как видно из приведенных результатов, двойные связи в циклокарбоне окисляются с большой скоростью. Полученное значение непредельности составляет величину  $\sim 25\%$  от значения непредельности исходного натурального каучука. Эти данные значительно расходятся с данными, рассчитанными по выходу уксусной кислоты; поэтому вопрос о непредельности циклокарбона требует дальнейшего изучения.

#### Спектральное изучение структуры циклокарбона

Для выяснения особенностей структуры циклокарбона были получены его спектры поглощения в ИК- и УФ-областях. ИК-спектры снимали на двухканальном приборе Хильгер-Н-800 с призмой из каменной соли в интервале  $650-4000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием измельченного в порошок циклокарбона с бромистым калием. Фотография одного из полученных спектров (время циклизации 8 час.) приведена на рис. 5.

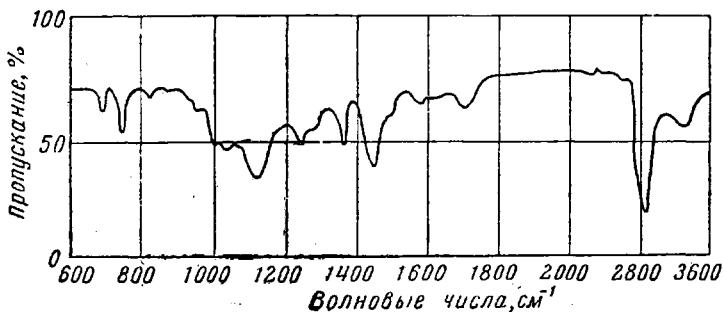


Рис. 5. ИК-спектр поглощения циклокарбона

Интенсивная полоса в области  $2700-3000 \text{ см}^{-1}$  и полоса в области  $1450 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в циклокарбоне метиленовых групп. Ряд полос поглощения ( $690$  и  $740 \text{ см}^{-1}$ , область  $1500$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, может быть отнесен к колебаниям монозамещенных бензольных колец, что согласуется с данными об электронных спектрах, указывающих на наличие в циклокарбоне связанныго фенола. Несколько различных по интенсивности полос поглощения в области  $900-1800 \text{ см}^{-1}$  недостаточно четко разрешены, и их отнесение затруднено. В спектре циклокарбона отсутствует полоса  $840 \text{ см}^{-1}$ , имеющаяся у натурального каучука, и появляется поглощение около  $825 \text{ см}^{-1}$ . Детальное изучение и анализ ИК-спектров поглощения циклокарбона предполагается провести в дальнейшем.

УФ-спектры снимали на приборе СФД-1 в области 220—300 мк\*. Циклокаучук исследовали в виде раствора в очищенном н-гептане при концентрации 0,1% (толщина слоя 0,5 см). На рис. 6 приведен УФ-спектр поглощения циклокаучука, полученного в вышеописанных усло-

виях (в растворе в феноле, с катализатором  $P_2O_5$ ) (спектр 1). Циклокаучук очищали от свободного фенола отгонкой с паром до полного отсутствия фенола в погоне. Для сравнения приведен спектр поглощения циклокаучука, бездомо не содержащего фенола (спектр 2). Этот образец получали циклизацией в растворе в толуоле с катализатором  $BF_3$ .

Как видно, циклокаучук, полученный в растворе в феноле, имеет полосу поглощения в области 275—280 мк с максимумом при 278 мк, в то время как циклокаучук, полученный в растворе в толуоле, этой полосы не имеет. Поглощение в этой области объяс-

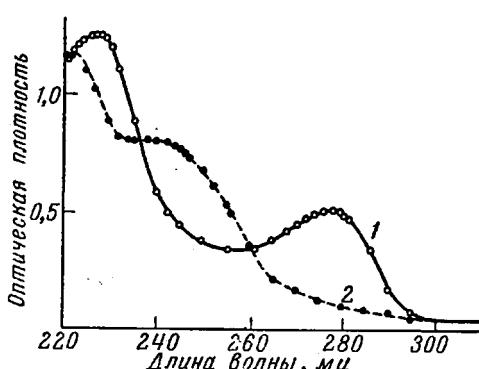


Рис. 6. УФ-Спектры поглощения циклокаучука:

1 — образец получен в растворе в феноле с катализатором  $P_2O_5$ , 2 — образец получен в растворе в толуоле с катализатором  $BF_3$

няется наличием связанного фенола, по-видимому, присоединившегося к полимерным радикалам, образующимся в процессе деструкции макромолекул. Тонкая структура полосы поглощения фенола в этой области не проявляется ввиду того, что фенол находится в связанном состоянии. Небольшая добавка свободного фенола к раствору циклокаучука приводит к появлению полосы поглощения с двумя разрешенными максимумами при 271 и 278 мк.

### Выводы

1. При циклизации натурального каучука (непластицированный светлый креп) в растворе в феноле с катализатором  $P_2O_5$  наблюдается падение вязкости растворов, резкое в начале процесса и незначительное после циклизации в течение 5 час.

2. Скорость растворения каучука в феноле, содержащем пятиокись фосфора, несравненно выше, чем в чистом феноле; это указывает на то, что циклизация начинается в набухшем каучуке до его полного растворения и ускоряет деструкцию гель-фракции каучука.

3. Выход уксусной кислоты при окислении каучука различного времени циклизации хромовой кислотой уменьшается в течение первых четырех часов процесса и затем остается постоянным, тогда как вязкость продолжает уменьшаться. Это служит указанием на то, что процесс деструкции продолжает протекать и после завершения процесса циклизации.

4. Непредельность циклокаучука, определенная по реакции с пербензойной кислотой, составляет  $\sim 25\%$  исходного значения непредельности каучука.

5. Наличие в УФ-спектре циклокаучука полосы поглощения при 275—280 мк с максимумом при 278 мк и в ИК-спектре ряда полос поглощения ( $690$  и  $740 \text{ см}^{-1}$ , область  $1500$ — $1600 \text{ см}^{-1}$ ) указывает на содержание в циклокаучуке связанного фенола.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
24 X 1961

\* Спектры снимались А. Н. Арбатской, за что авторы выражают ей благодарность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gordon, Industr. and Engng. Chem., 43, 386, 1951.
2. A. H. Krause, H. E. Scott, O. G. Sugie, Rubber Age, 64, 189, 1948.
3. J. Reese, Farbe und Lack, № 11, 502, 1955.
4. J. Remond, Rev. Chim., 63, 273, 223, 225, 227, 229, 1960.
5. М. А. Щербачева, Химические методы анализа резины, Госхимиздат, М., 1957, стр. 67; Синтетический каучук, Под ред. Г. С. Уитби, Госхимиздат, Л., 1957, стр. 600.
6. Н. А. Прилежаев, ЖРФХО, 42, 4811, 1910.
7. Б. А. Догадкин, А. В. Добромыслова, С. А. Федорова. Труды МИТХТ, 1956, стр. 39.

---

## CYCLIZATION OF DIENIC POLYMERS. I. CYCLIZATION OF NATURAL RUBBER IN PHENOL SOLUTION

*I. A. Tutorskit, V. V. Markov, L. P. Fomina,  
V. B. Belyanin, B. A. Dogadkin*

### S u m m a r y

The cyclization of natural rubber in phenol medium in the presence of a  $P_2O_5$  catalyst has been investigated. The degree of unsaturation of the cyclorubber as determined by the perbenzoic acid reaction is about 25% of the original value. The presence of 275—280  $m\mu$  bands in the ultraviolet spectra of cyclorubber with a peak at 278  $m\mu$ , as well as a number of bands in the IR spectrum at  $690\text{ cm}^{-1}$  —  $740\text{ cm}^{-1}$  and in the region of 1500—1600  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of bound phenol in the cyclorubber.