

УДК 678.01 : 54 + 678.41 + 678.70

КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ НАТУРАЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО
ПОЛИИЗОПРЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЯТИОКИСИ ФОСФОРА *

*И. А. Туторский, В. В. Марков, О. И. Федюк,
М. Б. Вицнудель, Б. А. Догадкин*

В нашем предыдущем сообщении [1], а также в работе Реезе [2] показано, что в натуральном каучуке протекает реакция внутримолекулярной циклизации под действием пятиокиси фосфора в среде фенола при 180° . Циклизация сопровождается уменьшением вязкости растворов и непредельности каучука.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации натурального и синтетического полиизопреновых каучуков в среде фенола и в бинарном растворителе декалин — фенол при различных температурах и концентрациях катализатора.

Кинетика циклизации натурального каучука. Было изучено влияние концентрации катализатора на кинетику циклизации натурального каучука (НК). Циклизацию НК (светлый креп) проводили в нестационарных условиях по методике, описанной ранее [1]. Структурные изменения каучука в процессе циклизации контролировали по изменению характеристической вязкости растворов и непредельности. Непредельность циклокаучука при различном времени циклизации определяли окислением продукта пербензойной кислотой [3, 4].

На рис. 1 представлены данные об изменении характеристической вязкости бензольных растворов каучука в процессе циклизации при 165 и 180° и концентрации катализатора $0,0287$ моля на осново-моль каучука (кривая 1) и $0,0432$ моля (кривая 2).

При повышении концентрации катализатора с $0,0287$ до $0,0432$ моля скорость уменьшения характеристической вязкости в процессе циклизации незначительно возрастает. Предельное значение характеристической вязкости при большом времени циклизации практически не зависит от концентрации катализатора в пределах от $0,0287$ до $0,0432$ моля. Наклон прямых, изображающих зависимость приведенной вязкости от концентрации, в процессе циклизации не меняется в интервале от 4 до 18 час.

Температура циклизации в интервале от 165 до 180° не влияет на характер кривой изменения вязкости, но конечное значение вязкости при 165° больше (кривая 3), чем при 180° .

На рис. 2, а представлены данные об изменении непредельности каучука в процессе циклизации. Непредельность в начале процесса уменьшается, через 4 часа достигает значения 28 — 32% и затем практически не изменяется. Изменение концентрации катализатора в интервале от $0,0237$ до $0,0432$ моля на осново-моль каучука не оказывает влияния на непредельность получаемых продуктов. Изменение температуры реакции в пределах 165 — 180° не отражается ни на характере кривой изменения непредельности, ни на ее конечном значении.

* 2-е сообщение из серии «Циклизация диеновых полимеров».

Циклизация синтетических каучуков. С целью установления зависимости способности каучуков к циклизации от их строения нами изучалась циклизация синтетических каучуков (полибутадиенового, бутадиен-стирольного, полизопренового). Циклизацию проводили в условиях, аналогичных условиям циклизации НК,— в среде фенола с применением пятиокиси фосфора в качестве катализатора. Как показали опыты, при циклизации полибутадиенового каучука СКД в широком диапазоне температур (от 180 до 350°) образуются нерастворимые продукты, что затрудняет разделение продуктов реакции и изучение кинетики процесса. Бутадиенстирольные каучуки (СКС-30 АРМ) также образуют нерастворимые продукты при циклизации.

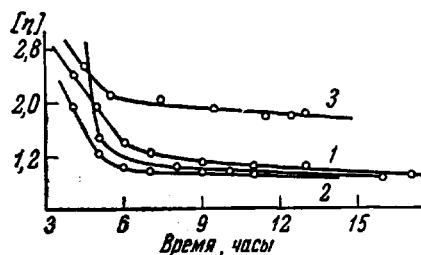


Рис. 1. Изменение вязкости в процессе циклизации натурального каучука при 165° (3) и 180° (1, 2, 4).

Концентрация P_2O_5 , моли на осново-моль каучука: 1 — 0,0237; 2 — 0,0432; 3, 4 — 0,0358

ствие близости его структуры к структуре НК, как и следовало ожидать, протекала аналогично циклизации НК. Кинетику циклизации изучали по изменению характеристической вязкости и непредельности; концентрация катализатора составляла 0,0237; 0,0358; 0,0432 моля на осново-моль каучука.

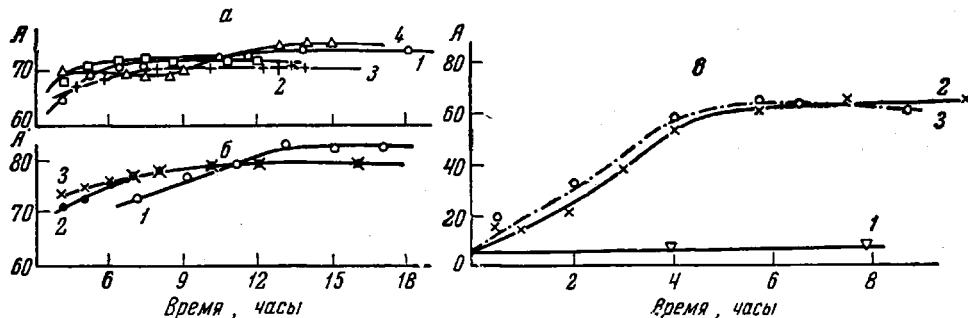


Рис. 2. Изменение непредельности в процессе циклизации: а — натурального каучука при 165° (3) и 180° (1, 2, 4); б — синтетического полизопренового каучука СКИ-3 при 180°; в — натурального каучука при 150° (3) и 180° (2) в системе декалин — фенол.

Концентрация P_2O_5 , моли на осново-моль каучука: 1 — 0,0237; 2 — 0,0432; 3, 4 — 0,0358; 5 — 0,0237; 6 — 0,0358; 7 — 0,0432; 8 — концентрация P_2O_5 , 0,0358 моля на осново-моль каучука: 1 — без катализатора при 180°. А — количество прореагировавших двойных связей

На рис. 3 представлены данные об изменении характеристической вязкости раствора СКИ-3 в процессе циклизации при 180° и концентрации катализатора 0,0237 моля (кривая 1), 0,0358 моля (кривая 2) и 0,0432 моля (кривая 3) на осново-моль каучука. Следует отметить, что при концентрации катализатора 0,0237 моля продукт становится полностью растворимым лишь через 6 час. после начала процесса. Продукт, полученный после 4—5 час. циклизации, содержит 4—5% гель-фракции.

Поэтому при времени циклизации 4—5 час. и концентрации катализатора 0,0237 моля измеряли характеристическую вязкость золь-фракций. Как видно из рис. 3, в начальном периоде процесса наблюдается резкое падение вязкости, после чего вязкость практически перестает уменьшаться. Резкое падение вязкости, так же как и в случае НК, по-видимому,

объясняется как уменьшением эффективного объема вследствие циклизации, так и деструкцией полимерных цепей.

При большом времени циклизации (16–18 час.) получаются продукты, обладающие одинаковой вязкостью независимо от концентрации катализатора. Наклон прямых, изображающих зависимость приведенной вязкости от концентрации, в процессе циклизации практически не меняется.

Изменение непредельности полимера в процессе циклизации показано на рис. 2, б. Как видно из приведенных данных, непредельность незначительно изменяется в интервале от 4 до 10 час. с момента начала процесса и в дальнейшем практически не меняется. Увеличение концентрации катализатора с 0,0237 до 0,0432 моля на осново-моль каучука практически не влияет на непредельность полученных продуктов. Непредельность изменяется до значения 22–25% от значения непредельности исходного полизопрена.

Кинетика циклизации натурального каучука в гомогенных условиях. Проведение реакции циклизации в среде фенола не позволяет изучить кинетику реакции в ее начальной стадии, так как в течение приблизительно 4 час. после начала процесса каучук еще не растворяется в феноле, и система является гетерогенной. Поэтому нами изучалась кинетика циклизации в бинарном растворителе декалин — фенол, причем процесс осуществлялся гомогенно с самого начала. При этом объемная концентрация каучука в растворе была такой же, как и при циклизации в среде чистого фенола.

Эксперимент проводили по следующей методике: 100 г каучука «светлый креп» пластицировали на холодных вальцах в течение 5 мин. и растворяли в 120 мл декалина. В полученную гомогенную, но очень густую массу при сильном перемешивании вводили 20 г безводного фенола и всю массу помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и масляным обогревом. Затем температуру в колбе поднимали до температуры реакции (реакцию проводили при 180 и 150°) и в колбу вводили при сильном перемешивании раствор 7,5 г пятиокиси фосфора в 25 г безводного фенола (0,0358 молей на осново-моль каучука).

Был поставлен также холостой опыт, отличавшийся тем, что не была введена пятиокись фосфора. Холостой опыт был проведен при 180°. Пробы продукта отбирали из колбы непосредственно перед введением катализатора и через определенные промежутки времени после введения катализатора. Продукт очищали переосаждением и высушивали в вакуумэксикаторе в среде инертного газа. Результаты опытов представлены на рис. 2, в и рис. 4.

Кривые изменения непредельности при 180 и 150° (рис. 2, в) практически совпадают в пределах точности опыта, что соответствует данным, полученным при циклизации непластицированного НК в среде фенола при 165 и 180° (рис. 2, а). Кинетика реакции с достаточной степенью точности описывается уравнением: $v = kc^0$, где v — скорость реакции, c — концентрация полизопрена, k — константа скорости реакции. Принимая непредельность полизопрена условно равной 100%, имеем: $k = 2 \cdot 10^{-2}$ двойных связей в мин.

При проведении процесса без катализатора непредельность получаемого продукта не меняется. Кинетика изменения вязкости (процесс проводили при 180°) представлена на рис. 4.

Скорость деструкции полимера резко возрастает с введением катализатора.

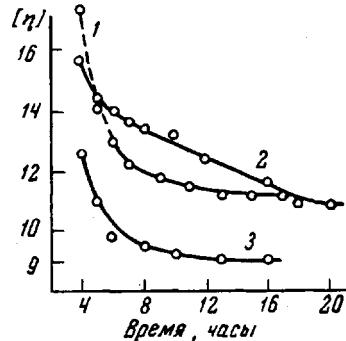


Рис. 3. Изменение вязкости в процессе циклизации синтетического полизопрена каучука СКИ-13 при 180°.

Концентрация P_2O_5 , моли на осново-моль каучука: 1 — 0,0237; 2 — 0,0358; 3 — 0,0432

тора циклизации. Очевидно, что процесс циклизации, вызывая возникновение дополнительных напряжений в молекуле полимера, способствует ее деструкции.

Необходимо отметить, что при растворении продуктов циклизации, полученных при 180° в бензоле, наряду с золь-фракцией получаются следы, хотя и крайне незначительные, гель-фракции.

При 150° количество образующегося геля значительно больше. В продукте, полученном через 30 мин. после введения катализатора, содержание гель-фракции составляет 59% (впрочем, гель был настолько рыхлым, что определить количество поперечных связей не представлялось возможным). Продукт, полученный через 2 часа, содержал лишь 14,6% геля, а через 7 час. после введения катализатора гель-фракция практически отсутствовала.

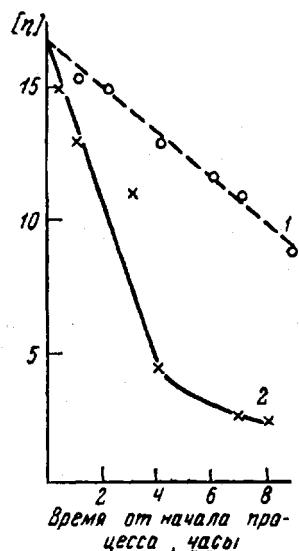


Рис. 4. Изменение вязкости в процессе циклизации натурального каучука в системе декалин — фенол при 180° :

1 — без катализатора, 2 — концентрация катализатора 0,0358 моля на осново-моль каучука

лярые процессы, приводящие к образованию геля. Эти процессы могут протекать с участием фенола, орто- и пара-положения которого могут алкилироваться двумя молекулами полизопренов. Возможно также непосредственное образование поперечных связей С—С за счет участия в циклизации двойных связей соседних микромолекул. Однако в дальнейшем над этими межмолекулярными процессами начинает доминировать процесс интенсивной деструкции полимера. Относительная доля межмолекулярных процессов мала по сравнению с внутримолекулярной реакцией, на что указывает постоянная скорость реакции, т. е. ее нулевой порядок.

Выходы

1. При циклизации натурального каучука в среде фенола при 180° с катализатором P_2O_5 , при его концентрации 0,0287 и 0,0432 моля на осново-моль каучука, концентрация катализатора практически не влияет на скорость уменьшения характеристической вязкости, непредельности и их конечные значения при длительном времени процесса. При 165° образуются более вязкие продукты, чем при 180° .

2. Скорость реакции циклизации натурального каучука в бинарном растворителе декалин — фенол при 150 и 180° практически одинакова

Реакция циклизации подчиняется уравнению нулевого порядка, константа скорости равна $2 \cdot 10^{-2}$ двойных связей в мин.

3. При 150° в начальной стадии процесса циклизации образуется значительное количество геля: это указывает на то, что процесс внутримолекулярной циклизации сопровождается межмолекулярными процессами. Содержание геля уменьшается со временем циклизации и гель полностью исчезает через 7 час. от начала реакции. При 180° образуются лишь следы геля в самом начале процесса; это объясняется тем, что при такой температуре деструкция каучука идет более активно.

4. При циклизации синтетического полизопренового каучука (СКИ-3) в среде фенола с катализатором P_2O_5 , при его концентрации 0,0287; 0,0358 и 0,0432 моля на осново-моль каучука, характеристическая вязкость резко уменьшается в начале процесса и в дальнейшем практически не меняется. При низкой концентрации катализатора (0,0287 моля) гель-фракция каучука сохраняется в течение 4—5 час. от начала процесса, тогда как при более высокой дозировке 0,0432 моля за то же время продукты циклизации полностью растворимы.

5. Непредельность продуктов циклизации СКИ-3, определенная по реакции с пербензойной кислотой, незначительно уменьшается в интервале 4—5 час. от начала процесса и в дальнейшем остается постоянной, достигая значения 22% от значения непредельности исходного каучука.

6. Полибутидиеновый (СКД) и бутадиенстирольный (СКС-30 АРМ) каучуки при циклизации в среде фенола с пятиокисью фосфора в качестве катализатора образуют нерастворимые продукты.

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

Поступила в редакцию
5 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Туторский, В. В. Марков, Л. П. Фомина, В. Б. Белянкин, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 5, 593, 1963.
2. J. Reese, Farbe und Lack, 1955, № 11, 502.
3. Н. А. Прилежаев, ЖРФХО, 42, 4811, 1910.
4. Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, С. А. Федорова, Тр. МИТХТ, 1956, стр. 39.
5. H. Staudinger, E. Geiger, Helv. chim. acta, 9, 549, 1926.
6. D. F. Lee, J. Scanlan, W. F. Watson, Proc. Roy. Soc., A273, 345, 1963.
7. И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Е. П. Кудрявцева, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 152, 674, 1963.

KINETICS OF THE PHOSPHORUS PENTOXIDE INDUCED CYCLIZATION OF NATURAL AND SYNTHETIC POLYISOPRENES

I. A. Tutorskii, V. V. Markov, O. I. Fedyuk,
M. B. Vitsnudel, B. A. Dogadkin

Summary

The cyclization kinetics of natural and synthetic polyisoprene rubbers in phenol medium and in the system decalin—phenol with phosphorus pentoxide as catalyst have been investigated by viscosity and unsaturation determinations. It has been shown that the rate of the reaction can be described with sufficient accuracy by a zero order equation. Polybutadiene (SKD) and butadiene-styrene (SKS-30ARM) rubbers on cyclization with phosphorus pentoxide in phenol medium at 180 — 350° give rise to insoluble products.