

УДК 678.01:53+678.76

О СТРУКТУРЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ПОЛИИЗОПРЕНОВ

*И. А. Туморский, Э. Г. Бойкачева, Г. С. Польсман,
А. Н. Шабодаш, Б. А. Догадкин*

Несмотря на широкое техническое применение циклических изомеров полиизопренов (циклоакаучуков), их структура недостаточно выяснена. Представления о циклоакаучуке как полимере, содержащем отдельные шестичленные циклы, разделенные линейными алифатическими участками, развитые Флори [1], не разделяются Д'Ианни [2] и Ван-Вирсеном [3], рассматривающими циклоакаучук как систему, состоящую из конденсированных шестичленных колец. В недавних работах Уотсона [4] и Голуба [5] делается вывод о том, что структурным элементом циклоакаучука, полученного на катализаторах SnCl_4 и TiCl_4 , является бициклический элемент. Естественно, что такие особенности структуры циклоакаучука, как размер циклических блоков, характер и количество двойных связей, определяют важнейшие свойства циклоакаучуков. Поэтому изучение особенностей структуры циклоакаучуков представляет задачу первостепенной важности.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования особенностей структуры циклоакаучука, полученного в среде фенола с пятиокисью фосфора в качестве катализатора.

Определение структуры циклоакаучука методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения получали на двухлучевом спектрографе Хильгер Н-800 с призмой из NaCl в области $700-4000 \text{ см}^{-1}$.

Образцы для снятия спектров готовили в виде пленок циклоакаучука, получаемых из растворов в четыреххлористом углероде на пластинках из КВг или в виде таблеток, спрессованных с порошком КВг. Толщина пленок составляла $10-20 \mu$.

Сравнение интенсивности полос поглощения проводили по отношению к полосе 1375 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи СН в метильных группах, интенсивность которой не меняется при циклизации.

На рис. 1 приведены спектры исходного натурального каучука и циклоакаучуков различной степени циклизации, остаточная непредельность которых равна 80, 60 и 36 %. Как видно из сравнения приведенных спектров, уже на первой стадии циклизации резко убывает интенсивность полос 833 и 1667 см^{-1} , соответствующих колебаниям *чис-1,4*-звеньев. Появляется полоса 876 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связи С—Н в циклогексеновом кольце. В спектре образца с непредельностью 60 % интенсивность полосы 833 см^{-1} продолжает убывать, а интенсивность полосы 876 см^{-1} (циклогексеновые кольца) возрастает. Как видно, соотношение интенсивностей указанных полос изменяется на обратное. В спектре циклоакаучука с непредельностью 36 % полоса 833 см^{-1} исчезает почти полностью, а интенсивность полосы 876 см^{-1} резко возрастает. Сохраняется поглощение при 1670 см^{-1} , обусловленное наличием двойных связей в цикле.

Методом относительных оптических плотностей была произведена количественная оценка процесса циклизации. На рис. 2 показано изменение относительных плотностей полос 833 и 876 см^{-1} с изменением непредельности. Как видно, интенсивность полосы 833 см^{-1} убывает с уменьшением непредельности, но, когда эта полоса исчезает полностью, в образце сохраняется еще достаточно высокое значение непредельности, обусловленное другими типами двойных связей. Плотность полосы 876 см^{-1} линейно возрастает с увеличением глубины циклизации (уменьшением непредельности). Отрезок, отсекаемый этой линией при ее экстраполяции на оси ординат, удовлетворительно совпадает со значением оптической плотности полосы 889 см^{-1} , определенной нами в спектре исходного натурального каучука. Это наводит на мысль о том, что полоса 889 см^{-1} обусловлена не структурой 3—4, что является общепринятым, а циклическими структурами, содержащимися в исходном натуральном каучуке. Сомнения в правильности отнесения полосы 889 см^{-1} к структуре 3—4 высказывают также Фрага [6] и Голуб [7]. На рис. 3 приведены спектры натурального каучука, синтетического полизопрена, содержащего структуру 3—4, и метилциклогексена в области первого обертона CH валентных колебаний. Как видно, структура 3—4 имеет полосу поглощения в области 6100 см^{-1} , тогда как натуральный каучук и метилциклогексен не имеют этой полосы. Это подтверждает высказанное нами предположение о том, что поглощение в натуральном каучуке в области 889 см^{-1} обусловлено циклическими структурами, возникающими при биосинтезе или при коагуляции латекса кислотами.

При большой глубине циклизации интенсивность полосы 876 см^{-1} , соответствующей двойной связи в цикле, начинает убывать (рис. 4).

Одной из возможных реакций, приводящих к уменьшению содержания двойных связей в цикле, является присоединение фенола. Для выявления значения этой реакции в процессах исчезновения циклических двойных связей нами изучалась кинетика присоединения фенола при циклизации.

Как уже сообщалось ранее [8], в спектре циклоакаучука имеется ряд полос, которые можно приписать связанныму фенолу. Для более уверенного отнесения полос поглощения, обусловленных наличием в циклоакаучуке связанного фенола, был снят спектр бесфенольного циклоакаучука,

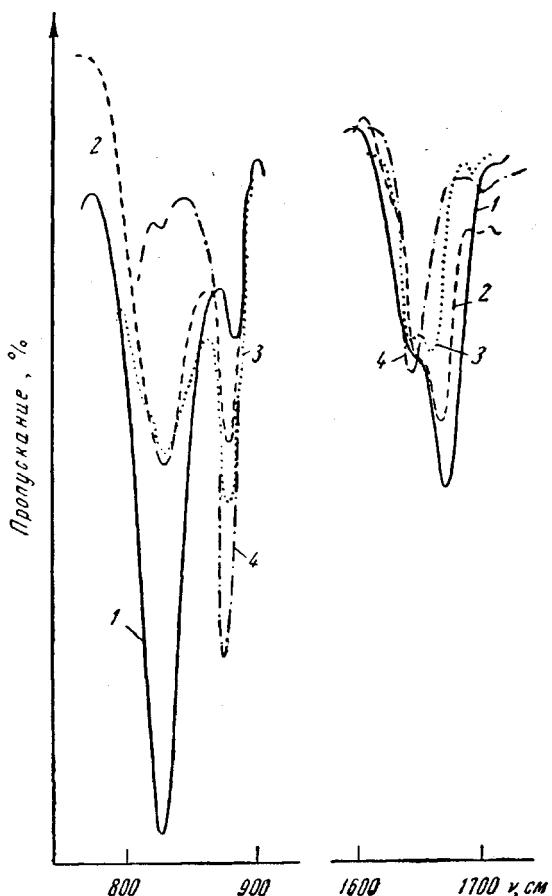


Рис. 1. ИК-спектры поглощения натурального каучука и циклоакаучука различной глубины циклизации в области 800 — 900 и 1600 — 1700 см^{-1} :

1 — натуральный каучук, 2, 3, 4 — циклоакаучук с непредельностью 80, 60 и 36% соответственно

полученного циклизацией каучука в растворе толуола с катализатором BF_3 . Сравнение полученных спектров позволило приписать полосы 740, 821, 1515, 1600 и 1616 см^{-1} фенолу, присоединенному к каучку в процессе циклизации. Они полностью отсутствуют в спектрах бесфенольного цикло-каучука. Поглощение при 821 см^{-1} соответствует деформационным вне-плоскостным колебаниям связи CH в феноле, присоединенном в *n*-положение; поглощение при 740 см^{-1} обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями связи CH в феноле, присоединенном в *o*-положении.

Полоса 1515 см^{-1} соответствует скелетным колебаниям *n*-дизамещенного фенольного ядра, полоса 1600 см^{-1} — 1,2-дизамещенному ядру [9]. По-видимому, фенол присоединяется в процессе циклизации как в *o*-, так и в *n*-положении.

Количественное содержание фенола в цикло-каучуке определялось также методом относительных оптических плотностей. Как видно из рис. 4, в процессе циклизации плотность полосы 1515 см^{-1} , характеризующая количество присоединенного фенола, монотонно возрастает.

Определение коэффициентов поглощения полосы 1515 см^{-1} для *n*-крезола и *n*-тетрабутилфенола позволило количественно определить фенол в ци-

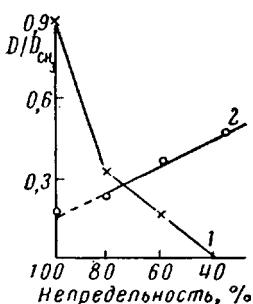


Рис. 2. Изменение относительных оптических полос поглощения 833 см^{-1} (1) и 876 см^{-1} (2) в цикло-каучуке от непредельности

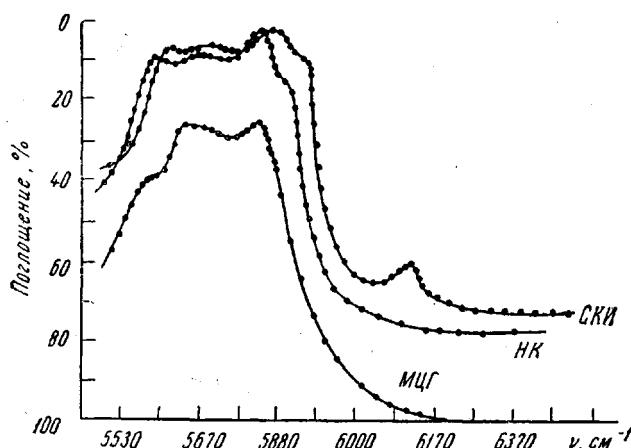


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры поглощения натурального каучука, синтетического полизопренового каучука и метилциклогексена в области 5000 — 6500 см^{-1} (область обертонов CH валентных колебаний)

Рис. 4. Изменение относительных оптических полос поглощения 876 см^{-1} (2) и 1515 см^{-1} (1) в цикло-каучуке от времени циклизации

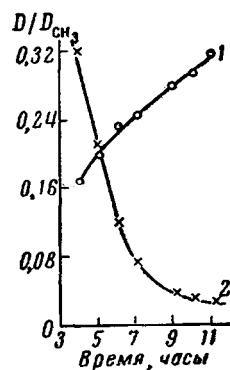


Рис. 4

клокаучуке. Даже при большой глубине циклизации (11 час.) количество присоединенного фенола достигает всего лишь 2—3%.

Уменьшение интенсивности полосы 876 см^{-1} (рис. 4) наблюдается уже через 4 часа от начала процесса циклизации. Следовательно, процесс расходования двойных связей в циклах не связан с присоединением фенола.

Определение сегментного молекулярного веса циклических изомеров криоскопическим методом*. Для определения размеров циклического блока, являющегося структурным элементом цикло-каучука, была получена

* В выполнении этого раздела участвовал студент Ю. А. Ольхов.

концентрационная зависимость каждого молекулярного веса, определяемого криоскопически. Измерения проводили на самопишущем криометре на термисторах, описанном нами ранее [10].

Кажущийся молекулярный вес возрастает с увеличением мольной доли растворителя (рис. 5). При малой доле растворителя, т. е. в очень концентрированных растворах, зависимость M от c линейна.

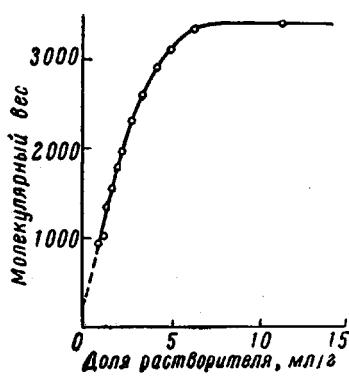


Рис. 5

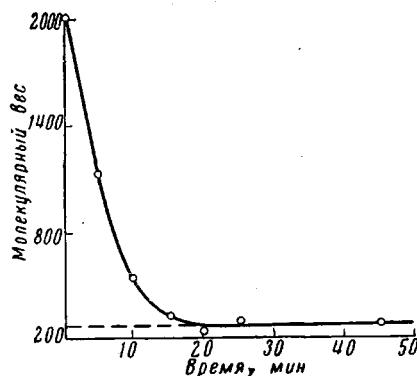


Рис. 6

Рис. 5. Изменение молекулярного веса циклокаучука от доли растворителя

Рис. 6. Изменение молекулярного веса золь-фракции озонированного циклопектического эфира от времени озонирования

Экстраполяция этой зависимости к нулевой доле растворителя дает значение сегментного молекулярного веса в пределах 150—200 единиц.

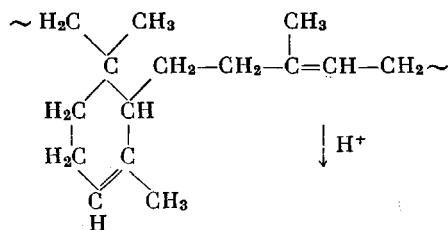
Если принять, что сегмент по своим размерам совпадает с циклическим блоком, то, следовательно, последний состоит из 2—3-х циклогексильных колец. При озонировании молекулярный вес золь-фракции циклоакаучука уменьшается (рис. 6) и через 15—20 мин. достигает постоянного значения (260). Выход продуктов озонолиза изменяется в пределах от 20 до 88% в зависимости от времени озонирования.

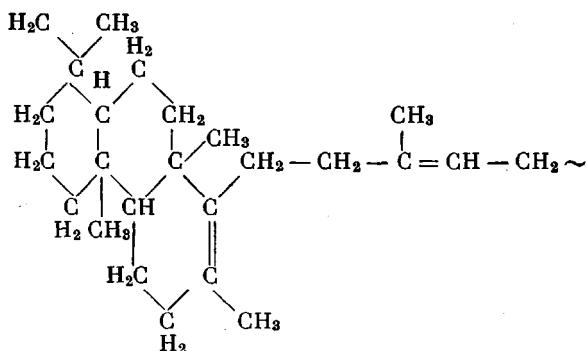
Таким образом, озонирование циклокаучука и разложение озонидов приводят к получению продукта с молекулярным весом 260, что подтверждает правильность вывода о том, что структурным элементом циклокаучука в среднем является трициклический элемент.

Полученные данные позволяют представить следующую структуру циклических изомеров полизопренов.

На первой стадии циклизации образуются в основном моноциклические структуры. Это вытекает из наличия интенсивной узкой линии ЯМР, полученной нами для продукта малой глубины циклизации [11], и наличия интенсивной полосы поглощения при 876 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи СН в цикле.

На второй стадии циклизации происходит реактивация двойной связи в цикле под действием катализатора и реакция моноциклического структурного элемента с двойной связью, находящейся в линейных участках, с образованием би- и три-циклических структур:





Это проявляется в уменьшении интенсивности полосы при 876 см^{-1} и в резком уширении линии ЯМР при большой глубине циклизации [11].

Как уже было отмечено выше, определение сегментного молекулярного веса криоскопическим методом и определение углеродного скелета молекулы методом озонирования также показали, что средним статистическим структурным элементом циклокаучука является трициклический блок.

Выводы

1. При циклизации натурального каучука в растворе декалина с фенолом с применением пятиокиси фосфора в качестве катализатора на первой стадии интенсивность полосы 876 см^{-1} (колебание С—Н при двойной связи в цикле) возрастает, а интенсивность полосы 833 см^{-1} (колебание С—Н при двойной связи в линейных участках) монотонно убывает.

2. На второй стадии циклизации интенсивность полосы 876 см^{-1} убывает, что свидетельствует о переходе от моноциклических структур к поликлиническим.

3. Экстраполяция линейной зависимости оптической плотности полосы 876 см^{-1} от непредельности к значению начальной непредельности дает значение оптической плотности, близкое к значению оптической плотности полосы 889 см^{-1} в исходном натуральном каучуке. Высказано предположение о том, что поглощение при 889 см^{-1} в натуральном каучуке обусловлено наличием в нем небольшого количества циклических структур. Это подтверждается характером поглощения полизопрена и модельных соединений в области 6000 см^{-1} (область обертонов).

4. Оптическая плотность полосы, соответствующей связанному фенолу (1515 см^{-1}), возрастает в процессе циклизации, что свидетельствует о присоединении фенола при циклизации.

5. Сегментный молекулярный вес циклокаучука, определенный криоскопическим методом, равен 150—200, что позволяет считать среднестатистическим структурным элементом циклокаучука блок, состоящий из трех циклов. Эти блоки отделены линейными участками цепи. Такой же вывод может быть сделан по данным озонирования циклокаучука.

Московский институт тонкой
химической технологии

Поступила в редакцию
14 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

- P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1518, 1939.
- J. D. D'Inanni, F. J. Naples, J. W. Marsh, J. W. Jarney, Indust., and Engng Chem., 38, 1171, 1946.
- V. J. Van Veersens, Recueil trav. chim., 69, 1365, 1950.
- D. F. Lee, J. Scanlon, W. F. Watson, Rubber Chem. Technol., 36, 1005, 1963; Proc. Roy. Soc., 273, 345, 1963.
- M. A. Golub, S. A. Fuqua, N. S. Bhatta, J. Amer. Chem. Soc., 84, 498, 1962.
- D. W. Fraher, J. Polymer Sci., 41, 138, 522, 1959.
- M. A. Golub, J. Heller, Canad. J. Chem., 41, 937, 1963.

8. И. А. Туторский, В. В. Марков, Л. П. Фомина, В. Б. Белянин,
Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 5, 593, 1963.
 9. D. H u m m e l, Analyse der Kunststoffe Lack und Gummi, Hansen-Verlag, München,
1958.
 10. И. А. Туторский, Е. Э. Потапов, Х. С. Камалетдинов, Заводск. лаб.,
31, 241, 1965.
 11. И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Е. П. Кудрявцева,
Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 152, 674, 1963.
-

THE STRUCTURE OF CYCLIC ISOMERS OF POLYISOPRENES

*I. A. Tutorskii, E. G. Botkacheva, G. S. Pol'sman,
A. N. Shabodash, B. A. Dogadkin*

Summary

The structural properties of the cyclic rubber obtained in phenol medium with phosphorus pentoxide catalyst have been investigated. Monocyclic structures formed in the first stage of cyclization pass over into polycyclic structures in the second stage. The amount of phenol taken up increases in the process of cyclization. The mean statistical structural elements of the cyclic rubber are blocks of three rings, separated by linear segments.