

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА**

*В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, Л. В. Ситников,
Е. И. Талалаев, И. А. Туторский, З. П. Маркович,
В. С. Татаринский, Э. И. Бойкачева*

В настоящей работе сделана попытка применить метод пиролитической газовой хроматографии [1—3] для изучения кинетики циклизации полиизопренового каучука и строения образующихся циклокаучуков. Известно [4], что молекула циклокаучука содержит циклические структуры, разделенные звенями исходного каучука, причем соотношение циклических и исходной структур, а также среднее число циклов в циклических структурах определяется условиями циклизации. Вследствие этого формально циклокаучуки можно рассматривать как сополимеры, построенные из циклических и условно линейных мономерных звеньев. Для решения поставленной задачи необходимо, чтобы хроматограммы продуктов пиролиза — гомополимеров (циклического и линейного) — были бы различны. Хотя в распоряжении авторов не было модельных соединений, отвечающих возможным циклическим структурам циклокаучуков [4] (циклического гомополимера), при наличии различающихся хроматограмм продуктов пиролиза исходного полиизопренового каучука и циклокаучука, циклизованного в жестких условиях, можно выделить пики, характерные для обеих структур.

В качестве объектов исследования были использованы образцы СКИ-3 и трех типов циклокаучука, полученные циклизацией СКИ-3 при 60, 80 и 140° [5]. Методика эксперимента состояла в следующем. Навеску полимера ($2 \pm 0,2 \text{ мг}$) помещали в пиролитическую ячейку [6] в лодочку из слюды. Время пиролиза — 10 сек., максимальная температура — 650°. Продукты пиролиза анализировали на хроматографе «Цвет-1». Разделение проводили на колонке $300 \times 0,4 \text{ см}$, которая была вынесена из термостата, при 45 и 120° со ступенчатым повышением температуры на пятой минуте анализа. Время изменения температуры колонки от 45 до 120° составляло около 1 мин. Применение ступенчатого повышения температуры позволяет исследовать более широкий круг продуктов пиролиза. Сорбент — 8% сквалана на Сферахроме-1; газ-носитель — гелий; детектор — пламенно-ионизационный.

Хроматограммы продуктов пиролиза СКИ-3 и одного из образцов циклокаучука, полученного при 140° за время циклизации 5 час., представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, в качестве характеристических пиков для структуры исходного каучука можно рассматривать пики 5 и 20, а для циклической структуры — пики 1 и 9. В дальнейшем для основных расчетов использовали относительные площади пятого пика (стандарт — третий пик).

Возможность использования относительных площадей пятого пика в качестве меры концентрации определяется следующими причинами.

1. С увеличением времени циклизации на хроматограммах продуктов пиролиза соответствующих образцов пятый пик уменьшается и практически отсутствует на хроматограммах образцов, полученных в жестких условиях циклизации.

2. Обычно [1—3, 7, 8] зависимость относительных площадей характеристических пиков от содержания компонентов в сополимерах и механических смесях гомополимеров линейна или близка к линейной.

3. В настоящей работе для серии циклокаучуков, полученных при 80°, была показана линейная зависимость между процентом непредельности в линейных участках циклокаучуков, т. е. концентрацией линейных участ-

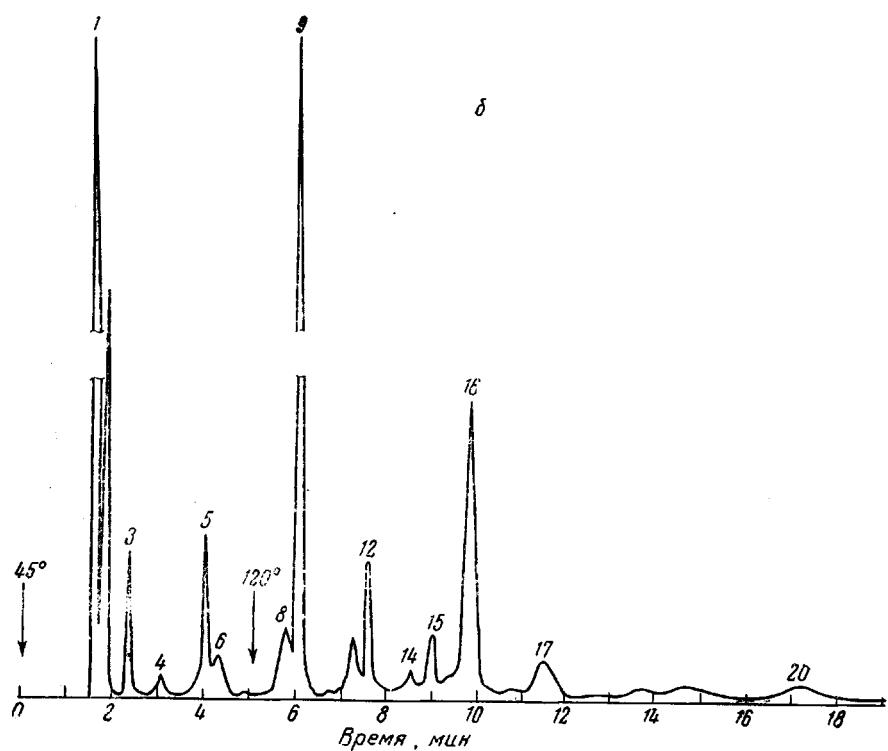
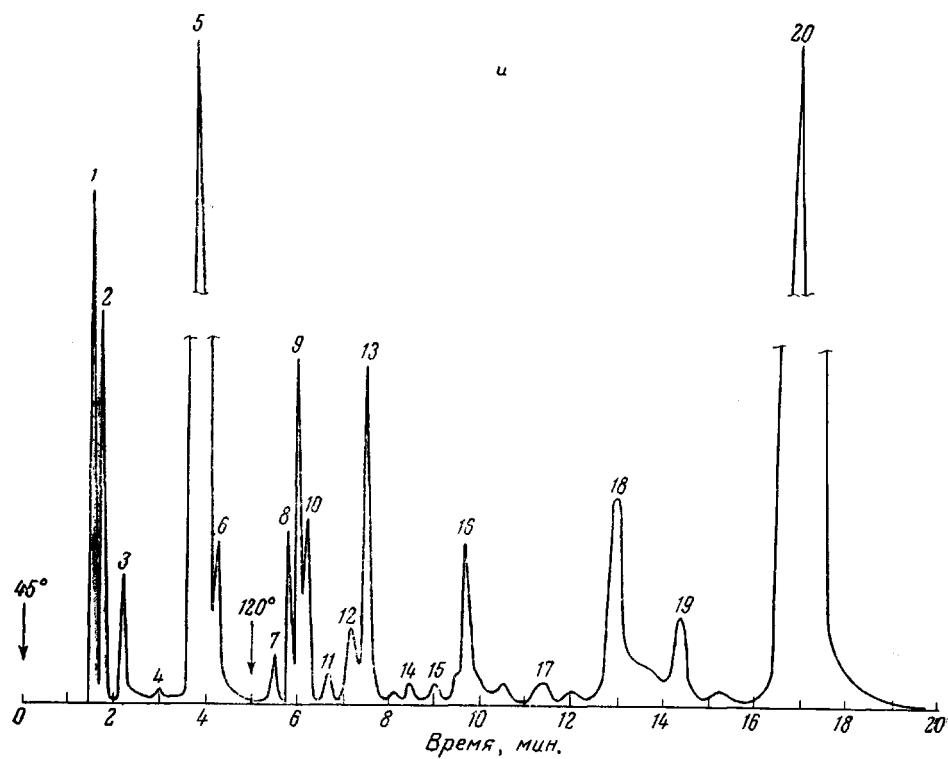


Рис. 1. Хроматограммы продуктов пиролиза СКИ-3 (a) и циклокоаучука (140° , 5 час.) (b)

ков (определенных по полосе поглощения 833 см^{-1} [9]) и относительной площадью пятого пика.

Кинетические кривые реакции циклизации в виде зависимости относительных площадей пиков 1 и 5 от времени циклизации представлены на

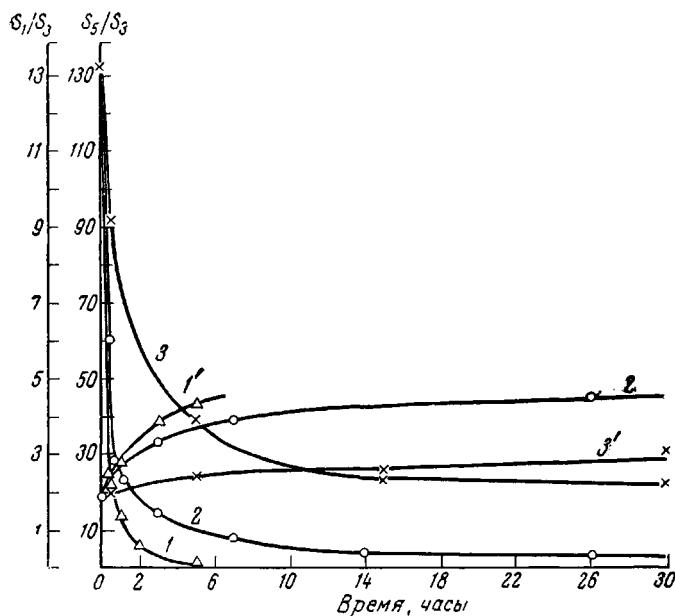


Рис. 2. Кинетические кривые реакции циклизации СКИ-3:

1, 1' — серии опытов при 60° ; 2, 2' — при 80° и 3, 3' — при 140° ;
1—3 — S_5/S_3 ; 1'—3' — S_1/S_3

рис. 2. Воспроизводимость $\pm 10\%$. Величины относительных площадей пика 5 с увеличением времени циклизации уменьшаются и асимптотически стремятся к предельному значению, определяемому температурой

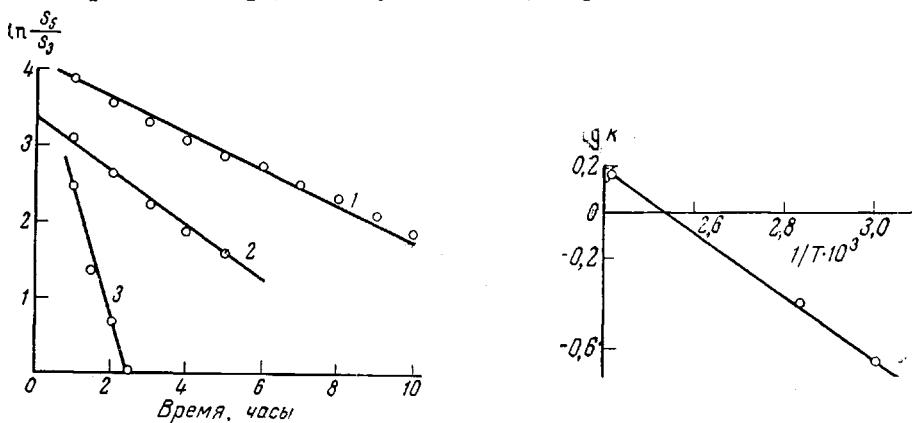


Рис. 3. Зависимость логарифма относительной площади пятого пика от времени циклизации:
1 — 60° , 2 — 80° , 3 — 140°

Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры

циклизации. С учетом этого предельного значения кинетические кривые реакции циклизации формально подчиняются уравнению первого порядка и в координатах $S_{\text{отн}} - t$ (время циклизации) удовлетворительно выражаются прямыми, тангенсы наклона которых пропорциональны констан-

там скоростей реакции циклизации (точнее ее первой стадии) (рис. 3). Из полученных данных можно ориентировочно оценить (рис. 4) энергию активации; величина ее составляет около 7 ккал/моль.

Интересно отметить, что в то время, как относительная площадь пика 5 стремится к определенному пределу с увеличением времени циклизации, относительная площадь первого пика, хотя и медленно, увеличивается. По-видимому, при большом времени циклизации в циклокаучуке могут протекать как вторичные процессы перестройки циклических структур, так и процессы возникновения единых циклических структур, образующихся из первоначальных циклических группировок, разделенных короткими участками звеньев исходного каучука.

Идентификацию отдельных пиков на хроматограммах не проводили. Следует только отметить, что пик 1 соответствует метану, а пик 3 — изопрому. Для пиков 5 и 20 установлено, что они соответствуют непредельным соединениям, для которых ориентировочно определены температуры кипения и число углеродных атомов. Для пика 5 $n \sim 8$, т. кип. $\sim 110^\circ$ и для пика 20 $n \sim 11$, т. кип. $\sim 180^\circ$. Весьма вероятно, что пик 20 соответствует дипентену, для которого $n = 10$ и т. кип. 174° .

Таким образом, метод пиролитической газовой хроматографии позволяет изучать кинетику процесса циклизации, а также оценивать количество последовательностей звеньев линейной структуры («мостиков» между циклическими структурами), длина которых больше определенной, требуемой для образования соединений, соответствующих пикам 5 или 20. Метод позволяет быстро осуществлять контроль качества циклокаучуков.

Выводы

1. Показана применимость метода пиролитической газовой хроматографии для изучения процессов, протекающих в полимерах.
2. Методом пиролитической газовой хроматографии ориентировочно определен формальный порядок и энергия активации реакции циклизации СКИ-3.
3. Показано, что метод пиролитической газовой хроматографии можно использовать для контроля качества циклокаучуков.

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

Поступила в редакцию
12 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Brauer, J. Polymer Sci., C8, 3, 1965.
2. P. Lebel, Rubler and Plast. Age, 46, 677, 1965.
3. В. Г. Березкин, Аналитическая реакционная газовая хроматография, изд-во «Наука», 1966.
4. A. Morton, M. Golub, J. Heller, Canad. J. Chem., 41, 937, 1963.
5. И. А. Туторский, В. В. Марков, Л. П. Фомина, В. Б. Белянин, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 5, 193, 1963.
6. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, А. А. Королев, И. А. Туторский, Ж. аналит. химии, 22, 151, 1967.
7. K. Bombaugh, C. E. Cook, B. Clampitt, Analyt. Chem., 35, 1834, 1963.
8. M. Vachegrot, J. Gas Chromatography, 5, 155, 1967.
9. И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева, Г. С. Польсман, А. Н. Шабадаш, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 1394, 1965.