

РАСЧЕТ СРЕДНЕЙ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЧНОСТИ ЦИКЛИЗОВАННОГО ПОЛИБУТАДИЕНА ПО КРИВЫМ ПОГЛОЩЕНИЯ ОЗОНА

В. С. Шагов, А. И. Якубчик

При циклизации диеновых полимеров число циклов в полициклическом блоке различно и зависит от условий реакции, инициатора и типа циклизуемого полимера [1—4]. Среднее число колец в полициклическом блоке, или степень цикличности, может быть определено либо точным анализом ненасыщенности в сохранившихся линейных участках и общей ненасыщенности, либо анализом групп, типичных для линейного или циклического участков, например по положению метильных групп в нециклизованном и циклизованном полиизопрене [1, 5, 6], либо непосредственно из оценки кинетических данных [2].

При циклизации исчезают двойные связи в линейных участках цепи и возникают новые двойные связи в циклах. При условии независимого определения первоначальной ненасыщенности и ненасыщенности в циклах степень цикличности можно рассчитать, если даже циклизация не прошла полностью. В работе [3] предложена формула для расчета средней степени цикличности:

$$n = \frac{100 - c_t}{c_t - c_l},$$

где c_t — общая непредельность, c_l — линейная непредельность. Ошибка в определении n зависит от точности определения общего количества двойных связей и оставшегося количества двойных связей в линейных отрезках цепи.

Для определения общей непредельности в циклизованном каучуке применяют разные реагенты, однако наибольшее применение получили хлористый иод [3, 7, 8], фенилиоддихлорид [9], надбензойная кислота [2], бромистый иод [10, 11]. Исчезающие при циклизации двойные связи в линейных участках цепи, как правило, определяют по ИК-спектрам [1, 3], но при таком определении избежать ошибки можно лишь в том случае, если исходный каучук (в частности, полибутадиен) является полностью или *цис*-, или *транс*-изомером. Кроме того, определение осложняется, если циклизация сопровождается *цис-транс*-изомеризацией.

Количественное определение числа циклов в циклизованном полиизопрене и полибутадиене может быть сделано методом ЯМР высокого разрешения [5, 12, 13]. Однако при большой степени циклизации полибутадиена линии, принадлежащие протонам метиленовых и метиновых групп, связанных с насыщенным углеродным атомом в циклических структурах, перекрывают линии, принадлежащие протонам метиленовых групп, связанных с ненасыщенным углеродным атомом. Поэтому количественный анализ по спектрам ЯМР при большой степени циклизации полибутадиена затруднен.

Нами разработан способ определения средней степени цикличности циклизованного полибутадиена по кривым поглощения озона. Ранее была разработана методика получения кривых поглощения озона непредельными соединениями [14, 15]. Было установлено, что зависимости скоростей поглощения озона соединениями, содержащими этиленовые связи и двойные связи в циклах, имеют четко выраженные участки разной скорости поглощения озона. По таким зависимостям можно подсчитать количество озона, поглощенного на разных участках кривой, и определить соотношение связей вне цикла и в циклах.

Для работы были взяты высокомолекулярный *цис*-1,4-полибутадиен (каучук-СКД), содержащий 4% *транс*-1,4- и 3% 1,2-звеньев, с непредельностью 97% и низкомолекулярный *цис*-1,4-полибутадиен (каучук СКДН), содержащий 14% *транс*-1,4 и 5% 1,2-звеньев, с непредельностью 95%. Циклизацию проводили под действием $TiCl_4$ при 180° [4, 11]. Общую непредельность полибутадиена определяли с помощью бромистого йода [16]. Озонирование *цис*-1,4-полибутадиена проводили в условиях, одинаковых во всех опытах. Постоянство концентрации озона при получении кривых озонирования обеспечивали постоянством напряжения в первичной обмотке трансформатора (110 в) и постоянством скорости пропускания кислорода (разность уровней в реометре 60 мм). Озонирование проводили при -40° в хлороформе. На озонирование брали 0,5 г каучука в 100 мл хлороформа. Методика получения кривых поглощения озона была аналогична описанной ранее [14].

На рис. 1 показаны кривые поглощения озона полибутадиеном разной степени циклизации, неопределенность которого равна 70, 58, 36 и 30%. Из рассмотрения этих кривых видно, что они имеют два участка с различной скоростью поглощения озона двойными связями. Участок с большей скоростью соответствует присоединению озона к двухзамещенной двойной связи в линейных отрезках цепи; участок с меньшей скоростью — присоединению озона к трехзамещенной двойной связи в циклах. Из соотношения этих участков можно сделать вывод о соотношении линейных

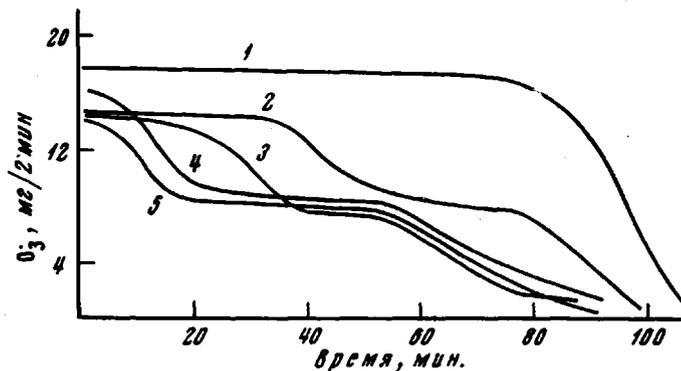


Рис. 1. Кривые поглощения озона высокомолекулярным *цис*-1,4-полибутадиеном с неопределенностью 97% (1) и циклизированным полибутадиеном с неопределенностью 70 (2), 58 (3), 36 (4) и 30% (5)

и циклических отрезков цепи в циклизированных полибутадиенах, т. е. судить о степени цикличности. Если по кривым озонирования (по количеству поглощенного озона) подсчитать отношение линейных двойных связей к двойным связям в циклах, то, зная это отношение и общую неопределенность, можно подсчитать количество двойных связей в линейных участках и в циклах. Результаты такого подсчета для кривых поглощения озона, изображенных на рис. 1, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Изменение средней степени цикличности в процессе циклизации высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена

Продолжительность циклизации, мин.	Общая неопределенность, %	Отношение двойных связей в линейных участках к двойным связям в циклах	Неопределенность, %		Средняя степень цикличности	
			в линейных участках цепи	в циклах	рассчитана по кривым поглощения озона	рассчитана по ИК-спектрам
0	97	—	97	0	0	0
30	70	2,2	48	22	1,4	2,7
60	58	1,7	37	21	2,0	3,2
120	44	—	—	—	—	3,1
180	36	0,5	15	21	3,0	3,0
240	32	—	—	—	—	3,2
300	30	0,4	9	21	3,3	3,3
420	30	0,4	9	21	3,3	3,3

Графическая зависимость степени цикличности от неопределенности циклизированного полибутадиена (рис. 2) носит линейный характер. Однако, если степень цикличности рассчитать по ИК-спектрам, то получается более сложная зависимость с явно завышенными значениями степени цикличности. Такое завышение можно объяснить тем, что расчет производили по полосам спектра, характерным для *цис*-1,4-звеньев (740 и 3008 см^{-1}), а исходный каучук кроме *цис*-1,4-звеньев содержит

еще 7% других звеньев (*транс*-1,4 и 1,2-). Ошибка также получается и потому, что на ранних стадиях циклизация сопровождается *цис-транс*-изомеризацией (рис. 2, кривая 3). Таким образом, более верный расчет средней степени цикличности получается по кривым озонирования, так как двойные связи в *цис*-, *транс*- и 1,2-звеньях практически озонируются

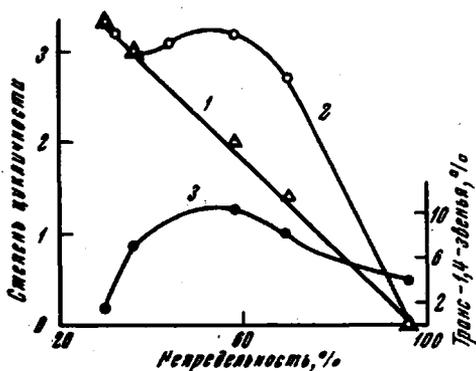


Рис. 2. Зависимость средней степени цикличности (1, 2) и содержания *транс*-1,4-звеньев (3) от неуредельности циклизованного полибутадиена; 1 — рассчитано по кривым поглощения озона; 2 — по ИК-спектрам

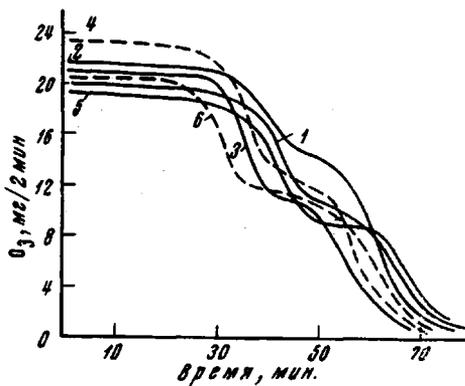


Рис. 3. Кривые поглощения озона низкомолекулярным *цис*-1,4-полибутадиеном с неуредельностью 95% (1) и циклизованым полибутадиеном с неуредельностью 89% (2), 84% (3), 82% (4), 79% (5) и 74% (6)

с одинаковой скоростью, что исключает ошибку в расчетах, даже если и происходит *цис-транс*-изомеризация.

На рис. 3 показаны кривые поглощения озона циклизованным низкомолекулярным полибутадиеном, неуредельность которого равна 89, 84, 82, 79 и 74%. Результаты подсчета средней степени цикличности по этим кривым показаны в табл. 2.

Таблица 2

Изменение средней степени цикличности в процессе циклизации низкомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена

Продолжительность циклизации, мин.	Общая неуредельность, %	Отношение двойных связей в линейных участках к двойным связям в циклах	Неуредельность, %		Средняя степень цикличности
			в линейных участках цепи	в циклах	
0	95	5,5	81	14	0,3
5	89	4,5	73	16	0,7
10	84	3,8	67	17	0,9
15	82	3,7	65	17	1,0
20	79	3,4	61	18	1,1
30	74	2,6	53	21	1,2

Из рис. 3 и табл. 2 видно, что низкомолекулярный *цис*-1,4-полибутадиен с неуредельностью 95% уже немного зациклизован (степень цикличности 0,3). Такую малую степень цикличности не удастся определить методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Выводы

Предложен метод расчета средней степени цикличности циклизованного полибутадиена по кривым скоростей поглощения озона.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
20 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Golub, J. Heller, *Canad. J. Chem.*, **41**, 937, 1963.
2. D. F. Lee, J. Scanlan, W. F. Watson, *Proc. Roy. Soc. A273*, 345, 1963.
3. I. Kossler, J. Vodehnal, M. Stotka, J. Kalal, E. Hartlova, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 61.*
4. В. С. Шагов, А. И. Якубчик, В. Н. Подосокорская, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 968, 1969.
5. M. A. Golub, J. Heller, *Tetrahedron Letters*, **4**, 2137, 1963.
6. R. J. Angelo, *Chem. and Engng News*, **41**, 44, 1963.
7. Е. Н. Кропачева, И. И. Ермакова, Б. А. Долгопоск, А. И. Кольцов, К. В. Нельсон, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 408.*
8. L. Petrusova, V. Steran, I. Kossler, *Collect. czechoslov. chem. Commun.*, **32**, 3034, 1967.
9. N. V. C. Rao, *Makromolek. Chem.*, **16**, 198, 1955.
10. J. R. Shelton, L. H. Lee, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 415, 1958.
11. В. С. Шагов, А. И. Якубчик, *Вестник ЛГУ*, 1967, № 10, 157.
12. А. И. Кольцов, *Высокомолек. соед.*, **Б9**, 97, 1967.
13. И. А. Тугорский, И. Я. Слоним, Э. Г. Бойкачева, О. А. Мочалова, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 592, 1968.
14. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Т. Е. Павловская, *Ж. общ. химии*, **25**, 1473, 1955.
15. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, *Ж. общ. химии*, **26**, 699, 1956.
16. А. А. Васильев, *Ж. общ. химии*, **17**, 923, 1947.

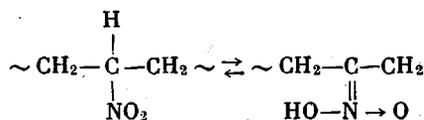
УДК 678(028+43+745)

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ТИОКОЛА А ВУЛКАНИЗАТАМИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НИТРОВАНИЕМ

Ив. Младенов, М. Марков

Вулканизация тиокола А — процесс, при котором окисляются концевые группы полимерных цепей. Освобожденные связи осуществляют межмолекулярное сшивание. В качестве вулканизирующих агентов применяют чаще окислы металлов, органические перекиси, гидроперекиси, гионы и т. п. [1].

Полинитросоединения являются хорошими окислителями. Они могут применяться при вулканизации тиокола А. При модификации отработанных вулканизатов натурального каучука нитрованием в полимерных молекулах создаются новые функциональные группы: —NO₂, —ONO₂, —ОН, —COOH [2]. Нитрогруппа, находящаяся у третичного углеродного атома, может переходить в ацидформу:



Эта форма активная и возможно, что она играет важную роль при вулканизации тиокола А нитрокаучуком. В этом случае сшивание осуществляется главным образом за счет ОН-групп, перешедших в ацидформу нитрогрупп.

В смеси тиокола А, не содержащие вулканизирующих агентов, вводили 1—20% нитрокаучука и вулканизовали при 143° в течение 30, 45