

УДК 541.64:678.(747+76)

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНА**

***И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева, И. Г. Буканов,
Б. А. Догадкин***

В результате широкого применения спектральных методов исследования для изучения структуры продуктов циклизации полиизопрена [1] и полибутидиена [2] стало возможным определять такие структурные характеристики циклонаучуков, как тип двойных связей и содержание циклов в блоке. Изучение кинетики изменения этих характеристик в процессе циклизации позволит глубже понять механизм этой сложной реакции. Целью данной работы является выявление кинетических особенностей циклизации полиизопрена под действием каталитической системы пятиокись фосфора — фенол.

Экспериментальная часть

Изучали циклизацию синтетического полиизопрена СКИ-3 (мол. вес 126 000, содержание *цис*-двойных связей 95%) в бинарном растворителе ксиол — фенол (1:1). Концентрация полимера в растворе составляла 15,4% (2,205 моль/л); концентрацию катализатора (пятиокись фосфора) изменяли от 3 до 9% от веса каучука; температуру изменяли от 60 до 140°. Реакцию проводили в атмосфере сухой двуокиси углерода. Циклизованный каучук в пробах, отобранных из раствора, осаждали метанолом, растворяли в бензоле, повторно осаждали метанолом и высушивали в вакууме при 60°.

За ходом реакции следили по изменению общей непредельности, определенной по реакции с пербензойной кислотой, изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах и пиков в спектрах ЯМР высокого разрешения.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрографе UR-10 в области 500—3100 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием циклонаучука между медной фольгой при 120° и при давлении 150 ат с последующим травлением фольги 10%-ным раствором персульфата аммония, в результате чего получали пленку полимера толщиной от 20 до 30 мк, обрамленную медной фольгой. Внутренним стандартом служила полоса поглощения при 1378 cm^{-1} (симметричные деформационные колебания связи C—H в группе $\text{--C}=\text{CH}_2$). Средняя квадратичная ошибка при изменении относительной оптической плотности полосы 840 cm^{-1} составляла 5—7%.

Спектры ЯМР высокого разрешения получали на радиоспектрометре Центральной лаборатории автоматики (ЦЛА) (60 $M\text{Гц}$) [3].

В качестве растворителя применяли CCl_4 , внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан. Концентрацию полимера в растворе изменяли от 4 до 7% в зависимости от вязкости раствора. Спектры ЯМР снимали при 90°.

Результаты и их обсуждение

Как было установлено [4], в процессе циклизации наблюдается уменьшение концентрации линейных *цис*-1,4-двойных связей, образование двойных связей, находящихся в цикле, и присоединение отдельных компонентов каталитической системы и растворителя (например, фенола) к полимеру.

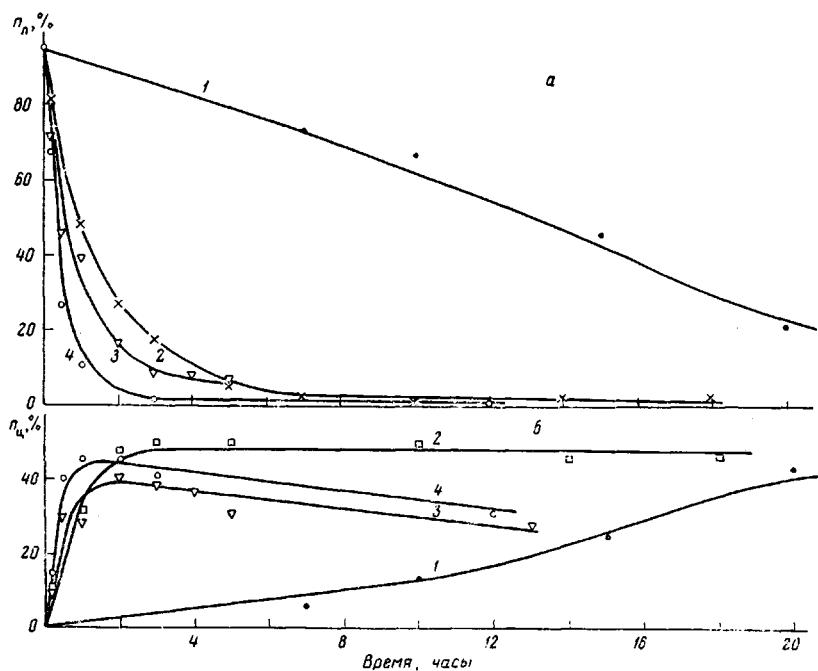


Рис. 1. Изменение содержания линейных *цис*-1,4 (а) и циклических (б) двойных связей при циклизации

Концентрация P_2O_5 — 7,5 вес.%: 1 — 60, 2 — 80, 3 — 100, 4 — 140°; n_L — относительное количество линейных, n_C — циклических двойных связей

На рис. 1, а представлена кинетика расхода *цис*-1,4-двойных связей, определенных методом ИК-спектроскопии в процессе циклизации СКИ-3. Как видно, в исследованном диапазоне температур скорость реакции, приводящей к исчезновению линейных двойных связей, заметно увеличивается с повышением температуры.

На рис. 1, б показана кинетика образования двойных связей, находящихся в цикле. Поскольку при де-протонизации двойная связь может образоваться в одном из трех возможных положений:

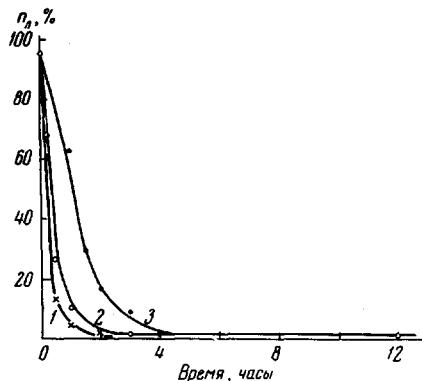
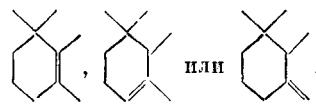


Рис. 2. Изменение содержания линейных *цис*-1,4-двойных связей в процессе циклизации при 140°

Концентрация P_2O_5 , вес. % 1 — 9,0; 2 — 7,5; 3 — 3,7



то количество циклических двойных связей рассчитывали по разности между общим содержанием двойных связей, определенным с пербензойной кислотой, и содержанием линейных двойных связей, определенным по полосе 840 cm^{-1} в ИК-спектрах. Расчетные данные приведены в табл. 1.

На начальной стадии реакции (до 30 мин.) (рис. 1, б) скорость образования циклических двойных связей возрастает с температурой, однако при большой глубине циклизации и высокой температуре (100 и 140°) предельное количество образующихся циклических двойных связей начинает уменьшаться. Это свидетельствует о повторной активации двойных

связей, находящихся в моноциклических звеньях, и переходе их в би- и полициклические по механизму, рассмотренному нами ранее [4].

На рис. 2 показана кинетика расхода цис-1,4-двойных связей в процессе циклизации при 140° и различных концентрациях катализатора. С увеличением концентрации катализатора скорость расхода линейных двойных связей увеличивается.

На рис. 3 приведена кинетика изменения относительной интенсивности полосы при 750 см^{-1} , соответствующей фенолу, присоединенному в *o*-положении. С повышением температуры и концентрации катализатора увеличиваются как скорость присоединения фенола, так и его предельное количество, присоединенное к полимеру.

Порядок начальной стадии реакции циклизации при различных условиях эксперимента определяли дифференциальным методом по уравнению: $w = k \cdot c^n$, где w — скорость реакции, k — константа скорости, c — концентрация двойных связей, n — порядок реакции.

Зависимость начальной скорости циклизации от начальной концентрации двойных связей изображается прямой линией в координатах $\lg \frac{\Delta c}{\Delta t} - \lg c$ (рис.

4). Угловой коэффициент наклона полученной прямой линии дает порядок реакции.

Расчетные значения порядка реакции инициирования для различных условий эксперимента приведены в табл. 2.

Как видно, расчетные значения порядка реакции инициирования близки к единице.

Константы скорости реакции были рассчитаны по уравнению первого порядка. Их значения приведены в табл. 3.

Константа скорости реакции инициирования линейно зависит от концентрации катализатора (рис. 5, а). Кажущаяся энергия активации реакции циклизации, определенная графическим путем по уравнению Аррениуса, равна $\sim 5,2 \text{ ккал/моль}$ (рис. 5, б). Это значение удовлетворительно совпадает со значением, определенным методом пиролитической газовой хроматографии — 7 ккал/моль [5].

В процессе циклизации диеновых полимеров можно выделить стадии инициирования (возникновения активного центра), циклизации (рост цепи), депротонизации (обрыв цепи) и повторного инициирования (акти-

Таблица 1
Кинетика циклизации полизопрена

Время циклизации, часы	Концентрация линейных двойных связей [L], %	Концентрация циклических двойных связей [C], %	Количество циклов, n
$140^\circ; [\text{P}_2\text{O}_5] = 7,5 \text{ вес. \%}$			
0,5	26,4	40,0	0,8
1,0	10,2	44,8	1,0
2,0	2,0	45,2	1,2
3,0	1,8	40,7	1,4
12,0	—	31,0	2,2
$100^\circ; [\text{P}_2\text{O}_5] = 7,5 \text{ вес. \%}$			
0,5	4,2	29,3	0,8
1,0	3,3	28,1	1,2
2,0	16,4	40,1	1,1
3,0	8,8	38,2	1,4
4,0	8,0	36,2	1,5
5,0	7,2	30,0	2,1
13,0	—	27,8	2,6
$80^\circ; [\text{P}_2\text{O}_5] = 7,5 \text{ вес. \%}$			
1,0	48,5	31,7	0,6
2,0	27,0	47,6	0,5
3,0	17,9	49,9	0,6
5,0	5,3	49,3	0,9
7,0	2,6	54,4	0,8
10,0	1,5	49,3	1,0
14,0	2,6	45,2	1,2
18,0	2,3	46,0	1,1
26,0	1,3	44,6	1,2
$60^\circ; [\text{P}_2\text{O}_5] = 7,5 \text{ вес. \%}$			
15,0	45,1	24,7	1,2
20,0	21,0	42,4	0,9
30,0	18,5	41,9	0,9
$140^\circ; [\text{P}_2\text{O}_5] = 3,7 \text{ вес. \%}$			
1,0	62,6	21,1	0,3
1,5	29,8	42,2	0,7
2,0	16,4	44,3	0,9
3,0	9,1	46,1	1,0
4,0	1,5	50,2	1,0
11,0	—	46,3	1,2
$140^\circ; [\text{P}_2\text{O}_5] = 9,0 \text{ вес. \%}$			
0,5	13,6	38,7	1,2
1,0	4,8	42,8	1,2
12,0	—	30,7	2,3

вация образовавшейся двойной связи в цикле) [1, 6]. В соответствии с этой схемой процесс циклизации описывается системой дифференциальных уравнений:

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_1[L][H^+] + k_c[HC^+] \quad (1)$$

$$\frac{d[HC^+]}{dt} = k_1[L][H^+] + k_2[H^+][C] - k_t[HC^+] \quad (2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k^2[H^+][C] + k_t[HC^+] \quad (3)$$

где $[L]$ и $[C]$ — концентрация линейных и циклических двойных связей соответственно; k_1 — константа скорости реакции инициирования; k_2 — константа скорости реакции повторного инициирования; k_c — константа скорости реакции циклизации; k_t — константа скорости реакции обрыва цепи.

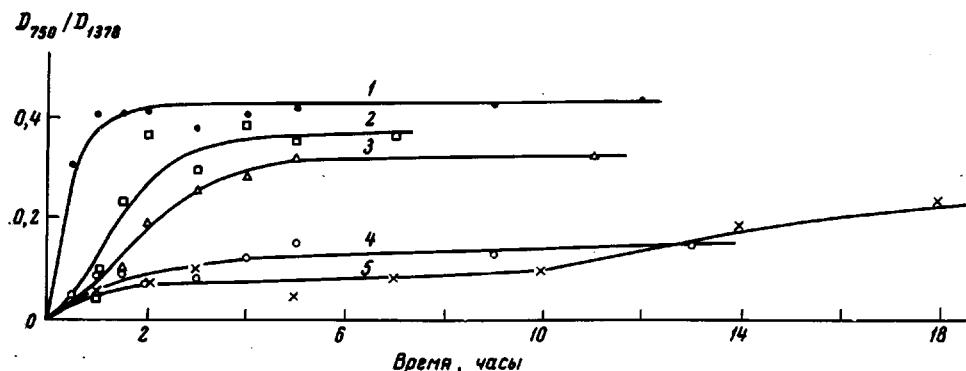


Рис. 3. Изменение относительной оптической плотности полосы 750 см^{-1} (фенол, присоединенный в σ -положении) при циклизации

Температура, °С: 1—3 — 140, 4 — 100, 5 — 80. Концентрация P_2O_5 , вес.%: 1 — 9,0; 2, 4, 5 — 7,5; 3 — 3,7

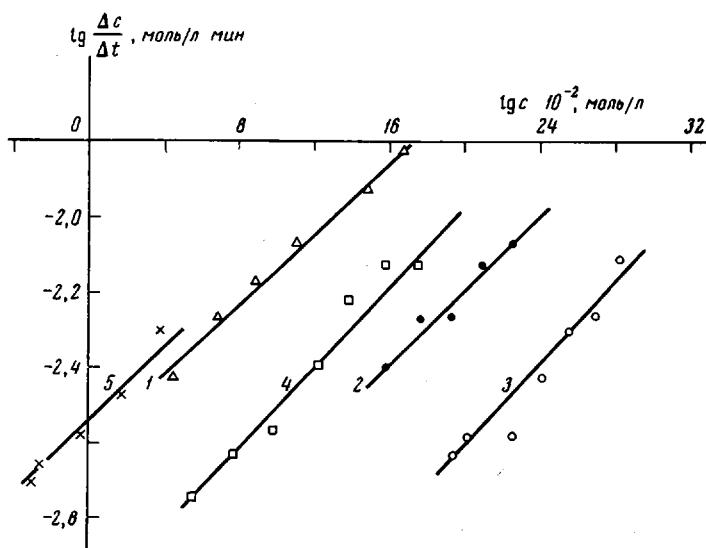


Рис. 4. Определение порядка реакции циклизации полизопрена

Температура, °С: 1, 4, 5 — 140, 2 — 100, 3 — 80. Концентрация P_2O_5 , вес.%: 1—3 — 7,5; 4 — 3,7; 5 — 9,0

Для стационарного периода циклизации можно положить, что $d[\text{HC}^+]/dt = 0$. Тогда из уравнения (2) получим:

$$[\text{HC}^+] = \frac{k_1[\text{H}^+][\text{L}] + k_2[\text{H}^+][\text{C}]}{k_t} \quad (4)$$

После подстановки (4) в (1) и (2) получим:

$$-\frac{d[\text{L}]}{dt} = k_1[\text{H}^+][\text{L}] + \frac{k_c}{k_t}(k_1[\text{H}^+][\text{L}] + k_2[\text{H}^+][\text{C}]) \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = -k_2[\text{H}^+][\text{C}] + k_1[\text{H}^+][\text{L}] + k_2[\text{H}^+][\text{C}] = k_1[\text{H}^+][\text{L}] \quad (6)$$

Полагая $k_1 = k_2$, получим:

$$-\frac{d[\text{L}]}{dt} = k_1[\text{H}^+][\text{L}] + \frac{k_c}{k_t}(k_1[\text{H}^+][\text{L}] - k_1[\text{H}^+][\text{C}])^* \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) находим k_c/k_t и $k_1[\text{H}^+]$. Дифференцирование производим по формуле:

$$y_1' = \frac{1}{2h}(-y_0 + y_2)$$

где y_0 , y_1 , y_2 — значения функции в равноотстоящих точках [7].

Значения отношения константы скорости циклизации к константе скорости обрыва цепи (k_c/k_t) и произведения константы скорости инициирования на концентрацию водородных ионов ($k_1[\text{H}^+]$) для различных условий циклизации приведены в табл. 4.

С повышением температуры и концентрации катализатора произведение $k_1[\text{H}^+]$ увеличивается. Влияние температуры на отношение констант скоростей циклизации и обрыва цепи не выявляет четкой тенденции вследствие малой продолжительности стационарного периода. С увеличением

Таблица 2
Расчетные значения порядка реакции инициирования

Температура циклизации, °C	Концентрация катализатора (моль/моль СКИ-3) · 10 ⁻²	Порядок реакции, n	Температура циклизации, °C	Концентрация катализатора (моль/моль СКИ-3) · 10 ⁻²	Порядок реакции, n
60	3,59	1,15	140	3,59	0,936
80	3,59	1,05	140	1,78	1,10
100	3,59	0,985	140	4,24	0,96

Таблица 3
Определение констант скорости реакции циклизации

Температура циклизации, °C	Отношение (моль Р ₂ O ₅ /моль СКИ-3) · 10 ⁻²	$k = \frac{2 \cdot 3}{t} \lg \frac{[\text{A}_0]}{[\text{A}_1]}$, мин ⁻¹	Температура циклизации, °C	Отношение (моль Р ₂ O ₅ /моль СКИ-3) · 10 ⁻²	$k = \frac{2 \cdot 3}{t} \lg \frac{[\text{A}_0]}{[\text{A}_1]}$, мин ⁻¹
140	3,59	0,0133	140	1,78	0,00361
100	3,59	0,00932	140	3,59	0,0133
80	3,59	0,0043	140	4,24	0,0169
60	3,59	0,00287			

* Выражение, полученное для циклизации полибутадиена в работе [2], имеет иной вид, так как авторами допущена неточность при выводе.

нием концентрации катализатора значение этого отношения остается постоянным.

Отношение k_c / k_t определяет количество циклов в циклическом блоке и удовлетворительно совпадает со значением n на ранней стадии циклизации (табл. 1). Эти значения свидетельствуют об образовании моноциклических структур на начальной стадии циклизации, затем переходящих в би- и полициклические.

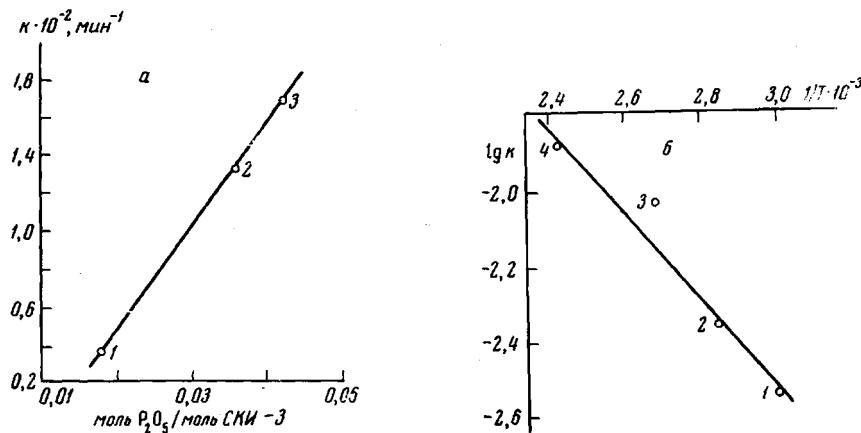


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции инициирования от концентрации катализатора при 140° (а) и температуры (б)

а — Концентрация P_2O_5 (моль/моль СКИ-3): 1 — $1,78 \cdot 10^{-2}$; 2 — $3,59 \cdot 10^{-2}$; 3 — $4,24 \cdot 10^{-2}$;
б — температура, °C: 1 — 60; 2 — 80; 3 — 100; 4 — 140; концентрация P_2O_5 — 7,5 вес. %

Ранее нами была изучена кинетика циклизации сквалена методом ЯМР высокого разрешения [6]. В данной работе метод ЯМР применен для изучения кинетики циклизации полизопрена при 100° и концентрации P_2O_5 7,5 вес. %.

На рис. 6 показана кинетика изменения приведенной интенсивности сигналов от протонов различного типа. Приведенные интенсивности определяли весовым методом; они представляют собой отношение площади сигнала от определенного типа протонов к общей площади спектра.

Таблица 4
Кинетические характеристики стационарного периода циклизации

Продолжительность циклизации, часы	[L], %	[Cl], %	$d[L] / dt$	$d[Cl] / dt$	$k_i [H^+]$	$\frac{k_c}{k_t}$	Продолжительность циклизации, часы	[L], %	[Cl], %	$d[L] / dt$	$d[Cl] / dt$	$k_i [H^+]$	$\frac{k_c}{k_t}$
							60°, $[P_2O_5] = 7,5\%$						140°, $[P_2O_5] = 7,5\%$
0	95	0					0	95	0				140°, $[P_2O_5] = 7,5\%$
10	66,5	13,1	-3,7	2,12	0,03	0,6	0,25	61,2	16,2	-137	80	1,31	0,6
20	21,0	42,4				0,5	26,4	40					
							80°, $[P_2O_5] = 7,5\%$						140°, $[P_2O_5] = 3,7\%$
0	95	0					0	95	0				
0,5	63,2	16,2	-46,5	31,7	0,50	0,4	1,0	62,6	21,1	-39,3	22,1	0,35	0,6
1,0	48,5	31,7				2,0	16,4	44,3					
							100°, $[P_2O_5] = 7,5\%$						140°, $[P_2O_5] = 9,0\%$
0	95	0					0	95	0				
0,5	46,2	29,3	-55,7	28,1	0,61	0,6	0,25	45,2	24,2	-162	77,4	1,72	0,7
1,0	39,3	28,1				0,5	13,6	38,7					

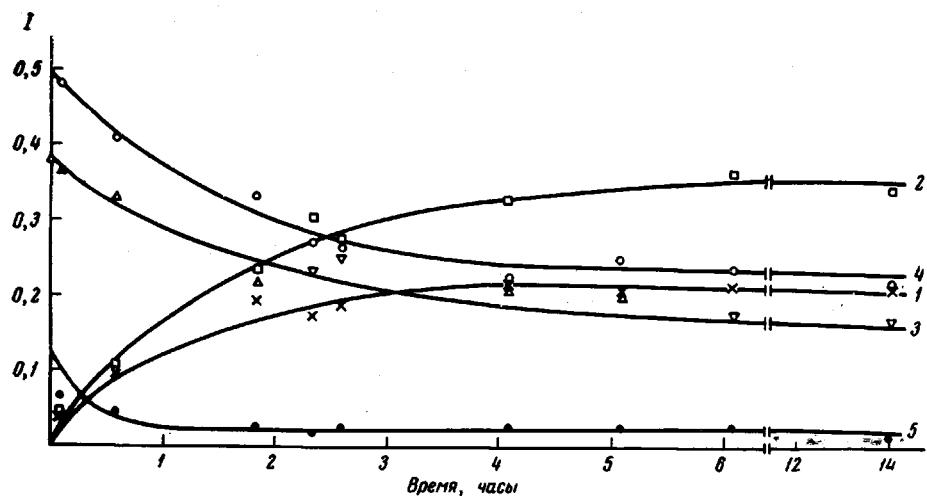


Рис. 6. Изменение относительных интенсивностей пиков от протонов различного типа при циклизации:

1 — $-\text{CH}_3$, 2 — $-\text{CH}_2-$ (цикл), 3 — $-\text{CH}_2\text{C}=$, 4 — $-\text{CH}_1\text{C}=$, 5 — $-\text{CH}=$

Величина химических сдвигов и значение приведенной интенсивности сигналов показаны в табл. 5.

На основании полученных экспериментально значений интенсивностей различных циклов было рассчитано среднее число циклов в блоке [8] по формуле:

$$n = \frac{1 - \beta}{\beta - a},$$

где n — среднее число циклов в блоке, $a = 8 I_5$; $\beta = \frac{1}{7}(I_3 + I_4)$, а I_3 , I_4 и I_5 — приведенные интенсивности сигналов от протонов типа $(\text{CH}_3)\text{C}=$, $-\text{CH}_2\text{C}=$ и $\text{CH}=$ соответственно.

Зависимость среднего числа циклов в блоке от времени циклизации приведена на рис. 7.

Как видно, полученные данные хорошо согласуются с расчетными значениями n , полученными из результатов ИК-спектроскопии и химического анализа, и со значениями k_c / k_t , определенными из кинетических расчетов. Следовательно, на ранней стадии реакции образуются моноциклические структуры, двойные свя-

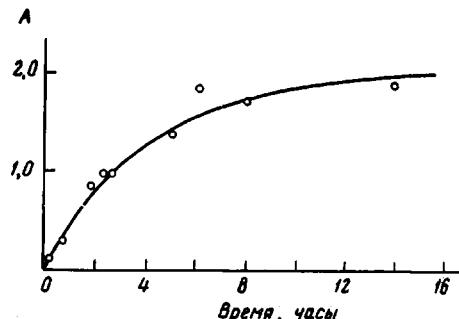


Рис. 7. Изменение среднего числа циклов в блоке (A) в процессе циклизации СКИ-3 при 100° . Концентрация P_2O_5 — 7,5 вес. %

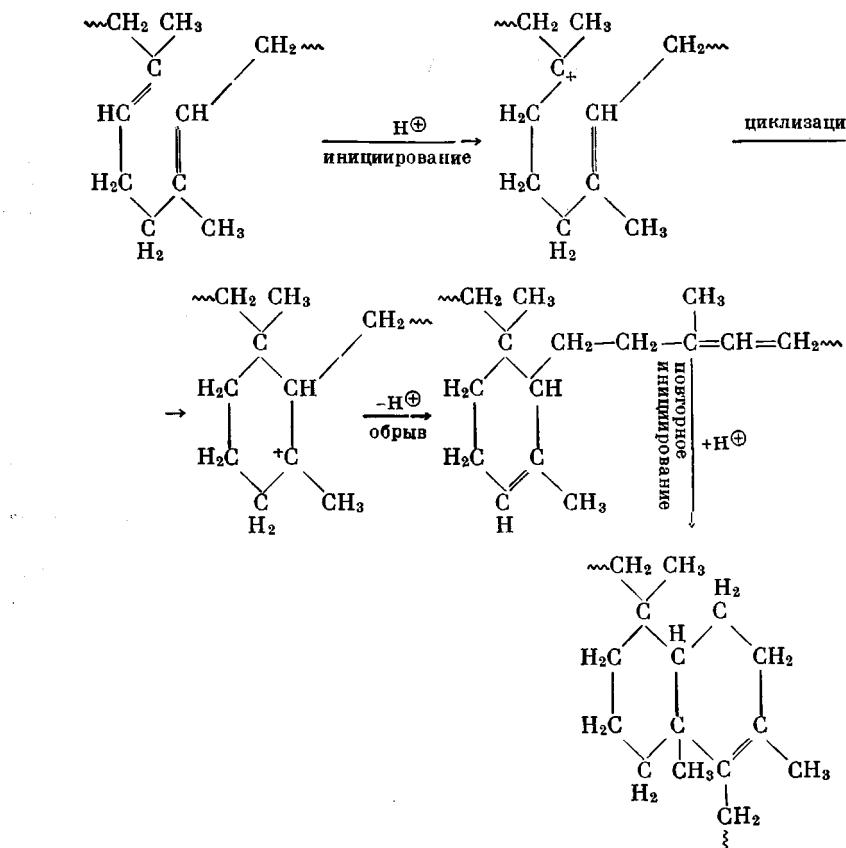
Таблица 5

Химические сдвиги и приведенные интенсивности сигналов продуктов циклизации СКИ-3

Тип протона	Химический сдвиг, м. д.	Обозначение интенсивности сигнала	Приведенная средняя интенсивность сигнала при продолжительности циклизации, мин.									
			5	35	110	140	155	245	305	365	485	845
CH_3-	0,9	I_1	0,0386	0,094	0,191	0,174	0,187	0,217	0,207	0,214	0,202	0,238
$-\text{CH}_2-$ (цикл)	1,26	I_2	0,0457	0,1095	0,234	0,303	0,277	0,327	0,318	0,365	0,358	0,348
$-(\text{CH}_3)\text{C}=$	1,66	I_3	0,366	0,330	0,216	0,233	0,250	0,208	0,204	0,175	0,175	0,171
$-\text{CH}_2\text{C}=$	2,0	I_4	0,0480	0,410	0,334	0,273	0,265	0,224	0,250	0,238	0,243	0,224
$\text{CH}=\left\{ \begin{array}{l} \text{линейный} \\ \text{циклический} \end{array} \right.$	5,1 5,25	I_5	0,0682	0,0463	0,0248	0,0178	0,0207	0,028	0,0206	0,0226	0,0125	0,0194

зи в которых снова активируются и образуют би- и полициклические структуры.

На основании полученных данных процесс циклизации может быть изображен следующей схемой:



Выводы

1. Реакция циклизации полизопрена в растворе под действием катализитической системы P_2O_5 — фенол на стадии инициирования подчиняется уравнению первого порядка. Каждая энергия активации циклизации на стадии инициирования равна $\sim 5,2$ ккал/моль, а константа скорости линейно зависит от концентрации катализатора.

2. Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику отдельных стадий процесса циклизации, позволило найти величину отношения константы циклизации к константе обрыва цепи и произведение константы инициирования на концентрацию водородных ионов.

3. Изучена времененная зависимость интенсивности сигналов в спектрах ЯМР высокого разрешения от различного типа протонов в циклокаучуках и определено число циклов в блоке; последняя величина возрастает с увеличением продолжительности циклизации.

4. Значения числа циклов в блоке, найденные по данным ИК-спектроскопии, химического анализа, ЯМР высокого разрешения и из кинетических расчетов, свидетельствуют об образовании на начальной стадии циклизации моноциклических структур, затем переходящих в би- и полициклические.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Lee, J. Scanlan, W. F. Watson, Proc. Roy. Soc., A273, 345, 1963; Rubber Chem. Technol., 36, 1005, 1963.
2. J. Kössler, J. Vodehnal, M. Štolka, J. Kalal, E. Hartlova, J. Polymer Sci., C16, 1311, 1967.
3. А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
4. И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева, Г. С. Польсман, А. Н. Шабодаш, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 1394, 1965.
5. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, Л. В. Ситников, Е. И. Талалаев, И. А. Туторский, З. П. Маркович, В. С. Татаринский, Э. Г. Бойкачева, Высокомолек. соед., B10, 432, 1968.
6. И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Э. Г. Бойкачева, О. А. Мочалова, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A10, 592, 1968.
7. Б. П. Демидович, И. А. Марон, Основы вычислительной математики, Изд-во ГИФМЛ, 1960, стр. 573.
8. А. Кольцов, Высокомолек. соед., B9, 97, 1967.

KINETICS OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ISOPRENE

*I. A. Tutorskii, E. G. Boikacheva, I. G. Bukanov,
B. A. Dogadkin*

Summary

Cyclization of synthetic polyisoprene rubber SKI-3 in binary solvent (xylene-phenol) in presence of catalytic system P_2O_5 — phenol has been studied at temperatures 60—140° C and different catalyst ratio by means on infrared and NMR spectroscopy by chemical and kinetics methods. The reaction order on initiation and activation energy have been determined. Stage mechanism of the cyclization has been proved.
