

УДК 541.64:539.107:546.15

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ
ПОЛИИЗОПРЕНА В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОДА

*И. А. Туторский, Л. В. Соколова, А. Л. Изюмников,
В. М. Харламов, Б. А. Догадкин*

Ранее было показано, что действие иода на полиизопрен (ПИ) в растворе приводит к сильному уменьшению вязкости растворов вследствие протекания циклизации и деструкции [1]. Цель данной работы — изучение изменений структуры макромолекулярного клубка ПИ в растворе под действием иода в темноте и при освещении.

В работе применяли натуральный каучук марки «светлый креп» и синтетический чис-1,4-полиизопрен марки «Карифлекс IR-305». Методика очистки полимеров, растворителей и иода описана в работе [1]. ИК-спектры поглощения получали на спектрографе UR-10. Образцы готовили в виде пленок полимеров из разбавленных растворов в бензоле на пластинке из кристалла КБг. За расходом двойных связей в процессе реакции следили по изменению интенсивности полосы поглощения при 840 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания связи C—H в структуре $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$). Общую ненасыщенность продуктов определяли по реакции с пербензойной кислотой, а содержание двойных связей в линейных участках цепи рассчитывали по ИК-спектрам.

Светорассеяние растворов измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Sofica» (Франция). Нефелометр калибровали по рассеянию бензола, принимая $R_{90} = 48,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 436 \text{ нм}$. Светорассеяние растворами ПИ в циклогексане измеряли в интервале углов $30-150^\circ$ при 25° . Перед измерением растворы очищали от пыли центрифугированием в течение 2 час. при 20 000 об/мин на центрифуге ВАС-40 (ГДР). Растворитель обесцвечивали фильтрованием через стеклянный фильтр G-5.

Так как растворы ПИ в присутствии иода имели окраску, в измеренные величины интенсивности света вводили поправку на поглощение по соотношениям, приведенным в работе [2].

Инкремент показателя преломления $\Delta n / c$ растворов ПИ в циклогексане, измеренный с помощью дифференциального рефрактометра фирмы PCL (Англия), оказался равным 0,1125. Инкремент показателя преломления растворов ПИ в циклогексане в пределах погрешности измерений не изменялся при добавлении иода.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений светорассеяния растворов ПИ и продуктов его взаимодействия с иодом представляли в виде графиков Зимма (рис. 1). Интенсивность R_{90} и асимметрия светорассеяния $Z = R_{45} / R_{135}$ раствора ПИ с иодом [ПИ] : [I₂] = 1 : 0,006 в темноте монотонно уменьшаются со временем, но незначительно.

На рис. 2 показано изменение приведенной вязкости растворов ПИ в циклогексане в процессе взаимодействия с иодом.

В табл. 1 приведены молекулярные характеристики исследованных образцов, рассчитанные из данных светорассеяния их растворов.

Невозмущенные размеры клубков полиизопрена (\bar{h}_c^2) рассчитывали из найденных значений \bar{h}_c^2 путем введения поправок на полидисперсность образца [3] и набухаемость клубков. Для исследованного образца полиизопрена значение коэффициента полидисперсности M_w / M_n , оцененное из угловой зависимости данных светорассеяния, оказалось равным 3,4. Коэффициент набухания клубков α находили, используя значения вто-

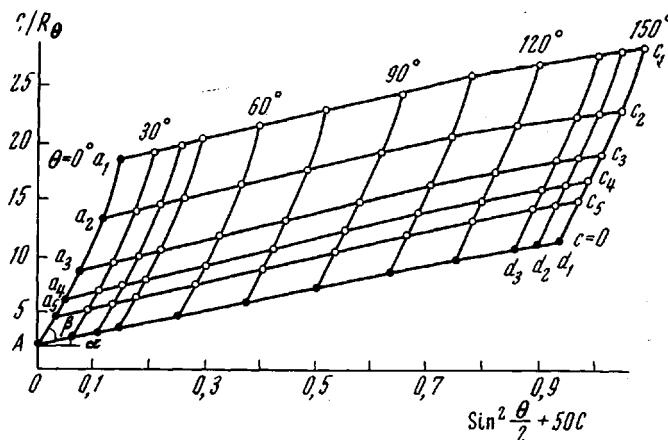


Рис. 1. График Зимма для синтетического цис-1,4-полиизопрена

рого вириального коэффициента A_2 по соотношению Орофино – Флори [4]. Равновесная жесткость цепи ПИ, вычисленная по этим данным, оказалась равной $h_0^2 / h_{0\text{cb}}^2 = 2,05$. Это значение удовлетворительно согласуется с данными Флори и Вагнера [5], полученными на основании измерений вязкости растворов натурального каучука.

Незначительные изменения невозмущенных размеров клубков под действием иода позволяют полагать неизменными значения констант K и α

в уравнении Марка – Куна – Хаувиника и рассчитывать значение молекулярного веса по характеристической вязкости при низких соотношениях иода ПИ, когда циклизация не протекает [1]. В табл. 2 приведены результаты изменения молекулярного веса ПИ при освещении рассеянным дневным светом при 25° при низком соотношении иода и ПИ. Из приведенных результатов видно, что с увеличением соотношения иода к ПИ степень деструкции увеличивается.

Изменение содержания двойных связей в полизопрене под действием иода было изучено при различной концентрации реаген-

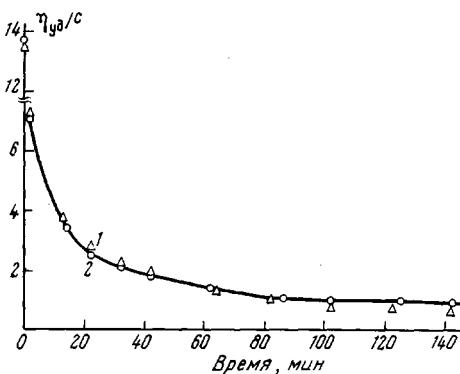


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости растворов ПИ «Карифлекс IR-305» в циклогексане при $[ПИ] = 0,267 \text{ г/дл}$, $[I_2]$: $[ПИ] = 0,03$ (1) и $0,006$ (2)

тов и в различных условиях проведения реакции – в темноте и при освещении. При проведении реакции в темноте (рис. 3, кривые 1–3) наблюдается расход двойных связей в линейных участках цепи вследствие протекания реакции циклизации [1]. Глубина и скорость реакции циклизации увеличивается с увеличением концентрации иода, превышающей $0,4 \text{ моль } I_2 / \text{моль } C_6H_6$. Иод циклизует метиловый эфир транс-гераниевой кислоты, являющийся низкомолекулярным аналогом ПИ, с количественным выходом при эквимольном соотношении реагентов. Уменьшение концентрации иода приводит к снижению выхода продукта циклизации [6].

Освещение растворов дневным или электрическим светом приводит к увеличению скорости циклизации даже при более низкой концентрации иода, чем в темноте (кривые 4, 5).

Таблица 1

**Молекулярные характеристики ПИ «Карифлекс IR-305» и продуктов его взаимодействия с иодом
([I₂] : [ПИ] = 1 : 0,006 моль/моль)**

Образец и условия	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{h}_z^2 \cdot 10^{11}, \text{см}^2$	$A_z \cdot 10^4$	α	$\left(\frac{\bar{h}_z^2}{M_w} \right)^w \cdot 10^{17}, \text{см}^2$
Исходный ПИ	18,5	63,0	5,3	1,42	9,9
ПИ + I ₂ (в темноте)	7,5	21,0	5,3	1,35	9,0
ПИ + I ₂ (на свету)	0,93	1,86	6,8	1,13	9,3

Таблица 2

Влияние соотношения иод : ПИ на изменение молекулярного веса при 25° на свету

Исходный ПИ	$M_{\text{исх}} \cdot 10^{-5}$	[ПИ], моль/л	[I ₂] : [ПИ]	$M_w \cdot 10^4$
«Карифлекс IR-305»	9,84	0,096	3,5	1,788
Натуральный каучук	12,59	0,098	2,0	1,86
То же	16,6	0,159	0,32	7,76
»	16,6	0,122	0,418	7,08
»	16,6	0,124	0,805	2,14

Таблица 3

Содержание связанного иода в продуктах его взаимодействия с натуральным каучуком в бензole при 25°

Условия проведения реакции			Мольное отношение реагентов [I ₂] : [ПИ]	Содержание иода, % от введенного
газовая среда	характер освещения	время реакции, часы		
Аргон	Темнота	8	0,015	0,0
			0,91	0,6
		8	0,014	0,0
	Электрическое освещение		0,2	0,27
			0,68	0,83
			0,94	1,4
Воздух	Темнота	10	0,517	4,55
			0,85	6,4
		8	1,49	7,9
	Электрическое освещение		0,144	1,1
		10	0,2	1,6
			0,68	6,15
			0,52	7,1

Иодометрическим титрованием обнаружено незначительное присоединение иода к полизопрену в процессе циклизации (табл. 2). Из приведенных в табл. 3 результатов видно, что условия проведения реакции влияют на количество иода, присоединенного к ПИ. При проведении реакции на воздухе наблюдается заметное присоединение иода, тогда как в инертной среде количество присоединенного иода весьма незначительно.

Циклизация под действием иода протекает с индукционным периодом, продолжительность которого зависит от концентрации иода и характера освещения (рис. 3).

Реакция, приводящая к расходу двойных связей, подчиняется уравнению первого порядка. Значение константы скорости реакции первого порядка на начальной стадии зависит от концентрации катализатора в ра-

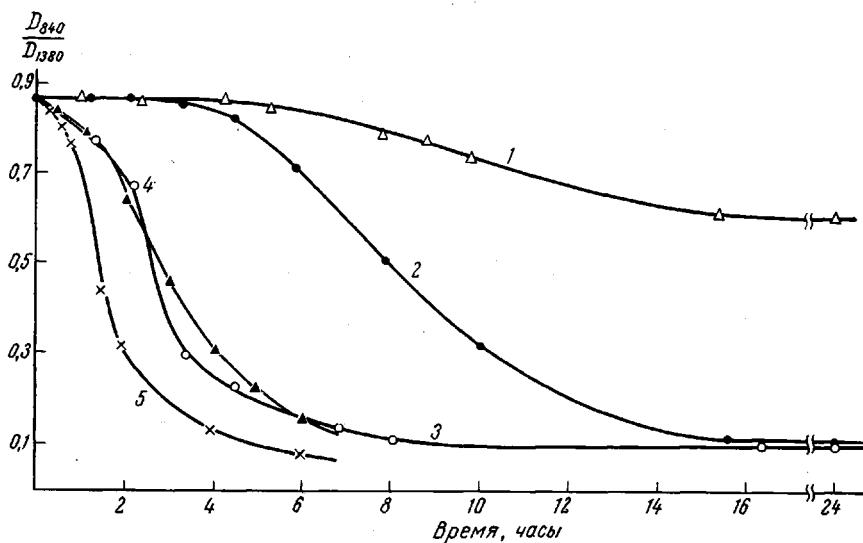


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности полосы 840 см^{-1} в процессе взаимодействия ПИ с иодом при различных условиях. Обозначение кривых см. табл. 4

створе (табл. 4). Эта зависимость не является линейной, в отличие от циклизации ПИ под действием TiCl_4 [7] или катализитической системы пятиокись фосфора — фенол [8] (рис. 4).

При низкой концентрации иода (мольном отношении иод:двойная связь, равном 0,006) последний вызывает уменьшение молекулярного веса ПИ как в темноте, так и на свету.

В темноте молекулярный вес уменьшается в 2,5 раза, а на свету в 20 раз (табл. 1). При этом характеристические размеры клубка $(\bar{h}_0^2)_w / \bar{M}_w$ остаются постоянными, что указывает на сохранение линейной структуры полимера после деструкции, т. е. разветвление и циклизация в этих условиях не наблюдаются.

Индукционная деструкция полизопрена в темноте протекает, по-видимому, вследствие значительных напряжений, возникающих в полимерной цепи при образовании комплекса иода с двойной связью. Образующиеся при разрыве диаллильной связи полимерные радикалы реагируют с кислородом воздуха, что приводит к развитию окислительной деструкции.

При молекулярном весе исходного ПИ $1,85 \cdot 10^6$ и мольном отношении иода к двойным связям, равном 0,006, на одну макромолекулу ПИ приходится четыре молекулы иода. Этого количества достаточно для того, чтобы вызвать наблюдаемое уменьшение молекулярного веса (в 2,5 раза).

Большая глубина деструкции при освещении, чем в темноте, объясняется, по-видимому, тем, что под действием света протекает сенсибилизи-

рованная иодом фотодеструкция полизопрена [9]. Энергия возбуждения, необходимая для инициирования фотодеструкции ПИ, может передаваться от молекулы сенсибилизатора непосредственно при образовании донорно-акцепторного комплекса полизопрена с иодом состава 1:1 [10]. Деструкция может также инициироваться свободными атомами иода, образующимися при фотодеструкции молекулярного иода.

Таблица 4

Значения константы скорости реакции циклизации натурального каучука под действием иода при 20° на начальной стадии

Опыт, №	Характер освещения	Мольное отношение реагентов $[I_2] : [\text{ПИ}]$	Концентрация иода $\cdot 10^{-2}$, моль/л	$k \cdot 10^{-3}$, мин $^{-1}$
1	Темнота	0,517	1,88	0,681
2	"	0,85	3,10	1,25
3	"	1,49	5,42	5,25
4	Электрическое освещение	0,3	1,21	3,04
5	Лампа 100 вт на высоте 30 см над уровнем стола	0,31	1,16	5,54

В присутствии кислорода воздуха развиваются окислительные процессы.

При увеличении концентрации иода в растворе он начинает действовать как катализатор циклизации. Продолжительность индукционного периода циклизации уменьшается с увеличением концентрации иода. На свету циклизация протекает с большой скоростью и до большей глубины, чем в темноте (рис. 3, табл. 4). По-видимому, на свету параллельно с циклизацией, протекающей по ионному механизму, развиваются процессы радикальной циклизации.

Влияние концентрации иода, света и кислорода на значение константы скорости циклизации на начальной стадии (табл. 4) указывает на зависимость скорости циклизации от степени деструкции ПИ. Чем выше степень деструкции ПИ, тем легче реализуется благоприятная для циклизации складчатая конформация отдельных участков полимерной цепи.

Выводы

1. Методом светорассеяния определены молекулярные характеристики продуктов взаимодействия синтетического *цис*-1,4-полизопрена с иодом при мольном отношении иода к двойным связям 0,006.

2. Вычисленное по данным светорассеяния значение равновесной жесткости цепи синтетического полизопрена «Карифлекс IR-305» равно 2,05.

3. При низком мольном отношении иода к двойным связям иод вызывает уменьшение молекулярного веса полизопрена, более значительное на свету, чем в темноте. Характеристические размеры клубка $(h_0^2)_w / \bar{M}_w$ при этом остаются постоянными, что указывает на сохранение линейной структуры полимеров после деструкции.

4. При высокой концентрации иод действует как катализатор циклизации полизопренов, протекающей на свету с большей скоростью и до большей глубины, чем в темноте. Продолжительность индукционного периода циклизации уменьшается с увеличением концентрации иода.

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

Поступила в редакцию
15 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Туторский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **32**, 590, 1970.
2. B. A. Brice, M. Holwer, R. Speiser, J. Opt. Soc. America, **40**, 770, 1950.
3. K. Altgelt, G. W. Schulz, Makromolek. Chem., **32**, 66, 1959.
4. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
5. H. Wagner, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 195, 1952.
6. P. A. Stadler, P. O. Oberhänsle, Helv. chim. acta, **42**, 2597, 1959.
7. M. A. Golub, J. Heller, Canad. J. Chem., **41**, 937, 1963.
8. И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева, И. Г. Буанов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A12**, 1013, 1970.
9. J. F. Rabek, Photochem. and Photobiol., **7**, 5, 1968.
10. J. F. Rabek, J. Polymer Sci., **C16**, 949, 1967.