

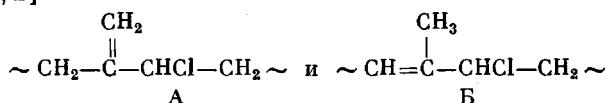
УДК 541.64:542.944.1

О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ХЛОРИРОВАНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Кофман В. Л., Подмастерьев В. В., Разумовский С. Д.,
Кренцель Л. Б., Литманович А. Д.

Методами озонирования и ИК-спектрометрии изучали строение продуктов начальной стадии хлорирования натурального каучука. Однородные по составу образцы, содержащие до одного атома хлора на мономерное звено, получали в установке остановленной струи. На основании данных о ненасыщенности, содержания метильных и винилиденовых групп в исследованных образцах сделан вывод о протекании в ходе начальной стадии хлорирования реакции циклизации и рассмотрены вероятные пути образования циклических структур.

Начальная стадия хлорирования НК молекулярным хлором в растворе в CCl_4 , до введения одного атома хлора на мономерное звено (1 Cl/C_5) протекает как реакция замещения, при этом хлорированные звенья имеют структуры [1, 2]



В ходе этой стадии обнаружено и падение ненасыщенности, что Блюмфельд [1] объяснял протеканием циклизации цепи хлорированного НК (ХНК) и ошибками анализа (Блюмфельд показал, что использованный им и другими авторами метод иодных чисел действительно занижает ненасыщенность ХНК; с другой стороны, классический метод озонолиза в случае ХНК дает явно завышенные результаты [3]).

Заметим также, что исследованные образцы ХНК среднего состава $<1 \text{ Cl/C}_5$ отличаются большой композиционной неоднородностью и всегда содержат фракцию состава $\sim 1 \text{ Cl/C}_5$ [4]. Поэтому вопрос, при каком содержании Cl в макромолекуле происходит образование циклических структур, оставался открытым.

Для суждения о возможности протекания циклизации в ходе начальной стадии хлорирования НК в настоящей работе изучали строение однородных по составу образцов ХНК методами озонирования и ИК-спектроскопии.

Однородные образцы ХНК разного состава (от 0,2 до 1 Cl/C_5) получали хлорированием очищенного НК в установке остановленной струи [5]. Исходную концентрацию Cl_2 в CCl_4 определяли иодометрически. Хлор в реакции расходовался полностью. Образцы состава 1,15 и $1,4 \text{ Cl/C}_5$ получали смешением растворов НК и Cl_2 обычным методом (как известно, образцы, содержащие $>1 \text{ Cl/C}_5$, однородны по составу). Для озонирования использовали растворы ХНК в CCl_4 , полученные непосредственно на установке и очищенные от HCl аргоном (концентрация ХНК 0,02 основомоль/л). Для элементного анализа образцы готовили отгонкой CCl_4 и сушкой в вакууме. Хлор определяли методом двойного сожжения. Для ИК-спектроскопии высущенные образцы ХНК растворяли в бензоле и из растворов отливали пленки на пластинки КВр. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре «Karl Zeiss UR-20» в области $400-1800 \text{ см}^{-1}$.

С целью получения более надежных данных о кинетике изменения общей непредельности при хлорировании НК вместо озонолиза по работе [3] использовали методику, основанную на титровании двойных связей в растворе озона из газового потока. В этом случае в системе нет избытка озона и не происходит переокисления макромолекул. Как следует из работ по озонированию непредельных соединений

различного строения [6], связи С=С всех типов, присутствия которых можно было бы ожидать в образцах при хлорировании НК в условиях настоящей работы, хорошо реагируют с озоном, при этом стехиометрия реакции 1 : 1.

Озонирование НК и ХНК проводили с помощью анализатора двойных связей [7]. В стандартных условиях (0° , скорость пропускания смеси O_2/O_3 100 мл/мин, озона $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин) пробу анализируемого раствора, содержащую $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ осново-моль полимера, вводили в реактор с 10 мл CCl_4 . Через реактор продували поток озонированного O_2 , концентрацию озона на входе и выходе из реактора измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 253,7$ нм. Ошибка измерения составляла $\pm 2,5\%$.

Кинетика поглощения озона образцами НК и ХНК представлена на рис. 1. Ввод пробы производился в реактор с CCl_4 , насыщенным озоном. В течение следующих 10–15 с после ввода пробы O_3 реагирует со связями С=С образца, и его концентрация в реакторе и в газовом потоке на выходе резко понижается, что хорошо видно на рисунке. По мере расходования связей С=С введенной пробы скорость поглощения озона замедляется и его концентрация на выходе из реактора начинает возрастать до исходных значений (восходящие ветви кривых). Площади, ограниченные линией 1 и кривыми 2 и 3, эквивалентны суммарному количеству связей С=С в пробе. Поскольку связи С=С в хлоролефинах реагируют с озоном в 3–4 раза медленнее, чем в исходных звеньях НК [6], на «хвосте» кинетической кривой 3 наблюдается появление ступеньки. Площадь над ней характеризует содержание связей С=С в хлорированных звеньях ХНК; она монотонно растет по мере увеличения глубины хлорирования.

ИК-спектры НК и ХНК при различной глубине хлорирования представлены на рис. 2. Как видно, с увеличением содержания Cl в ХНК в спектре повышается интенсивность полос 780 и 910 cm^{-1} . Полосу 780 cm^{-1} относим (в соответствии с данными теоретического анализа колебательных спектров галогензамещенных полимеров [8]) к смешанным валентным и деформационным колебаниям фрагментов, содержащих связи С—Cl. Принимая состав образца 5 равным $1 Cl/C_5$ (согласно результатам иодометрии и элементного анализа), можно по интенсивности полосы 780 cm^{-1} и данным озонирования о ненасыщенности оценить содержание Cl в образцах 1–4; такие оценки хорошо согласуются с данными других методов (таблица). Полосу 910 cm^{-1} следует отнести к неплоским деформационным колебаниям δ_{CH} в группе $CH_2=CR_1R_2$. В ряде теоретических и экспериментальных работ показано, что эта полоса полностью локализована в группе $CH_2=CR_1R_2$, а ее положение и коэффициент экстинкции слабо зависят от природы R_1 и R_2 . По интенсивности полос 910 и 857 cm^{-1} (цис-1,4-изопреновое звено) рассчитывали соотношения структур А и Б в ХНК, используя коэффициенты экстинкции $\epsilon_{857}=10,5$ и $\epsilon_{910}=110$ л/моль· cm (среднее для ряда модельных соединений и полимеров, содержащих группу $CH_2=C<$).

С увеличением содержания Cl в спектрах ХНК уменьшается интенсивность полосы 1378 cm^{-1} . По данным теоретического анализа колебательных спектров полизопрена [9], эта полоса относится к валентным и деформационным колебаниям, полностью локализованным в группе CH_3 , и устойчива по положению, вследствие чего ее удобно использовать для оценки содержания группы CH_3 как в полизопрене, так и в галогензамещенных полизопренах [8, 9]. Содержание групп CH_3 в ХНК определяли

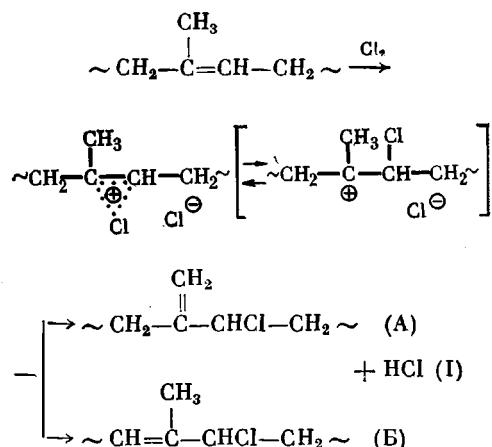
Состав образцов ХНК

Образец, №	Состав (Cl/C_5), определенный по		
	расходу хлора	elementному анализу	ИК-спектру
1	0,20	0,21	0,20
2	0,40	0,38	0,37
3	0,60	0,55	0,59
4	0,80	0,73	0,76
5	1,00	0,95	1,00
6	—	1,15	—
7	—	1,40	—

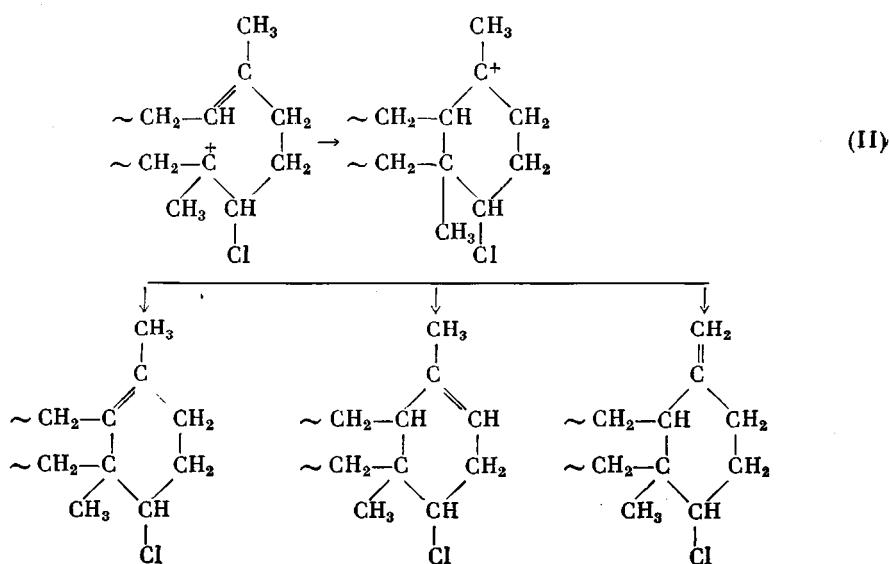
из отношения оптических плотностей полос 1378 и 1450 см⁻¹, которое в исходном НК принято за единицу.

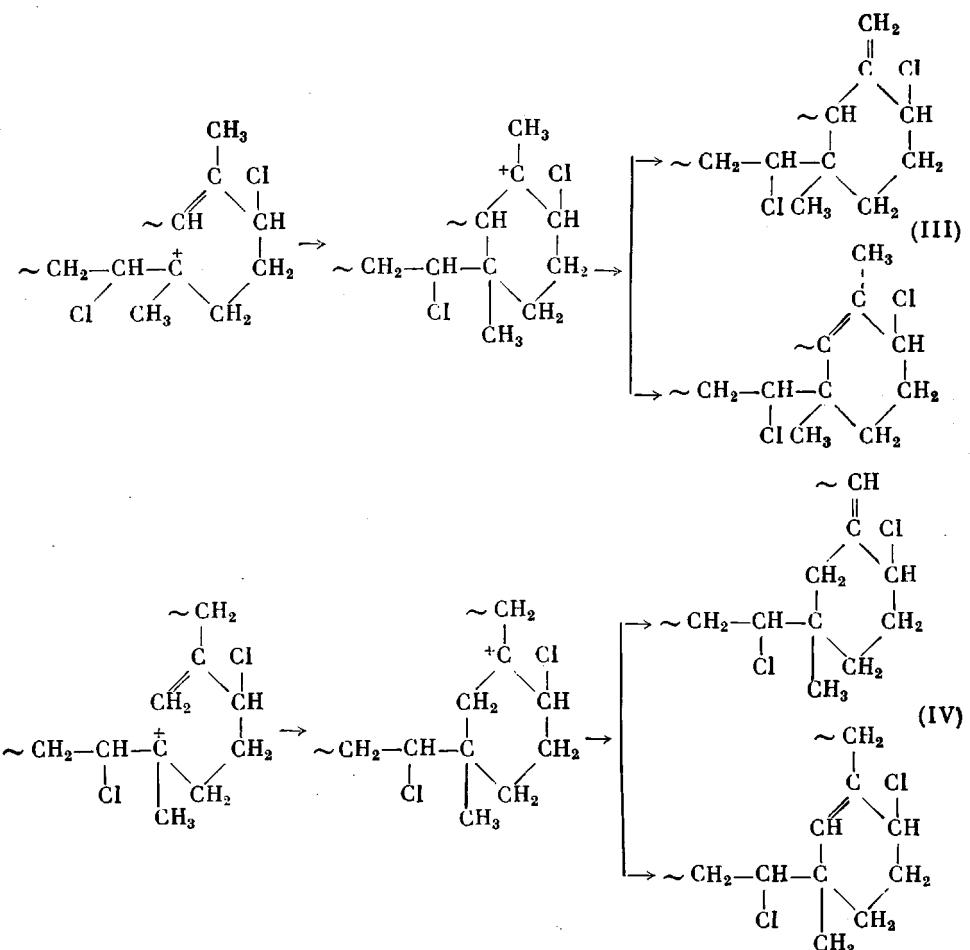
Данные об изменении строения НК в ходе хлорирования представлены на рис. 3. Сразу же отметим, общая ненасыщенность (прямая 1) в интервале состава ХНК 0–1,15 Cl/C₅ уменьшается практически линейно от 1 до ~0,8 >C=C</C₅. Отсюда следует: в ходе начальной стадии хлорирования НК параллельно с реакцией замещения идет циклизация (в условиях опытов вплоть до введения 1 Cl/C₅ не наблюдается присоединения хлора, т. е. этот путь расхода связей C=C исключен); вероятность циклизации не зависит от глубины хлорирования (в указанном интервале). Более резкое падение ненасыщенности в интервале 1,15–1,4 Cl/C₅ обусловлено (помимо циклизации) присоединением хлора по связям C=C.

Принятый в работе [5] механизм реакции замещения включает гетеролитический разрыв связи Cl–Cl с образованием катиона и последующим отщеплением протона



Циклизация, очевидно, может протекать в результате атаки катиона на связь C=C соседнего нехлорированного или хлорированного звена. Как следует из данных рис. 3, в циклизацию вовлекается ~20% образующихся по схеме (I) активных центров — катионов. Наиболее вероятным представляется образование промежуточного шестичленного циклического третичного карбкатиона с последующим отщеплением протона от соседних не замещенных хлором атомов углерода.





Рассмотрим теперь кинетику накопления в ХНК винилиденовых групп $\text{CH}_2=\text{C}<$. В актах хлорирования без циклизации такие группы образуются в хлорируемом звене при отщеплении протона от группы CH_3 , (схема (I), структура А). Если хлорирование сопровождается циклизацией, связь $\text{CH}_2=\text{C}<$ образуется в форме экзометиленовой группы цикла — в результате отщепления протона от группы CH_3 соседнего с хлорируемым звеном: это может быть либо нехлорированное звено (схема (II)), либо хлорированное звено структуры Б (схема (III)). В случае циклизации с участием соседнего хлорированного звена структуры А (схема (IV)), группы $\text{CH}_2=\text{C}<$, напротив, расходуются. И если реакция по схеме (IV) вносит существенный вклад в суммарный процесс циклизации, то накопление групп $\text{CH}_2=\text{C}<$ должно быть заметно меньшим, чем убыль групп CH_3 . Между тем, как видно из рис. 3 (прямые 2 и 3), в интервале 0–0,8 Cl/C_5 расход групп CH_3 практически равен приросту групп $\text{CH}_2=\text{C}<$. Такое совпадение позволяет предположить, что в указанном интервале глубины хлорирования участие звеньев структуры Б в циклообразовании значительно более вероятно, чем звеньев структуры А.

В этом интервале содержание групп $\text{CH}_2=\text{C}<$ растет с глубиной хлорирования линейно (рис. 3, прямая 3). Из этого можно заключить, что вероятность образования винилиденовых групп в актах «чистого» замещения по схеме (I) и среднее значение соответствующих вероятностей для замещения, сопровождаемого циклизацией по схемам (II) и (III), близки по величине.

Полученные результаты могут оказаться полезными при углубленных исследованиях механизма циклизации в ходе хлорирования НК. Следует подчеркнуть, что попытки непосредственно обнаружить циклические структуры в ХНК глубокой степени хлорирования ($\sim 3,5 \text{ Cl}/\text{C}_5$) до сего

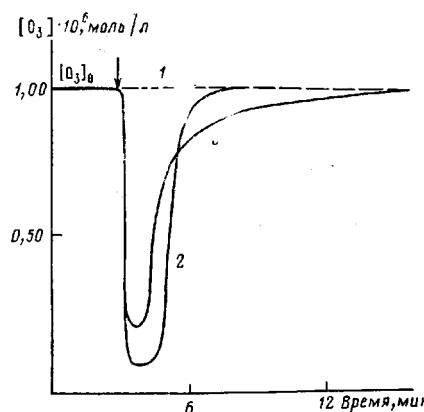


Рис. 1

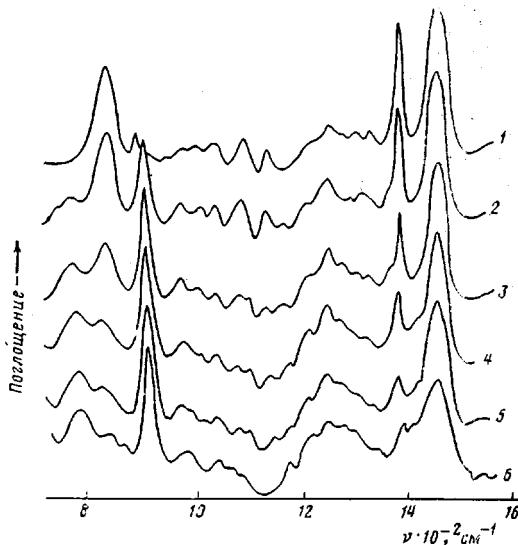


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика поглощения озона раствором полимера: 1 — концентрация O_3 на входе в реактор; 2, 3 — изменение концентрации O_3 на выходе из реактора для НК (2) и ХНК (3). Стрелкой отмечен момент ввода пробы

Рис. 2. ИК-спектры образцов НК (1) и ХНК состава (Cl/C_5): 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4); 0,8 (5) и 1,0 (6)

Рис. 3. Изменение содержания различных структурных фрагментов N в ходе хлорирования НК (в расчете на звено): 1 — $>C=C<$, 2 — $>C=CH_2$, 3 — $-CH_3$

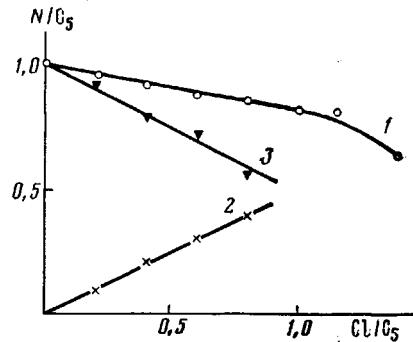


Рис. 3

времени были безуспешными даже при использовании столь мощного метода, как ^{13}C ЯМР [10]. Причина неудач очевидна: это сложность спектров, однозначная интерпретация которых требует синтеза и исследования слишком большого набора модельных соединений. Но, судя по данным настоящей работы, уже при глубине хлорирования 0,5—1,0 Cl/C_5 около 20—40% звеньев ХНК входят в циклические структуры. Вместе с тем набор возможных структурных элементов в макромолекулах такого состава относительно невелик: это структуры А и Б, а также, вероятно, неконденсированные шестичленные циклы, представленные на схемах (II) и (III); следовательно, резко сокращается набор требуемых моделей. Поэтому можно рекомендовать использовать для поиска методом ЯМР циклических структур именно продукты начальной стадии хлорирования НК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloomfield G. F. // J. Chem. Soc. 1943. № 7. P. 289.
2. Salomon G., Van der Schee A. C., Ketelaar A. A., Van Eyk B. J. // Disc. Faraday Soc. 1950. № 9. P. 291.
3. Ramakrishnan C. S., Raghunath D., Pande J. B. // Rubber Chem. and Technol. 1953. V. 26. P. 902.
4. Van Amerongen G. J., Koninsberger C., Salomon G. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 6. P. 639.
5. Krentsel L. B., Travin S. O., Litmanovich A. D., Yutujan K. K. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 4. P. 405.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 3. С. 464.
7. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. С. 154.

8. Кофман Р. Л., Кондратов О. И., Грибов Л. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 3. С. 456
9. Кофман В. Л., Кондратов О. И., Грибов Л. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 1. С. 85.
10. Makani S., Brigodiot M., Maréchal E., Dawans F., Durand J.-P. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 4081.

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

Поступила в редакцию
9.XII.1985

Институт химической физики
АН СССР

ON THE STRUCTURE OF PRODUCTS OF THE INITIAL STAGE OF CHLORINATION OF NATURAL RUBBER

Kofman V. L., Podmaster'ev V. V., Razumovskii S. D.,
Krentsel' L. B., Litmanovich A. D.

Summary

The structure of products of the initial stage of chlorination of natural rubber has been studied by ozonation and IR-spectrometry methods. The samples of homogeneous composition containing up to one chlorine atom per a monomer unit were obtained in the stop-flow unit. On the basis of data on unsaturation, methyl and vinylidene groups content in samples under study the proceeding of cyclization on the initial stage of chlorination was concluded and the probable ways of formation of cyclic structures were discussed.