

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 10

УДК 541.64:543.422

В. Н. Чещевой, Д. Н. Паламарев, В. А. Динер, В. А. Полушкин

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА НА КАОЛИНИТЕ

Методами ГПХ, ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии изучены продукты полимеризации α -пинена, адсорбированного на каолините из газовой фазы. По данным ГПХ, в результате полимеризации α -пинена образуется олиго- α -пинен с $M_n=500$ и $M_w=750$ при практически полном отсутствии мономерных соединений. Реакции полимеризации предшествуют сложные изомеризационные превращения α -пинена. Олиго- α -пинен включает мономерные звенья со структурой промежуточных изомеризатов. Предложен метод обработки ПМР-спектра путем выделения трех областей сигналов протонов — алифатических, алифатических при двойных связях и олефиновых. Структура олиго- α -пинена может быть описана сочетанием насыщенных и ненасыщенных изомеризованных звеньев, включая звенья с тетразамещенными двойными связями.

Продукты полимеризации терпеновых углеводородов обладают рядом ценных свойств и могут использоваться во многих отраслях промышленности [1]. Сдерживающим фактором на пути производства политерпеновых смол, на наш взгляд, являются невысокая степень конверсии при проведении полимеризации, а также одновременное образование низкомолекулярных продуктов изомеризации [2]. При взаимодействии растворов α -пинена с твердыми кислотными катализаторами выход полимерных продуктов повышается при увеличении эффективного времени пребывания мономера на их поверхности [3], что реализуется при низких концентрациях мономера в адсорбционных слоях. Этим условиям в наибольшей степени отвечает полимеризация мономеров, адсорбированных на твердых катализаторах из газовой фазы. Кроме того, в таких условиях осуществляются принципы полимеризационного наполнения, и полученный продукт можно рассматривать как наполненную политерпеновую смолу.

В круг минеральных наполнителей, обладающих каталитической способностью в реакциях катионной полимеризации, входит каолинит, применяемый для наполнения различных полимерных систем. Литературные данные по полимеризации α -пинена, адсорбированного на каолините из газовой фазы, отсутствуют. Вместе с тем структура полимера, определяющая комплекс его свойств, может существенным образом зависеть от природы каталитической системы и условий полимеризации. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача спектрального исследования продуктов полимеризации α -пинена, адсорбированного на каолините из газовой фазы.

Исследовали Al-форму каолинита Просяновского месторождения (обменная емкость 33,5 мкг-экв/г). α -Пинен очищали по общепринятым методикам. Перед полимеризацией каолинит сушили в вакууме (1,33 МПа) при 400 К. Полимеризацию проводили из насыщенных паров α -пинена при 298 К. Олиго- α -пинен (ОАП) с поверхности порошка экстрагировали CCl_4 . ММР-продуктов полимеризации определяли методом ГПХ на гель-хроматографе «Уотерс»¹. Спектры ПМР снимали на спектрометре «Тесла» BC 497 (100 МГц) на образцах в виде растворов в CCl_4 (5–10%) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Электронные спектры измеряли на спектрофотометре «Спеккорд М-40», ИК-спектры на приборе UR-20.

¹ Авторы благодарны А. И. Кузаву за методическую помощь в работе.

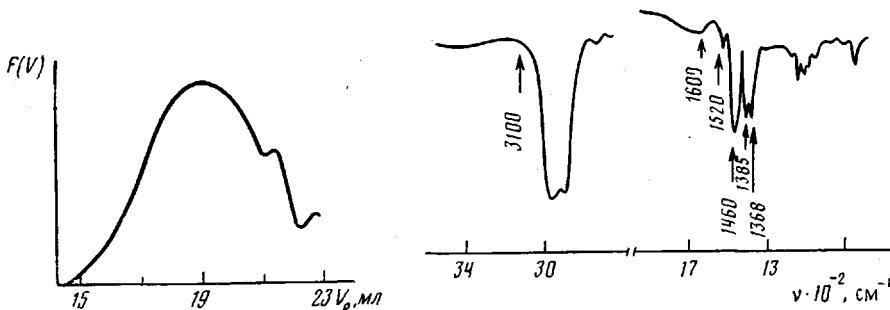


Рис. 1. Гель-хроматограмма ОАП

Рис. 2. ИК-спектр ОАП

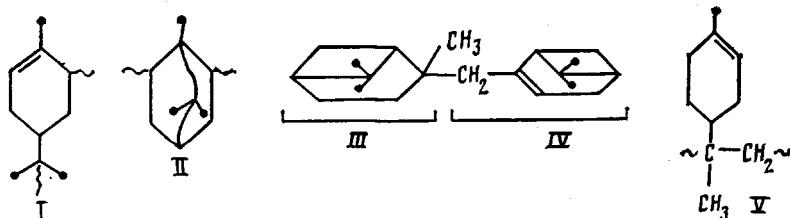
При полимеризации на каолините образуется ОАП, типичная гель-хроматограмма которого приведена на рис. 1. Были получены следующие молекулярные характеристики ОАП: $M_n = 500$, $M_w = 750$, $M_z = 1900$, $M_w/M_n = 1,50$, $M_z/M_w = 2,53$. Мономерные соединения в хроматограмме практически отсутствуют.

На рис. 2 приведен ИК-спектр ОАП. В спектре проявляются сильные полосы валентных колебаний C—H: 2962 см^{-1} ($\nu_{as}\text{CH}_3$), 2872 см^{-1} ($\nu_s\text{CH}_3$), 2926 см^{-1} ($\nu_{as}\text{CH}_2$) и 2853 см^{-1} ($\nu_s\text{CH}_3$). Полоса 1460 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C—H ($\delta_{as}\text{CH}_3$ и $\delta_s\text{CH}_2$). Гем-диметильный дублет 1368 и 1358 см^{-1} ($\delta_s\text{CH}_3$) относится к группировкам $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Полосы 1520 , 1600 и 3100 см^{-1} , хотя и имеют низкую интенсивность, свидетельствуют о присутствии в ОАП ароматических группировок. Дополнительно это подтверждается методом УФ-спектроскопии (рис. 3): в спектре ОАП четко проявляется характерная для ароматических соединений полоса с $\nu = 41\ 000 \text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре мономера.

Образец ОАП характеризуется малым содержанием двойных связей, на что указывает слабая полоса 1660 см^{-1} . При полимеризации на каолините мономеров, адсорбированных из газовой фазы, потеря ненасыщенности может быть обусловлена внутримолекулярными реакциями олигомеров или их окислением с преимущественным образованием групп C=O и OH [4]. Однако низкая интенсивность полос 1720 и 3450 см^{-1} позволяет пренебречь окислительными процессами в ОАП.

В присутствии кислот для α -пинена характерны реакции глубокой изомеризации. Поэтому при катионной полимеризации этого мономера следует учитывать возможность изомеризационных превращений его молекул на кислотных центрах, что наблюдается при катионной полимеризации многих мономеров [1]. Исходя из приведенных соображений, в ОАП, полученном полимеризацией на каолините, можно ожидать появления звеньев, имеющих структуру, существенно отличную от структуры α -пинена.

Для детального описания структуры ОАП был применен метод ПМР; ПМР-спектр ОАП приведен на рис. 4. Широкий набор сигналов гем-диметильных протонов ($\delta = 0,95$; $1,00$; $1,05 \text{ м.д.}$) свидетельствует о многообразии изомеризационных структур в ОАП. Согласно работам [1, 5, 6], при полимеризации α -пинена могут образовываться звенья со следующей структурой:



Структура I–V, а также структура α -пинена, лимонена [7] и поли- α -пинена, полученного полимеризацией в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ [8], были

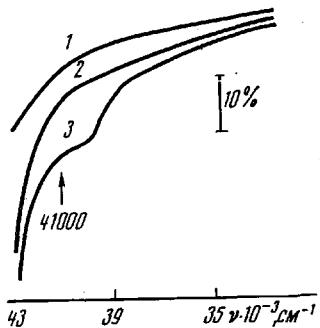


Рис. 3

Рис. 3. Спектры пропускания этанола (1), растворов α -пинена (2) и ОАП (3) в этаноле

Рис. 4

Рис. 4. ПМР-спектр ОАП

использованы при отнесении сигналов ПМР-спектра ОАП (табл. 1). Это позволило учесть все типы протонов, характерные для возможных продуктов изомеризации α -пинена. Однако спектр ОАП разрешен плохо, и интегрирование по каждому индивидуальному сигналу затруднительно. Это побудило воспользоваться упрощенной схемой его обработки. Были выделены три области сигналов протонов: алифатические ($\delta=0,8-1,5$ м. д.), алифатические при двойных связях ($\delta=1,5-2,3$ м. д.) и олефиновые ($\delta=4,7-5,3$ м. д.). Правомерность использования количественного анализа структуры по области олефиновых протонов в спектрах ПМР подтверждена в работах [8, 9] по установлению состава сополимера α -пинена с изобутиленом. Дополнительно пришлось допустить, что перекрывание алифатических областей при $\delta=1,5$ м.д. взаимно компенсируется. Тогда все структуры можно охарактеризовать отношениями выделенных областей спектра к его общей площади. При обработке спектров полимера α -пинена известного строения (структура I), приведенного в работе [8], а также α -пинена измеренные соотношения отличались от расчетных не более чем на 3 %. Это служит доказательством правильности отнесения сигналов выделенных областей спектра и тем самым правомерности применения предложенной упрощенной схемы.

Расчетное содержание протонов в выделенных областях для структур I-V, а также экспериментальные значения для ОАП приведены в табл. 2. Анализ данных табл. 2 показывает, что строение ОАП полностью не описывается ни одной из предлагаемых структур I-V.

Соотношение площади сигналов олефиновых протонов ОАП к общей площади спектра составляет 1:55. В то же время для ненасыщенных структур это соотношение существенно выше (1:16, 1:15, 1:16 для структур I, IV и V соответственно). Таким образом, по сравнению с указанными структурами для ОАП характерно перераспределение сигналов олефиновых и алифатических протонов: возрастание площади сигналов алифатических протонов при одновременном уменьшении площади сигналов олефиновых протонов и алифатических группировок при двойных связях. Так как совокупностью ненасыщенных, равно как и насыщенных структур олигомер охарактеризовать нельзя, очевидно, следует допустить, что ОАП одновременно включает звенья обоих типов.

Структура III является концевой. При ее переходе внутрь цепи соотношение олефиновых, алифатических при двойных связях и алифатических протонов составит 0:3:14. Это соотношение близко для структуры II (0:3:13). Такое же соотношение будет характеризовать и насыщенные структуры другого строения, образующиеся в результате изомеризации α -пинена [10]. Действительно, изомеризация в насыщенные соединения протекает без изменения числа протонов, и их отличие от структуры II проявляется в соотношении сигналов внутри выделенных областей, однако не оказывается на соотношении между областями. В связи с приведенными соображениями предложенная схема обработки спектра

Таблица 1

Отнесение сигналов в НМР-спектре ОАП

Сигналы ОАП δ , м. д.	Вид протона	Величина δ , м. д.		
		лимонен [7]	α -пинен [7]	поли- α -пинен [8]
0,90–1,10		—	0,84–1,26	0,90–1,10
1,20–1,25	$-\text{CH}_2-$	1,10–1,30	1,10–1,30	1,20–1,30
1,60–1,70		1,72–1,64	1,63	1,60–1,70
1,90–2,20		1,97	2,26	1,90–2,10
5,20–5,30		5,35	5,12	5,20–5,30
—		4,66	—	—
7,00		—	—	—

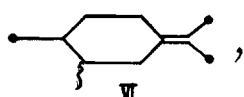
Таблица 2

Соотношение протонов в продуктах изомеризации α -пинена

Структура	Алифатические $\delta=0,8-1,5$ м. д.	Алифатические при двойных связях $\delta=1,5-2,3$ м. д.	Олефиновые $\delta=4,7-5,3$ м. д.	Структура	Алифатические $\delta=0,8-1,5$ м. д.	Алифатические при двойных связях $\delta=1,5-2,3$ м. д.	Олефиновые $\delta=4,7-5,3$ м. д.
I	8	7	1	V	7	8	1
II	13	3	0	VI	5	12	0
III	15	2	0	OAP	32	22	1
IV	8	6	1				

ОАП применима практически для всех возможных изомеризованных структур α -пинена.

Если из числа протонов, относящихся к каждой из трех выделенных областей, вычесть среднее число протонов, принадлежащих структурам с одним олефиновым протоном (I, IV, V), то можно получить соотношение протонов в насыщенных звеньях ОАП. Оно существенно отличается от соотношения, характерного для структуры II, и в среднем составляет 0 : 16 : 24. Обнаруженное расхождение можно объяснить только присутствием в ОАП звеньев с тетразамещенными двойными связями. Такие звенья не проявляются в олефиновой области, но изменяют соотношение протонов в алифатических областях. Примером может служить концевое звено структуры, образующееся в результате ограничения цепи с соотношением протонов 0 : 12 : 5. Тогда соотношение 0 : 16 : 24 можно описать следующим набором структур II и VI: $4/3(0:3:13)+1(0:12:5)$.



Выше были рассмотрены основные направления изомеризационных превращений α -пинена при полимеризации на каолините. Однако, как следует из табл. 1, для полимеризации α -пинена характерно образование относительно небольших количеств ароматических структур. По данным табл. 2, оно составляет 1 звено на 50 молекул олигомера.

Источником ароматических звеньев в ОАП могут явиться два процессы — миграция двойных связей в олигомерной молекуле и изомеризация протонированной молекулы α -пинена с последующим включением в рас-

тущую цепь. Механизм миграции двойных связей в присутствии кислотных катализаторов на примере диеновых полимеров изучен в работе [11]. Поскольку лимонен, являющийся основным продуктом изомеризации α -пинена, можно рассматривать как циклический димер изопрена, то результаты этой работы применимы и к ОАП. Вместе с тем при полимеризации изопрена на каолините [12] преобладал процесс циклизации олигомерных молекул, но ароматические структуры не образовывались. По литературным данным [2], в результате изомеризации α -пинена на алюмосиликатах может образовываться ароматическое соединение — цимол. Вместе с тем цимол не способен к полимеризации, а по данным ГПХ, соединения с ММ цимола в продуктах реакции отсутствуют. Уширение сигнала с $\delta=7,0$ м.д. также свидетельствует о том, что ароматические звенья включены в олигомерные молекулы. В связи с этим можно полагать, что на каолините также происходит изомеризация α -пинена в цимол, а включение последнего в цепь осуществляется путем передачи цепи на него по схеме, приведенной в работе [13].

Таким образом, проведенное исследование показало, что каолинит является эффективным катализатором полимеризации адсорбированного α -пинена. Реакции полимеризации предшествует изомеризация, что обуславливает сложное строение ОАП, включающего мономерные звенья со структурой промежуточных изомеризатов. Процессы изомеризации ведут к резкому снижению ненасыщенности ОАП, что должно способствовать улучшению его эксплуатационных свойств вследствие повышения стабильности к окислению.

Авторы благодарят Б. Л. Цетлина за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennedy J. P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. N. Y., 1982. P. 496.
2. Выродов В. А., Старцева Л. Г., Степанова Г. А. Каталитические превращения компонентов скпицидара и получение полимеров терпенов: Обзор. Информ. М., 1986. 44 с.
3. Рудаков Г. А., Писарев Т. Н., Овсюкова Н. Ф. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1981. № 6. С. 14.
4. Таругина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986. 248 с.
5. Roberts W. J., Day A. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1227.
6. Катионная полимеризация/Под ред. Плеща П. М., 1966. С. 314.
7. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Т. 2. М., 1969. С. 415.
8. Kennedy J. P., Nakao M. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1977. V. 11. № 9. С. 1621.
9. Kennedy J. P., Chou T. // Advances Polymer. Sci. 1976. V. 21. P. 1.
10. Рудаков Г. А. Химия и технология камфоры. М., 1976. С. 37.
11. Кропачева Е. Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973. 280 с.
12. Чешевой В. Н., Динер В. А., Полушкин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 784.
13. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.; Л., 1965. С. 320.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
25.03.88

V. N. Cheshchevoi, D. N. Palamarev, V. A. Diner, V. A. Polushkin

SPECTRAL STUDY OF PRODUCTS OF OLGOMERIZATION OF α -PINENE ON KAOLINITE

Summary

Products of polymerization of α -pinene adsorbed onto kaolinite from the gaseous phase have been studied by GPC, IR- and PMR-spectroscopy methods. GPC data point out the formation of oligo- α -pinene having $M_n=500$ and $M_w=50$ without monomer compounds. The complicated isomerizational transformations of α -pinene precede the polymerization reactions. Oligo- α -pinene includes the monomer units having the structure of intermediate isomerizates. The method of treatment of the PMR spectrum by extraction of three regions of protons signals — aliphatic, aliphatic at double bonds and olefine ones — is proposed. Structure of oligo- α -pinene can be described by combination of saturated and unsaturated isomeric units including units having tetrasubstituted double bonds.