

## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*И. А. Туторский, С. В. Новиков и Б. А. Догадкин*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2026
II. Реакции присоединения по двойной связи . . . . .	2026
1. Взаимодействие с соединениями, содержащими сульфогидрильную группу . . . . .	2026
2. Взаимодействие с галогеноводородами . . . . .	2031
3. Гидрирование . . . . .	2033
4. Взаимодействие с пербензойной кислотой . . . . .	2035
III. Реакции с участием двойных и аллильных связей . . . . .	2035
1. Взаимодействие с этиленовыми мономерами . . . . .	2035
2. Взаимодействие с альдегидами . . . . .	2038
3. Взаимодействие с молекулярным хлором . . . . .	2040
4. Взаимодействие с бромом и другими галоидирующими агентами . . . . .	2045

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время из всех известных полимерных материалов наиболее широкое применение находят диеновые полимеры.

Полимеризация диенов приводит к получению эластомеров, которые приобретают все необходимые свойства в процессе дальнейшей переработки (пластикация, вулканизация). Наряду с проблемой переработки и модификации существует проблема стабилизации полимерного материала. Эффективное решение этих проблем невозможно без знания химической природы используемых полимеров.

Следует отметить, что до сих пор не проводилось детального исследования реакционной способности диеновых полимеров как класса органических соединений. Большинство работ в области химии диеновых полимеров носит прикладной характер и связано с изучением вулканизации и стабилизации полимеров, либо направлено на изучение отдельных реакций диеновых полимеров, таких, как хлорирование, гидрохлорирование и т. п. В то же время, не зная общих закономерностей химии диеновых полимеров, нельзя эффективно проводить работы прикладного характера, направленные на решение частных практических проблем.

Настоящий обзор имеет целью критическое рассмотрение и систематизацию литературного материала по химии диеновых полимеров, накопившегося к концу 1965 г. Сделана попытка установить специфику двойных связей в полимерах, имеющих регулярную 1,5-полиеновую структуру. В обзор не включены подробно рассматриваемые в ряде монографий материалы по реакциям вулканизации и окисления.

## II. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

## 1. Взаимодействие с соединениями, содержащими сульфогидрильную группу

Взаимодействие сероводорода и меркаптанов с олефинами подробно изучал Нэйлор<sup>1</sup>. Сероводород под каталитическим действием серы легко присоединяется по двойной связи полизопрена в соответствии с

правилом Марковникова. Образующийся тиол может вступать в реакцию с другой двойной связью, давая сульфид. Окисление двух тиолов приводит к образованию дисульфида. В результате двух последних реакций происходит поперечное сшивание макромолекул каучука. В присутствии перекиси или при УФ облучении сероводород присоединяется по двойной связи полизопрена против правила Марковникова.

Присоединение алкил- и арилтиолов по двойной связи также происходит в соответствии с правилом Марковникова в присутствии серы и против правила Марковникова при проведении реакции в присутствии перекисей<sup>2</sup>. Чем легче протекает гомолитический разрыв связи S—H, тем больше кислотность тиола, тем активнее тиол относительно двойной связи. Прилежаева и Шостаковский<sup>3</sup> приводят следующий ряд активности тиолов по отношению к олефинам:



Электронодонорные группы в тиильном радикале снижают его активность относительно двойной связи, электроноакцепторные группы, напротив, повышают ее. Снижение электронной плотности двойной связи приводит к уменьшению ее реакционной способности по отношению к тиолам.

Сопряженные, винильные, концевые двойные связи, а также двойные связи в циклах легко вступают в реакцию с тиолами, внутренние несопряженные двойные связи менее реакционны относительно тиолов<sup>4</sup>.

Натуральный каучук обнаруживает низкую реакционную способность по отношению к тиолам. Он не реагирует с этилтиолом, изопентатиолом, тиофенолом<sup>5</sup>, три- и гексаметилендитиолами<sup>6</sup> при проведении реакции в инертной среде в присутствии перекиси или при УФ облучении. В то же время присоединение тиолов к низкомолекулярным олефинам, моделирующим структуру полизопрена, в аналогичных условиях проведения реакции имеет место. Каннин установил следующий ряд активности олефинов по отношению к тиолам: циклогексен $>$ дигидромирцен $>$ сквален $>$ натуральный *цис*-полизопрен.

Присоединение тиолов по двойным связям диеновых полимеров происходит в том случае, когда в реакции в качестве третьего компонента принимает участие кислород воздуха, или в условиях проведения реакции в латексе. Халл с сотрудниками<sup>7</sup> вулканизовал натуральный каучук на вальцах на воздухе с помощью алифатических и ароматических дитиолов, инертных относительно полизопрена при проведении реакции в растворителе в отсутствие кислорода воздуха. Фоксли<sup>8</sup> отмечает активность додецилмеркаптана относительно полизопрена при проведении реакции в растворе, в присутствии кислорода, в то время как в инертной среде взаимодействие этих веществ не имеет места. Догадкин с сотр.<sup>9</sup> наблюдали взаимодействие тиолов с полизопреном в присутствии кислорода и отсутствие взаимодействия между ними при проведении реакции в инертной среде, даже в области повышенных температур. Пирсон<sup>10</sup> добился высокой степени насыщения полибутадиена метилтиолом, проводя реакцию в латексе с избытком меркаптана при 30—60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Реакцию этилмеркаптана с диеновыми полимерами в латексе описал Сернюк<sup>4</sup>.

Значительное внимание привлекает взаимодействие тиогликолевой кислоты и ее производных с диеновыми полимерами. Установлено, что при проведении реакции натурального полизопрена с тиогликолевой

кислотой<sup>5</sup> и ее эфирами<sup>11, 12</sup> в инертной среде, в широком интервале температур, в присутствии инициаторов (динитрил азоизомасляной кислоты, гидроперекись кумола) и при УФ облучении, присоединение указанных меркаптанов по двойным связям не имеет места. В то же время тиогликолевая кислота легко присоединяется к циклогексену, 1-метилциклогексену и дигидромирцену в присутствии перекисей при комнатной температуре и к сквалену при УФ облучении<sup>5</sup>. Этиловый эфир тиогликолевой кислоты присоединяется к изопентену на 67% и дигидромирцену на 30%, но не взаимодействует в тех же условиях с натуральными *цис*- и *транс*-полиизопренами<sup>11, 12</sup>.

Такое различие в реакционной способности полиизопренов и модельных низкомолекулярных соединений относительно слабо электрофильных агентов объясняется взаимным влиянием двойных связей в 1,5-полиеновых системах, приводящим к снижению их электронной плотности<sup>13</sup>.

С точки зрения классической химии, возможность взаимного влияния двойных связей через две связи С—С, и особенно через три, не допускается. Однако экспериментальные данные указывают на то, что метиленовый мостик не является значительной помехой и высоким барьером для цепи сопряжения<sup>14</sup>. В случае этиленового мостика, как было установлено методом ЭПР в работе Воеводского с сотрудниками<sup>15, 16</sup>, такое взаимодействие двойных связей также возможно. Осуществление взаимного влияния двойных связей через одну связь С—С сопровождается значительным снижением энергетического состояния молекулы (5:50 ккал/моль). В случае 1,5-диена энергия этого взаимодействия значительно меньше, но все же достаточна для того, чтобы оказать существенное влияние на реакционную способность двойных связей<sup>15</sup>. При переходе от 1,5-диена к 1,5-полиеновой системе энергия взаимного влияния двойных связей возрастает, что проявляется в наблюдаемом снижении их реакционной способности.

Инертность полиизопренов относительно тиогликолевой кислоты и ее эфиров не проявляется, если в качестве третьего компонента в реакции участвует кислород воздуха<sup>17, 18</sup> или при проведении реакции в латексе<sup>4, 19</sup>. В последнем случае реакция, по-видимому, катализируется веществами некаучуковой части глобул латекса. Механизм этого катализа в литературе не рассматривается.

Каннин<sup>20</sup> изучал взаимодействие тиоуксусной кислоты и ее хлорпроизводных с натуральным *цис*-полиизопреном и модельными соединениями. Тиоуксусная кислота количественно присоединяется к полиизопрену в бензole при УФ облучении в течение нескольких часов. В отсутствие облучения реакция не протекает даже при 100—130°. Монохлортиоуксусная кислота количественно присоединяется к полизопрену в темноте в присутствии аскаридола. УФ облучение ускоряет реакцию. Аналогично протекает реакция полизопрена с ди- и трихлортиоуксусными кислотами.

Сравнение реакционной способности двойных связей в полизопрене, циклогексене, дигидромирцене и сквалене относительно тиоуксусных кислот показало, что ряд активности указанных олефинов, полученный в реакциях с тиолами, сохраняется и в данном случае.

Риттер<sup>21, 22</sup> дает следующий ряд активности тиокислот по отношению к натуральному *цис*-полиизопрену: тиокаприловая > тиобензойная >  $\beta$ -тионафтойная > тиоуксусная > тиостеариновая > трихлортиоуксусная кислота. Реакцию проводили в ксилоле (6%-ный раствор полимера) в две стадии. На первой стадии вводили незначительный избыток тиокислоты, реакцию проводили при комнатной температуре в

атмосфере углекислого газа, на свету в течение недели. На второй стадии продукт реагировал с 25%-ным избытком тиокислоты в течение восьми дней при комнатной температуре, на свету, в атмосфере углекислого газа. Большая активность тиоуксусной кислоты по сравнению с трихлортиоуксусной находится в противоречии с данными Каннина<sup>20</sup> и представляется нам сомнительной.

Дитиоадипиновая и дитиосебациновая кислоты<sup>6</sup> присоединяются к натуральному *цикло*-полиизопрену на вальцах, приводя к сшиванию макромолекул. Перекиси и УФ-облучение ускоряют реакцию. При проведении реакции дитиоадипиновой кислоты с полиизопреном в бензole (10%-ный раствор полимера) глубина реакции достигает 45% при 100°.

Дитиокислоты, полученные в результате замены обоих атомов кислорода карбоксильной группы на серу, не присоединяются к натуральному *цикло*-полиизопрену<sup>21</sup>.

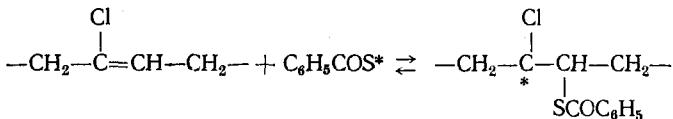
Подробно исследована реакция тиобензойной кислоты с натуральными *цикло*- и *транс*-полиизопренами<sup>11, 12, 22</sup>. Реакцию проводили в инертной среде (аргон), в ксиоле и хлорбензole, в широком интервале температур (20–125°), в области концентраций 0,05–1,0%. Полимер и тиокислоту брали в эквимолекулярном соотношении, в качестве инициатора реакции применяли гидроперекись кумола. Реакция протекает по радикальному механизму, глубина реакции пропорциональна количеству инициатора, а ее температурная зависимость имеет максимум в области 60–80°. Выявлена аномальная зависимость глубины реакции от концентрации реагирующих веществ, имеющая максимум в области 0,1–0,3%, что связывается с явлением ассоциации макромолекул полиизопрена в указанной области концентраций. Существенной разницы в реакционной способности *цикло*- и *транс*-полиизопренов относительно тиобензойной кислоты не обнаружено.

Количество тиобензойной кислоты в высокомолекулярной фракции продуктов реакции значительно превосходит средний расход тиокислоты в реакции, что возможно лишь при нестатистическом протекании реакции полиизопренов с тиобензойной кислотой. Нестатистический характер присоединения тиобензойной кислоты к полиизопренам имеет место вследствие развития реакции по внутримолекулярному цепному механизму. Как отмечалось выше, в 1,5-полиеновых системах осуществляется взаимодействие двойных связей, приводящее к снижению их реакционной способности. Присоединение молекулы тиокислоты по одной двойной связи в такой системе приводит к повышению электронной плотности двух соседних двойных связей вследствие нарушения условий их взаимодействия. Таким образом, один акт присоединения приводит к активации двух двойных связей. Вероятность присоединения следующих молекул тиокислоты по таким двойным связям возрастает, и в дальнейшем процесс присоединения тиобензойной кислоты протекает избирательно, т. е. реагирует не случайная двойная связь, а двойная связь, соседняя с прореагировавшей. Исчезновение активированной двойной связи в ходе реакции, в свою очередь, приводит к активации новой двойной связи. Создаются условия для развития цепного внутримолекулярного механизма реакций 1,5-полиеновых систем.

Исследование взаимодействия полихлоропрена с тиобензойной кислотой<sup>24</sup> позволило установить влияние сильноэлектроотрицательного атома хлора, расположенного при двойной связи, на реакционную способность двойных связей, регулярно чередующихся в положении 1,5. В то время как присоединение тиобензойной кислоты к полиизопренам протекает по радикальному механизму, в случае полихлоропрена этот

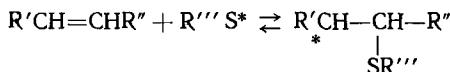
механизм не реализуется. Введение в реакционную среду до 12 мол. % гидроперекиси кумола не отражается на скорости и глубине реакции.

Очевидно, макрорадикал, образующийся в результате присоединения тиильного радикала по двойной связи



в значительной степени стабилизован действием электроотрицательного атома хлора и не способен к продолжению реакционной цепи. Ионный механизм реакции также исключен, так как диэлектрическая постоянная растворителя, изменяющаяся в широких пределах, не влияет на скорость и глубину реакции. Сделано предположение о том, что присоединение тиобензойной кислоты по двойной связи полихлоропрена протекает через стадию образования промежуточного молекулярного комплекса.

Кинетические исследования Сивертца<sup>25-28</sup> показали высокую обратимость реакции присоединения тиильного радикала по двойной связи при проведении реакции в газовой и жидкой фазах:



В результате распада промежуточного комплекса двойная связь регенерируется как в *цис*-, так и в *транс*-конфигурации. При взаимодействии метилтиола с бутеном-2 скорость распада промежуточного комплекса с образованием *транс*-бутена в 4 раза выше, чем скорость распада с образованием *цис*-бутена, и в 80 раз выше скорости образования продукта присоединения. Следствием высокой обратимости реакции присоединения тиосоединений по двойным связям является изомеризация двойных связей в таких реакциях.

Каннин<sup>29</sup> наблюдал изомеризацию натурального *цис*-полиизопрена при взаимодействии последнего с тиокислотами. Использовались небольшие количества (0,1÷1,0%) хлортиоуксусной, трихлортиоуксусной и тионафтойной кислот. Реакцию проводили в растворе и латексе, под вакуумом, без катализатора, в течение 6 час. при 100°. Наиболее эффективной оказалась тионафтойная кислота.

Изомеризацию натуральных *цис*- и *транс*-полиизопренов в реакции с тиобензойной кислотой изучали на вальцах, в растворе и латексе<sup>30, 31</sup>. Установлено равновесное соотношение *цис*- и *транс*-структур в изомеризованных продуктах, равное 43:57. Отмечается высокая эффективность изомеризующего агента — значительная степень изомеризации достигается при содержании в системе одной молекулы тиобензойной кислоты на 1270 изопреновых звеньев. Аналогичную эффективность в качестве изомеризующих агентов проявляютmonoхлортиоуксусная, трихлортиоуксусная, тионафтойная, тиосалициловая и тиостеариновая кислоты<sup>32</sup>.

Данные по изомеризации *цис*-полибутадиена в присутствии тиосоединений несколько противоречивы. Голуб<sup>33</sup> и Сили<sup>34</sup> считают, что при равновесной изомеризации достигается соотношение *цис*- и *транс*-структур, равное 5:95. Бержер и Бакли<sup>35</sup>, проводя изомеризацию *цис*- и *транс*-полибутадиена по Голубу, получили равновесное соотношение *цис*- и *транс*-структур 25:75. Изомеризацию проводили в растворе при 25°, в качестве растворителей использовали бензол и толуол. Изомеризующими агентами служили тионафтойная кислота и дифенилсуль-

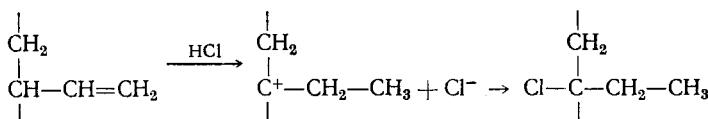
фид, реакцию проводили при УФ облучении. Скорость изомеризации повышается с увеличением концентрации полимера и интенсивности излучения и не зависит от концентрации изомеризующего агента в области 1—10 г/л.

## 2. Взаимодействие с галоидводородами

Реакцию натурального *цис*-полиизопрена с фтористым водородом описал Том<sup>36</sup>. Реакцию проводили в растворе, в интервале температур  $-26 \div 40^\circ$ . Наряду с присоединением фтористого водорода по двойным связям наблюдается значительная циклизация, вызываемая обратной реакцией отщепления HF, причем с повышением температуры скорость циклизации увеличивается. При  $40^\circ$  присоединение совсем не идет, протекает только циклизация. В конечном продукте всегда сохраняется часть непрореагировавших двойных связей. Наилучшим растворителем для реакции присоединения является ксилол; в бензole и толуоле протекает значительная циклизация, в четыреххлористом углероде и хлороформе присоединение не имеет места. В ксилоле при  $-26^\circ$  присоединяется 70% фтористого водорода от теоретически возможного, при этом 25% двойных связей вступают в реакцию циклизации. Температурная и временная зависимости глубины реакции присоединения имеют вид кривой с максимумом.

Большое внимание привлекает взаимодействие диеновых полимеров с хлористым водородом. Последний легко присоединяется к натуральному *цис*-полиизопренау при умеренных температурах в масле, растворе и латексе<sup>37</sup>. В присутствии перекиси присоединение протекает по радикальному механизму против правила Марковникова<sup>38, 39</sup>. Синтетический полиизопрепен<sup>37</sup> дает продукт неполного присоединения. Метилированные двойные связи в полиизопрене более реакционноспособны, чем двойные связи полибутадиена.

В результате присоединения хлористого водорода к полиизопрену образуется третичный хлорид. Виниловые связи в полибутадиене также могут образовывать третичный хлорид благодаря перегруппировке Уитмора:



Штаудингер<sup>40</sup> установил значительное снижение вязкости растворов натуральных *цис*- и *транс*-полиизопренов в процессе гидрохлорирования и показал, что это является следствием протекающей одновременно с присоединением реакции циклизации.

Образование внутримолекулярных циклов при гидрохлорировании натурального каучука наблюдал также Джеман<sup>41</sup>. Более поздние исследования весьма разноречивы и сводятся либо к утверждению полной циклизации при гидрохлорировании с последующим раскрытием циклов под действием HCl<sup>42</sup>, либо к утверждению, что реакция ограничивается присоединением и *цис*-*транс*-изомеризацией, а циклизация не протекает совсем<sup>43, 44</sup>. Этот вывод сделан авторами на основании расчета баланса двойных связей в продуктах реакции. Сумма оставшихся двойных связей и связей, исчезнувших в результате присоединения хлора, равна непредельности исходного полимера. Голуб и Геллер<sup>45</sup> с помощью метода ЯМР высокого разрешения показали, что гидрохлорирование натурального каучука и балаты сопровождается цик-

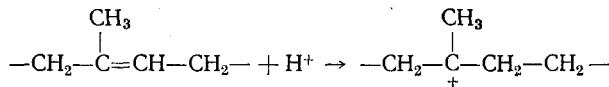
лизацией, тогда как *цис-транс*-изомеризация при этом протекает в не-значительной степени или не протекает совсем.

При взаимодействии 3,4-полиизопрена с хлористым водородом<sup>46</sup> образуется преимущественно моноциклическая структура с присоединением одной молекулы HCl на две двойные связи. Циклогидрохлорирование 3,4-полиизопрена протекает по ионному механизму. В пользу образования моноциклической структуры свидетельствует содержание хлора в продуктах реакции, а также данные ЯМР и ИК спектроскопии.

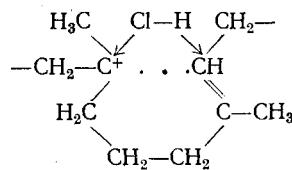
В то время как реакция циклогидрохлорирования 3,4-полиизопрена протекает при  $10\div 80^\circ$ , для проведения аналогичной реакции 1,2-поли-бутадиена требуется значительно более жесткие условия. Продукт циклогидрохлорирования 1,2-полибутадиена также имеет моноциклическую структуру.

Ван Вирсен<sup>47</sup> исследовал влияние растворителей на процесс гидрохлорирования натурального *цис*-полиизопрена. При проведении реакции в толуоле кинетические кривые имеют плавный характер. В смеси толуола с этилацетатом или диоксаном реакция имеет ярко выраженный индукционный период. Появление индукционного периода автор связывает с протеканием реакции через промежуточную стадию образования  $\pi$ -комплекса. Конкурирующее действие кислородсодержащих растворителей, также способных к образованию  $\pi$ -комплексов с хлористым водородом, и приводит к появлению наблюдаемого индукционного периода реакции. Отрицательный температурный коэффициент реакции также рассматривается как доказательство того, что реакция протекает через стадию образования  $\pi$ -комплекса<sup>47, 48</sup>.

Гордон и Тэйлор<sup>49</sup> полагают, что присоединение хлористого водорода к *цис*-полиизопрену протекает через стадию образования промежуточного карбониевого иона, как это имеет место в реакции циклизации. В соответствии с предлагаемой схемой реакции присоединяется по двойной связи, образуя карбониевый ион:



Последний образует псевдоциклокарбониевый ион:



Затем по псевдосвязи присоединяется нейтральная молекула хлористого водорода. Последний акт приводит к регенерации карбониевого иона. В соответствии с этой схемой присоединение нейтральных молекул хлористого водорода по двойным связям полизопрена, регулярно чередующимся в положении 1,5, должно протекать по внутримолекулярному цепному механизму. Высокая скорость реакций гидрохлорирования рассматривается авторами как одно из доказательств в пользу цепного внутримолекулярного механизма присоединения хлористого водорода к полизопрену. При этом они не допускают возможности электронного взаимодействия двойных связей, разделенных тремя связями С—С. Мы полагаем, что именно такое взаимодействие

двойных связей в 1,5-полиенах создает условия для развития реакции гидрохлорирования по цепному внутримолекулярному механизму. Интересна большая активность внутренних двойных связей по сравнению с винильными относительно хлористого водорода<sup>37, 50</sup>.

Подробно изучена реакция гидрохлорирования полизопренов в латексе<sup>47, 49, 51–53</sup>. При нормальном давлении скорость реакции очень невелика вследствие малой скорости диффузии хлористого водорода в глобулы латекса. Повышение давления до 2 атм увеличивает скорость реакции в 10 раз. При этом концентрация хлористого водорода в латексе повышается лишь на несколько процентов. Реакция имеет отрицательный температурный коэффициент. Глубина гидрохлорирования натурального *цис*-полизопрена в латексе достигает 98–99 %, циклизация отсутствует.

Присоединение бромистого водорода к натуральному *цис*-полизопрену в присутствии перекиси протекает по радикальному механизму с образованием вторичного бромида<sup>37</sup>. Кинетический анализ продуктов гидробромирования обнаружил высокую активность брома в продуктах присоединения, характерную для третичных бромидов. Туо<sup>54</sup> объясняет это влиянием метильной группы, находящейся в  $\alpha$ -положении ко вторичному брому. Для вторичных хлоридов подобного влияния метильной группы на реактивность хлора не наблюдалось.

### 3. Гидрирование

Реакция гидрирования занимает особое место в химии диеновых полимеров. В классических работах по гидрированию натурального каучука, проведенных Штаудингером<sup>55</sup> и Пуммерером<sup>56</sup>, был сделан ряд важных наблюдений и сформулировано понятие о макромолекулах. В последнее время гидрирование полизопрена изучали Якубчик с сотрудниками<sup>57</sup>. Натуральный и синтетический *цис*-полизопрены гидрировались в декалине на никелевом катализаторе при 80–140°, давлении 80–100 ат, концентрации раствора 0,5 % в присутствии 1 % антиоксиданта. Синтетический полизопрен гидрируется легче, так как имеет меньший молекулярный вес, что, по мнению авторов, обеспечивает большую подвижность сегментов его макромолекул по сравнению с натуральным *цис*-полизопреном. Глубина реакции растет с повышением температуры и увеличением количества катализатора. Максимальная глубина реакции составляет ~80 % насыщения двойных связей. Спектральный анализ показал отсутствие *транс*-звеньев в продукте гидрирования. Коэффициент рефракции линейно уменьшается с глубиной реакции, на основании чего авторы делают вывод об отсутствии циклизации. Однако этот вывод требует дополнительного подтверждения, так как уменьшение показателя преломления с уменьшением количества двойных связей может перекрываться его возрастанием за счет циклизации.

Бейтман<sup>58</sup> отмечает пониженную реакционную способность натурального *цис*-полизопрена по сравнению с низкомолекулярными модельными олефинами в реакциях гидрирования. Очевидно, это связано с понижением электронной плотности двойных связей в 1,5-диеновых системах вследствие эффекта взаимодействия двойных связей. Как уже отмечалось выше, взаимодействие двойных связей в таких системах создает условия для развития реакций 1,5-полиенов по внутримолекулярному цепному механизму.

Большое внимание уделяется изучению реакции гидрирования полибутадиена. Джонс<sup>59</sup> изучал гидрирование полибутадиена на никеле-

вом катализаторе при 140—180°. Количество используемого катализатора является определяющим фактором реакции. Введение всего катализатора сразу гораздо эффективнее, чем введение по частям. Значительное влияние на глубину реакции оказывает температура. С повышением температуры от 140 до 180° ненасыщенность продукта снижается с 34,6 до 9,5%.

**Фракционирование продуктов гидрирования натрийбутиадиенового каучука в системе пентан—диоксан**

Фракционируемый образец	№ фракции	Весовая доля, %	Непредельность, %
Гидрополибутиадиен с непредельностью 42%	1	22,3	1,0
	2	18,6	1,5
	3	3,0	2,6
	4	29,4	66,0
	5	26,8	77,2
Гидрополибутиадиен с непредельностью 24 %	1	50,0	1,0
	2	7,0	1,6
	3	10,6	1,0
	4	5,4	4,0
	5	27,0	66,0

Изменение концентрации раствора в пределах 0,2—0,8% не влияет на реакцию. Реакция заканчивается за 20—30 мин., причем глубина ее составляет ~60%. Циклизация, по-видимому, отсутствует, на что указывает снижение коэффициента рефракции. Относительная вязкость несколько снижается из-за изменения конфигурации макромолекул, молекулярный вес остается постоянным. Гидрирование в изооктане при 60—140° показало практическое отсутствие температурной зависимости скорости реакции.

Гидрирование *цис*-полибутиадиена (95% ненасыщенности от теоретической, 5% *транс*-1,4-звеньев, 6% винильных связей) исследовалось в декалине, в присутствии 1% неозона D, на палладиевом, платиновом и никелевом катализаторах<sup>62—64</sup>. В то время как гидрирование низкомолекулярных олефинов идет с постоянной скоростью до глубины превращения 50%, скорость гидрирования макромолекул *цис*-полибутиадиена понижается в ходе реакции благодаря сильному изменению жесткости цепи, сопровождаемому резким повышением вязкости, при переходе от полидиена с *цис*-конфигурацией к насыщенному полиэтилену. Нерегулярный полибутиадиен не обладает гибкостью *цис*-полибутиадиена, поэтому его гидрирование не сопровождается столь значительным повышением вязкости.

При гидрировании нефракционированного образца полибутиадиена образуется смесь макромолекул с различной непредельностью<sup>65—67</sup>. Эта негомогенность продуктов гидрирования может быть связана как с гетерогенным характером реакции, влиянием молекулярного веса полимера, так и с взаимодействием двойных связей в 1,5-полиеновых системах.

Фракционирование продуктов неполного гидрирования натрийбутиадиенового каучука на палладиевом катализаторе приводит к получению фракций с резко различной непредельностью (см. таблицу)<sup>66, 67</sup>.

Полибутиадиен может также гидрироваться в гомогенных условиях, в присутствии растворимой катализитической системы типа катализаторов Циглера<sup>68, 69</sup>. В качестве катализатора может применяться система триизобутилалюминий — изопропилтитанат. Гидрирование проводят в автоклаве при давлении 2—5 atm, температуре 20—70° в течение 2—

Деструкции полимера в процессе гидрирования не происходит. По данным ИК спектроскопии, винильные связи гидрируются несколько быстрее внутренних двойных связей, однако при остаточной ненасыщенности 20% винильные группы все еще присутствуют.

Якубчик с сотрудниками<sup>60, 61</sup> изучали гидрирование полибутиадиена, содержащего 57% 1,4-структур, в гептане и гексане при 20° и давлении 1 atm на никелевом катализаторе. Изменение

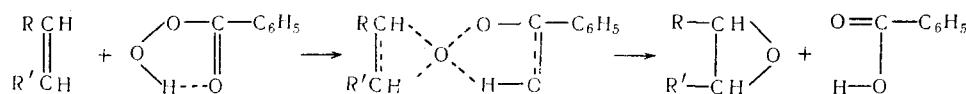
4 час. Отношение металла в металлоорганической компоненте к переходному металлу меняется от 3:1 до 10:1.

Гомогенное гидрирование по сравнению с гетерогенным позволяет резко уменьшить количество катализатора в системе, снизить температуру и давление, уменьшить протекание деструкции полимера. Данных по фракционированию продуктов неполного гидрирования в гомогенных условиях нет.

#### 4. Взаимодействие с пербензойной кислотой

Реакция непредельных соединений с пербензойной кислотой подробно изучена Прилежаевым<sup>70-72</sup>. Установлено, что скорость реакции зависит от расположения и характера заместителей при двойной связи. Главное направление реакции сводится к образованию в полимере эпоксидных групп в количестве, эквивалентном образующейся бензойной кислоте.

По-видимому, эта реакция протекает по молекулярному механизму в результате непосредственного присоединения кислорода по месту двойной связи<sup>73</sup>:



В качестве растворителей при проведении реакции с диеновыми полимерами обычно используются хлороформ и хлорбензол<sup>73-80</sup>. Скорость реакции возрастает в 5 раз при переходе от 6 к 24°, однако с повышением температуры начинают протекать побочные реакции.

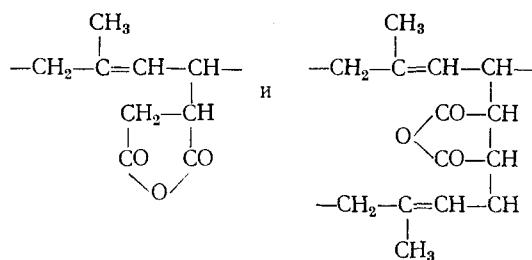
Электроотрицательные кислородсодержащие группы (эфирные, карбоксильные, альдегидные) при двойной связи замедляют реакцию, алкильные группы ускоряют присоединение пербензойной кислоты. Различие в скорости реакции *цис*- и *транс*-двойных связей сравнительно мало. Скорость реакции концевых и винильных двойных связей с пербензойной кислотой ниже, чем скорость реакции внутренних двойных связей. Последний факт положен в основу кинетического метода определения структуры диеновых полимеров, разработанного Догадкиным и Добромусловой<sup>75</sup>.

### III. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ДВОЙНЫХ И АЛЛИЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ

#### 1. Взаимодействие с этиленовыми мономерами

Реакция малеинового ангидрида с натуральным полизопреном впервые рассмотрена Бэконом и Фармером<sup>81</sup>. Реакцию проводили в присутствии перекиси бензоила при 100°. Глубина реакции пропорциональна концентрации перекиси и избыточной концентрации малеинового ангидрида. Лучшими растворителями для проведения реакции являются четыреххлористый углерод, декалин и циклогексан. В бензole, толуоле и ксиоле реакция идет плохо. При концентрации полимера выше 3% или при содержании перекиси более 1%, считая на каучук, происходит гелеобразование. Температура мало влияет на реакцию. Авторы полагают, что каждая молекула ангидрида присоединяется к двум двойным связям полизопрена, соседним в одной макромолекуле, смежным в двух макромолекулах или смежным в одной макромолекуле.

Позднее Фармер<sup>86</sup> предложил иной механизм реакции с участием  $\alpha$ -метиленовых групп. Двойные связи не принимают участия в реакции. Продукты присоединения изображаются формулами:

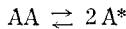


Делаланд<sup>82-84</sup> исследовал взаимодействие полизопренов с этиленовыми мономерами в условиях тщательной очистки полимера и полного исключения кислорода из реакционной среды. Вместо малеинового ангидрида использовался N-метилимид малеиновой кислоты, что позволило определять глубину реакции по количеству связанного азота в полимере. Вместо перекиси бензоила применяли перекись *p*-бромбензоила, ее присоединение определяли по количеству брома в продуктах реакции. Реакцию проводили при 60—130°. Чем выше температура реакции, тем меньше гелеобразование. При содержании перекиси более 3% гелеобразование наблюдается при любых температурах.

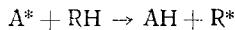
С увеличением концентрации имида и перекиси глубина реакции увеличивается. Установлено, что половина перекисных радикалов присоединяется к полизопрену, другая половина образует кислоту.

Реакция протекает в две стадии. На первой стадии реакции при 130° происходит быстрое присоединение имида и перекиси, затем следует вторая стадия — присоединение имида без перекиси. Скорость второй стадии в 200 раз ниже. Снижение температуры со 130 до 60° ведет к снижению скорости реакции в 130 раз.

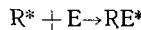
Наряду с кинетикой присоединения изучали изменение ненасыщенности полизопрена в реакции иодометрическим методом. Уменьшение ненасыщенности всегда меньше теоретического (если бы имид присоединялся по двойной связи) и лучше коррелирует с присоединением перекисных радикалов. Реакция протекает по следующей схеме. Вначале происходит распад перекиси на радикалы:



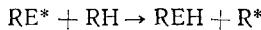
Затем перекисный радикал отрывает  $\alpha$ -метиленовый водород полизопрена:



Образующийся макрорадикал реагирует с двойной связью имида:



Вновь образующийся макрорадикал отрывает  $\alpha$ -метиленовый водород у другой молекулы полизопрена и т. д.:

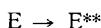


С целью выяснения механизма медленной стадии реакции были проведены кинетические исследования при 170° в отсутствие перекиси<sup>84</sup>. При концентрации полизопрена в растворе до 10% гелеобразование не наблюдается. При 170° количество присоединившегося имида в 7 раз

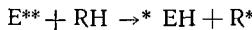
больше, чем при 110°. Скорость и глубина термической реакции повышаются с увеличением начальной концентрации имида и полизопрена.

Изменение ненасыщенности полимера в ходе термической реакции определяли иодометрически и бромометрически. Значения, полученные по второму методу, в 2 раза ниже. В обоих случаях уменьшение ненасыщенности значительно меньше теоретического (присоединение имида по двойной связи), что указывает на протекание реакции через замещение. Значительно больший расход двойных связей, определяемый иодометрически, очевидно, связан с тем, что атому брома легче присоединиться по двойной связи, в то время как более громоздкому атому иода мешает молекула имида, присоединившаяся рядом с двойной связью. Небольшое реальное изменение ненасыщенности, вероятно, связано с циклизацией полизопрена.

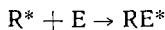
Делаланд предлагает следующий механизм термической реакции малеинового N-метилимида с полизопреном. Вначале происходит раскрытие двойной связи имида с образованием бирадикала:



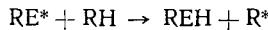
Бирадикал отрывает  $\alpha$ -метиленовый водород от молекулы полизопрена:



Образующийся макрорадикал присоединяется по двойной связи имида:

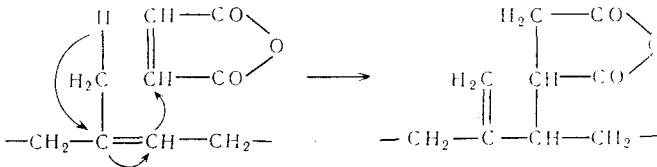


Вновь образованный макрорадикал реагирует со следующей молекулой полизопрена:



Пиназзи<sup>85</sup> и Ле Бра<sup>86</sup> ставят под сомнение радикальный характер термической реакции, так как тиофенол, являющийся сильным акцептором радикалов, не оказывает влияния на термическую реакцию, замедляя в то же время радикальную реакцию, протекающую в присутствии перекиси.

Спектрально обнаружено присутствие малеинового ангидрида в продуктах взаимодействия его с полизопреном в присутствии инициатора<sup>85</sup>. Насыщение двойных связей полизопрена или их изомеризация не обнаружены. В термической реакции (без инициатора) ненасыщенность полизопрена не изменяется, реакция протекает по схеме:



Данные ЯМР подтверждают смещение двойной связи.

Чем легче полимеризуется этиленовый мономер, тем больше количество привитого полимера, образующегося при взаимодействии его с диеновыми полимерами. Этиленовые мономеры с пониженной электронной плотностью двойной связи легко присоединяются к *цис*-полизопрепу (малеиновый ангидрид,  $\gamma$ -кротонолактон, малеиновый N-метилимид, фумаровая и малеиновая кислоты, *p*-бензохинон, акрилонит-

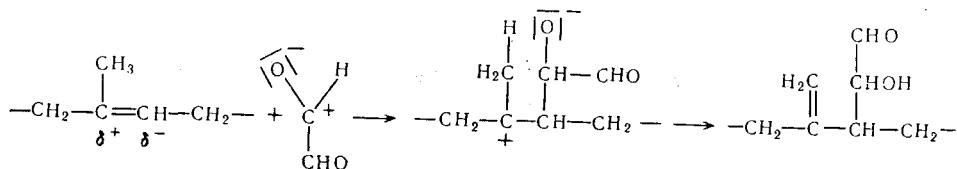
рил, хлормалеиновый ангидрид,), если не мешает стерический фактор (фумаровый динитрил, винилиденхлорид и др.).

Мономеры с повышенной электронной плотностью двойной связи (стирол, аллиловый спирт) или нормальной электронной плотностью (циклогексен, инден) не реагируют с *цис*-полиизопреном.

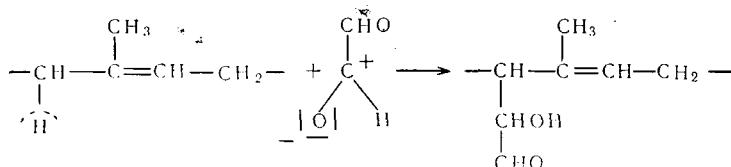
## 2. Взаимодействие с альдегидами

Пиназзи и Потра<sup>87, 88, 91</sup> исследовали взаимодействие *цис*-полиизопрена с глиоксалем в ксиоле, в условиях тщательного исключения кислорода из реакционной среды. Реакцию проводили при 25—180°, глубину реакции оценивали по содержанию кислорода в продукте. Взаимодействие глиоксала с полизопреном сопровождается значительным гелеобразованием, особенно при низких температурах. При 180° можно получить растворимый продукт, если количество глиоксала не превышает 40 моль.%, считая на полимер.

Обычно на 100 изопреновых звеньев присоединяется 24—32 моля глиоксала. Методом ИК спектроскопии и химического анализа продуктов реакции обнаружено присутствие карбонильной и гидроксильной групп. Авторы предлагают следующий механизм реакции:



допуская также возможность реакции по схеме:



Отмечается негомогенность продуктов реакции глиоксала с полизопреном: из реакционной среды можно было извлечь непрореагировавший полизопрен, количество которого увеличивается с понижением температуры.

Взаимодействие натурального *цис*-полиизопрена с хлоралем<sup>89—91</sup> изучали в растворе циклогексана и декалина, свободных от перекисей. Реакцию проводили в инертной среде (чистый азот) в присутствии 1—3% катализатора ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ), считая на полизопрен, при концентрации полимера в растворе 2%. Продукт фракционировался в смеси метанол—хлороформ. Для главной фракции по содержанию связанного хлора определяли число присоединившихся молекул хлораля на 100 полизопреновых звеньев ( $n$ ). Температура реакции изменялась в пределах 25—200°, избыток хлораля составлял 0—1000%.

В отсутствие катализатора глубина реакции невелика ( $n=3$ ) и почти не зависит от температуры. В области 25—180° более эффективным катализатором является трехфтористый бор, в области 180—200° — хлористый алюминий. С увеличением температуры эффективность катализатора возрастает.

Увеличение избытка хлорала до 300% приводит к большей глубине реакции, дальнейшее его увеличение практически на нее не влияет. Взаимодействие хлорала с полизопреном сопровождается гелеобразованием, интенсивность которого зависит от типа катализатора (наибольшее гелеобразование в случае использования  $HgCl_2$ , наименьшее — для  $AlCl_3$ ).

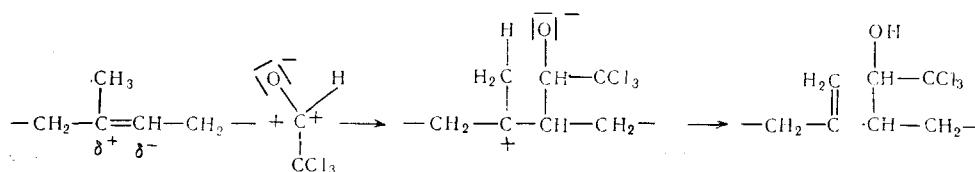
Исследовали влияние акцепторов радикалов на глубину реакции. Введение 3% тиофенола, *p*-бензохинона, нитробензола, диэтилдитиокарбамата натрия практически не влияет на реакцию хлорала с полизопренами. С целью выяснения возможности радикального механизма реакции изучали взаимодействие хлорала с полизопреном в отсутствие катализатора. В качестве инициаторов использовали перекиси, азосоединения, дисульфиды и УФ облучение. Все они оказались неэффективными.

Максимальная степень присоединения ( $n=22$ ) получена проведением реакции в циклогексане при  $180^\circ$  с хлористым алюминием (3%) при 300%-ном избытке хлорала. В отсутствие растворителя глубина реакции при  $180^\circ$  достигает значения  $n=5,5$ . С тщательно очищенным синтетическим *cis*-полизопреном получены те же результаты, что и с натуральным *cis*-полизопреном. При проведении реакции с бутилкаучуком (3,5% изопрена) больше половины двойных связей реагирует с хлоралем. Глубина реакции *cis*-полибутадиена с хлоралем очень невелика ( $n=1,5$ ).

Инфракрасный анализ продуктов присоединения хлорала к *cis*-полизопрену показал присутствие гидроксильных групп ( $3300-3500\text{ см}^{-1}$ ) и хлора ( $570, 620, 680, 730$  и  $1080\text{ см}^{-1}$ ), т. е. боковая цепь имеет строение  $-\text{CHON}-\text{CCl}_3$ .

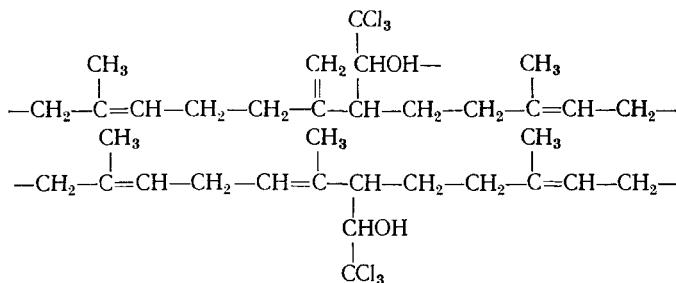
Характеристические частоты *cis*-1,4 структуры ослабевают. Расширение пика  $1640\text{ см}^{-1}$  и появление полосы  $860\text{ см}^{-1}$  указывают на образование винилиденовых двойных связей. Присутствие группы  $-\text{CHON}-\text{CCl}_3$  доказано также химическими методами (реакции с натрием, фениллитием, ацетилхлоридом, спиртовым раствором едкого калия). Появление полос поглощения при  $770$  и  $1040\text{ см}^{-1}$ , а также уменьшение вязкости полимера в процессе реакции указывает на протекание циклизации. Циклизация невелика в присутствии хлористого алюминия и очень значительна при применении трехфтористого бора.

Присоединение хлорала происходит произвольно по цепи. Вероятный механизм реакции:



Для *cis*-полибутадиена механизм реакции иной. В этом случае присоединяется группа  $-\text{CCl}_2-\text{CHO}$ , на что указывает появление в спектре полосы  $1780\text{ см}^{-1}$ , характерной для карбонильной группы, и отсутствие полосы поглощения гидроксила.

Различный механизм реакций полизопрена и полибутадиена с глиоксалем можно объяснить следующим образом. Реакция Принса предполагает смещение двойной связи с переходом метильной группы в экзометиленовую или вдоль цепи для полизопрена.



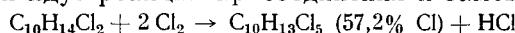
и только вдоль цепи в случае полибутадиена. Смещение одной двойной связи вдоль цепи снижает эффективность использования электронов по крайней мере в трех изопреновых звеньях, так как две двойные связи оказываются в положении 1,4 и две в положении 1,6<sup>13</sup>. Таким образом, повышение свободной энергии системы при нарушении 1,5-последовательности в чередовании двойных связей приводит к тому, что реакция со смещением двойной связи вдоль цепи не имеет места.

### 3. Взаимодействие с молекулярным хлором

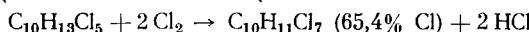
Одной из наиболее широко изученных реакций диеновых полимеров является реакция хлорирования полизопренов и полибутадиенов. Классические исследования Блюмфельда<sup>92</sup> позволили установить три основные стадии хлорирования натурального каучука. На первой стадии молекула хлора реагирует с изопреновым звеном целиком через замещение



На второй стадии идут реакции присоединения и замещения

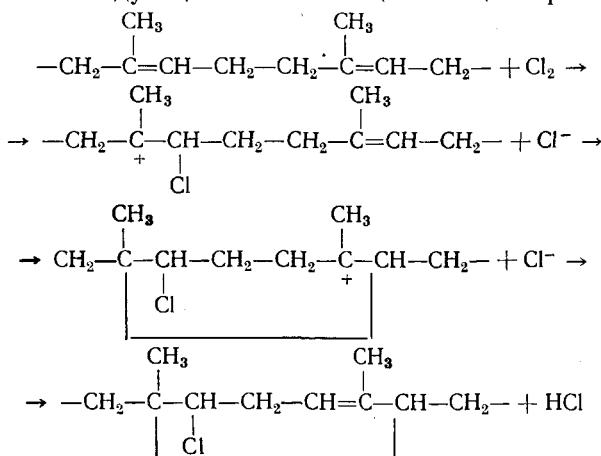


На третьей стадии — только замещение



Реакцию проводили в четыреххлористом углероде в интервале температур  $-80 \div +77^\circ$ , в темноте и на свету. Содержание хлора в продуктах реакции определяли элементарным анализом.

Хлорирование натурального полизопрена сопровождается значительным падением вязкости раствора (2—7 раз) из-за протекающей одновременно циклизации (Блюмфельд приписывает этот эффект окислению). При низких температурах циклизация незначительна, вязкость падает всего в 1,3 раза. На первой стадии реакции уменьшается ненасыщенность полимера, определенная иодометрически. Блюмфельд предлагает следующий механизм циклизации при хлорировании:



Штаудингер<sup>40</sup> представляет протекание реакции циклизации с участием метильных групп.

Кроме циклизации потеря ненасыщенности, определяемая иодометрически, могла быть вызвана фактором стерического ингибирования двойных связей соседним хлором.

Реакция хлорирования натурального каучука протекает не по радикальному механизму, так как свет, кислород, перекиси и антиоксиданты не влияют на реакцию. Радикальный механизм хлорирования при использовании хлористого сульфурила и фенилиодихлорида ведет к присоединению хлора по двойной связи. Была осуществлена попытка образования радикалов из молекулярного хлора путем облучения и введения перекисей. Однако и в этом случае наблюдается не присоединение, а замещение хлором.

Краус<sup>93</sup> исследовал хлорирование натуральных *цис*- и *транс*-синтетических полизопренов. Последние содержали 90% *цис*- и *транс*-1, 4-структуры и 10% 1,2-структуры. Свойства хлорированных продуктов одинаковы. Отмечена полная идентичность натуральных *цис*- и *транс*-полизопренов при хлорировании в присутствии антиоксиданта. Аналогично протекает хлорирование синтетического полизопрена при проведении реакции в темноте. На свету и в присутствии 0,3% кислорода (антиоксидант отсутствовал) присоединение к синтетическому полизопрену имеет место уже на первой стадии реакции, усиливаясь при УФ облучении в присутствии 1% перекиси бензоила.

Циклизация в синтетическом полизопрене благодаря нерегулярности структуры выражена в меньшей степени. На ранних стадиях хлорирования на три замещенных хлора приходится одно образование цикла. Пока не закончилась циклизация, хлор не присоединяется по двойным связям, кроме тех, которые образованы в результате циклизации, и винильных связей. В присутствии света и перекиси эта закономерность нарушается и присоединение идет в ущерб циклизации.

Цикл работ Ван Амеронгена с сотрудниками<sup>94-99</sup> посвящен детальному выяснению механизма реакции хлорирования натурального каучука. Структуру продуктов галоидирования каучука определяли кинетическим анализом, по скорости реакции хлорида с органическим основанием. В зависимости от структуры монохлорида различные типы хлора располагаются в следующий ряд активности относительно анилина: аллильных > третичный > первичный > вторичный > винильный. Полигалоидов изменение реакционной способности имеет следующий вид:

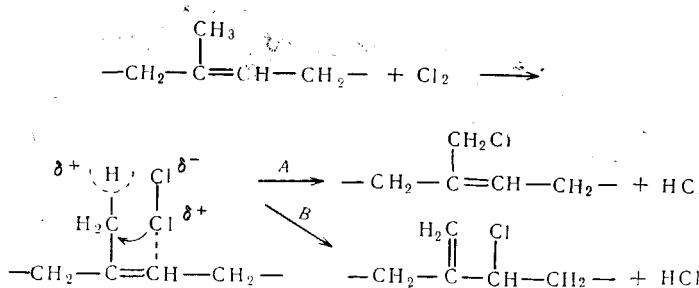


Кинетические исследования показали, что чем выше содержание хлора в продукте реакции, тем более он устойчив. Стабильность продуктов хлорирования зависит от общего содержания хлора и не зависит от таких условий эксперимента, как присутствие света или катализаторов, температура, давление хлора, проведение реакции в массе или растворе с жидким или газообразным хлором. Это указывает на сохранение последовательности стадий при хлорировании в различных условиях: сначала протекает замещение, потом присоединение по двойным связям.

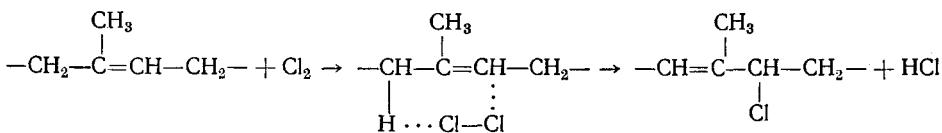
При содержании в хлориде натурального *цис*-полизопрена менее 25% хлора весь хлор является аллильным, на что указывает его высокая реактивность в анилиновом опыте. В продуктах, содержащих 65% хлора, содержание аллильного хлора понижается до 10% вследствие насыщения двойных связей. Дальнейшее хлорирование ведет к повышению

шению процентного содержания реактивного хлора благодаря образованию дихлорида  $-\text{CCl}_2-$ .

Блюмфельд и Ван Амеронген с сотрудниками принимают ионный механизм реакции хлорирования диеновых полимеров. Гетеролитический распад чисто ковалентной связи представляется нам маловероятным. Более вероятно взаимодействие хлора с двойной связью по молекулярному механизму, как это рассматривает Мак Нейл<sup>100</sup> для случая хлорирования бутилкаучука:



В случае если в реакции принимает участие  $\alpha$ -метиленовая группа (для полибутадиена структуры 1,4 это единственная возможность) происходит смещение двойной связи вдоль макромолекулярной цепи:



В то время как в случае изолированных двойных связей бутилкаучука смещение двойной связи по цепи в процессе хлорирования не встречает препятствий, аналогичное смещение одной двойной связи в 1,5-полиеновой цепи должно сопровождаться повышением свободной энергии системы вследствие нарушения условий делокализации трех двойных связей, как это было показано на примере реакции полибутадиена и полизопрена с хлоралем. Однако в случае если промежуточные комплексы образуют последовательно расположенные звенья полимерной цепи и макромолекула или ее участок переходит в колективное возбужденное состояние, образуя кооперативный промежуточный комплекс (КПК), распад такого КПК любых размеров будет сопровождаться нарушением взаимодействия лишь четырех двойных связей (по две на каждом конце КПК). В то же время энергетический выигрыш при распаде КПК с образованием продуктов присоединения будет аддитивно возрастать с включением в КПК каждого нового звена макромолекулы и может значительно превзойти повышение энергии системы, вызванное нарушением условий взаимодействия четырех двойных связей. Таким образом, там, где невозможна единичная реакция присоединения со смещением двойной связи по цепи, может протекать реакция кооперативного взаимодействия.

Образование КПК в реакциях диеновых полимеров способствует тот факт, что возникновение одного промежуточного комплекса облегчает образование аналогичных комплексов соседними звеньями макро-

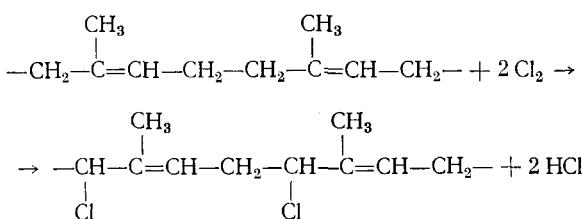
молекулы вследствие повышения реакционной способности двойных связей, находящихся в положении 1,5 относительно прореагировавшей.

Кооперативный механизм первой стадии реакции хлорирования полизопрена позволяет объяснить тот факт, что двойные связи на этой стадии не участвуют в реакциях циклизации и присоединения<sup>92, 101</sup>. Если принять, что КПК охватил всю макромолекулу, становится понятным, что двойные связи уже не могут принимать участия в реакциях до распада КПК с регенерацией двойных связей в новом положении.

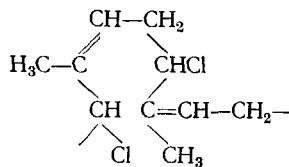
Продукты неполного хлорирования натурального *цис*-полизопрена (до 30% связанного хлора) негомогенны<sup>94, 101</sup> даже при введении хлора, растворенного в четыреххлористом углероде, по каплям в раствор полизопрена при интенсивном перемешивании. В продуктах хлорирования всегда находится фракция с содержанием хлора 31—33%<sup>101</sup>. При содержании хлора 34—35% продукт практически гомогенен, то же справедливо для продуктов с большим содержанием хлора<sup>102</sup>. 35% хлора в продукте соответствует концу первой стадии реакции по Блюмфельду. Реактивный хлор при общем содержании хлора в продукте менее 30% составляет 90—95%. Ван Амеронген<sup>94</sup> объясняет негомогенность продукта неполного хлорирования высокой скоростью реакции на первой стадии и наличием зон высокой концентрации благодаря высокой вязкости раствора. Трусье<sup>101</sup> считает, что при содержании хлора менее 34% присоединившийся хлор способствует развертыванию макромолекулы, что облегчает дальнейшее присоединение хлора к той же макромолекуле. Данные по вязкости не подтверждают этой точки зрения. Мы полагаем, что негомогенность продуктов первой стадии хлорирования полизопрена является следствием кооперативного внутримолекулярного цепного механизма реакции.

Инфракрасный анализ продуктов хлорирования натурального *цис*-полизопрена<sup>97, 101, 103—105</sup> показал ослабление полос поглощения 3,4  $\mu$  (связь C—H) и 12  $\mu$  (*цис*-C=C) до полного исчезновения последней в процессе хлорирования. Полоса 6  $\mu$ , приписываемая связи C=C, постоянна до содержания хлора 35%, затем возрастает, в конце хлорирования полоса исчезает. Интенсивность полосы 6,9  $\mu$  (связь C—H) остается постоянной. Полоса 8  $\mu$  (цикл) появляется при содержании хлора 35% и в дальнейшем возрастает. Полоса 11  $\mu$  (цикл) появляется при хлорировании, при содержании хлора более 35% интенсивность ее падает.

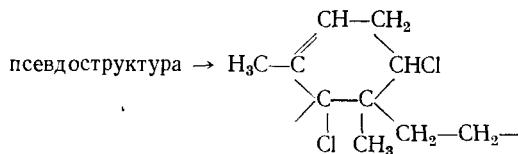
Саломон<sup>97</sup> приписывает изменение интенсивности полосы 6  $\mu$  и появление полосы 11  $\mu$  образованию винильных связей в процессе хлорирования. Аллиро<sup>105</sup> отмечает сильное сходство спектров хлоридов полизопрена и циклогексана, считая это подтверждением циклоструктуры хлорированного полизопрена. Трусье<sup>101</sup> считает, что изменения в спектре велики только на первой стадии хлорирования, и целиком приписывает их циклизации. Механизм циклизации он представляет следующим образом. После протекания первой стадии хлорирования



происходит образование псевдоциклоструктуры

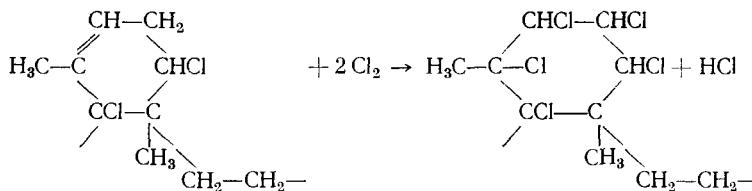


При этом значительных изменений в спектре еще нет, но уменьшение вязкости указывает на укорачивание макромолекулярных цепей. Пока молекула не насыщена до 35% Cl, она не циклизуется. По мере достижения этого порога отдельные макромолекулы циклизуются по схеме

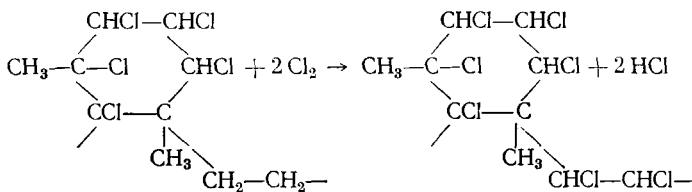


Данные кинетического анализа подтверждают эту картину: при содержании хлора в продукте реакции менее 35% весь хлор является аллильным, при достижении 35% связанного хлора происходит резкое уменьшение содержания аллильного хлора — его количество уменьшается наполовину. Дальнейшее хлорирование сопровождается повышением содержания реактивного хлора, начиная с 45% связанного хлора доля реактивного хлора монотонно понижается.

Снижение вязкости прекращается после завершения первой стадии хлорирования. Дальнейшее хлорирование протекает при условии, что весь продукт циклизовался и нет макромолекул с содержанием хлора менее 35%.



Продукты этой стадии хлорирования гомогенны. Замещение доминирует над присоединением, на что указывает увеличение содержания аллильного хлора. Конечная стадия хлорирования — реакция замещения



заканчивается при содержании хлора в продукте реакции 65,4%.

Рамакришнан<sup>106</sup> изучал изменение ненасыщенности натурального *цикло*-полиизопрена в процессе хлорирования путем озонирования продуктов реакции. 4%-ный раствор полимера в четыреххлористом углероде насыщался газообразным хлором при 2 и 78°. С целью исключе-

ния присоединения хлористого водорода, образующегося в реакции замещения, раствор продувался азотом. Полученные результаты находятся в соответствии с механизмом хлорирования, предложенным Трусье.

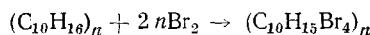
Кантерино<sup>107</sup> отмечает значительное влияние растворителя на реакцию хлорирования натурального *цис*-полиизопрена. При проведении реакции в бензole циклизации практически не наблюдается — не исчезают двойные связи, вязкость не меняется. В присутствии треххлористого фосфора циклизация сильно ускоряется.

Хлорирование эмульсионного полибутадиена<sup>107</sup> протекает несколько медленнее, продукт более стабилен. При проведении реакции в четыреххлористом углероде получается сшитый продукт, в бензole, хлороформе, толуоле и тетрахлорэтане гелеобразования не происходит. Введение в реакцию иода, трех- и пятихлористого фосфора, хлористого сульфурила предотвращает сшивание, причем наиболее эффективны в этом отношении хлориды фосфора. Продукты хлорирования не содержат фосфора. Замещение в полибутадиене выражено в меньшей степени, чем в *цис*-полиизопрене, и уменьшается при переходе от четыреххлористого углерода к бензолу. Циклизация слабо выражена в бензole, несколько больше — в четыреххлористом углероде, отсутствует в обоих случаях при использовании хлористого фосфора.

Ван Амеронген<sup>98</sup> описал хлорирование натурального и полихлоропренового латекса в сильноислой среде с эмульгатором. Концентрация латекса составляла 30—55%, реакцию проводили при 15—90°. Натуральный латекс хлорируется до содержания 60% связанного хлора в продукте реакции, полихлоропреновый латекс — до 48% связанного хлора. Температура в указанных пределах практически не влияет на скорость и глубину реакции.

#### 4. Взаимодействие с бромом и другими галоидирующими агентами

Количественное присоединение брома по двойным связям с образованием тетрабромида используется в гравиметрическом<sup>108—111</sup>



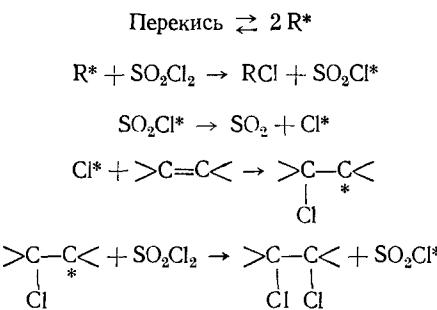
и объемном<sup>112—114</sup> методах анализа ненасыщенности диеновых полимеров. Скорость бромирования полизопренов возрастает с температурой, однако при температурах выше 0° присоединение брома сопровождается реакций замещения и циклизации<sup>115—119</sup>. Обычно в качестве растворителей при проведении реакции используют бензол, хлороформ и четыреххлористый углерод. Облучение ускоряет реакцию, но способствует замещению. Реакцию замещения можно подавлять использованием полярного реагента (ледяной уксусной кислоты)<sup>116</sup>.

Бромирование *цис*-полибутадиена исследовано при температуре 0—20° в хлороформе. В указанных условиях протекает только присоединение брома по двойным связям, реакции отщепления, замещения и циклизации отсутствуют<sup>120</sup>.

Продукты неполного бромирования натурального каучука и гуттаперчи являются негомогенными<sup>13, 121</sup>. Бромирование<sup>13</sup> проводили в бензole (0,3%-раствор полизопрена), бромирующий раствор (5%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде) вводили при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании в количестве, отвечающем теоретическому расчету в соответствии с желаемой степенью бромирования.

С целью получения гомогенных продуктов реакции неполного бромирования были испробованы различные способы, основанные главным образом на введении третьего компонента, но все они не привели к положительным результатам. Очевидно, реакция бромирования не подчиняется статистическому закону и протекает по внутримолекулярному цепному механизму, рассмотренному выше.

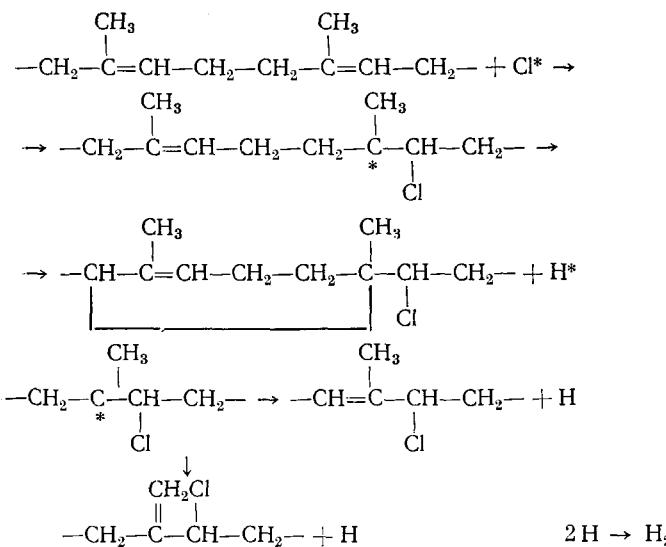
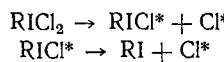
Хлористый сульфурил при взаимодействии с полиизопренами<sup>96</sup> образует дихлорид, если полимер тщательно очищен, в противном случае наблюдается замещение. При высоких температурах или в присутствии иода хлористый сульфурил разлагается, и хлорирование каучука в этих условиях идет обычным путем. При 40—60° на свету и в присутствии катализатора (пиридина) хлористый сульфурил присоединяется по двойным связям. В присутствии инициаторов (аскаридола, перекиси бензоила) идет реакция Караша:



Реакция хлористого сульфурила с натуральным *транс*-полиизопреном исследована при 5—77° в четыреххлористом углероде. Присутствие перекиси и УФ-облучение ускоряют реакцию. Во всех случаях содержание реакционноспособного, вступающего в реакцию с анилином хлора составляет 5—7%. Образование хлористого водорода практически не имеет места. Температура мало влияет на реакцию. В присутствии ингибиторов (гидрохинон,  $\beta$ -нафтол) реакция протекает медленно и через замещение (~70% реакционноспособного хлора), на небольшую глубину. Аналогичный эффект на реакцию оказывают амино- и нитрозосоединения.

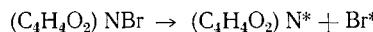
Реакция хлористого сульфурила с полиизопренами сопровождается гелеобразованием, глубина которого возрастает с понижением температуры (скорость гелеобразования при этом уменьшается), при освещении и в присутствии следов воды. Антиоксиданты не влияют на гелеобразование, окислы азота предотвращают его. Введение 5% гидроперекиси, иодистого водорода, иода или хлора приводит к снижению вязкости раствора. Очевидно, иодистый водород дезактивирует радикалы, приводящие к сшиванию макромолекул, хлор и перекиси деструктируют сетку.

В соответствии с данными Блюмфельда<sup>122</sup>, фенилиоддихлорид образует с натуральным *цис*-полиизопреном в отсутствие кислорода почти исключительно дихлорид. Значительное замещение происходит в присутствии ингибиторов. Рамакришнан<sup>123</sup>, изучая продукты реакции с помощью озонирования, считает, что наряду с присоединением хлора по двойным связям протекают реакции циклизации, деполимеризации, десциклизации и смещения двойных связей с выделением протона. Механизм реакции описывается следующей схемой:

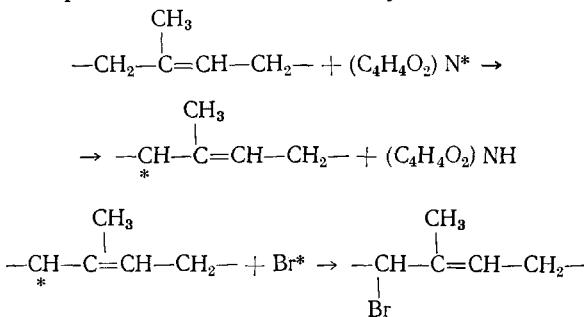


Смещение двойной связи с выделением свободного протона маловероятно. Установлено, что выделение хлористого водорода на отдельных стадиях реакции не превышает 1–2%, атмосферный кислород не влияет на реакцию.

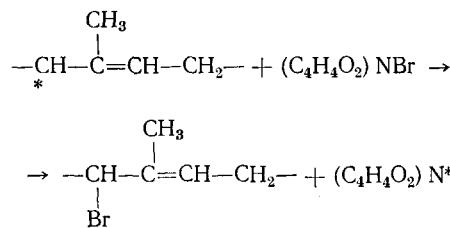
Бромирование с помощью N-бромсукцинида<sup>120</sup> протекает через замещение при радикальном характере реакции. Первой стадией реакции является распад N-бромсукцинида на радикалы:



Образующиеся радикалы взаимодействуют с полизопреном:

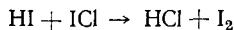


Макрорадикал может также взаимодействовать со следующей молекулой N-бромсукцинида

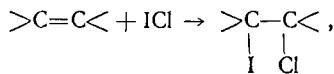


Одновременно протекает реакция циклизации.

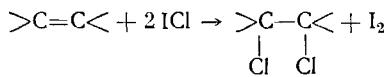
Иодистый хлор количественно присоединяется к полибутадиену при проведении реакции в неполярном растворителе при 25° с избытком иодхлора<sup>116</sup>. В дихлорэтане наряду с присоединением протекает реакция замещения. В случае полизопрена нерегулярной структуры присоединение иодистого хлора сопровождается реакциями замещения и отщепления. Выделяющийся в двух последних реакциях иодистый водород взаимодействует с иодистым хлором, образуя молекулярный иод:



Реакция присоединения иодистого хлора протекает по схеме:



а не таким образом:



Реакция протекает по ионному механизму, инициаторы и ингибиторы радикальных реакций не влияют на реакцию. Наличие алкильных групп при двойной связи ускоряет реакцию присоединения, атом галогена при двойной связи замедляет реакцию. Предполагается, что внутренние двойные связи должны реагировать в 2–4 раза быстрее винильных<sup>119</sup>. Диеновые полимеры по их активности относительно иодистого хлора образуют следующий ряд: полизопрен > полибутадиен > полихлоропрен. В случае сопряженных связей иодистый хлор быстро присоединяется к первой связи и медленно — ко второй.

Иодистый бром присоединяется к полибутадиену в четыреххлористом углероде без выделения галоидоводорода<sup>124</sup>. Образование иодистого водорода возрастает в зависимости от применяемого растворителя в ряду хлороформ — дихлорэтан — тетрахлорэтан. УФ-облучение способствует реакции замещения. Выделение иодистого водорода значительно больше в случае полизопрена.

\* \* \*

Проведенный анализ химических реакций диеновых полимеров позволяет установить специфику 1,5-полиеновых систем, заключающуюся во взаимодействии двойных связей, снижении их реакционной способности и возможности развития реакций таких систем по внутримолекулярному цепному механизму. Подобное взаимодействие двойных связей значительно усложняет решение практических проблем, связанных с переработкой и стабилизацией диеновых полимеров. Так, в случае вулканизации развитие реакции по внутримолекулярному цепному механизму должно привести к крайне неэффективному использованию вулканизующего агента и к нежелательной модификации полимерных цепей, что, действительно, имеет место при серной вулканизации, особенно в отсутствие ускорителей. Автокаталитический характер окисления 1,5-полиенов, накопление продуктов окисления в отдельных макромолекулах<sup>125</sup> также, очевидно, связано с взаимодействием двойных связей в этих полимерах. Мы полагаем, что детальное изучение возможности развития реакций диеновых полимеров по внутримолекулярному цепному механизму является в настоящее время одной из наиболее актуальных проблем химии 1,5-полиенов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Naylor, J. Polymer Sci., **1**, 305 (1946).
2. S. O. Jones, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2452 (1938).
3. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Усп. химии, **32**, 897 (1963).
4. G. E. Serniuk, F. W. Banes, M. W. Swaney, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1804 (1948).
5. J. I. Сиппен, J. Chem. Soc., 1947, 36.
6. J. I. Сиппен, J. Appl. Chem., **2**, 353 (1952).
7. С. М. Ниль и другие, Ind. Eng. Chem., **40**, 513 (1948).
8. G. N. Foxly, Rub. Chem. Techn., **34**, 1212 (1961).
9. Б. А. Догадкин, А. В. Добромыслова, Л. Сапожкова, И. А. Туторский, Колл. журн., **19**, 421 (1957).
10. R. M. Piereson и др., Rub. Plast., Age, **38**, 319, 592, 708 (1957).
11. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Высокомол. соед., **6**, 2163 (1964).
12. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Тез. докл. на 15 конф. по высокомол. соед., М., 1965 г.
13. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, ЖФХ, **39**, 2157 (1965).
14. Я. К. Сыркин, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 401 (1962).
15. В. В. Воеvodский, Л. А. Блюменфельд, Там же, **7**, 457 (1962).
16. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеvodский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Новосибирск, 1962, стр. 155.
17. B. Holmberg, Ber., **65**, 1349 (1922).
18. B. Holmberg, Rub. Chem. Techn., **20**, 978 (1947).
19. J. I. Cunneen, C. G. Moore, B. R. Shephard, J. Appl. Pol. Sci., **3**, 11 (1960).
20. J. I. Сиппен, J. Chem. Soc., 1947, 134.
21. F. J. Ritter, Rubber — Stitching, 1956, сом. 324.
22. F. J. Ritter, Rub. Chem. Techn., **33**, 1 (1960).
23. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Высокомол. соед., **6**, 1844 (1964).
24. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, ДАН, **159**, 389 (1964).
25. R. Back, C. Sivertz, Canad. J. Chem., **32**, 1078 (1954).
26. M. Onyszchuk, C. Sivertz, Там же, **33**, 1034 (1955).
27. C. Sivertz и др., J. Polymer Sci., **19**, 587 (1956).
28. R. Pallen, C. Sivertz, Canad. J. Chem., **35**, 723 (1957).
29. J. I. Cunneen, F. W. Shiple, J. Polymer Sci., **36**, 77 (1959).
30. J. I. Cunneen, G. M. S. Higgins, Chemistry and Physics of rubber like substances, London, 1963, ed. Bateman, стр. 19.
31. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, М., 1961, стр. 24.
32. Gent, J. Polymer Sci., **28**, 257 (1958).
33. M. A. Golub, Там же, **25**, 373 (1957).
34. G. R. Seely, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4404 (1962).
35. M. Berger, D. J. Buckley, J. Polymer Sci., **A1**, 2945 (1963).
36. D. H. E. Том, Там же, **20**, 381 (1956).
37. G. Salomon, C. Koningsberger, Rub. Chem. Techn., **24**, 436 (1951).
38. W. Smith, Chem. a. Ind., **56**, 833 (1937).
39. F. Mayo, Ch. Walling, Chem. Rev., **27**, 351 (1940).
40. H. Staudinger, Rub. Chem. Techn., **17**, 15 (1944).
41. S. D. Gehman, J. E. Field, R. P. Dinsmore, Proc. Rub. Techn. Conf., London, 1938, стр. 961.
42. J. Pande, D. Raghunath, C. S. Ramakrishnan, Makromol. Chem., **20**, 181 (1956).
43. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, К. В. Нельсон, ДАН, **131**, 830 (1960).
44. Б. А. Долгоплоск, Сб. докл. межд. симп. макр. химии, 1960, сек. 2, стр. 346.
45. M. A. Golub, J. Heller, J. Polymer Sci., **B2**, 723 (1964).
46. M. A. Golub, J. Heller, Там же, **B2**, 523 (1964).
47. G. J. van Veersen, Rub. Chem. Techn., **23**, 461 (1950).
48. F. R. Mayo, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1339 (1947).
49. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., **3**, 537 (1957).
50. J. D'Janii, F. Naples, J. Marsh, J. Zarguey, Ind. Eng. Chem., **38**, 1171 (1946).
51. E. Grampsey, M. Gordon, J. S. Taylor, Rub. Chem. Techn., **28**, 288 (1955).
52. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., **5**, 62 (1955).
53. M. Gordon, J. S. Taylor, Rub. Chem. Techn., **30**, 264 (1957).
54. R. Tuot, Bull. Soc. Chim. France, **76**, 363 (1946).
55. H. Staudinger, J. Fritschi, Helv. Chim. acta, **5**, 785 (1922).
56. R. Pummerer, P. A. Burkard, Ber., **55**, 3458 (1922).

57. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, В. С. Сулимов, Вест. Ленингр. ун-та, **22**, 135 (1961).
58. L. Bateman, R. W. Glazerbook, C. G. Moore, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 257 (1959).
59. R. V. Jones, C. W. Moberly, W. B. Reynolds, Ind. Eng. Chem., **45**, 1117 (1953).
60. А. И. Якубчик, Г. П. Громова, ЖХХ, **26**, 1381 (1956).
61. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Л. Н. Михайлова, Ж. прикл. химии, **34**, 652 (1961).
62. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, ЖХХ, **30**, 128 (1960).
63. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, И. А. Клопотова, Ж. прикл. химии, **34**, 942 (1961).
64. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, И. А. Клопотова, Высокомол. соед., **3**, 486 (1961).
65. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, И. А. Клопотова, Там же, **4**, 25 (1962).
66. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Л. Н. Михайлова, Там же, **7**, 1562 (1965).
67. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, И. А. Клопотова, Л. Н. Михайлова, В. М. Дулетова, Тез. Докл. на 15 конф. по высокомол. соед., М., 1965 г.
68. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, И. А. Клопотова, Л. Н. Михайлова, ДАН, **161**, 1365 (1965).
69. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, И. А. Клопотова, Авт. свид. СССР, 165883. Бюл. изобр., 1964, № 20.
70. Н. Прилежаев, ЖРФХО, **42**, 1387 (1910).
71. Н. Прилежаев, Там же, **43**, 609 (1911).
72. Н. Прилежаев, Там же, **44**, 613 (1912).
73. В. М. Lynch, K. N. Rausacke, J. Chem. Soc., 1955, 1525.
74. Б. А. Догадкин, А. В. Добромусловова, Тр. МИТХТ, 1956, в. 6.
75. Б. А. Догадкин, А. В. Добромусловова, Ф. С. Толстухина, Н. Г. Самсонова, Колл. журн., **19**, 188 (1957).
76. E. R. Weidlein, мл. Chem. Eng. News, **24**, 771 (1946).
77. J. M. Kolthoff и др., J. Polymer. Sci., **2**, 199 (1947).
78. A. Salter, B. L. Johnson, Ind. Eng. Chem., **40**, 538 (1948).
79. Н. Г. Касаткина, Ж. прикл. химии, **32**, 170 (1959).
80. T. Colclough, Trans. Proc. IRI, **38**, Т—11 (1962).
81. G. R. Bacon, E. M. Farmer, Rub. Chem. Techn., **12**, 200 (1939).
82. P. Compagnon, A. Delalande, Там же, **20**, 689 (1947).
83. A. Delalande, Там же, **25**, 74 (1952).
84. A. Delalande, Там же, **25**, 275 (1952).
85. C. Pinazzi, J. S. Danjard, R. Pautrat, Там же, **36**, 282 (1963).
86. J. De Merlier, J. Le Bras, Ind. Eng. Chem., Prod. Dev., **2**, 22 (1963).
87. C. Pinazzi, R. Pautrat, Rev. Gen. Caoutch., **39**, 799 (1962).
88. C. Pinazzi, R. Cheritat, R. Pautrat, Там же, **39**, 1951 (1962).
89. C. Pinazzi, R. Pautrat, R. Cheritat, Там же, **40**, 1341 (1963).
90. Pinazzi, R. Pautrat, R. Cheritat, Rub. Chem. Techn., **36**, 1054 (1963).
91. C. Pinazzi, R. Pautrat, R. Cheritat, Rev. Gen. Caoutch., **45**, 571 (1965).
92. G. F. Bloomfield, J. Chem. Soc., **1943**, 289.
93. G. Kraus, W. B. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5621 (1950).
94. G. J. Van Amerongen, C. Koningsberger, G. Salomon, J. Polymer Sci., **5**, 639 (1950).
95. G. Salomon, C. Koningsberger, A. J. Ultee, Rub. Chem. Techn., **23**, 447 (1950).
96. G. J. Van Amerongen, C. Koningsberger, J. Polymer Sci., **5**, 653 (1950).
97. G. Salomon, A. C. van der Schee, J. A. A. Ketelaar, B. J. Eijk, Disc. Faraday Soc., **9**, 291 (1950).
98. G. J. Van Amerongen, Rub. Chem. Techn., **25**, 609 (1952).
99. C. Koningsberger, Там же, **26**, 406 (1953).
100. J. C. McNeill, Polymer, **4**, 15 (1963).
101. M. Troussier, Rub. Chem. Techn., **29**, 302 (1956).
102. R. Allirot, Там же, **24**, 662 (1951).
103. G. Salomon, A. C. Van der Schee, J. Polymer Sci., **14**, 287 (1954).
104. G. Salomon, C. Koningsberger, Rub. Chem. Techn., **25**, 573 (1952).
105. R. Allirot, I. Orsini, Там же, **26**, 411 (1953).
106. C. S. Ramakrishnan и другие, Там же, **26**, 902 (1953).
107. P. J. Cantorino, Ind. Eng. Chem., **49**, 712 (1957).
108. C. O. Willits, M. L. Swain, C. L. Ogg, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 439 (1946).
109. T. I. Baker, L. G. Jayko, R. D. Stubblefield, R. F. Anderson, Anal. Biochem., **2**, 287 (1961).

110. J. W. Meeks, R. V. Crook, C. E. Pardo, F. E. Clark, Anal. Chem., **25**, 1535 (1953).
111. W. J. Gowans, F. E. Clark, Rub. Chem. Techn., **25**, 961 (1952).
112. J. Francisco, M. Outa, Там же, **23**, 457 (1950).
113. W. K. Lewis, W. H. Mc Adams, Ind. Eng. Chem., **12**, 673 (1920).
114. H. L. Fisher, H. Gray, R. Merling, Там же, **13**, 1031 (1921).
115. G. F. Bloomfield, J. Soc. Chem. Ind., **64**, 274 (1945).
116. A. R. Kemp, G. S. Mueller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 52 (1934).
117. K. R. Middleton, Analyst, **88**, 368 (1963).
118. J. B. Lewis, R. B. Bradstreet, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 617 (1946).
119. T. S. Lee, J. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., **3**, 66 (1948).
120. Ch. Pinazzi, H. Gueniffey, J. Brossas, Rev. Gen. Caoutch., **41**, 1821 (1964).
121. Н. А. Платэ, Тран Хьеу, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **7**, 1520 (1965).
122. G. F. Bloomfield, J. Chem. Soc., 1944, 114.
123. C. S. Ramakrishnap и другие, Rub. Chem. Techn., **28**, 598 (1955).
124. А. А. Васильев, ЖХХ, **17**, 923 (1947).
125. E. H. Farmer, Rub. Chem. Techn., **15**, 756 (1942).

Московский ин-т тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова