

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ,  
МОДЕЛИРУЮЩИХ ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ  
КАУЧУКОВ, СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

*А. Л. Клебанский, В. Ф. Восик*

В данной работе изучалась относительная реакционная способность четырех модельных соединений, указанных в предыдущем сообщении [1] со свободным радикалом дифенилпикрилгидразилом.

Относительную скорость взаимодействия дифенилпикрилгидразила с указанными выше модельными соединениями изучали по изменению интенсивности окраски, измеряемой при помощи электрофотоколориметра. При этом был подтвержден тот же порядок в относительной реакционной способности исследованных соединений, который был установлен при их взаимодействии с *трет*-бутоксирадикалом [1].

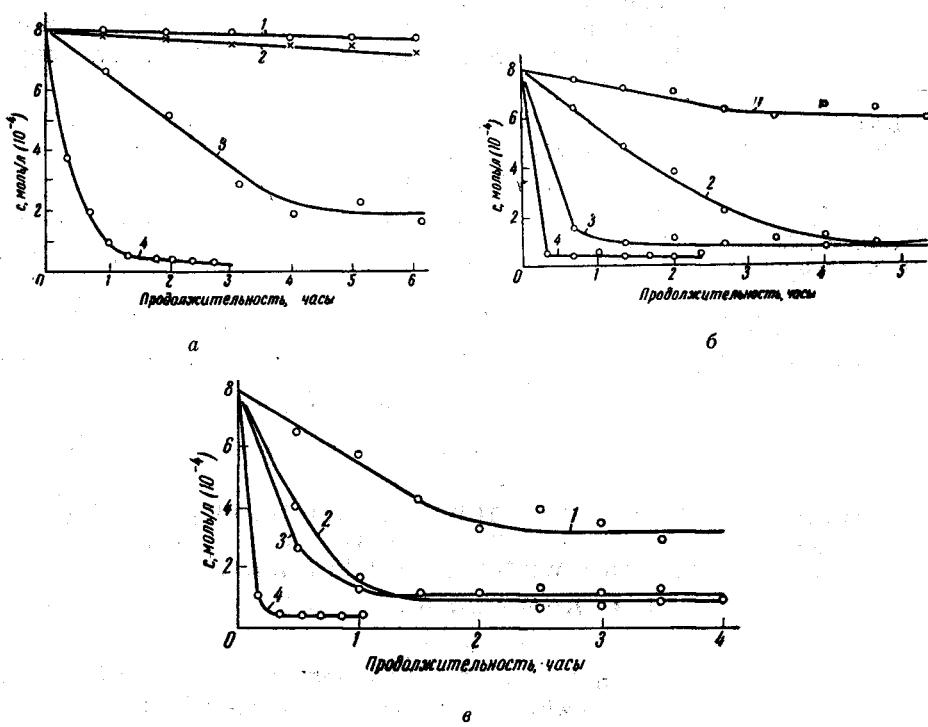


Рис. 1. Взаимодействие дифенилпикрилгидразила с модельными соединениями:  
а — при 60°; б — при 100°; в — при 120°.

1 — модель полихлоропрена 1,4-1,4; 2 — модель полихлоропрена 1,4-4,1; 3 — модель полибутадиена 1,4-1,2; 4 — модель полизопрена 1,4-1,4.

Несмотря на то, что дифенилпикрилгидразил является стабильным радикалом, тем не менее уже при 60° он взаимодействует (рис. 1, а) с указанными соединениями, причем имеет место та же последовательность,

что и для реакций с *трет*-бутоксирадикалом: полизопрен 1,4—1,4 > > полибутиадиен 1,4—1,2 > полихлоропрен 1,4—4,1 > полихлоропрен 1,4—1,4.

При 100 и 120° скорость взаимодействия значительно повышается (рис. 1, б и в).

Взаимодействие дифенилпикрилгидразила было проверено и на бензольных растворах различных типов синтетических каучуков (рис. 2). Порядок активности каучуков следующий: наименее реакционноспособным из испытанных типов каучуков является полимер хлоропрена, полученный с применением в качестве регулятора дипроксида. Полимер хлоропрена, полученный в присутствии серы, значительно превосходит его по реакционной способности, что, по-видимому, связано с наличием в нем полисульфидных связей [2]. Повышение активности полимера дивинила по сравнению с полизопреном расходится с данными, полученными для модельных соединений. Это расхождение объясняется тем, что были сопоставлены полимеры дивинила и изопрена с содержанием звеньев 1,4—1,4 86%, тогда как данные для модели дивинила относятся к соединению с сочетанием звеньев 1,4—1,2. Последнее, по-видимому, менее реакционноспособно, чем модель изопрена с расположением звеньев в 1,4—1,4.

Данные об относительной реакционной способности в реакциях со свободными радикалами модельных соединений и полимеров находятся в соответствии с представлениями об их электронной плотности. Малая активность водородных атомов  $\alpha$ -метиленовых групп в хлорбутеновых звеньях 1,4—1,4 в полимере, возможно, обусловлена внутримолекулярными координационными связями, образуемыми водородом  $\alpha$ -метиленовой группы с хлором при двойной связи. Для полихлоропрена, где звенья расположены в положении 1,4—4,1, такая связь невозможна по расположению атомов. Для двух других модельных соединений распределение электронной плотности благоприятствует повышению подвижности водородных атомов в  $\alpha$ -метиленовых группах.

### Экспериментальная часть

Способ синтеза модельных соединений освещен ранее [1]. Дифенилпикрилгидразил был синтезирован по методам, описанным в литературе [3].

Опыты по взаимодействию дифенилпикрилгидразила с модельными соединениями проводили в ампулах емкостью 10 мл. В ампулу помещали навеску ~0,1 г соответствующего соединения и 5 мл бензольного раствора дифенилпикрилгидразила концентрации  $8,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Ампулу охлаждали в смеси твердой углекислоты и ацетона, продували азотом, эвакуировали, запаивали и помещали в термостат при соответствующей постоянной температуре с колебаниями последней  $\pm 0,1^\circ$ . Для каждого соединения брали 8—10 ампул и снимали кривую зависимости падения концентрации дифенилпикрилгидразила от времени. Измерения производили на электрофотоколориметре марки ФЭК-Н-57. Каждый раз перед опытом строили исходную градуировочную кривую зависимости концентрации от оптической плотности, получаемой на эталонных растворах дифенилпикрилгидразила. По этому исходному графику для ис-

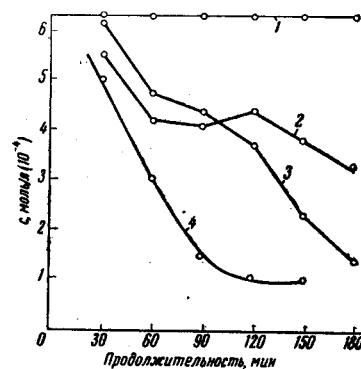


Рис. 2. Взаимодействие дифенилпикрилгидразила с каучуками при 80°.

1 — полихлоропрен с дипроксидом;  
2 — полихлоропрен с серой; 3 — полизопрен 86% 1,4—1,4; 4 — полибутиадиен 85% 1,4—1,4

следуемых растворов по результатам измерения оптической плотности определяли концентрацию дифенилпикрилгидразила, что давало возможность установить скорость изменения его концентрации от времени.

Точно так же проводили измерения при взаимодействии дифенилпикрилгидразила с растворами каучуков. Сами каучуки очищали много-кратным переосаждением метиловым спиртом из бензольного раствора, после чего их сушили в вакууме до постоянного веса.

### Выводы

- Изучено взаимодействие свободного радикала дифенилпикрилгидразила с четырьмя непредельными соединениями, моделирующими структуры полимеров хлоропрена, изопрена и дивинила.

- Установлен следующий ряд активности исследованных модельных соединений: полизопрен 1,4—1,4 > полибутадиен 1,4—1,2 > полихлорпрен 1,4—4,1 > полихлорпрен 1,4—1,4.

- Исследовано взаимодействие свободного радикала дифенилпикрилгидразила с бензольными растворами некоторых синтетических каучуков.

- Каучук на основе дивинила с преобладающим сочетанием звеньев в 1,4—1,4 (85%) отличается большей реакционной способностью, чем полимер изопрена с таким же содержанием звеньев 1,4—1,4 (86%).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
16 VI 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- А. Л. Клебанский, В. Ф. Восик, Высокомолек. соед., 1, 1242, 1959.
- А. Л. Клебанский, Н. И. Цукерман, Л. П. Фомина, J. Polymer Sci., 30, 363, 1958.
- S. Goldschmidt, K. Renn, Ber., 55, 628, 1922; R. H. Poisier, E. Y. Kahler, N. Bevington, J. Organ. Chem., 17, 1437, 1952; J. A. Lyons, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 18, 141, 1955.

### STUDIES ON THE REACTIVITY WITH RADICALS OF COMPOUNDS MODELING THE BASIC TYPES OF SYNTHETIC RUBBERS. II. INTERACTION WITH DIPHENYLPICRYLHYDRAZYL

*A. L. Klebanski, V. F. Vosik*

#### Summary

The interaction between the free radical diphenylpicrylhydrazyl and the unsaturated compounds:  $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH}_3$  (I);  $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_3$  (II);  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$  (III);  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} = \text{CH}_2$  (IV) modeling the structures of the polymers of chloroprene, isoprene and divinyl has been investigated. The following order of activities for the model compounds has been established: III > IV > I > II.

The interaction of diphenylpicrylhydrazyl with a number of synthetic rubbers in benzene solution has been investigated and it has been found that divinyl rubber with the units predominately (85%) in the 1,4—1,4 combination is characterized by higher reactivity than the isoprene polymer with the same 1,4—1,4 unit content (86%). Chloroprene polymers are less reactive than the former. Least activity is exhibited by chloroprene obtained in the presence of dipropane, and is superseded by the polymer obtained in the presence of sulfur. The increased activity of the latter is explained by interaction of the radical with polysulfide bonds.