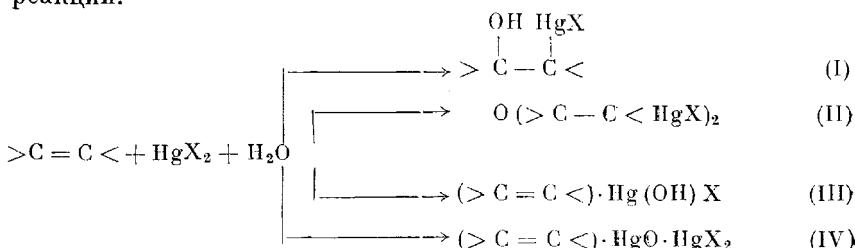


МЕРКУРИРОВАННЫЕ КАУЧУКИ

I. МЕРКУРИРОВАННЫЕ БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

P. Н. Смирнов

Синтез и исследование металлоорганических соединений играют большую роль в развитии химии. Достаточно вспомнить их значение для теории радикалов, установления валентности элементов, установления наличия радикального механизма пиролиза, крекинга и разложения органических веществ, строения хлорофилла, гемоглобина и т. п. В области химии высокомолекулярных соединений первой работой в этом направлении является работа Гофмана [1], получившего полимермеркурцеллюзозу. Далее, вплоть до последнего времени меркурированным высокомолекулярным соединением не уделялось должного внимания, что, по нашему мнению, является неправильным. Химия высокомолекулярных соединений приобрела большое значение; возросла также роль элементоорганических полимеров. Эти факты позволяют надеяться на то, что и реакция меркурирования займет место в изучении строения и синтезе высокомолекулярных соединений. Действительно, в последнее время начали появляться работы по меркурированию полистирола [2, 3], поли- α -винилтиофена [3], графита [4] и угля [5]. При такой бедности литературы по меркурированию полимеров, естественно, основными отправными точками могут быть только материалы по меркурированию низкомолекулярных соединений. Обобщающий материал по этим вопросам изложен в работах Макаровой и Несмеянова [6] и Чатта [7], на основании которого при меркурировании бутадиеновых каучуков можно ожидать протекания следующих реакций:



т. е. различные типы присоединения по двойной связи ((I) и (II)) и образование «квазикомплексов» ((III) и (IV)). Наряду с этими реакциями можно ожидать и реакцию замещения водорода на ртуть у одной из $>\text{CH}_2$ -групп, хотя это с точки зрения органической химии представляется маловероятным направлением реакции. Однако следует заметить, что при полимеризации имеется переход количества в качество, поэтому следует рассматривать бутадиеновый каучук не только как полиолефин аллильного типа [8], но и как парафин, у которого имеются «ослабленные» связи, что увеличивает возможности протекания реакций замещения.

Для меркурирования был выбран ряд бутадиеновых каучуков, отличающихся друг от друга заместителями в цепи. Эти образцы чистых каучуков были нам любезно предоставлены Н. А. Клаузен, которой и принадлежат анализы спектров их поглощения в инфракрасном свете.

1. Бутадиеновый каучук марки СКБМ, в котором 65% бутадиеновых молекул заполимеризовались в положении 1,4, а 32% в положении 1,2. Часть двойных связей замкнута и спектрально не обнаруживается.

2. Бутадиеновый каучук марки СКБ, в котором 58% бутадиеновых молекул заполимеризовались в положении 1,2, 30% — в положении 1,4.

3. Натуральный изопреновый каучук, в котором изопрен заполимеризовался нацело в положении 1,4.

4. Сополимер бутадиена со стиролом (в соотношении приблизительно 1 : 1) марки СКС-30А, в котором 78—80% связей 1,4 и 18—20% связей 1,2.

Каучук марки СКБМ. Меркурирование проводили в трехгорной колбе, к которой на шлифах присоединены мешалка, обратный холодильник и пробирка для термометра. В прибор загружали 5 г мелкоизрезанного каучука, 20 г ацетата ртути, 150 мл воды и 2—3 мл крепкой уксусной кислоты. Опыт вели на кипящей водяной бане, причем первые 5 час. температуру в колбе поддерживали 94°, а затем 15 час. 98°. В первые часы реакции цвет продукта был лимонно-желтый, затем хаки (сероватый оттенок) и под конец коричневато-зеленоватый; раствор прозрачный. По окончании реакции продукт отфильтровали и обильно промыли водой до отрицательной реакции на ион ртути (проба с H_2S). При промывке часть металлоорганического соединения переходит в раствор. Продукт на фильтре состоит из порошка и кусков исходного каучука, превратившихся в металлоорганические соединения только с поверхности. Проба с КJ показала наличие в продукте иона Hg^+ , удаление которого производили окислением в течение 30 мин. при 2—4° смесью 30%-ной H_2O_2 и CH_3COOH . После этого продукт окончательно отмывали водой от Hg^{++} и высушивали в эксикаторе до постоянного веса. Выход порошкообразного продукта 8,1 г (A), кусочков 14,3 г (B). Содержание ртути в продукте A — 69,79%; в порошке, полученному из корочки продукта B, — 40,14%. В продукте A произошло присоединение и замещение с коэффициентом $K = 1,15$. Следовательно, кроме характерного для непредельных присоединения — $(\text{HgAc})^+$ и $(\text{OH})^-$ -групп по двойной связи, прошло меркурирование некоторых $>\text{CH}_2$ -групп. Корочка продукта B представляет собой полибутадиен, меркурированный с $K = 0,644$.

Каучук марки СКБ. В том же приборе и в тех же пропорциях были проведены опыты по меркурированию каучука СКБ. Вся реакция длилась 21 час. при 94°. После первых 6 час. реакции кусочки начали слипаться, поэтому мешалку пришлось выключить. Продукт реакции имел серовато-бежевый цвет, обработку его проводили аналогично предыдущему опыту с каучуком СКБМ. Выход порошкообразного продукта 7,1 г (A), кусочков — 12 г (B). Содержание ртути в продукте A 66,24%; в порошке, полученным из корочки продукта B, — 29,60%. Следовательно, в продукте A произошло присоединение с $K = 1,09$, меркурированием затронуты частично и $>\text{CH}_2$ -группы. Корочка продукта B представляет собой меркурированный каучук с $K = 0,49$.

Каучук марки СКС-30А. Аналогично предыдущим было проведено меркурирование каучука этой марки. Через 14 час. реакции при 94° раствор начал темнеть, а кусочки каучука слиплись и осели на стенки и дно колбы. Продукты реакции обрабатывали, как указано выше. Выход желтовато-серого порошкообразного продукта (A) 10,5 г, кусочков красноватого цвета (B) 9,3 г. Содержание ртути в продукте A — 63,33%; в порошке, полученным из корочки продукта B, — 48,15%. В продукте A произошло присоединение с $K = 2,42$; следовательно, меркурированию подверглись двойные связи, некоторые $>\text{CH}_2$ -группы и фенильные ядра. Корочка продукта B представляет собой меркурированный продукт с $K = 1,04$.

Натуральный каучук. Меркурирование в водной среде проводили аналогично предыдущим опытам. Длительность опытов 12—16 час. при 98°. Выход белого порошкообразного продукта (A) колеблется от 3,4

до 3,7 г, кусочков Б — от 7 до 7,4 г. Содержание ртути (опыт № 12) в продукте А 70,07%, в порошке из корочки продукта Б — 17,84, во внутренней части кусочков Б (каучук) — 2,91%; в опыте № 28 — 70,51, 16,37 и 3,29% соответственно. В опыте № 40 в продукте А ртути содержалось 70,07%, в порошке от продукта Б — 21,38%, а в опыте № 41 — 69,89 и 17,26% соответственно. Соответствующие коэффициенты K в расчете на мономеркүрпроизводные равны, опыт № 12: 1,21, 0,36, 0,051; опыт № 28: 1,22, 0,28, 0,056; опыт № 40: 1,21, 0,37; опыт № 41: 1,20, 0,27; средние значения равны 1,21, 0,32, 0,053. Следовательно, в продукте А меркурированы в среднем двойные связи и одна $>\text{CH}_2$ -группа на пять звеньев изопрена; в порошке из корочки продукта Б меркурировано только одно из трех звеньев изопрена в цепочке, а внутри кусочков меркурировано в среднем только одно звено из 20 звеньев.

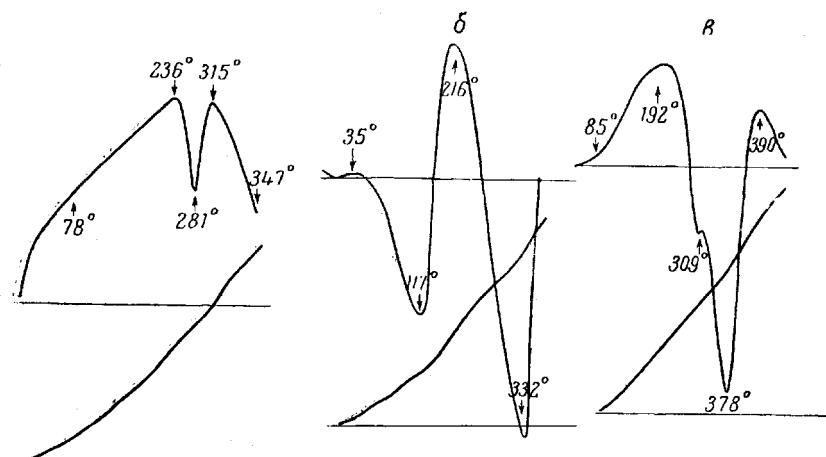


Рис. 1. Термограммы разложения соединения типа:

a — [натуальный каучук] $(\text{OH}) \cdot \text{Hg} \text{OCOCH}_3$; *b* — [натуальный каучук] $(\text{OCH}_3) \cdot \text{HgCl}$;
c — [натуальный каучук] $(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{HgCl}$

Более гладко идет меркурирование в среде абсолютных метилового, этилового, *n*-бутилового спиртов и в ледяной уксусной кислоте. В этих случаях для успешного проведения реакции температуру реакции следует повышать очень осторожно и вести реакцию медленно.

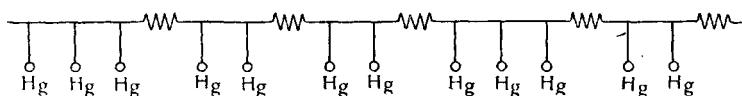
Следует отметить, что добавка смеси из 1 мл 30%-ной H_2O_2 и 1 мл 98%-ной уксусной кислоты катализирует реакцию меркурирования. Описанные выше результаты могут быть достигнуты в присутствии катализатора через 2—5 час. вместо 12—21 час. Продукты реакции растворимы в тех же спиртах и высаживаются из них водой. В продуктах типа [каучук] $\text{OR} \cdot \text{HgAc}$ были определены следующие коэффициенты:

$\text{OR} = \text{OCH}_3$, $K = 1,03$; $\text{OR} = \text{OC}_2\text{H}_5$, $K = 1,33$; $\text{OR} = \text{OC}_4\text{H}_9$, $K = 1,49$; $\text{OR} = \text{OCOCH}_3$, $K = 1,14$.

Гидроксилсодержащие меркурпроизводные каучуков очень слабо растворимы в воде, слабо набухают в смесях пиридина с ледяной и крепкой уксусной кислотой (1 : 1) и в смесях последних со спиртом и бензолом. При растирании в агатовой ступке сильно электризуются, а при длительном истирании разлагаются с выделением металлической ртути (механохимический эффект). Истирание образцов для инфракрасной спектроскопии проводили в агатовой ступке чугунным пестиком, который надежно заземляли для отвода статического электричества. Весьма характерным является отношение этих продуктов к металлическому алюминию и его сплавам. Нанесение микротома продукта на поверхность алюминия вызывает появление крупных кристаллов, которые по мере роста отвальваются от нее, затем вырастают новые кристаллы и т. д. по появлению

очень больших участков металла, покрытого коррозией (вплоть до полного исчезновения металла). На термограммах (рис. 1, а, б и в) приведены результаты термографического анализа по Курнакову [9] некоторых меркурипроизводных натурального каучука. Как видно из рисунка, эти продукты являются термодинамически неустойчивыми и начинают разлагаться уже при температурах, близких к комнатной (35° и выше). Поэтому образцы для исследования сохраняли в холодильнике при $+1^{\circ}$. ИК-спектры показывают, что характер С — Hg-связи ближе к ионному, чем к гомеополярному, и что меркурирование прошло нормально без окисления и с небольшим сшиванием цепей макромолекул. Рентгенограммы (рис. 2, а, б и в) показывают, что все меркурипроизводные исследуемых каучуков являются кристаллическими веществами. Для выявления кристаллического состояния исследуемых продуктов на фильтровальном медном излучении необходимо иметь содержание ртути в образце, вероятно, не менее 15%.

Касаточкин и Давыдова, проводившие рентгенографический анализ образцов, указывают, что этот переход связан с резким утяжелением образца за счет ртути, которая заставляет перестраиваться углеродные атомы с частичным изменением расстояния в С—С-связях. Они считают, что у меркурипроизводных каучуков, вероятно, размеры кристаллитов меньше, чем размеры макромолекулы. Интерпретируются эти представления следующей схемой:



Меркурипроизводные каучуков при действии на них растворов $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и NaCl на холода ведут себя несколько иначе, чем это описано для соответствующих меркурипроизводных олефинов. Действие крепких растворов (выше 20%) этих солей приводит к частичному отщеплению от них иона ртути. Так, например, действие 40%-ного водного раствора CaCl_2 на соединение натурального каучука (НК) типа (НК) $\text{OCH}_3 \cdot \text{HgOCOCH}_3$ через 1 час снижает в нем содержание ртути с $K = 1,02$ до $K = 0,63$. Дальнейшая обработка опять приводит к отщеплению иона ртути. Для превращения меркурацетатов в меркурхлориды надежные результаты дает 2—3-кратная обработка препаратов 1%-ными растворами NaCl или KCl на холода. Похожие результаты получаются и при нагревании, но в этих случаях наблюдается незначительное выделение металлической ртути. Двухкратное двухчасовое кипячение с 15%-ным водным раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ приводит к получению продуктов с содержанием 0,9—2,7% Hg. Попытки определения содержания ртути в образцах по Адамсу путем даже 4-кратного кипячения (по 1—2 час. каждое) не приводят к количественным результатам; кроме того, в ряде случаев отмечалось образование металлической ртути. Для количественного определения рекомендуется придерживаться следующей пропорции: 0,2 г исследуемого вещества, 20 мл конц. соляной кислоты и 15 мл конц. азотной кислоты. При такой пропорции после кипячения в течение 10—15 мин. в обычном приборе получаются количественные результаты определения ртути в образцах.

В области симметризации полученных нами меркурипроизводных каучуков, несмотря на многократные попытки, не получено надежных данных. Не получено надежных данных в области превращения меркурацетатов и меркурхлоридов в кристаллические меркурсульфиды. Эти неудачи находят объяснение в стереохимических затруднениях и малой подвижности макромолекул меркурированных каучуков, у которых молекулярный вес отдельных образцов может достигать 2 000 000 [10].

Выводы

1. При меркурировании бутадиеновых каучуков установлен переход полимеров из аморфного состояния в кристаллическое, происходящий под влиянием утяжеления цепи атомами ртути.
2. В основном при меркурировании происходит присоединение ртути по двойной связи, однако ясно отмечено и замещение водорода на ртуть у метиленовых групп.
3. Отмечена малая термическая устойчивость меркурированных бутадиеновых каучуков.
4. Отмечены большая легкость протекания механо-химических процессов, электризуемость при трении, электропроводность и резкое уменьшение эластичности у меркурированных бутадиеновых каучуков.

Институт горючих ископаемых
АН СССР

Поступила в редакцию
11 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Н о ф м а н , Вег., **33**, 1328, 1900.
2. Р. Н. С м и р н о в , Докл. АН СССР, **119**, 508, 1958.
3. В. П. Г л у ш к о в а , Е. Д. Д е л и н с к а я , К. А. К о ч е ш к о в , Докл. АН СССР, **129**, 103, 1959.
4. Р. Н. С м и р н о в , Ж. физ. химии, **32**, 2107, 1958.
5. Р. Н. С м и р н о в , Труды ИГИ АН СССР, т. VIII, Изд. АН СССР, 1959, стр. 172.
6. Л. Г. М а к а р о в а , А. Н. Н е с м е я н о в , Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, 1945.
7. J. C h a t t , Chem. Revs., **48**, 7, 1951.
8. А. Д. А б к и н , С. Н. К а м е н с к а я , С. С. М е д в е д е в , Докл. АН СССР, **88**, 269, 1953.
9. Г. Г. Ц у р и н о в , Широметр Н. С. Куранкова, Изд. АН СССР, 1953.
10. Н. И. С м и р н о в , Синтетические каучуки, Госхимиздат, 1954.

MERCURATED RUBBERS. I. MERCURATED BUTADIENE RUBBERS

R. N. Smirnov

Summary

The mercuration of four butadiene rubbers has been investigated. A procedure for carrying out the reaction both homogeneously and heterogeneously has been proposed which leads to compounds of the type (rubber) OR·Hg OCOCH₃. Mercuration not only of the double bonds but also of the methylene groups has been observed. Transition of the rubbers from the amorphous to the crystalline state on mercuration has been noted. Mercurated butadiene rubbers have been found to be of low thermal stability, to electrify on friction, to be easily subject to mechano-chemical processes, to be electrical conductors and to exhibit a sharp decrease in elasticity.