

УДК 678.01:54+678.76

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИС- И ТРАНС-ПОЛИИЗОПРЕНОВ  
С ТИОСОЕДИНЕНИЯМИ*И. А. Титорский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин*

Исследование кинетики химических реакций полимеров представляет большой теоретический и практический интерес. В частности, можно ожидать, что наличие химических связей между функциональными группами полимера должно привести, по сравнению с низкомолекулярными соединениями, к изменению кинетических констант, а в ряде случаев — к изменению направления химического процесса. Вопреки этому предположению, имеющиеся литературные данные [4—10] указывают, что в случае наличия боковых функциональных групп в полимере кинетика их химических реакций в общем случае не отличается от кинетики реакций аналогичных низкомолекулярных соединений.

Специфика реакций полимеров проявляется в случае, когда в ходе реакции молекула полимера ионизируется, и группы, несущие на себе электрический заряд, влияют на соседние непрореагировавшие группы [6, 11] или на общую конфигурацию цепи и подвижность ее сегментов. Одной из причин особенностей кинетики является изменение полярности макромолекулы в ходе реакции, ведущее к уменьшению растворимости полимера [5]. Кинетические параметры реакций макромолекул определяются также расположением функциональных групп в макромолекуле [7, 12—14]. Наконец, различия в кинетике реакций полимеров, по сравнению с аналогичными низкомолекулярными соединениями, проявляются в случае протекания внутримолекулярных реакций в полифункциональном полимере [6, 15—17].

С целью выяснения особенностей реакций высокомолекулярных соединений нами было проведено исследование реакции натурального каучука и гуттаперчи с тиобензойной кислотой (ТБК). Реакцию проводили в бензоле, *m*-ксилоле и хлорбензоле в атмосфере аргона в присутствии инициатора (динитрил азоизомасляной кислоты, гидроперекись кумола). Полиизопрены и ТБК брали в эквимолекулярных количествах; их концентрация менялась от 0,05 до 1%. Глубину реакции определяли кондуктометрическим титрованием непрореагировавшей ТБК азотнокислым серебром.

На рис. 1, *a* и *b* показан общий вид кинетических кривых реакции при разных температурах. В отсутствие инициатора реакция быстро (~5 мин.) протекает на 15%, после чего дальнейшее присоединение ТБК не имеет места. При этом происходит сильная деструкция полиизопрена, приводящая к тому, что вязкость раствора падает до вязкости чистого растворителя. После введения инициатора реакция идет далее, причем, как видно из рис. 2, *a*, глубина реакции пропорциональна количеству введенного инициатора.

Интересно отметить большое влияние способа введения инициатора на глубину реакции. При одновременном введении 6% гидроперекиси кумола в начале процесса, глубина реакции присоединения ТБК и НК достигала 25%, в то время как многократным введением того же количества инициатора небольшими дозами (по 1—1,5%) можно было довести

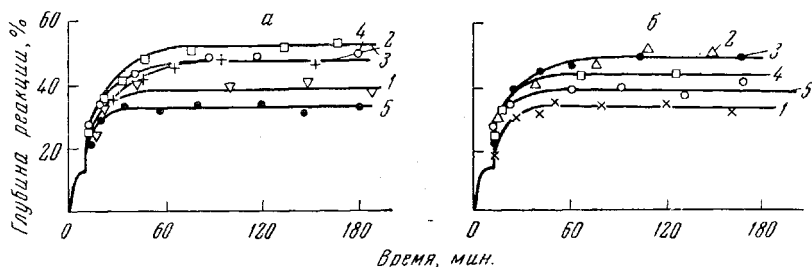


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику реакции ТБК: а — с натуральным каучуком, б — с гуттаперчей.

Растворитель — м-ксилол, концентрация реагирующих веществ 1%, 15 мол.% гидроперекиси кумола. 1 — 22°; 2 — 60°; 3 — 80°; 4 — 100°; 5 — 125°

реакцию практически до конца. Причина описанного явления заключается в том, что при введении инициатора небольшими дозами он расходуется только на реакции инициирования, взятый же в больших количествах инициатор частично идет на реакции обрыва цепи.

Наблюдается линейная зависимость глубины реакции от количества введенного инициатора, что может быть связано с радикальным харак-

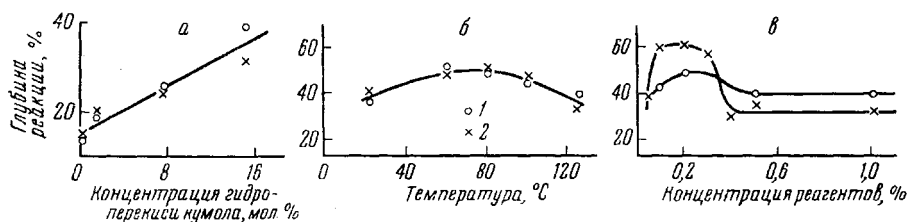


Рис. 2. Зависимость глубины реакции: а — от концентрации гидроперекиси кумола (растворитель — м-ксилол, 125°, концентрация реагирующих веществ 1%); б — от температуры (растворитель — м-ксилол, концентрация реагирующих веществ 1%, 15 мол.% гидроперекиси кумола); в — от концентрации реагирующих веществ (растворитель — м-ксилол, 125°, 15 мол.% гидроперекиси кумола):

1 — гуттаперча, 2 — натуральный каучук

тером присоединения ТБК к полиизопрену. Подтверждением этого являются также данные о влиянии природы растворителя на кинетику реакции. В случае м-ксилола и хлорбензола, сильно отличающихся по значению диэлектрической постоянной, кинетические кривые для взаимодействия ТБК с НК и гуттаперчей оказываются весьма близкими.

На рис. 2, б показана температурная зависимость глубины реакции ТБК с НК и гуттаперчей. Максимум на кривой свидетельствует о двойственном характере влияния температуры на равновесие реакции. С одной стороны, повышение температуры приводит к увеличению выхода

—  $\text{CH} - \text{CH} -$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{SR}$   
 полимерных радикалов, с другой стороны — к уменьшению

времени их жизни. Обратная реакция — отщепление SR-группы — начинает превалировать при температуре выше 90°, что приводит к появлению нисходящей ветви на кривой.

На рис. 2, в показана зависимость глубины реакции присоединения ТБК к НК и гуттаперче от концентрации реагирующих веществ. Как видно из рисунка, эта зависимость имеет максимум в области концентраций 0,1—0,4%. Для гуттаперчи эта зависимость имеет подобный, но менее четко выраженный характер. В области малых концентраций (ниже 0,1%) глубина реакции возрастает с увеличением концентрации, так как уменьшается доля побочных реакций, на которые расходуется инициатор (например, обрыв на стенке). При концентрации 0,3—0,4% начинается образование ассоциатов с возможным участием двойных связей молекул полимеров. При этом эффективная концентрация двойных связей в растворе понижается, что ведет к уменьшению глубины реакции.

Полученные данные о понижении реакционной способности полиизопренов находятся в хорошем согласии с более ранними исследованиями Догадкина и Панченкова [18], которые на основании измерения поверхностного натяжения бензольных растворов натурального каучука показали образование ассоциатов в растворах при концентрации растворов каучука выше 0,4%.

### Выводы

1. Изучена кинетика реакции натурального каучука и гуттаперчи с тиобензойной кислотой при 25—125° в бензоле, *m*-ксилоле и хлорбензоле в присутствии инициаторов (гидроперекиси кумола, динитрила азонмасляной кислоты). Глубина реакции линейно зависит от концентрации инициатора. Диэлектрическая постоянная растворителя практически не влияет на кинетику реакции.

2. Зависимость глубины реакции от температуры имеет максимум как в случае натурального каучука, так и гуттаперчи, что объясняется,

с одной стороны, увеличением выхода полимерных радикалов  $\begin{matrix} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{SR} \end{matrix}$  с повышением температуры, с другой стороны,— уменьшением времени их жизни.

3. Зависимость глубины реакции от концентрации реагирующих веществ имеет максимум в области концентраций 0,1—0,4%, что объясняется образованием ассоциатов с возможным участием двойных связей полимера.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
13 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. D. Coleman, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 5472, 1955.
2. P. L. Kronick, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6114, 1955.
3. E. Hirsch, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6115, 1955.
4. M. Watanabe, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 527, 1956.
5. М. Х. Леше, А. Бандере, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 13.
6. J. Moens, G. Smets, J. Polymer Sci., **23**, 931, 1957.
7. G. Smets, Makromolek. Chem., **34**, 190, 1959.
8. L. A. Hiller, J. Polymer Sci., **10**, 385, 1953.
9. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., 1958.
10. А. А. Берлин, Успехи химии, **29**, 1189, 1960.
11. R. M. Fuoss, M. Watanabe, B. D. Coleman, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 134.
12. F. J. Glavis, J. Polymer Sci., **36**, 547, 1959.
13. H. Morawetz, E. Gaetjens, J. Polymer Sci., **32**, 526, 1958.
14. G. Smets, W. De Loecker, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 5.
15. G. Smets, B. Petit, Makromolek. Chem., **33**, 41, 1959.
16. H. Morawetz, J. Oreskes, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2591, 1958.
17. G. Smets, W. De Loecker, J. Polymer Sci., **41**, 375, 1959.
18. Б. А. Догадкин, Г. О. Панченков, Kautschuk, **7**, 198, 1931.

## REACTION OF *CIS*- AND *TRANS*-POLYISOPRENES WITH THIOCOMPOUNDS

*I. A. Tutorskiĭ, S. V. Novikov, B. A. Dogadkin*

### Summary

The reaction kinetics of thiobenzoic acid (TBA) with natural rubber and gutta percha have been investigated. In the absence of initiator the reaction proceeds to the extent of 15% in the course of about 5 min., following which further addition ceases. In the presence of cumene hydroperoxide the extent of reaction becomes proportional to the initiator concentration. On single addition of 6% of the initiator the extent of reaction becomes 25%. When the same amount is added in portions the reaction may be carried out to completion. The curve depicting the temperature dependence of the extent of reaction within the limits of 20–125° displays a maximum. The maximum on the curve of the concentration dependence of the extent of reaction in the region of 0.1–0.4% is ascribed to the formation of associates of the isoprene macromolecules with possible participation of the double bonds. No significant difference between *cis*- and *trans*-isomers of polyisoprene has been observed.