

УДК 678.01:54+678.76

**О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНА
С ТИОСОЕДИНЕНИЯМИ***

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

Ранее [1] нами сообщались кинетические данные взаимодействия тиобензойной кислоты (ТБК) с *цис*- и *транс*-полиизопренами (натуральным каучуком и гуттаперчей) в присутствии гидроперекиси кумола.

Настоящая работа посвящена изложению некоторых особенностей механизма реакций и реакционной способности двойной связи в диеновых полимерах на примере реакции с тиосоединениями.

О реакционной способности двойной связи в полиизопрене и изопентене по отношению к этиловому эфиру тиогликолевой кислоты. С целью изучения особенностей двойной связи, находящейся в главной цепи полимера, по сравнению с двойной связью в низкомолекулярном соединении, нами было исследовано взаимодействие натурального каучука и гуттаперчи с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты (ЭТГК). ЭТГК был выбран по двум соображениям: во-первых, продукт присоединения должен был содержать регулярно чередующиеся эфирные группы, гидролиз которых дал бы возможность изучить кинетические особенности боковых функциональных групп в полимерной цепи; во-вторых, имеются литературные данные о взаимодействии ЭТГК с натуральным каучуком в латексе [2].

Реакцию ЭТГК с полиизопренами проводили в бензоле и *m*-ксилоле в инертной среде (аргон) в интервале температур 15—125°. В качестве инициаторов реакции использовали гидроперекись кумола (ГПК) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Полимер и ЭТГК брали в эквимолекулярном соотношении и их концентрация менялась от 0,5 до 4,0%. Обычно реакцию проводили в течение нескольких часов; в отдельных случаях продолжительность реакции составляла несколько суток. Кинетику реакции изучали методом кондуктометрического титрования непрореагировавшего ЭТГК азотнокислым серебром.

В указанных условиях присоединения ЭТГК к натуральному каучуку и гуттаперче не происходило.

В качестве низкомолекулярного аналога полиизопрена был выбран изопентен **. Реакцию изопентена с ЭТГК проводили в *m*-ксилоле в инертной среде при 25° в присутствии ГПК. Реагенты брали в эквимолекулярном соотношении, концентрация раствора составляла 1%. В этих условиях в течение 4 час. 67% ЭТГК присоединялось к изопентену.

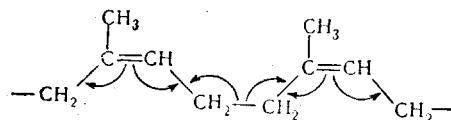
Полученные результаты находятся в соответствии с данными Канинина [3] о понижении реакционной способности двойной связи в ряду циклогексен > дигидромирцен > сквален > натуральный каучук по от-

* 2-е сообщение из серии «Взаимодействие полиизопрена с тиосоединениями».

** Применяемый в работе изопентен являлся смесью 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 и имел т. кип. 26°.

вопросу о присоединении к тиогликолевой кислоте. Циклогексен быстро и экзотермически присоединяет тиогликолевую кислоту при комнатной температуре; натуральный каучук не реагирует с тиогликолевой кислотой даже при УФ-облучении [3, 4]. Результаты Холмберга [5] по количественному присоединению тиогликолевой кислоты к натуральному каучуку малоубедительны, так как его опыты проводились на воздухе в течение двух недель, что было связано с окислением реакционной смеси. Присоединение небольших количеств ЭТГК к натуральному каучуку в латексе [2], по-видимому, объясняется взаимодействием с веществами оболочки глобул.

Нам представляется вероятным следующее объяснение изменения реакционной способности двойной связи при переходе от изолированной двойной связи в низкомолекулярном соединении к регулярно чередующимся в положении 1,5 двойным связям в полизопрене. Известно, что двойная связь обладает склонностью к делокализации электронов. Следствием делокализации является понижение энергии аллильной связи и повышение энергии связей, находящихся рядом с двойной связью. Энергия диаллильной связи в 1,5-гексадиене примерно на 20 ккал ниже, чем аллильной С—С-связи в бутене [6] ввиду возможности большей делокализации каждой двойной связи вследствие эффекта их взаимодействия. В полидиеновых полимерах структуры 1,4 ввиду регулярности чередования двойных связей возможности для их взаимодействия еще выше и делокализация двойных связей должна быть выражена в большей степени:



Поэтому можно считать, что электронная плотность двойных связей в полидиеновых полимерах регулярной структуры значительно ниже электронной плотности изолированной двойной связи в низкомолекулярном соединении и ее реакционная способность по отношению к электрофильным агентам понижена.

Таблица 1

Глубина реакции по кондуктометрическим данным и спектральному анализу

Полизопрен	Темпера- тура реакции, °C	Концентрация гидропереки- си кумола, мол. %	Присоединилось ТБК, %	
			по кондукто- метрическим данным	по спектраль- ным данным
Гуттаперча	125	15	40	48
Натуральный каучук	125	15	32	54
Гуттаперча	75	15	50	61
Натуральный каучук	75	15	50	67
»	125	1,5	20	70
Гуттаперча	125	4,2	30	80

Винильные связи в нерегулярных полидиеновых полимерах имеют меньшую возможность для делокализации и сохраняют достаточную электронную плотность, чтобы реагировать с тиогликолевой кислотой [4].

О внутримолекулярном цепном механизме реакции тиобензойной кислоты с полизопренами. С целью более детального выяснения механизма реакции тиобензойной кислоты (ТБК) с полизопренами был проведен спектральный анализ продуктов реакции. На определенной стадии продукта реакции осаждали метанолом. В результате сильной деструкции полимера в ходе реакции осадок был очень незначителен, поэтому приходилось отделять его от раствора центрифугированием.

Содержание ТБК в образцах оценивали сравнением с контрольным образцом, содержащим 100 % ТБК на полимер, по дуплету в области 1580 см^{-1} , характерному для ТБК и ее эфиров, и полосе 1380 см^{-1} для CH_3 -группы, интенсивность которой не должна изменяться в ходе реакции. Одновременно расход ТБК в ходе реакции был определен методом кондуктометрического титрования азотной кислотой серебром проб, отбираемых на отдельных стадиях реакции. Пробы отбирали через 10 и 30 мин. после введения ТБК, через 10 мин. и 3,5 часа после введения инициатора (через 60 мин. и 4,5 часа от начала реакции). По кондуктометрическим данным количество присоединившейся ТБК не должно было превышать в 1-й пробе 14, во 2-й — 14, в 3-й — 25, в 4-й — 32 %. Спектральный анализ показал соответственно 12; 22; 53 и 54 % присоединения ТБК.

Были сняты спектры продуктов взаимодействия ТБК с натуральным каучуком и гуттаперчей при проведении реакции в *m*-ксилоле при разных температурах и концентрациях инициатора. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, количество присоединенной ТБК в высокомолекулярной фракции продуктов реакции по спектральным данным во всех случаях превышает расход ТБК по кондуктометрическим данным, что возможно только при нарушении статистического характера реакции вследствие ее внутримолекулярного цепного механизма.

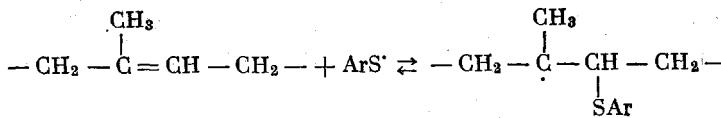
В ряде образцов было определено количество связанной серы весовым методом в виде $BaSO_4$ и рассчитано количество присоединенной ТБК. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из приведенной таблицы, данные спектрального анализа и анализа по связанный сере хорошо совпадают.

Полученные нами данные позволяют представить следующий механизм реакции ТБК с полизопреном. Реакция инициируется перекисью:



Образующийся тиильный радикал присоединяется по двойной связи против правила Марковникова:



Обратимость этой стадии реакции может приводить к изомеризации полизопрена.

Полученный макрорадикал может деструктироваться с образованием нового радикала и концевой двойной связи:

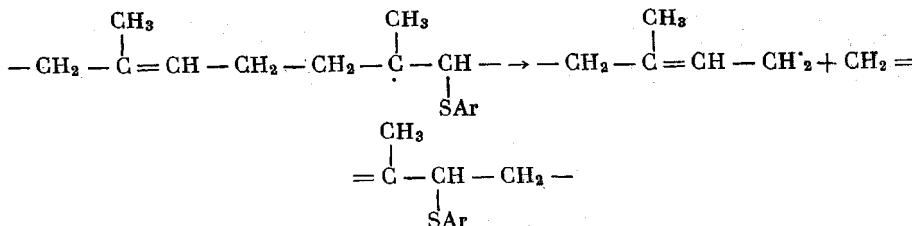


Таблица 2

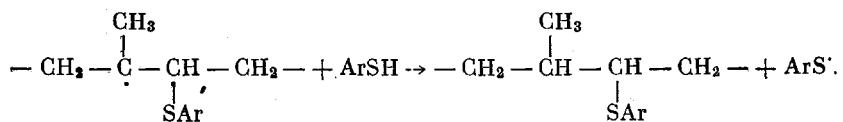
Сопоставление кондуктометрических и спектральных данных и данных

и спектральных данных и данных
о связанный сере
(Исходный полизиопрен — натуральный
каучук)

Опыт, №	Присоединилось		ТБК, %
	по кондук- тометриче- ским данным	по спект- ральным данным	
1	14	22	25
2	25	53	49,5
3	32	54	51
4*	—	80	81

* По данным Риттера [7].

или реагировать со следующей молекулой ТБК:



В результате присоединения одной молекулы ТБК по двойной связи повышается электронная плотность соседних двойных связей, так как их делокализация в направлении прореагировавшей двойной связи затрудняется. Тиильный радикал, будучи электрофильным агентом, вероятнее всего, будет присоединяться по этим двойным связям с повышенной электронной плотностью, что приводит к развитию цепного процесса вдоль данной макромолекулы.

Таким образом, реакция будет протекать преимущественно в отдельных макромолекулах или в отдельных участках макромолекул. Продукт реакции будет негомогенным вследствие нарушения статистического характера реакции.

Два фактора приводят к тому, что макромолекулы с большим содержанием ТБК будут накапливаться в высокомолекулярной фракции: во-первых, развитие реакции в одном из направлений вдоль макромолекулярной цепи не будет сопровождаться деструкцией; во-вторых, деструкция макромолекул с большим содержанием ТБК менее вероятна, чем деструкция непрореагировавших молекул полизопрена.

Полученные нами результаты, по-видимому, являются частным случаем проявления специфического механизма полимерных реакций, когда кинетическая реакционная цепь совпадает с молекулярной цепью. Эта особенность отмечалась ранее одним из нас на примерах реакций бромирования каучука [8] и вулканизации каучука в растворе смесью сероводорода с окислителями (дibenзотиазолисульфид, перекись бензоила, сернистый газ) [9]. Ван Амеронген [10] и Трусье [11] наблюдали негомогенное распределение хлора в различных фракциях частично хлорированного каучука.

Выявленная нами общая особенность механизма реакций диеновых полимеров, по-видимому, является одной из причин появления микroneоднородностей полимеров, подвергшихся химическим превращениям. В частности, внутримолекулярное присоединение серы при вулканизации может быть истолковано, исходя из развиваемых нами представлений.

Выводы

1. Этиловый эфир тиогликоловой кислоты реагирует с изопентеном при 25° в растворе в *m*-ксилоле в присутствии гидроперекиси кумола и не реагирует в аналогичных условиях с натуральным каучуком и гуттаперчей. Различие в реакционной способности двойной связи в полимере и его низкомолекулярном аналоге объясняется уменьшением электронной плотности двойных связей вследствие регулярного расположения последних в молекуле полимера в положении 1,5.

2. Высокомолекулярная фракция продуктов взаимодействия тиобензойной кислоты с натуральным каучуком и гуттаперчей содержит значительно большее количество связанной тиокислоты, чем низкомолекулярная фракция.

3. Это различие связано с тем, что реакция, начавшаяся в одном из активных мест молекулы каучука (двойная связь), развивается преимущественно в этой молекуле как цепной процесс по соседним двойным связям.

4. Преимущественное развитие внутримолекулярных цепных химических реакций является характерным признаком многих химических про-

цессов высокомолекулярных соединений. Даётся объяснение этой особенности химических превращений диеновых полимеров.

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

Поступила в редакцию
17 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 1844, 1964.
2. J. Cunneen, C. G. Moore, B. R. Shephard, J. Appl. Polymer Sci., 3, 11, 1960.
3. J. Cunneen, J. Chem. Soc., 1947, 36.
4. G. E. Sernink, F. W. Banes, M. W. Swaney, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1804, 1948.
5. B. Holmberg, Ber., 65, 1349, 1932; Rubber Chem. and Technol., 20, 978, 1947.
6. Н. Н. Семёнов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 29.
7. F. J. Ritter, comm. 324, Rubber Stichting, 1956.
8. Б. А. Догадкин, М. М. Резниковский, Коллоидн. ж., 12, 102, 1950.
9. Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева, Высокомолек. соед., 1, 315, 1959.
10. C. J. van Amerongen, C. Koninsberger, G. Salomon, J. Polymer Sci., 6, 653, 1950.
11. M. Troussier, Rubber Chem. and Technol., 29, 302, 1956.

MECHANISM OF THE REACTION OF POLYISOPRENE WITH THIO COMPOUNDS

I. A. Tutorskii, S. V. Novikov, B. A. Dogadkin

Summary

The reaction of ethyl thioglycolate (ETG) and thiobenzoic acid (TBA) with isopentene, natural rubber and gutta percha has been investigated. The cumene hydroperoxide catalyzed reaction of ETG with isopentene in *m*-xylene at 25° proceeds to the extent of 67% in 4 hours. Under similar conditions ETG does not react with natural rubber or gutta percha even in the course of 4–5 days. The difference in the double bond reactivity of the polymer and the low molecular analog is explained by reduction of the electron density of the double bonds due to their regular arrangement in the 1,5 position of the polymer molecule. The high molecular fraction of the reaction products of TBA contains a much larger amount of bound TBA, as calculated from spectral data, and of bound sulfur, than the amount of TBA calculated from conductimetric data. This difference is explained by the fact that TBA reacts with polyisoprene according to an intramolecular mechanism, enriching the high molecular fractions of the polymer with thiobenzoic acid.