

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Tom VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

Nº 1

1966

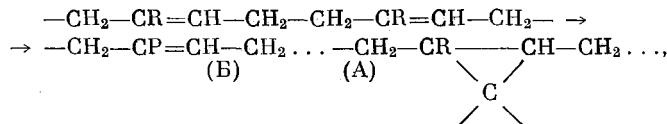
## *ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ*

## О РЕАКЦИЯХ КАРБЕНОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Глубокоуважаемый редактор!

В литературе имеется ограниченное число данных о реакциях в цепях ненасыщенных полимеров, в частности полимеров диенов (бутадиена, изопрена и т. п.) [1]. Появление работы, посвященной реакциям присоединения дихлоркарбена к полизопрену и полидивинилу, побудило нас опубликовать некоторые результаты проведенных нами исследований реакций ненасыщенных полимеров с карбенами, которые позволили впервые получить полимеры, содержащие в основной цепи или в качестве боковых привесков циклопропановые группировки с полярными заместителями в цикле [2].

Присоединение карбенов к *цис*-1,4-полиизопрену (П-1), *транс*-1,4-полиизопрену (П-2), *цис*-1,4-полибутиддиену (П-3) и 1,2-полибутиддиену осуществляли в условиях реакций распада диазоуксусных эфиров, катализируемых солями меди [3] (для случаев карбетоксикарбена и карбометоксикарбена), и взаимодействия этилового эфира трихлоруксусной кислоты с метилатом натрия [4] (для случая дихлоркарбена).



где: R=H или CH<sub>3</sub>; >C=CCl<sub>2</sub> или CHCOOCH<sub>3</sub> или CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

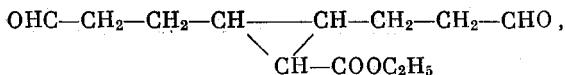
Образец полимера	Содержание звена А, мол. %		Содержание звена F мол. %		Свойства невулканизированного полимера		
	по $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	по кислороду	по Прилежаеву	по йодному числу	$T_{\text{ст}}$ , °C	$\varepsilon$ , %	$\sigma_{\text{ист.}}$ , кГ/см²
1	28	30	71	73	--63	80	—
2	48	49	51	—	--30	1100	6
3	80	83	21	—	--17	900	800
4	88	90	13	—	--13	950	1300
5	96	92	4	3	--10	700	—
8	29	—	68	73	--30	5000	15
9	60	—	40	43	--11	900	980
10	80	—	18	22	+4	500	480
11	98	—	1	0	+115*	750	340
12	61**	—	—	—	—	750	1300
13	95,5**	—	—	—	—	20	430
14	53**	—	—	—	—	770	350
15	90**	—	—	—	—	400	175

П р и м е ч а н и е . Образцы 1—5 получены из П-3 и этилдиазоацетата, 8—11 из П-1 и этилдиазоацетата, 12 и 13 из П-1 и этилтрихлорацетата, 14 из П-3 и этилтрихлорацетата, 15 из П-2 и этилтрихлорацетата.

\* Температура плавления. \*\* Анализ на хлор.

Была установлена возможность регулируемого образования циклопропановых звеньев вплоть до полного исчерпания двойных связей в цепи полимера. Содержание циклопропановых звеньев определяли анализом на хлор или алкоксильные группы и кислород; остаточную непредельность определяли по йодному числу и окислением по Прилежаеву. Сопоставление этих данных указывало на отсутствие побочных реакций с участием двойных связей полимера.

Озонолиз продукта реакции II-3 с этилдиазоацетатом (глубина превращения 28%) с последующим гидрогенолизом привел к диальдегиду



охарактеризованному в виде *бис-(2,4-динитрофенилгидразона)*, что указывает на отсутствие (при данной глубине превращения) блочного расположения циклопропановых звеньев.

В результате присоединения карбенов происходит изменение механических свойств полимеров, иллюстрированное несколькими примерами в таблице. Обращает на себя внимание резкое увеличение прочности при сохранении значительного относительного удлинения для полимеров, практически не содержащих двойных связей, что, по-видимому, объясняется чередованием метиленовых групп и циклов.

Предложенный нами метод дает возможность введения полярных групп в цепь с сохранением стереорегулярности исходных полимеров, так как присоединение карбенов не нарушает *цис-транс*-расположения заместителей у двойной связи [5], что неприсуще никаким другим реакциям, протекающим по двойным связям. Путем последовательного использования различных карбенов можно вводить в полимерные цепи различные функциональные группы и получать таким образом своеобразные многокомпонентные сополимеры, недоступные по обычным приемам полимеризации.

Поступило в редакцию  
2 VII 1965

*И. С. Лишанский, В. А. Цитокхтсев,  
Н. Д. Виноградова*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ch. Pinazzi et al., Compt. Rend., **256**, 2390, 1963; **258**, 2607, 4982, 1964; Makromol. Chem., **70**, 260, 1964; Compt. Rend., **260**, 3393, 1965.
- И. С. Лишанский, В. А. Цитокхтсев, Авторск. свид. СССР № 176065. 1961.
- E. Buschiger, W. Weigand, Chem. Ber., **46**, 762, 1913.
- W. E. Parham, F. C. Loe w, J. Organ. Chem., **23**, 1705, 1958.
- P. Skell, A. Garner, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3409, 1956.

#### ABOUT THE REACTIONS OF CARBENES WITH UNSATURATED POLYMERS

*I. S. Lishanski, B. A. Tsitokhtsev, N. D. Vinogradova*

#### Summary

The reactions of dichlorocarbene, carbmethoxycarbene, and carbethoxycarbene with *cis*-1,4-polyisoprene, *trans*-1,4-polyisoprene, *cis*-1,4-polybutadiene, 1,2-polybutadiene were studied. The modified polymers containing the cyclopropane rings with polar substituents as side groups or as groups in the main chains were prepared.