

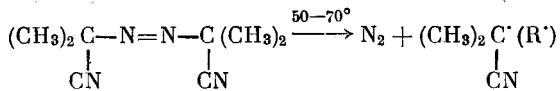
УДК 678.762:678.01:54

**Цис-транс-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С РЕАКЦИОННЫМ
ЦЕНТРОМ НА АТОМЕ СЕРЫ**

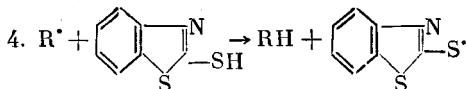
**И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск,
Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская**

В ранее проведенных работах [1—4] было установлено, что процесс цис-транс-изомеризации звеньев в полибутадиене протекает под влиянием УФ-облучения и γ -лучей в присутствии различных сенсибилизаторов (бром- и серусодержащих органических веществ, таких, как дифенилдисульфид, аллилбромид и др.). Изомеризация проходила до достижения равновесия, которое при 20—25° отвечает содержанию 20—25% цис-звеньев [3, 4].

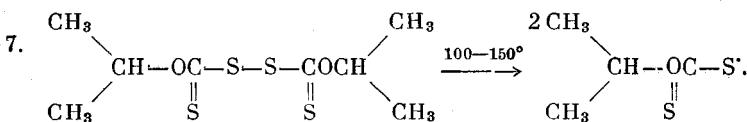
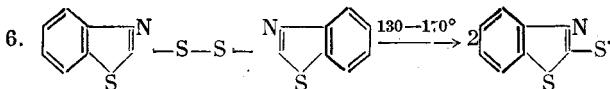
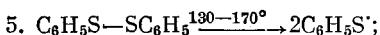
Настоящая работа посвящена изучению процесса цис-транс-изомеризации 1,4-полибутадиена под влиянием ряда свободных радикалов с реакционным центром на атоме серы в широком диапазоне температур (60—170°). В качестве источников свободных радикалов $RS\cdot$ при 60° были использованы системы, состоящие из меркаптанов и динитрила азоизомасляной кислоты



1. $R\cdot + C_6H_5SH \rightarrow C_6H_5S\cdot + RH$;
2. $R\cdot + HS(CH_2)_{11}CH_3 \rightarrow RH + CH_3(CH_2)_{11}S\cdot$;
3. $R\cdot + HSCH_2COOH \rightarrow RH + SCH_2COOH$;



При температурах 130—170° в качестве источников радикалов $RS\cdot$ были использованы различные дисульфиды, распадающиеся в растворах при соответствующей температуре по связи S—S.



Реакцию проводили в растворе, содержащем 2 вес.% полимера и 1—3 мол.% (к полимеру) изомеризующего агента. В качестве растворителя, малоактивного в реакции передачи цепи, был использован бензол.

Цис-транс-изомеризация под влиянием дисульфидов. Рис. 1 иллюстрирует кинетику изомеризации 1,4-цис-полибутадиена в присутствии 3 мол.% дифенилдисульфида при 170°. Через 25—30 часов достигается равновесное состояние, соответствующее 30% цис-звеньев и 66% транс-звеньев.

Полученное соотношение цис- и транс-звеньев близко к термодинамически рассчитанному соотношению цис-транс-изомеров бутенов при этой температуре [5].

На рис. 2 приведены данные по кинетике изомеризации цис-полибутадиена под влиянием дibenзтиазилдисульфида (альтакса) при 130, 150 и 170°. Изучение изомеризации под влиянием альтакса представляет интерес в связи с тем, что он используется в технологии резин в качестве ускорителя вулканизации. При 150° равновесное соотношение достигается через 60 часов, а при 170° — через 25 часов. Предельное содержание транс-звеньев определяется равновесием, а не побочными факторами, как, например, возможным полным распадом инициатора. Действительно, дополнительное введение альтакса в систему (на рис. 2 отмечено стрелкой) не изменяет соотношения цис-транс-звеньев. Состояние равновесия при 170° для бензтиазилдисульфида и дифенилдисульфида полностью совпадает. Кинетика изомеризации, по-видимому, находится в прямой связи с кинетикой диссоциации дисульфидов на свободные радикалы.

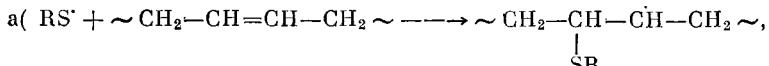
Рис. 1. Изомеризация цис-полибутадиена в растворе в бензоле под влиянием дифенилдисульфида при 170° (концентрация каучука в растворе 2 вес.%, концентрация дифенилдисульфида 3 мол.% к каучуку). Содержание звеньев:

1 — 1,4-цис-звеньев; 2 — 1,4-транс-звеньев;
3 — 1,2-звеньев

весий при 170° для бензтиазилдисульфида и дифенилдисульфида полностью совпадает. Кинетика изомеризации, по-видимому, находится в прямой связи с кинетикой диссоциации дисульфидов на свободные радикалы.

Кривая 4 на рис. 2 иллюстрирует процесс изомеризации транс-полибутадиена. Исходный полимер содержит 98% транс-звеньев. В процессе изомеризации транс-звенья превращаются в цис-. Сравнение скоростей изомеризации транс- и цис-полибутадиенов, одинаково удаленных от состояния равновесия (см. соответствующие участки кривых 2 и 4), указывает на то, что скорость изомеризации транс-звеньев несколько ниже скорости изомеризации цис-звеньев.

Процесс изомеризации под влиянием дисульфидов осложняется побочными реакциями присоединения радикалов RS^\cdot к молекуле каучука (реакция а) и образования меркаптанов (реакция б)



О реакции присоединения радикалов RS^\cdot к полимерной цепи судили по количеству серы, содержащейся в полимере. Анализу подвергали образцы изомеризованного каучука, тщательно отмытого от непрореагировавшего дисульфида. Уже на первых стадиях (через 10 часов) реакции изомеризации под влиянием дibenзтиазилдисульфида полимер содержит до 0,7 вес.% связанный серы, что составляет 10% от введенной. Максимально в условиях

опытов присоединялось около 30% радикалов $RS\cdot$ от теоретич. в случае альтакса и около 10% — в случае дифенилдисульфида.

Реакция отрыва атома Н с образованием меркаптанов особенно интенсивно протекает для дибензтиазилдисульфида (при 170° количество образовавшегося меркаптана достигает 55% от теоретич.). С понижением

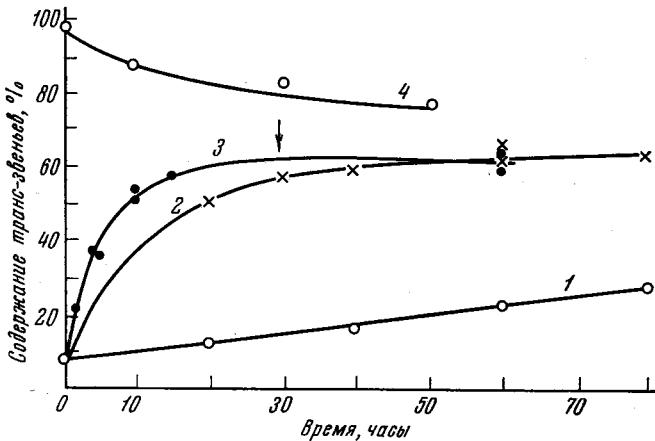


Рис. 2. Изомеризация цис-полибутидиена (1, 2, 3) и транс-полибутидиена (4) в растворе в бензоле под влиянием альтакса при 130–170° (концентрация каучука в растворе 2 вес.%; концентрация альтакса 3 мол.% к каучуку):

1 — 130°; 2, 4 — 150°; 3 — 170°

температуры реакции количество образующегося меркаптана уменьшается (рис. 3).

Реакция отрыва атома Н протекает только с полибутидиеном, так как при нагревании альтакса в растворе в бензоле в отсутствие каучука меркаптан не образуется. Интересно отметить, что выход меркаптана в случае дифенилдисульфида весьма мал и соответствует всего 3–5% от теоретич. (рис. 3, кривая 3). Более высокий выход меркаптанов в случае дибенз-

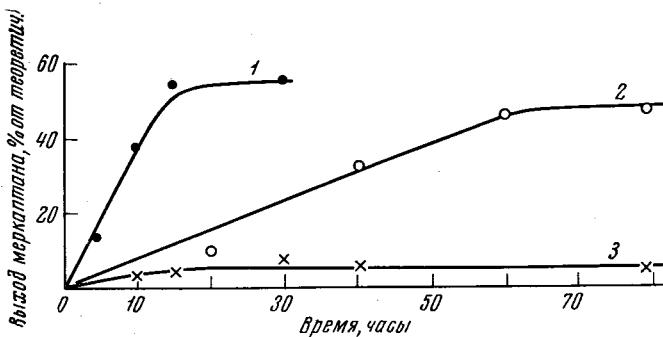


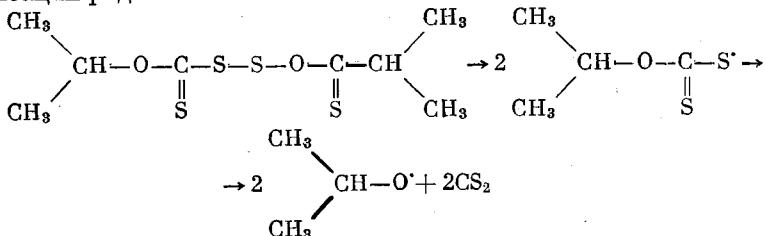
Рис. 3. Накопление меркаптанов в ходе изомеризации цис-полибутидиена под влиянием альтакса (1, 2) и дифенилдисульфида (3):

1, 3 — 170°; 2 — 150°

тиазилдисульфида совпадает с более высоким выходом продуктов присоединения по двойной связи, что указывает на меньший эффект сопряжения и более высокую реакционность этих радикалов сравнительно с $C_6H_5S\cdot$.

В рассмотренных выше примерах изомеризующее действие оказывают радикалы $RS\cdot$, реакционный центр которых сопряжен с ароматическим или тиазольным кольцом. Нами было также изучено действие дипроксида-ксантогенодисульфида (дипроксида), применяющегося, как известно, в ка-

честве регулятора молекулярного веса при радикальной полимеризации. Как видно из приведенных на рис. 4 данных, дипроксид также вызывает *цик-транс*-изомеризацию полибутадиена, но с меньшей скоростью. Уменьшение эффективности при переходе от 100 к 150° обусловлено тем, что в последнем случае сильно ускоряется реакция распада первичных радикалов с выделением сероуглерода с образованием неактивного в процессе изомеризации радикала RO^{\cdot} .



Такой распад радикалов подтвержден специальными опытами (см. стр. 651).

Изомеризация полибутадиена под влиянием радикалов RS ; образующихся из соответствующих меркаптанов. Нами изучено изомеризующее действие системы, состоящей из динитрила азоизомасляной кислоты и ряда

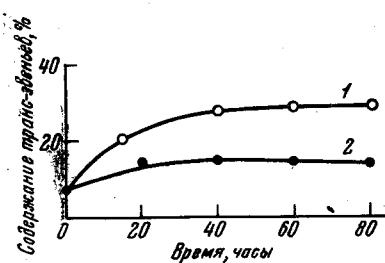


Рис. 4

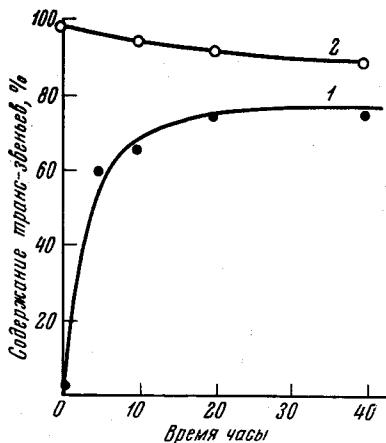


Рис. 5

Рис. 4. Изомеризация *цис*-полибутадиена в растворе в бензоле под влиянием дигидроксаногентисульфата (концентрация каучука в растворе 2 вес.%; концентрация дипропоксида 3 мол.% к каучуку);

1 — 100°; 2 — 150°

меркаптанов: додецилмеркаптана, тиогликолевой кислоты, меркаптобензтиазола и тиофенола. Скорость генерирования радикалов RS^\cdot в этих условиях определяется скоростью термического распада азосоединений и реакцией передачи цепи с соответствующими меркаптанами. Все эти системы вызывают *цис-транс*-изомеризацию полибутадиена при 50–60°. Наиболее эффективными в принятых условиях оказались системы с участием тиофенола (рис. 5). В присутствии 1 мол.% тиофенола (к каучуку) при 60° через 5 часов содержание *транс*-звеньев повысилось до 59% (кривая 1). При этом в системе было израсходовано всего 7% первоначально введенного меркаптана. Проведенные расчеты показывают, что длина цепи в процессе изомеризации довольно высока. Один радикал RS^\cdot вызывает изоме-

ризацию около 700 двойных связей. Аналогичные результаты были получены при фотохимической и радиационной изомеризации полибутадиена в присутствии дифенилдисульфида [6]. Процесс достигает равновесного соотношения *цис*-*транс*-звеньев, совпадающего с рассчитанными значениями для бутена-2 (*цис*-изомер — 25%, *транс*-изомер — 75%). Эти же системы вызывают изомеризацию *транс*-полибутадиена (рис. 5, кривая 2).

Влияние изомеризации на морозостойкость каучуков. Известно, что температура стеклования полибутадиена, построенного из 1,4-звеньев *цис*- или *транс*-конфигураций, составляет -110° [7]. Однако *транс*-полибутадиен фактически является кристаллическим материалом с т. пл. $135-140^\circ$. *Цис*-полибутадиен кристаллизуется и теряет эластические свойства около -10° . Выпускаемый в промышленных условиях *цис*-полибутадиен, содержащий около 3% 1,2-звеньев, 3—5% *транс*-звеньев, нарушающих однородность построения цепи, кристаллизуется уже только при $-20, -30^\circ$. Представлялось важным определить оптимальное количество *транс*-звеньев в цепи, необходимое для полного устранения кристаллизации каучука. С этой целью изучалась деформируемость различных образцов *цис*-полибутадиена, изомеризованных под влиянием радикалов RS^\cdot . Образцы каучуков медленно охлаждали до температуры стеклования, и затем на приборе Марея [8] определяли деформируемость каучука под влиянием нагрузки

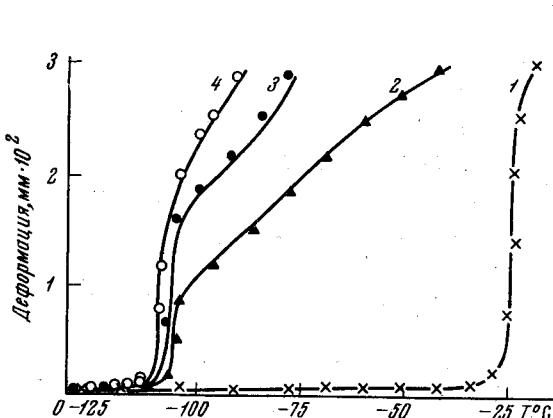


Рис. 6. Кривые деформации полибутадиена, содержащего различное количество *транс*-звеньев:
1 — исходный полимер, 2% *транс*-звеньев; 2—4 — изомеризованный полимер, 16, 26, 50% *транс*-звеньев соответственно

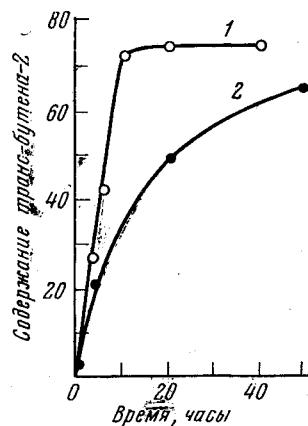


Рис. 7. Изомеризация *цис*-бутена-2 в растворе в бензоле под влиянием:

1 — системы тиофенол — динитрил азизомасляной кислоты при 60° ; 2 — дibenзатиазилдисульфида при 130°

в условиях постепенного повышения температуры. Как видно из рис. 6, деформация исходного каучука начинается только при -30° , в то время как образцы, содержащие 16, 26 и 50% *транс*-звеньев, подвергаются деформации сразу же после перехода через температуру стеклования. Полная аморфизация полимера при содержании в нем около 20% *транс*-звеньев свидетельствует о статистическом распределении *транс*-звеньев в ходе процесса изомеризации.

Обсуждение результатов

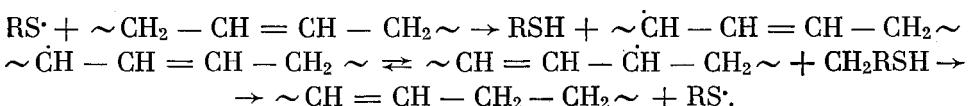
Полученные экспериментальные данные показывают, что различные радикалы RS^\cdot вызывают изомеризацию 1,4-полибутадиена с достижением в соответствующих условиях состояния равновесия. Экспериментально найденные равновесные соотношения хорошо совпадают с термодинамическими данными для бутенов (таблица).

Реакция изомеризации протекает с большой длиной цепи, которая приближается к значению 10^3 . Максимальная длина цепи реализуется в тех случаях, когда применяются мало активные радикалы $RS\cdot$, например $C_6H_5S\cdot$. Для объяснения этого явления могут быть предложены два механизма. Первый механизм состоит в том, что соответствующий радикал $RS\cdot$ образует π -комплекс с двойной связью, в котором последняя имеет возможность для перехода в термодинамически более выгодное состояние. Распад

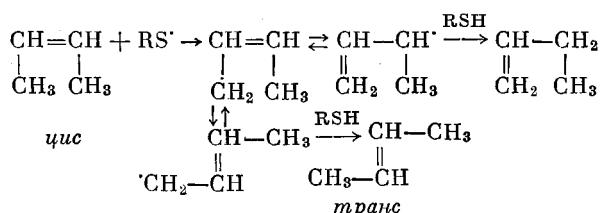
Равновесные соотношения цис-транс-изомеров 1,4-полибутадиена и бутена-2 (экспериментальные и рассчитанные)

Температура, °C	Найдено для 1,4-полибутадиена		Найдено для бутена-2		Вычислено [5] для бутена-2	
	чис-	транс-	чис-	транс-	чис-	транс-
60	22	78	26	74	25,1	74,9
130			28	72	29,8	70,2
150	30	70			31,3	68,7
170	34	66	34	66	32,6	67,4

комплекса сопровождается регенерацией исходного радикала RS^\bullet . Другое возможное объяснение состоит в том, что изомеризация протекает в результате последовательных актов передачи цепи с миграцией или без миграции двойной связи.



При изомеризации бутена-2 в случае миграции двойной связи в продуктах реакции должен появиться бутен-1.

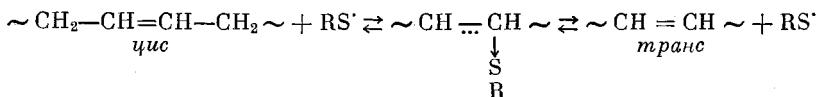


Возможность протекания таких реакций была нами экспериментально проверена в модельных условиях на примере *цис*-бутена-2. Реакцию проводили в растворе бутена-2 в бензоле или в гептане при 60—70° и 130—150°. В процессе реакции отбирали пробы газа, которые подвергали хроматографическому анализу. Экспериментальные данные приведены на рис. 7. Ни в одном опыте в продуктах реакции нами не обнаружен бутен-1, тогда как процесс *цис*-*транс*-изомеризации протекает весьма эффективно. Например, при 60° в присутствии 1,0 мол.% тиофенола и 0,5% динитрила азоизомасляной кислоты через 10 час. достигается равновесное соотношение *цис*-*транс*-изомеров (рис. 7).

Процесс *цис-транс*-изомеризации бутена-2 протекает также под влиянием всех систем, примененных нами для изомеризации *цис*-полибутадиена. Следует отметить, что специально проведенными опытами было показано, что бутен-1 как в чистом виде, так и в виде его растворов в бутене-2 в условиях проведения реакции с радикалами RS^{\cdot} не взаимодействует.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что процесс изомеризации не протекает через последовательные стадии

отрыва атома Н. Отсюда следует, что наиболее вероятным является механизм *цик-транс*-изомеризации двойных связей через стадию π-комплексов.



Экспериментальная часть

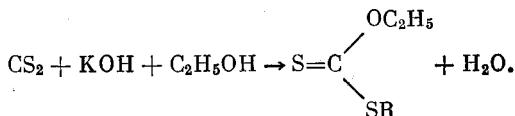
Изомеризацию каучука проводили в специальных ампулах, снабженных боковыми отводами, позволяющими отбирать пробы по ходу процесса. Ампулы заполняли в атмосфере азота. Порядок введения компонентов: в ампулу, предварительно прогретую в вакууме и заполненную чистым азотом, при противотоке последнего вводили изомеризующий агент, вновь откачивали ампулу, заполняли азотом, затем в токе азота заливали раствор каучука. Растворы готовили из дважды переосажденного каучука в атмосфере азота.

Микроструктура исходных образцов полимеров *цис*-полибутиадиена варьировала в пределах 89—96% *цис*-звеньев; 7—1,5% *транс*-звеньев; 4—2% 1,2-звеньев. Растворители очищали по общепринятой методике и сушили на триеем.

Подготовка образцов для анализа. Из отобранных проб каучук осаждали горячим метанолом и промывали им же с целью полного удаления дисульфидов и меркаптанов. Отмытый полимер сушили в вакууме до постоянного веса, после чего определяли его структуру, ненасыщенность и содержание серы. В промывной жидкости аргентометрически определяли содержание меркаптанов.

Микроструктуру полимерной цепи определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре ИКС-14 [9—11]. 1,4-циклические звенья определяли по полосе 740 см^{-1} ; 1,4-транс-звенья определяли по полосе 967 см^{-1} ; 1,2-звенья определяли по полосе 910 см^{-1} . Ненасыщенность полимера определяли по реакции с IBr [12]. Содержание серы в каучуке определяли микроанализом.

Для изучения реакции распада диизонпропилксантогендисульфида 0,27 г последнего нагревали в 30 мл толуола в течение 10 час. при 150°. По окончании реакции образовавшийся сероуглерод вытесняли из раствора током аргона и поглощали спиртовым раствором щелочи



Полученный ксантогенат калия титровали раствором йода [13]. Выход сероуглерода составлял 70 % от теоретич. Изомеризацию *цик*-бутена-2 проводили в стеклянных ампулах в атмосфере азота. В ампулу вводили заранее подготовленный раствор изомеризующего агента в бензоле или гептане. Затем ее охлаждали смесью сухого льда с ацетоном, раствор дегазировали и в вакууме конденсировали требуемое количество бутена. Концентрация бутена в растворе составляла 4,4 вес. %. Концентрацию изомеризующего агента меняли в пределах от 0,1 до 10 мол. % (к бутену). По окончании реакции ампулу вскрывали, отбирали пробу газа. Газ анализировали на хроматографе ХЛ-4 на содержание бутена-1, *цик*-бутена-2, *транс*-бутена-2.

Выводы

1. Изучен цепной процесс *цис-транс*-изомеризации 1,4-полибутадиена под влиянием радикалов RS^\bullet в области температур 60—170°. Процесс протекает до равновесного соотношения *цис-транс*-звеньев, совпадающего

с значениями равновесия для бутена-2 при соответствующих температурах.

2. Изучен процесс *цис-транс*-изомеризации бутенов-2 под влиянием радикалов RS'. На основании полученных экспериментальных данных рассмотрен механизм процесса изомеризации.

3. Показано, что изомеризация около 20% звеньев в *цис*-полибутадиене обеспечивает значительное повышение морозостойкости каучука. Деформация каучука под влиянием нагрузки начинается сразу же после перехода через температуру стеклования (-105°).

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
23 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 25, 377, 1957.
2. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 36, 523, 1959.
3. M. A. Golub, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5093, 1960.
4. M. Berger, D. J. Buchle, J. Polymer Sci., 1, 2945, 1962.
5. A. B. Фрост, Ж. общ. химии, 9, 1813, 1939.
6. M. A. Golub, J. Phys. Chem., 68, 2360, 1964.
7. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль. Химич. наука и пром-сть, 1957, № 3, 393.
8. И. А. Марей, Каучук и резина, 1960, № 2, 32.
9. G. Natta, Z. Porri, P. Covradini, D. Mogero. Chimica e. industria, 40, 362, 1958.
10. D. Mogero, A. Sartanabrogio, L. Potri, F. Ciampelli, Chimica e. industria, 41, 758, 1959.
11. Л. П. Касторский, И. Н. Медникова, Каучук и резина, 1963, № 3, 55.
12. L. Kolthoff, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.
13. А. С. Жидкова, Методика определения вредных газов. 1939.

cis-trans-ISOMERIZATION OF POLYBUTADIENE CAUSED BY FREE RADICALS WITH REACTION CENTER ON SULPHUR ATOM

*I. A. Kop'eva, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, L. I. Red'kina,
E. N. Zavadovskaya*

S u m m a r y

It has been studied chain *cis-trans*-isomerization of 1,4-polybutadiene and butene-2 caused by RS' radicals at 60—170° C. Process proceeds to the equilibrium state coinciding with the thermodynamically calculated ratio of *cis-trans* isomers of butene-2. The chain length in case of C₆H₅S' approaches 10³. It has been considered isomerization mechanism. Isomerization of some 20% of the units in *cis*-polybutadiene practically completely stops crystallization at low temperature.
