

ХИМИЯ

Я. М. СЛОБОДИН и Ф. Ю. РАЧИНСКИЙ

КАУЧУКОПОДОБНЫЙ ЦИКЛОПОЛИМЕР ДИВИНИЛА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 14 III 1947)

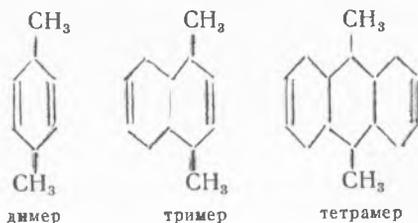
В 1927 г. Штаудингер и Гайгер ⁽¹⁾ получили частично циклизированный каучук, содержащий лишь одну двойную связь на каждые 5 остатков изопрена. Циклокаучуки были описаны также Фишером ⁽²⁾, Кирхгофом ⁽³⁾, и др. Все эти циклокаучуки получались присоединением к каучуку различных активных соединений с последующим их отщеплением, которое происходило в ином порядке и приводило к циклизированным в большей или меньшей степени продуктам. Схема построения таких каучуков и распределение циклов в полимерной цепи оставались неясными.

Позднее был опубликован ряд способов получения циклокаучука, где циклизация производилась путем воздействия на каучук таких агентов, как SnCl_4 ⁽⁴⁾, H_2SnCl_6 ⁽⁵⁾, галогениды амфотерных металлов ⁽⁶⁾, фтористый бор ⁽⁷⁾, PCl_5 ⁽⁸⁾, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ⁽⁹⁾ и др.

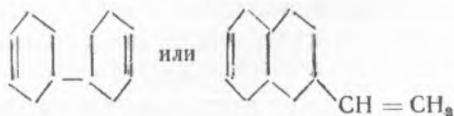
Приготовление циклокаучуков полимеризацией дивинила или его гомологов до сих пор не было описано.

В предыдущих сообщениях нами было показано, что дивинил в присутствии активных силикатов при 300—400° полимеризуется с образованием низкомолекулярных полимеров, построенных из конденсированных ядер.

Была выделена и установлена структура для димера, тримера и тетрамера. При этом процесс ограничивался образованием гексамера.



В наших условиях не образуется димер Лебедева ⁽¹⁰⁾ (винилциклогексен), а также тример, полученный Альдером и Рикертом ⁽¹¹⁾ при нагревании смеси дивинила и углеводорода Лебедева в присутствии ацетиленкарбоновой кислоты.

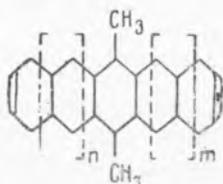


Таким образом, в присутствии активных глин происходит димеризация дивинила по новому типу, с миграцией двух атомов водорода.

Образующийся при этом диметилциклогексадиен присоединяет в дальнейшем одну, две и т. д. молекул дивинила, превращаясь в тример, тетрамер и более высокие полимеры, которые были впервые описаны нами. Метильные группы в таких полимерах расположены, как правило, в центре молекулы.

В таких условиях (300—400°) высокомолекулярные, а тем более каучукоподобные полимеры не могли образоваться.

В дальнейшем нами были предприняты опыты полимеризации дивинила флоридином в жидкой фазе в стальных приборах для высокого давления. Оказалось, что и в этих условиях полимеризация протекает по той же схеме. Структура образующегося полимера может быть выражена общей формулой:



где n и m имеют близкие значения.

Нами было установлено, что при 100°С образуется каучукоподобный полимер, содержащий одно кольцо на каждые 4 молекулы дивинила. С повышением температуры полимеризации содержание циклической формы быстро возрастает. При 125° из каждых 4 молекул дивинила циклизованы уже 3 молекулы. Наконец, при 150° дивинил

Т а б л и ц а 1

Т-ра полимеризации, °С	Характер полимера	Мол. вес полимера	Содержание брома в бромиде полимера, %	Брутто формула бромида	Состав полимера, %	
					циклоформа	алифатич. форма
100	каучукоподобный то же вязкая жидкость	—	68,45	$[(C_4H_6)_2Br_2]_x$	25	75
125		—	45,50	$[(C_4H_6)_3Br]_x$	75	25
150		{ 225,0 533,7	{ 58,86 35,21	$(C_4H_6)_4Br_1$ $(C_4H_6)_{10-12}Br_4$	100	—

образует исключительно циклические полимеры. Однако при этой температуре вместо каучукоподобного полимера образуется вязкая жидкость, которую удалось разделить на две примерно равные фракции. Одна из них (на основании ее молекулярного веса и состава бромида) оказалась тетрамером дивинила, а вторая его декамером — додекамером.

Для определения содержания циклокаучука в полимере продукты полимеризации извлекались бензолом. Бензольный раствор фильтровался для отделения частиц катализатора. Каучукоподобные формы полимера осаждались спиртом. Все операции производились в атмосфере инертного газа. Бромированием и последующим анализом бромидов (12) устанавливалось содержание циклополимера.

Таким образом, в наших опытах происходила циклополимеризация дивинила, в результате которой получались правильно построенные циклополимеры. Ниже 150° каучукоподобные циклополимеры сопровождались различными количествами алифатической формы. При 150° и более высоких температурах вследствие образования на катализа-

торе большого количества цепей и их частого обрыва полимеризация ограничивалась образованием полимерных форм сравнительно невысокого частичного веса. В этом случае образование алифатических форм не имело места.

Получаемые таким образом полимеры — как жидкие, так и каучукоподобные — показывают интенсивную голубую флуоресценцию в ультрафиолете.

Военно-медицинская Академия
им. С. М. Кирова

Поступило
20 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Staudinger u. W. Geiger, *Helv.*, **10**, 530 (1927); H. Staudinger, *Ber.*, **61**, 2575 (1931). ² H. Fischer, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1325 (1927); U. S. P. 1.642.018, 1927. ³ F. Kirchhof, *Kautschuk*, **2**, I (1926). ⁴ H. Bruson, L. Sebrel and W. Calvert, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1033 (1927). ⁵ H. Bruson, U. S. P. 1.797.188, 1930. ⁶ H. A. Winkelman and Jones, U. S. P. 1.751.817, 1930. ⁷ H. Bruson, U. S. P. 1.846.247, 1932. ⁸ C. Farmer, Rowe and Stevens, *Brit. P.* 467.531, 1937. ⁹ R. Reaney, *Brit. P.* 459.435, 1936. ¹⁰ С. В. Лебедев, *ЖРХО*, **45**, 1257 (1913). ¹¹ K. Alder, H. Rickert, *Ber.*, **71**, 373 (1938). ¹² C. Harries, *Untersuchungen über die natürlichen u. künstlichen Kautschukarten*, Berlin, 1919.