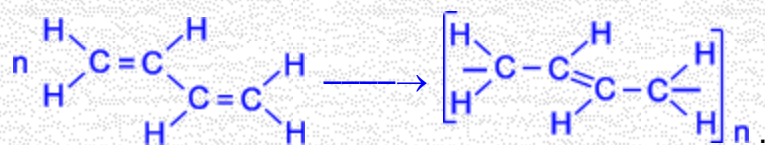


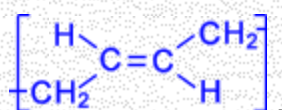
## Полимеризация диеновых соединений

В упрощенном виде реакцию полимеризации бутадиена -1,3 по схеме 1,4 присоединения можно представить следующим образом:

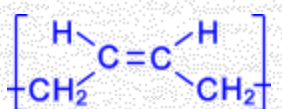


В полимеризации участвуют обе двойные связи диена. В процессе реакции они разрываются, пары электронов, образующие  $\sigma$ -связи разобщаются, после чего каждый неспаренный электрон участвует в образовании новых связей: электроны второго и третьего углеродных атомов в результате обобщения дают двойную связь, а электроны крайних в цепи углеродных атомов при обобщении с электронами соответствующих атомов другой молекулы мономера связывают мономеры в полимерную цепочку.

Элементарная ячейка полибутадиена представляется следующим образом:



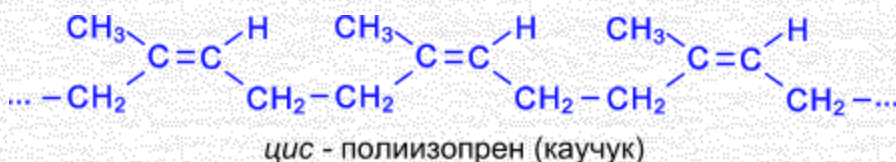
Как видно, образующийся полимер характеризуется *транс*-конфигурацией элементарной ячейки полимера. Однако наиболее ценные в практическом отношении продукты получают при стереорегулярной (иными словами, пространственно упорядоченной) полимеризации диеновых углеводородов по схеме 1,4-присоединения с образованием *цис*-конфигурации полимерной цепи. Например, *цис*-полибутадиен



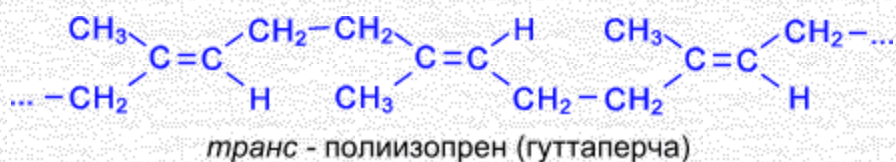
## Натуральный и синтетический каучуки

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии.

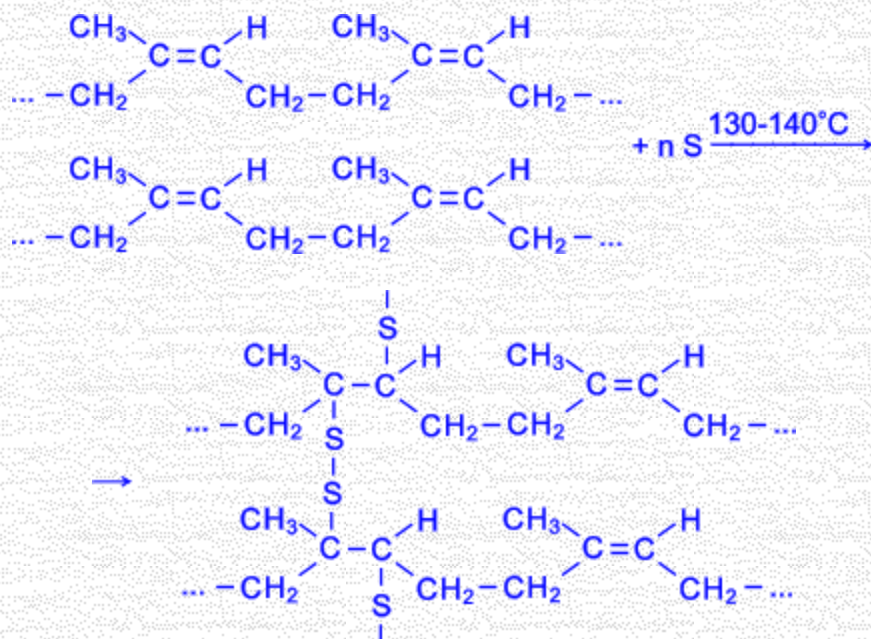
При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2-метилбутадиена-1,3 или изопрена. Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с *цис*-конфигурацией полимерной цепи:



Молекулярная масса натурального каучука колеблется в пределах от  $7 \cdot 10^4$  до  $2,5 \cdot 10^6$ . *транс*-Полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи.



Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140°C с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом :



Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается резина, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

В 1932 году С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта. И лишь в пятидесятые годы отечественные ученые осуществили каталитическую стереополимеризацию диеновых углеводородов и получили стереорегулярный каучук, близкий по свойствам к натуральному каучуку.

В настоящее время в промышленности выпускают каучук, в котором содержание звеньев изопрена, соединенных в положении 1,4, достигает 99%, тогда как в натуральном каучуке они составляют 98%. Кроме того, в промышленности получают синтетические каучуки на основе других мономеров – **например**, изобутилена, хлоропрена, и натуральный каучук утратил свое монопольное положение.