

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

IV. БРОМИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВ

Э. С. ВОСКАНЯН, Н. К. МЕЛКОНЯН, С. М. ГАСПАРЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 2 IX 1976

Изучено бромирование полихлоропреновых каучуков-наиритов молекулярным бромом в различных растворителях.

Показано, что имеет место в основном аддитивное бромирование, сопровождающееся частичным заместительным бромированием с выделением бромистого водорода и деструкцией полимера. Изучено влияние растворителей, температуры, концентрации полимера в растворе на характер и скорость реакции. Определены оптимальные параметры процесса.

Рис. 5; библиографические ссылки 10.

Бромированию ненасыщенных полимеров посвящены многочисленные работы в связи с применением этой реакции для аналитических целей [1, 2]. Лишь для бутилкаучука эта реакция приобрела промышленное значение [1, 3].

Поскольку введение атома галогена, как правило, приводит к продуктам с повышенной адгезией, особенно по отношению к металлическим поверхностям, систематическое изучение процесса бромирования поли-2-хлорбутадиена-1,3 (полихлоропренов) представляет не только теоретической, но и определенный практический интерес. В литературе имеются лишь скудные патентные сведения по бромированию поли-2-хлорбутадиена-1,3 [4] и применению полученного продукта в клеевых композициях [5].

В настоящей работе приведены результаты бромирования полихлоропренов элементарным бромом, определены его оптимальные условия.

Экспериментальная часть

Каучук перед бромированием пластифицирован на лабораторных холодных вальцах до желаемой пластичности (обычно 10 мин., пластичность 0,69—0,72 по Карреру, зазор между валками 0,5 мм). Использовали наириты марок «П» и «НП», имеющие более регулярное строение и приводящие при хлорировании к продуктам с лучшими адгезион-

ными свойствами [6]. Вискозиметрический [7] молекулярный вес (МВ) наиритов составлял 170000—210000.

Бромирование проводили при различных температурах бромом и четыреххлористом углероде (ЧХУ), хлороформе, перхлорэтилене. К раствору каучука при перемешивании прибавляли раствор брома в том же растворителе и после завершения процесса дегазировали раствор азотом при комнатной температуре для удаления образовавшегося бромистого водорода. Количество выделившегося бромистого водорода определяли поглощением 2N раствором едкого натра и титрованием избытка щелочи 0,2N раствором соляной кислоты.

Бромированный полимер из раствора выделяли этиловым спиртом, многократно промывали водой, сушили в вакуум-шкафу при 40—45° и остаточном давлении 10—15 мм. Совместное определение хлора и брома проводили по [8].

Для изучения влияния растворителя, температуры, концентрации полимера в растворе на скорость бромирования, а также изменения МВ полимера во времени (от содержания связанного брома) через определенные промежутки времени определяли кинематическую вязкость, концентрацию (сухой остаток) и вязкость растворов бромированных образцов.

Кинематическая вязкость 10% растворов бромированных полихлоропренов в кислоте при 20° условно названа стандартной вязкостью.

Весовые соотношения каучук: бром изменяли от 1:0,14 до 1:1,5 (в основном брали соотношения 1:0,45—0,42, представляющие практический интерес). Проведение реакции со стехиометрическим соотношением реагентов приводит к образованию не растворимых в обычных растворителях продуктов или фракций, не представляющих технического интереса.

Результаты и их обсуждение

Данные по влиянию растворителей на процесс бромирования представлены на рис. 1. Как видим, процесс в ЧХУ и перхлорэтилене протекает примерно с одинаковой скоростью. При этом наблюдается деструкция полимера и реакция присоединения сопровождается замещением с выделением бромистого водорода (16—20% от веса взятого количества брома). В обоих растворителях деструкция полимера протекает примерно одинаково и полученные продукты мало отличаются по стандартной вязкости.

Применение инертных растворителей (хлороформ) значительно ускоряет реакцию (рис. 1.) и одновременно подавляет заместительное бромирование (образуются только следы бромистого водорода). Полученные в хлороформе образцы имеют заметно высокую стандартную вязкость (и МВ), что свидетельствует о протекании деструкции в значительно меньшей мере. Так, бромирование наирита в ЧХУ и хлороформе при одинаковых условиях (50°, соотношение каучук:бром = 1:0,45,

начальная концентрация 6%) приводит к бромнаириту со стандартными вязкостями 12—16 и 40—45 сст, соответственно.

На рис. 2 представлены кинетические кривые бромирования при различных температурах. Так как во всех случаях в начальной стадии бромирование протекает с большой скоростью, то во избежание побочных реакций (сшивание и др. с образованием частично растворимых или нерастворимых продуктов) и для получения более однородного продукта целесообразно реакцию в начальной стадии проводить при 20—25° (1,5—2 часа) с дальнейшим повышением температуры до 40—50° (3—4 часа).

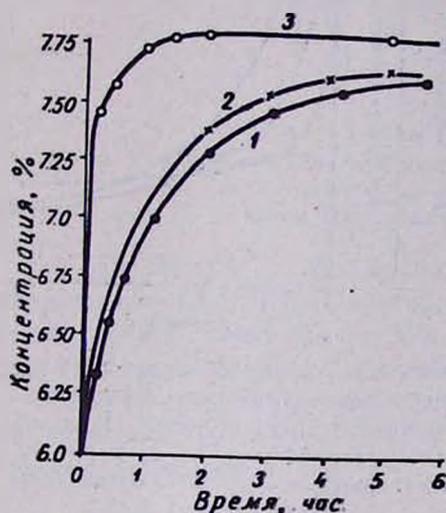


Рис. 1. Изменение концентрации полимера в процессе бромирования в зависимости от растворителя: 1 — ЧХУ, 2 — перхлорэтилен, 3 — хлороформ. Исходная концентрация полимера—6%; температура 50°, соотношение каучук : бром = 1 : 0,45.

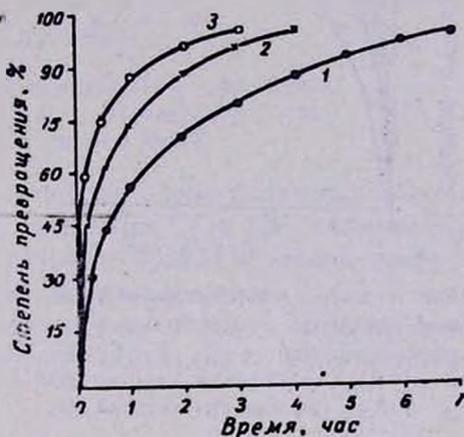


Рис. 2. Влияние температуры на скорость бромирования полихлоропрена: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 65°. Исходная концентрация полимера в растворе 10%, соотношение каучук : бром = 1 : 0,45.

Влияние концентрации полимера в растворе на скорость бромирования изучалось в пределах 3—15% в растворе ЧХУ (рис. 3). Более концентрированные растворы нами не изучались, т. к. они высоковязки и трудно перемешиваемы. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации полимера в растворе (3—10% в), в отличие от хлорирования НК, СКИ [9] и этилен-пропиленового эластомера [10] скорость бромирования увеличивается. Это можно объяснить сравнительно низкой вязкостью раствора полихлоропрена по сравнению с растворами других каучуков, сильной деструкцией полихлоропрена и хорошей растворимостью брома. Дальнейшее увеличение концентрации полихлоропрена (15% раствор) уже приводит к замедлению скорости бромирования.

Изменения кинематической вязкости раствора в процессе бромирования и стандартной вязкости полимера приведены на рис. 4, из ко-

торой видно, что при бромировании вязкость раствора полихлоропрена (а также стандартная вязкость частично бромированных образцов) в начальной стадии (до 7—10% содержания связанного брома) увеличивается, что, по-видимому, объясняется повышением жесткости цепей с возрастанием степени бромирования. С увеличением процентного содержания брома вязкость реакционной смеси несколько понижается.

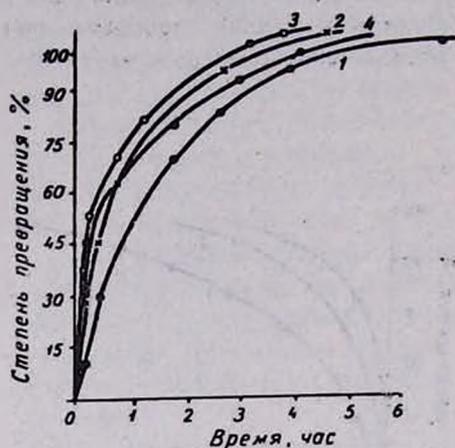


Рис. 3. Влияние концентрации полимера в растворе на скорость бромирования полихлоропрена: 1—3, 2—6, 3—10, 4—15%. Соотношение каучук: бром = 1:0,42, температура реакции 50°.

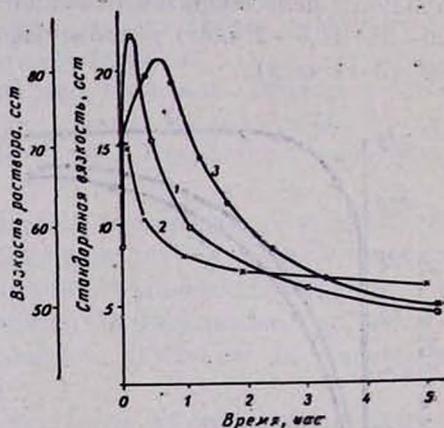


Рис. 4. Изменение кинематической вязкости реакционной смеси (1, 2) и стандартной вязкости полимера (3) в процессе бромирования: 1—3, 2, 3—6%. Растворитель ЧХУ, 40°, соотношение каучук: бром = 1:0,42.

Дальнейшее увеличение содержания связанного брома приводит к деструкции макромолекул со снижением вязкости раствора и молекулярного веса полимера.

Деструкция полимера особенно интенсивна при дневном освещении, большом содержании связанного брома и проведении процесса в разбавленных растворах. Например, бромирование 3, 5, 10 и 15% растворов наирита в ЧХУ при одинаковых условиях (50°, соотношение каучук: бром, 1:0,42) приводит к конечным продуктам со стандартными вязкостями 8, 11, 15 и 23 сст, соответственно.

Изменения стандартных и характеристических вязкостей бромированных полихлоропренов в зависимости от содержания связанного брома приведены на рис. 5.

Надо отметить, что вязкость исходного раствора наирита, ее изменение в процессе бромирования и скорость реакций сильно зависят от степени кристалличности полимера. Так, например, если кинематическая вязкость 6% раствора свежепластицированного наирита «П» (пластичность 0,72) колеблется в пределах 35—45 сст (жсиллол, 20°), то для раствора, приготовленного через 7—10 дней после пластикации (закристаллизованный), она равна 75—85 сст. Бромирование этих

растворов (ЧХУ, соотношение каучук:бром = 1:0,42, 50°, исх. конц. 10%) приводит к бромнаиритам со стандартными вязкостями 12—15 и 33—37 сст, соответственно

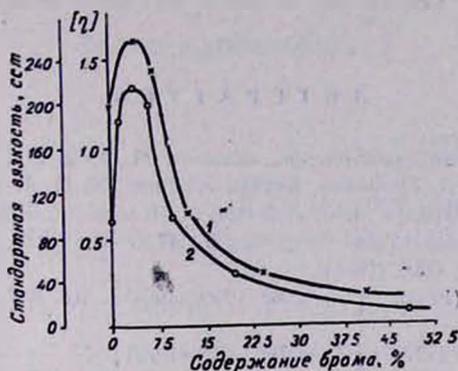


Рис. 5. Зависимость характеристической (1) и стандартной вязкостей (2) частично бромированных образцов полихлоропрена от количества связанного брома.

В зависимости от содержания связанного брома полученные бромнаириты изменяют свои свойства от эластомера (до 30% содержания брома) до пластиков (более 30% связанного брома) и хорошо растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах.

Полученные таким путем бромнаириты испытаны в клеевых композициях для горячего крепления резины к металлу и дали положительные результаты.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

IV. ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ

է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ն. Բ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենային կաուչուկների՝ նաիրիտների, բրոմացումը էլեմենտար բրոմով տարբեր լուծիչներում: Ցույց է տրված, որ ադդիտիվ բրոմացումը մասնակիորեն ուղեկցվում է տեղակալումով՝ բրոմաչրածնի անջատումով և պոլիմերի դեստրուկցիայով: Ուսումնասիրված է լուծիչի, շերմաստիճանի և լուծույթում պոլիմերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության և բնույթի վրա: Որոշված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները:

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYMERS

IV. BROMINATION OF POLYCHLOROPRENE

E. S. VOSKANIAN, N. K. MELKONIAN, S. M. GASPARIAN
and N. G. KARAPETIAN

The bromination of polychloroprene rubbers „Nairits“ with elementary bromine in different solutions has been investigated. It has been

shown that in the course of bromination besides the addition reaction substitution reaction and destruction of the polymer occurred. The influence of the solvent reaction of temperature and concentration of the polymer on the rate of the reaction has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», М., 1972, стр. 159.
2. Г. Т. Даровских, Т. А. Трофимов, Каучук и резина, № 11, 48 (1963). С. А. Селивановский, Ю. М. Яковлев, А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, Зав. лаб., 32, 198 (1966).
3. R. T. Morrisey, Industr. and Eng. Chem., 47, 1562 (1955); Пат. США 2962482, (1960); [С. А., 55, 6008 (1961)].
4. Брит. пат., 930.762 (1963); [С. А., 60, 3199 (1964)]. Яп. пат., 48. 42475; РЖХим, 18С398 (1974).
5. Брит. пат., 1, 194. 883 (1970); [С. А., 78, 75879 (1972)].
6. Э. С. Восканян, К. А. Торосян, Л. А. Амагуни, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян, Новые хлоропреновые каучуки и латексы, их применение в народном хозяйстве, Ереван, 1973, стр. 11.
7. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
8. А. Абрамян, Количественный микроэлементарный анализ органических соединений, Ереван, 1964.
9. К. А. Торосян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 26, 413, 872 (1973).
10. Н. М. Сеидов, Ц. М. Найберг, М. А. Далш, ДАН Азерб. ССР, 22, 34 (1966).