

ПРОДУКТЫ АЛКОГОЛИЗА БРОМИРОВАННЫХ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

В. А. ПЕТРОСЯН и С. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП Арм.ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

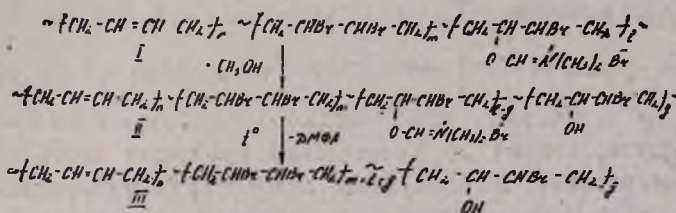
Поступило 28 II 1987

Установлено, что бромированные в диметилформамиде бутадиеннитрильные каучуки, содержащие реакционноспособные бромиммониевые группировки, при выделении в абсолютном метиловом спирте подвергаются гетерогенному алкоголизу с образованием гидроксильных групп.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что выделением бромированных в диметилформамиде (ДМФА) бутадиеннитрильных каучуков «нейтральным» (диэтиловый эфир и др.) или «активным» (вода) осадителем можно в широком диапазоне варьировать составы полученных продуктов введением различных количеств дигалоидных, иммониевых и формильных групп [1, 2].

Настоящее исследование посвящено модификации бромированных в ДМФА нитрильных каучуков путем гетерогенного алкоголиза при их осаждении из реакционной смеси абсолютным метанолом и термическим разложением непрореагировавших бромиммониевых групп.



где $n+m+l=73,3$ (для СКН-26) или 60 (для СКН-40) и показывает количество бутадиеновых звеньев в сегменте исходного сополимера, состоящего из 100 звеньев. Значения n , m и l для бромированных полимеров, осажденных нейтральным осадителем, приведены в [1].

Бромирование бутадиеннитрильных каучуков и методы исследования подробно описаны в [1, 2]. Определение гидроксильных групп в продуктах проводили согласно [3]. Алкоголиз осуществлялся путем выделения бромированного продукта из реакционной смеси абсолютным метанолом в условиях, аналогичных гидролизу [2].

Качественное изучение состава продуктов алкоголиза бромированных в ДМФА бутадиеннитрильных каучуков проводился сопоставлением ИК спектров модифицированных продуктов, полученных в различных условиях осаждения, а также модельного соединения $\text{C}_5\text{H}_5\text{—CH—CH}_2\text{Br}$ [4].

$$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{OH}
 \end{array}$$

В ИК спектрах продуктов II, полученных высаждением продуктов бромирования с различными количествами иммониевых группировок абсолютным метиловым спиртом по сравнению со спектрами продуктов I, высажденных в абсолютном эфире, сохраняются поглощения в областях 560 , 975 см^{-1} , относящиеся к колебаниям C-Br и -CN= , соответственно в бромированных и непрореагировавших звеньях бутадиена. На рис. представлены ИК спектры продуктов, полученных на основе бромированного при 0° в ДМФА СКН-40.

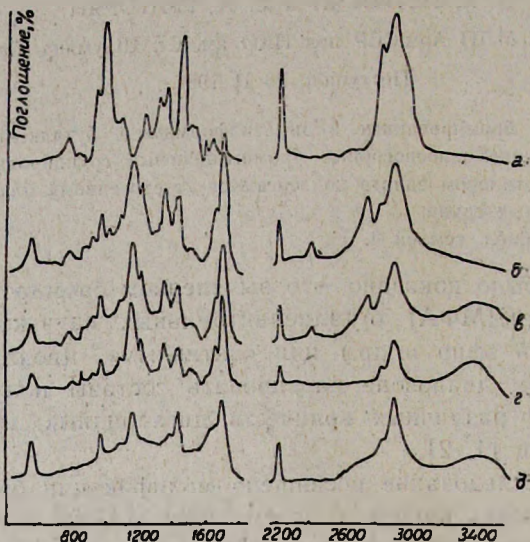


Рис. ИК спектры СКН-40 (а), продуктов его бромирования в ДМФА при 0° и выделенных в нейтральном осадителе (б), в метаноле (в), двукратно осажденного метанолом (г) и термообработанного продукта (III) (д).

Снижение относительной интенсивности поглощений в областях 2445 и 2785 см^{-1} , которые приписываются колебаниям $\text{=C=N}^+=$ и N=C=N , свидетельствуют об уменьшении количеств звеньев сопряженного бромирования в продуктах алкоголиза, полученных при однократном осаждении метанолом бромированного каучука (кр. в, рис. 1). Появление поглощений в области $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} указывает на присутствие гидроксильных групп в продуктах II. Поглощения в этой области характерны также для модельного соединения -1-фенил, -2-бромэтанола.

В ИК спектрах двукратно осажденного в абсолютном метаноле продукта II (рис. кр. г.) отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} и одновременно усиливается относительная интенсивность поглощений в области $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} , что указывает на углубление превращения иммониевых группировок в гидроксильные. Поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} отсутствуют также в ИК спектрах термообработанного продукта III (кр. д, рис.). В этих спектрах наблюдается усиление относительной интенсивности поглощений в области 560 см^{-1} , а также сохранение поглощений в областях 975 и $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} , что свиде-

тельствует о разложении иммониевых групп при повышении температуры с образованием звеньев прямого бромирования и ДМФА. Последний был идентифицирован методами ГЖХ согласно [1].

Изучение ИК спектров бромированных в ДМФА бутадиеннитрильных каучуков, высаженных из реакционных смесей абсолютным метиловым спиртом, показало, что аналогично олефинам [4] процесс сопровождается алкоголизом иммониевых группировок с образованием звеньев, содержащих гидроксильные группы. Акрилонитрильные, непрореагировавшие бутадиеновые и звенья прямого бромирования, как и следовало ожидать, при взаимодействии с метиловым спиртом не претерпевают изменений.

Таблица

Некоторые характеристики продуктов алкоголиза бромированных в диметилформамиде бутадиеннитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Соотношения модифицированных бутадиеновых звеньев в исходных бромированных каучуках различных марок, мол. %			Привес продуктов после алкоголиза, %	Содержание в продуктах алкоголиза, %					Потеря массы продуктов алкоголиза после прогрева при 1.0—10.°C в течение 2 часов, %	Соотношение модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %	
	II*	m	l		углерода	водорода	азота	брома	гидроксильных групп		l—g	g
СКН-40	11,36	20,78	27,86	155,96	35,90	4,45	5,82	50,47	1,23	8,98	17,54	10,32
				160,95	34,27	4,17	5,33	53,55	1,04	6,97	13,68	8,85
	8,61	28,86	22,53		34,97							
				138,11**		4,30	4,90	53,10	2,25	2,49	5,16	17,37
	5,64	37,82	16,54	166,17	32,55	3,87	4,82	56,84	0,82	4,70	9,44	7,10
	3,95	45,42	10,63	168,19	31,34	3,63	4,42	59,40	0,60	2,54	5,47	5,16
СКН-26	1,99	50,05	7,96	172,33	30,40	3,49	4,19	61,07	0,49	1,67	3,59	4,37
	11,85	29,66	31,79	198,60	32,59	4,22	4,10	55,81	1,19	9,18	20,54	11,25
	8,30	38,09	26,91	206,19	31,03	3,96	3,69	58,62	1,04	7,50	17,87	9,04
	5,58	48,45	19,27	208,79	29,55	3,19	3,22	61,70	0,83	4,84	11,33	7,94
	3,70	56,81	12,79	209,84	28,41	3,45	2,80	64,12	0,63	2,64	6,63	6,16
	1,86	62,26	9,18	213,98	27,57	3,30	2,57	65,69	0,48	1,74	4,39	4,79

* Обозначения II, m и l в таблице и тексте аналогичны обозначениям, принятым в [1, 2].

** Продукт, двукратно осажденный в абсолютном метиловом спирте.

Количественное содержание изучаемых группировок в продуктах алкоголиза, бромированных при различных температурах нитрильных каучуков марок СКН-40 и СКН-26, определяли аналитическим способом с использованием значений *л*, *т* и *l*, полученных при осаждении продуктов бромирования нейтральным осадителем—диэтиловым эфиром [1]. Количество звеньев, содержащих гидроксильные группы, помимо прямого определения по анализу—ОН групп, оценено также рас-

четным способом с использованием результатов элементного анализа (углерод и бром) и по изменению массы продуктов алкоголиза. Среднеарифметические значения результатов представлены в таблице.

Данными таблицы подтверждается вывод о том, что двукратное осаждение абсолютным метиловым спиртом бромированного продукта приводит к углублению превращения иммониевых группировок в гидроксильные (77, 1%).

Из приведенных в таблице данных видно также, что уменьшение количества иммониевых группировок от 31,79 до 7,96 мол. % в бромированных нитрильных каучуках при их высаживании абсолютным метиловым спиртом приводит к повышению степени превращения указанных группировок в гидроксильные от 35,4 до 54,9%. При гидролизе эти показатели составляли от 66,8 до 81,0%, соответственно. Такое различие можно объяснить повышенным сродством иммониевых группировок к воде.

Таким образом, подбором «активных» или «нейтральных» осадителей при высаживании реакционных смесей бромированных при различных температурах в среде ДМФА различных марок нитрильных каучуков можно в широком диапазоне целенаправленно варьировать составы полученных продуктов введением различных количеств дигаллоидных, иммониевых, формильных и гидроксильных групп.

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ԲՐՈՄԱՑՎԱԾ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻՏՐԻԼԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ԱԿՈՂԻԶԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Ե Ս. Ա. ԳՐԻԳՐԻԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլֆորմամիդում բրոմացված և ռեակցիոն-ունակ բրոմիմոնիումային խմբեր պարունակող բուտադիենիտրիլային կաուչուկները չոր մեթիլային սպիրտում նստեցնելիս ենթարկվում են հետերոգեն ավերակման հիդրոլիզի խմբերի առաջացմամբ: Ավերակման արագությունը նույնացումը կատարված է մոդելային միացությունների օգտագործմամբ:

ALCOHOLYSIS PRODUCTS OF BUTADIENE-NITRILE RUBBERS BROMINATED IN DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. PETROSSIAN and S. A. GRIGORIAN

It has been shown that butadiene-nitrile rubbers brominated in dimethylformamide and containing reactive bromimmonium groups during recovery in absolute methanol medium undergo heterogeneous alcoholysis followed by the formation of hydroxyl groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
2. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
3. Калинина Л. С. — Количественный анализ полимеров. М., Химия, 1975, с. 57.
4. Roocker A. De., Radzitzky P. — Bull. Soc. Chem. Belge, 1970, v. 79, p. 531.