

БРОМИРОВАНИЕ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ
В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

В. А. ПЕТРОСЯН и С. Г. МИРЗАХАНЫАН

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

Поступило 29 XII 1987

Установлено, что бромированием бутадиенстирольных каучуков в среде хлороформа в присутствии диметилформамида можно вводить в их состав дибромидные, бромиммониевые, формокси- и гидроксильные группы.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

В литературе описано галондирование бутадиенстирольных каучуков в среде хлорзамещенных и ароматических углеводородов [1]. Полученные продукты имеют невысокие адгезионные свойства. Поэтому изыскание возможностей введения различных адгезионно-активных функциональных групп в состав галондированных бутадиенстирольных каучуков является актуальной задачей. Ранее было показано, что галондирование ненасыщенных полимеров в среде диметилформамида (ДМФА) протекает с участием образовавшихся *in situ* комплексов ДМФА-галоген [2, 3] и приводит к образованию продуктов, содержащих реакционноспособные галондиммониевые группировки [4, 5], способные при нагревании выделять ДМФА [2], взаимодействовать с водой [6] или метиловым спиртом [7], превращаясь в формокси- или гидроксильные группы.

Настоящее исследование посвящено модификации бутадиенстирольного каучука марки СКС-30 путем его бромирования в среде хлороформа в присутствии ДМФА, с последующим выделением продуктов диэтиловым эфиром, метиловым спиртом или его водным раствором.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил пластифицированный на механических вальцах бутадиенстирольный каучук, содержащий 13,33 мол. % (марки СКС-30) стирола. Очистка и абсолютирование используемых реактивов осуществлялись согласно [8].

Бромирование проводилось добавлением 25% раствора Br_2 в ДМФА к 3% раствору каучука в хлороформе (способ А) или 25% раствора Br_2 в хлороформе к раствору каучука той же концентрации, содержащему ДМФА в количестве, соответствующем первому способу (способ Б). Для сравнения бромирование в хлороформе проводилось также в отсутствие ДМФА (способ В). Продолжительность процесса 3,5 ч. Бромированные полимеры осаждались из 2-кратно разбавленной хлороформом реакционной смеси охлажденными до 10° диэтиловым эфиром, метиловым спиртом и 60% водным раствором метилового спирта, содержащими 1% ДМФА, при интенсивном перемешивании.

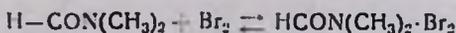
вания и подаче реакционной смеси со скоростью 10 мл/мин. Общее соотношение растворитель + осадитель составило 1:5. Продукты промывались осадителем до полного удаления брома, сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы. Термообработку, экстрагирование термообработанных продуктов и их сушку проводили согласно работе [4]. Определение гидроксильных групп в продуктах проводили согласно работе [7].

ИК спектры полимеров сняты на приборе UR-20 в виде пленки.

Результаты и их обсуждение

Влияние способа бромирования на качественный состав продуктов изучалось методом ИК спектроскопии. Изучение показало, что в ИК спектрах продуктов, полученных при -10 и $+20^\circ$ с бромированием как в присутствии, так и без участия ДМФА и выделенных в инертном растворителе (диэтиловый эфир), в отличие от спектра исходного каучука имеются поглощения в областях 550 и 670 см^{-1} и отсутствуют поглощения в области 1640 см^{-1} , соответствующие колебаниям C—Br и $\nu(\text{C}=\text{C})$ в $-\text{CH}=\text{CH}-$. Наблюдается также резкое снижение относительной интенсивности поглощений в областях 910 и 975 см^{-1} , относящихся к $\nu_{\text{w}}(=\text{CH})$ в бутадиеновых звеньях 1,2- и транс-1,4-присоединения, соответственно. Несколько усиливается относительная интенсивность поглощений при 760 см^{-1} (цис-1,4 $\nu_{\text{w}}(=\text{CH})$), что объясняется невысокой скоростью бромирования бутадиеновых звеньев цис-1,4-присоединения [9, 10]. Отметим, что литературные данные относительно описанного интервала температур почти исключают возможность протекания нежелательных реакций аллильного замещения или дегидробромирования бромированных звеньев бутадиена [11], в результате которых также могли бы образоваться цис-конфигурации двойных связей.

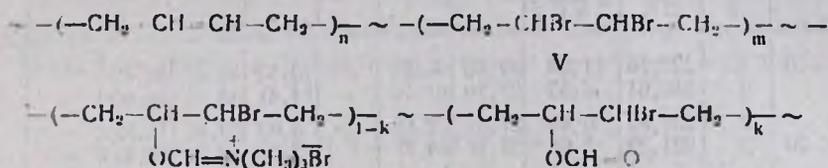
В ИК спектрах продуктов, бромированных в присутствии ДМФА, в отличие от спектров продуктов, полученных без участия ДМФА, имеются интенсивные полосы поглощения в областях 1170 , 2445 и 2785 см^{-1} , относящиеся к колебаниям C—O—C , $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$ и $\text{H—C}=\overset{+}{\text{N}}$, соответственно [4], что свидетельствует об образовании бромиммонисных группировок. Относительная интенсивность поглощений в указанных областях в спектрах продуктов, полученных бромированием СКС-30 25% раствором брома в ДМФА (способ А), выше, чем в спектрах продуктов, полученных бромированием в присутствии того же количества ДМФА в реакционной смеси (способ Б). Это обусловлено тем, что в растворе брома в ДМФА (молярное соотношение ДМФА. $\text{Br}_2 = 6,6 : 1,0$) равновесие



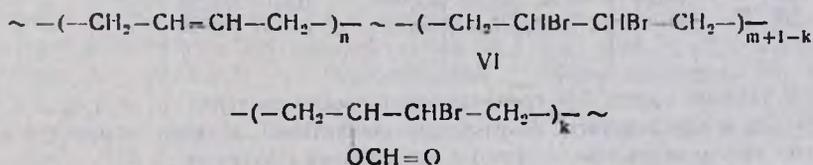
сильно смещено в сторону образования комплекса [4].

В спектрах продуктов, полученных при более низких температурах (-10°), интенсивность указанных поглощений усиливается.

В ИК спектрах модифицированных СКС-30, полученных осаждением продуктов бромирования 60% водным раствором метилового спирта, по сравнению со спектрами продуктов, осажденных нейтральным осадителем, наблюдается резкое снижение относительной интенсивности поглощений в областях 2445 и 2785 см^{-1} и увеличение при 1720 см^{-1} , указывающие на интенсивное протекание гидролиза в модифицированных звеньях сопряженного бромирования бутадиена с превращением бромимониевых группировок в формокси.



В ИК спектрах У не наблюдается поглощения в областях 3200–3600 см^{-1} , что свидетельствует о высокой скорости реакции гидролиза по сравнению с алкоголизом иммониевых групп в условиях высаживания продуктов бромирования 60% водным раствором метанола. В спектрах термообработанных продуктов гидролиза, как и следовало ожидать, отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} . И в этом случае термообработка приводит к превращению бромимониевых групп в дибромпроизводные.



Расчет количественных составов продуктов, выделенных в нейтральном осадителе, описан в [4], а содержания формокси- и гидроксильных групп в продуктах алкоголиза и гидролиза—в [6, 7]. Результаты представлены в таблице, из которой видно, что повышение температуры углубляет превращение бутадиеновых звеньев независимо от способа бромирования. Присутствие ДМФА снижает степень превращения бутадиеновых звеньев. Содержание же иммониевых групп больше при бромировании способом А, где больше концентрация готового комплекса ДМФА·Br₂ [5]. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к уменьшению количества звеньев, содержащих иммониевые группы. Из таблицы видно также, что превращение иммониевых групп в гидроксильные протекает тем глубже, чем меньше их содержание. Результаты количественных анализов подтверждают, что гидролиз водно-метанольным раствором до 95% содержания метанола не сопровождается алкоголизом.

Таким образом, бромирование в присутствии ДМФА позволяет вводить в состав бутадиенстирольных каучуков дигалоидные, иммониевые, формокси- и гидроксильные группы, а варьированием способом бромирования и методом осаждения регулировать их количественный состав.

Некоторые характеристики бромированного бутадиептирольного каучука марки СКС-30 и его продуктов алкогoлиза и гидролиза

Продукт бромирования	Условия бромирования		Привес продуктов, %	Потеря массы продуктов после термообработки, %	Содержание в продуктах, %			Содержание в продуктах модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %				
	t, °C	способ			C	Br	OH	n	m	l	g	k
I	-10	A	223,76	11,33	27,66	57,54	—	15,83	40,36	30,48	—	—
		Б	210,61	6,55	28,70	61,10	—	14,41	55,36	16,90	—	—
	20	A	229,82	6,87	27,07	62,66	—	8,05	59,80	18,82	—	—
		Б	221,26	3,95	27,77	64,75	—	7,55	68,57	10,55	—	—
III	-10	A	198,94	7,86	33,81	57,66	0,97	15,83	40,36	19,82	10,66	—
		Б	192,62	3,60	32,37	61,67	0,73	14,41	55,36	9,01	7,98	—
	20	A	209,80	3,49	30,84	63,07	0,77	8,05	59,80	10,01	8,81	—
		Б	207,76	1,75	29,98	65,22	0,52	7,55	68,57	4,67	5,88	—
V	-10	A	178,08	2,15	35,16	55,18	—	15,83	40,36	5,06	—	25,42
		Б	184,14	0,80	33,02	60,13	—	14,41	55,36	1,88	—	16,02
	20	A	200,14	0,83	31,40	61,77	—	8,05	59,80	2,21	—	16,61
		Б	204,45	0,42	30,26	64,40	—	7,55	68,57	1,01	—	9,54
**	-10	B	192,61	—	30,53	65,66	—	13,67	73,00	—	—	—
	20	B	210,68	—	28,72	67,73	—	6,67	80,00	—	—	—

* В таблице приведены среднeарифметические значения n, m, l, g и k, полученные с использованием результатов элементного анализа, изменения массы продуктов при модификации и прямого определения OH-групп.

** Структура аналогична II.

По предварительным данным, полученные продукты обладают повышенными адгезионными свойствами, зависящими от качественного и количественного составов продуктов.

ԲՐՈՄԱԿԻԵՆՍՏԻՐՈՒԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԻՐՉԱԿԱՆՅԱՆ

Հաստատված է, որ ջրորոֆորմում դիմեթիլֆորմամիդի ներկայութայամբ բուտադիենստիրոլային կաուչուկների բրոմացմամբ և ստացված արգասիքների նստեցումով շեղոք (դիեթիլ եթեր) կամ ակտիվ (մեթիլ սպիրտ կամ նրա ջրային լուծույթ) միջավայրում կարելի է նպատակաուղղված մոդիֆիկացնել նշված կաուչուկները, նրանց կազմի մեջ մտցնելով դիբրոմիդային, բրոմիմոնիումային, ֆորմոքսի և հիդրօքսիլ խմբեր:

Հաշվված են մոդիֆիկացված արգասիքների մոլայար կազմերը:

BROMINATION OF STYRENE-BUTADIENE RUBBERS IN THE PRESENCE OF DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. PETROSSIAN and S. G. MIRZAKHANIAN

It has been established that by styrene-butadiene rubber bromination in chloroprene medium in the presence of dimethylformamide and by isolation of products in neutral (diethyl ether) or active (methyl alcohol or its water solution) precipitators the rubber can be modified by introduction of dibromide, brominium, formoxy and hydroxyl groups.

Molar compositions of modified products have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химические реакции полимеров/под ред. Роговонна З. А.—М., Мир, 1967, т. 1, с. 138.
2. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.
3. Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Мкрян Г. Г., Арустамян С. А., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1988, т. 42, № 2, с. 120.
4. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
5. Петросян В. А., Арустамян С. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 130.
6. Петросян В. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
7. Петросян В. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.
8. Лабораторная техника органической химии. М., Мир, 1966, с. 592.
9. Хаслаш Дж., Вилхис Г. А.—Идентификация и анализ полимеров. М., Химия, 1971, с. 174.
10. Донцов А. А., Лозовик Р. Я., Новицкая С. П.—Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979, с. 18.
11. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А.—Химия эластомеров. М., Химия, 1981, с. 167.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 527—529 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.659.642

СИНТЕЗ 3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ(ЦИАН)-4-АМИНО-1,2-ДИГИДРО-СПИРО(НАФТАЛИН-2,1'-ЦИКЛОГЕКСАНОВ)

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН, А. Ш. ОГАНИСЯН и М. Г. ОГАНИСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VII 1988

Нами установлено, что продукты, полученные взаимодействием циклогексалиденциануксусного эфира (I) и циклогексалиденмалондинитрила (II) с бензилмагнийхлоридом (протекающие исключительно по этиленовой непредельной связи) при обработке конц. серной