

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и А. Г. АДАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1991

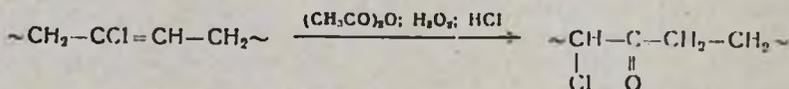
Разработан способ получения поли-(1-хлор-2-оксо-1,4-бутандиола, 2-хлор-1-бутен-1,4-диола) окислением полихлоропрена перуксусной кислотой, полученной *in situ* взаимодействием пероксида водорода с уксусным ангидридом или уксусной кислотой в присутствии хлористого водорода и хлорида кальция.

Табл. 3, библиографические ссылки 6.

Синтез и исследование свойств функциональных полимеров являются одной из важнейших областей развития современной науки о полимерах [1]. Известно, что низкомолекулярные α -хлоркетоны являются важными исходными веществами для синтеза широкого круга соединений, в особенности, гетероциклов [2]. В литературе нет данных о полимерах, содержащих в основной цепи α -хлоркетонные группы. В этой связи разработка способа получения таких полимеров является интересной.

В качестве способа получения полимера, содержащего α -хлоркетонные группы, нами выбрана реакция α -хлорэтиленовых соединений с перуксусной кислотой [3], при этом окислению подвергался хлороформный раствор полихлоропрена. В отсутствие катализаторов реакция окисления протекает очень медленно, поэтому реакцию проводили в присутствии хлористого водорода или молибдата натрия при 36—40°. При использовании на моль хлоропреновых единиц 1,1 моля пероксида водорода окислению подвергаются максимум 75—80 мол% хлоропреновых единиц (табл. 1).

Количество остаточных хлоропреновых единиц определено методом бромирования [6], по которому определены неокисленные двойные связи.



Образование α -хлоркетонных групп доказывается наличием сильного поглощения в ИК спектре полимера при 1720—1730 см^{-1} . В не-

значительном количестве, по-видимому, образуются и $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ группы, т. к. в спектре имеются очень слабые поглощения при 1780 и 1380 см^{-1} (поглощение CH_2 -группы).

В данном случае на 1 мл пероксида водорода взято около 4 мл уксусного ангидрида, что с точки зрения практического применения невыгодно. Исходя из этого нами была исследована возможность получения полимера, содержащего α -хлоркетонную группу, из полихлоропрена

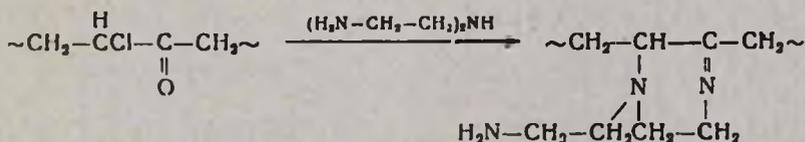
с использованием малого количества как уксусного ангидрида (табл. 1), так и уксусной кислоты (табл. 2). Из данных таблиц видно, что при использовании на 1 мл пероксида водорода 2 мл уксусного ангидрида глубина окисления немного уменьшается. В спектре полученного полимера имеются поглощения при 3200—3520 (ОН-групп), 1408—1120 (С—О-групп), 1720—1725 и плечо 1780 см^{-1} (С=О-групп).

Так как при уменьшении количества уксусного ангидрида в полимере, кроме α -хлоркетонных единиц, образуются α -оксикетонные единицы, т. е. протекает гидролиз или α -хлорэпоксидных, или α -хлоркетонных групп, то при использовании уксусной кислоты, вследствие увеличения количества воды, будет увеличиваться и скорость реакции гидролиза. С целью уменьшения количества α -гидроксикетонных групп в оксидате реакция окисления полихлоропрена проводилась смесью 30% пероксида водорода и уксусной кислоты в присутствии Cl^- -ионов. В качестве агента, дающего Cl^- -ион и одновременно являющегося катализатором, использован хлористый водород, а в некоторых случаях совместно с хлористым водородом использован и CaCl_2 . При использовании на 1 мл пероксида водорода 0,17—0,18 г хлористого водорода процент окисливания изменяется от 48 до 60 мол.%. Когда на 1 мл пероксида водорода берется 0,5 мл уксусной кислоты и 0,46 г хлористого водорода, процент окисливания составляет $63 \pm 7\%$. В этом случае в ИК спектре полимера имеется поглощение С=О связи при 1720 и плечо при 1780 см^{-1} и практически отсутствуют поглощения ОН-группы.

Замена части хлористого водорода хлористым кальцием немного уменьшает процент превращения хлоропреновых единиц.

С целью определения α -хлоркетонных единиц в оксидате нами исследовано его взаимодействие с диэтилентриамином и по анализу азота в продукте определено количество окисленных хлоропреновых единиц (табл. 3).

Реакция протекает, вероятно, по схеме:



В спектрах полученных продуктов отсутствует поглощение СО групп при 1700—1800 см^{-1} , имеются поглощения аминогрупп при 1610 (оч.с.), 1570 (сл.), и 775 см^{-1} (сл.), С=N и С=C двойных связей при 1650—1660 см^{-1} (ср.), CH_2 и CH -групп при 2860—2880 (ср.), 2930—2950 (с.), 1480—1500 (с.), 1360—1370 (оч.сл.), 1310—1320 (ср.) и 1140 см^{-1} (ср.).

При использовании диэтилентриаминна с небольшим избытком образуется нерастворимый сшитый полимер, который является слабоосновным ионитом с высокой обменной емкостью, которая по 0,1 н HCl равна 8,3 мэкв/г .

При расчете количества N-β-аминоэтилтетрагидропиразин-2,3-метиленовых единиц в полимере по проценту азота принимается, полимер, кроме этих единиц, содержит только хлоропреновые единицы.

Экспериментальная часть

Окисление полихлоропрена. В трехгорлую колбу, снабженную шалкой, термометром и газопроводной трубкой, загружают хлороформный раствор полихлоропрена [5], уксусный ангидрид или уксусную кислоту, 30% пероксид водорода и при перемешивании пропускают хлористый водород (в некоторых случаях до пропуска хлористого водорода к реакционной смеси добавляют хлористый калий). При необходимости реакционную смесь охлаждают, чтобы температура не повысилась от указанных в табл. 1 и 2 температур. При неомогенном протекании реакции (в случае уксусной кислоты) перемешивание продолжается до окончания окисливания (контролируется йодометрическим титрованием). После завершения реакции реакционной смеси прибавляют воду и отделяют хлороформный слой, который промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат сульфатом натрия. Затем под вакуумом удаляют растворитель, осаждают полимер спиртом и пересаждают его в хлороформный или бензольный раствор гексаном. Для анализа полимер сушат при 50°/2 кПа до постоянного веса (табл. 1, 2).

Таблица
Окисление полихлоропрена смесью уксусного ангидрида и пероксида водорода

№ п/п	Полихлоропрен		Пероксид водорода		Уксусный ангидрид, мл	Катализатор		Температура, °С	П-одолжительность		% превращения хлоропреновых единиц		
	формный раствор, г	количество мол. 10 ³	мл	мол. 10 ³		наименование	количество, г		время нагр. ванн, ч	общая продожд., сут	Выход, %	по методу браунера-вани	по % N
1	23	3,7	4,2	5,6	4,6	22,4	HCl Na ₂ MoO ₄	0,24 0,048	36-40	25	6	30	12,2
2	13 ^a	3,1	3,5	4,6	3,9	18,4	HCl Na ₂ MoO ₄	0,24 0,051	35-40	19	7	—	11
3	69	5,8	6,5	8,7	71	34,8	HCl	0,47	36-40	19	4	—	57
4	40	3,3	3,8	5,1	4,2	20,4	HCl	0,28	21-22	—	6	90	75-78
5	77	2,7	3,1	3,9	3,4	7,8	HCl	0,2	20-22	—	7	95	65 ^г
6	48	12,2	13,8	9 ⁺ +5,3 ^г	15,2	30,7	HCl	1,5	20-23	21 ^б	4	92	69

а) Бензольный раствор; б) Время перемешивания; в) Найдем. %; г) С 48,5; Н 5,1; г) 6,3 мл пероксида водорода прибавлено после 24 ч протекания реакции.

Реакция оксидата полихлоропрена с диэтилентриамином. К спиртовому раствору диэтилентриаминна (1,3 г диэтилентриаминна в 1 мл спирта) прибавляют бензольный раствор оксидата полихлоропрена [поли-(1-хлор-2-оксететраметилена, хлоропрена)], хорошо перемешивают.

вают и оставляют при комнатной температуре на сутки, затем с обратным холодильником кипятят на водяной бане в течение 16—17 ч. После охлаждения реакционной смеси добавляют поташ, перемешивают, оставляют на один день и отфильтровывают. Продукт реакции осаждают эфиром, затем дважды переосаждают из спиртового раствора эфиром. Для анализа полимер сушат при 50°/2 кПа до постоянного веса (табл. 3).

Таблица 2

(Окисление полихлоропрена смесью уксусной кислоты и пероксида водорода при комнатной температуре)

№ п.п.	Полихлоропрен			Пероксид водорода		Уксусная кислота мл	Катализатор		Продолжительность реакции		Выход, %	% превращения хлоропреновых единиц	
	хлороформный раствор, %	количество		мл	мл		наименование	количество, г	время перемешивания, ч	общая продолжительность, сут		по методу бромирования	по % N
		г	мол										
1	39	1,4	1,6	1,9	1,76	3,8	HCl	0,33	9	1,5	97	—	51
2	61	4,0	7,6	5,3	5,1	10,6	HCl	0,93	15	2,5	98	50 ^a	53
3	147	6,4	7,2	9,9	8	19,8	HCl	1,9	9	1,5	97	50	60
4	42	6	7,7	9,4	8,5	4,7	HCl	4,0	10	1,5	95	62 ^b	—
5	158	6,9	7,8	10,6	8,6	5,3	HCl	4,5	9	1,5	95	66	56
6	31	2,8	3,2	4,0	3,5	8,0	HCl CaCl ₂	0,23 0,85	9	1,5	93	—	50
7	43	6	7,6	9,4	8,4	18,8	HCl CaCl ₂	0,5 1,7	16	3	94	42	—
8	74	4,9	5,5	6	6,1	12	HCl CaCl ₂	0,3 1,8	8,6	1,5	90	30	32

а) Найдено, %: С 49,5; Н 5,3. Вычислено, %: С 49,9; Н 5,2.

б) Найдено, %: С 48,7; Н 5,2. Вычислено, %: С 48,8; Н 5,1.

Таблица 3

Взаимодействие оксидатов полихлоропрена с диэтиленглицином

№ табл. и соответ. вещества	Оксидат		Количество диэтиленглицина, г	Выход, г	% N в продукте реакции	Содержание N,β-аминотетрагидропирозин-2,3-диметиленовых единиц в полимере
	количество раствора, г	количество оксидата в растворе, г				
1; 4	2,6	0,30	1,30	0,26	23,2	76
2; 1	0,73	0,18	0,55	0,19	17,2	51
2; 2	4,8	0,65	1,90	0,60	18,1	63
2; 3	6,0	0,89	2,66	1,38	19,2	60
2; 5	2,0	0,44	1,32	0,44	18,8	56
2; 6	1,25	0,17	0,51	0,19	17,0	50
2; 8	3,5	0,47	1,40	0,50	12,2	32

Получение слабоосновного ионита. 0,31 г диэтилентриамина растворяют в 0,3 мл спирта и при охлаждении медленно добавляют 2 мл бензольного раствора 80% оксидированного полихлоропрена, содержащего 0,3 г оксидата. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня, затем нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 8 ч. Содержимое колбы отфильтровывают, промывают спиртом, обрабатывают раствором поташа, промывают водой до нейтральной среды, в конце промывают спиртом и сушат при 50°/2 кПа. Выход 0,4 г. Найдено, %: С 58,05; Н 8,23; N 21,90. Обменная емкость по 0,1 н HCl равна 8,3 мэкв/г. Их спектры сняты на приборе «UR-20», обменная емкость определена по [6].

ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄՄԸ ՊԵՐՔԱՑԱԽԱՔԻՎՈՎ

Ա. Հ. ԴՈՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱԿԵԼԻԱՆ Ե Ը. Հ. ԱԴԱՄՅԱՆ

Մշակվել է պոլի-(1-քլոր-2-օքս-1,4-բուտանդիլի, 2-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիլի) ստացման եղանակ պոլիքլորոպենը օքսիդացնելով ջրածնի քլորիդի կամ կալցումի քլորիդի ներկայությամբ պերօքսացախաթթվով, որը ստացվել է in situ ջրածնի պերօքսիդի և քացախաթթվի անհիդրիդի կամ քացախաթթվի փոխազդեցությունից:

Քլորոպրենային միավորների փոխարկման տոկոսը կախված ռեակցիայի պայմաններից և ռեագենտներից փոփոխվում է 11—78-ի սահմաններում: Վտայված օքսիդատը փոխազդեցության մեջ է դրվել դիէթիլենտրիամինի հետ և ստացվել է թույլ հիմնային անիոնիտ, որի ստատիկ փոխանակային տաղողունակությունը ըստ 0,1 ն HCl հավասար է 8,3 մէկվ/գ:

POLYCHLOROPRENE OXIDATION BY PERACETIC ACID

A. H. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and H. H. ADAMIAN

The method of preparation of poly(1-chloro-2-oxo-1,4-butandiyl, 2-chloro-1-butene-1,4-diyl) by of oxidation polychloroprene with peracetic acid, obtained in situ by the reaction of hydrogen peroxide with acetic anhydride in the presence of hydrogen chloride and calcium chloride has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Полимеры специального назначения/под ред. Н. Иса и И. Табус, М., Мир, 1933, с. 7.
2. Джоул, Дж., Смит Г.— Основы химии гетеродикалических соединений. М., Мир, 1975, с. 214, 279, 346.
3. Дургарян А. А., Есаян Г. Е.— Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 592.
4. Вайбель С.— Идентификация органических соединений, М., ИЛ, 1957, с. 236.
5. Серенсон У., Кемпбел Т.— Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 274.
6. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Татос В. С.— Ионобменные высокомолекулярные соединения, М., Госхимизд, 1930, с. 39.