

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 7

УДК 541.64:542.944

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ ПОЛИ-1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

*Воинцева И. И., Шашков А. С., Величко Ф. К.,
Супрун А. П.*

Бромированием поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 свободным бромом и N-бромсукцинимидом в среде органического растворителя в состав полимера введено от 5 до 25% брома. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что при бромировании поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 свободным бромом основной реакцией является присоединение брома по двойным связям полимера; одновременно происходит и замещение аллильного водорода на бром. При действии N-бромсукцинимида образуется в основном продукт замещения водорода на бром, который в ходе реакции претерпевает аллильную перегруппировку с миграцией брома. Изучены некоторые свойства бромированного поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3.

Настоящая работа посвящена изучению реакции бромирования поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) с целью модификации свойств этого полимера, нашедшего использование в клеевых композициях [1], а также изучение реакционной способности хлорированных полибутиленов в реакциях радикального присоединения и замещения.

ПТХБ, полученный эмульсионной полимеризацией [2], очищали переосаждением из хлороформа в метанол и сушили в вакууме при комнатной температуре. Элементный анализ полимера соответствует вычисленному. Найдено (вычислено), %: C 29,62; 29,74 (30,51), H 1,73; 1,86 (1,92), Cl 67,00; 67,23 (67,57). Характеристическую вязкость полимеров измеряли в бензole при 25°. Были использованы образцы ПТХБ с характеристической вязкостью 0,55 и 0,30 дL/g, молекулярная масса 80 000 и 35 000.

При бромировании ПТХБ свободным бромом 5%-ный раствор ПТХБ в CCl_4 кипятили в присутствии брома и перекиси бензоила (ПБ) в колбе с обратным холодильником.

При бромировании ПТХБ N-бромсукцинимидом (БСИ) в двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 5%-ный раствор ПТХБ в CCl_4 , рассчитанное количество БСИ и ПБ. В качестве обогревателя использовали лампу накаливания. Реакцию проводили при кипении и интенсивном перемешивании раствора. После окончания реакции образовавшийся сукцинимид отфильтровывали, бромированный полимер высаживали в метанол, повторно переосаждали и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Известно, что присоединение брома к полизопрену протекает в мягких условиях (при температуре от -30 до +20°) и приводит к практически полному насыщению двойных связей полимера бромом [3, 4]. Описано также бромирование полизопрена и полибутилена БСИ: в этом случае происходит в основном замещение аллильного водорода на бром [5]. При бромировании полихлоропреновых каучуков молекулярным бромом также происходит присоединение брома по двойным связям, сопровождающееся замещением водорода на бром и деструкцией полимера. Реакция происходит при температуре 20–25° [6].

В молекуле ПТХБ содержится три атома хлора, что затрудняет присоединение брома по двойным связям полимера: ни свободный бром, ни атомарный бром, образующийся при разложении бромид-броматного раствора, не присоединяются к ПТХБ на холодае. Введение брома в макромолекулу ПТХБ оказалось возможным только при повышенной температуре в присутствии источника свободных радикалов: облучение УФ-светом кипящего раствора ПТХБ в CCl_4 с избытком брома позволило ввести в полимер $\sim 5\%$ брома; сочетание УФ-облучения с ультразвуковой обработкой повысило содержание брома в полимере до 9%. Однако наиболее эффективным оказалось инициирование реакции перекисью бензоила, которое

позволило ввести в состав полимера до 16% брома (таблица). При использовании в качестве бромирующего агента БСИ в присутствии ПБ в состав полимера было введено 23–24% брома. В процессе реакции наблюдалась деструкция полимеров, особенно интенсивная при использовании в качестве бромирующего агента БСИ. Как видно из таблицы, при бромировании ПТХБ как бромом, так и БСИ изменение концентрации бромирующего агента от 0,5 до 2 моля на 1 осново-моль ПТХБ практически не оказывает влияния на содержание брома в полимерах. С увеличением продолжительности реакции от 0,5 до 13 час. содержание брома в полимерах увеличивается, при этом наряду с деструкцией появляются признаки структурирования (нерасторимая фракция).

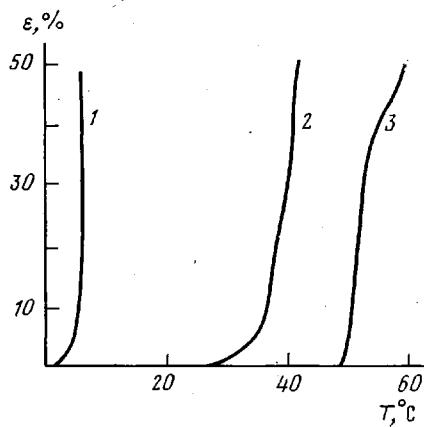


Рис. 1. Термомеханические кривые ПТХБ, обработанного бромом (на пленках, растягивающее напряжение 25 кГ/см^2): 1 – исходный ПТХБ, 2 – 9%, 3 – 16% брома

Бромированные полимеры представляют собой слегка окрашенные порошкообразные вещества, хорошо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах. Полимеры, бромированные свободным бромом, сохраняют способность к пленкообразованию. Прочность пленок значительно возрастает по сравнению с исходным полимером, а эластичность

Влияние условий реакции на бромирование ПТХБ (77°, вязкость исходного полимера 0,55 д.л./г)

Концентрация ПБ, мол. %	Концентрация бромирующего агента, моль/1 осново-моль ПТХБ	Время, часы	Обработка бромом		Обработка БСИ	
			Br, %	$[\eta]$, д.л./г	Br, %	$[\eta]$, д.л./г
1	1	1,5	9,02	0,41	23,21	0,15
5	1	1,5	14,52	0,37	19,11	0,04
10	1	1,5	16,32	0,37	18,96	0,04
15	1	1,5	16,65	0,34	—	—
5	0,5	1,5	15,44	0,08	19,82	0,04
5	1,0	1,5	14,42	0,14	18,96	0,04
5	1,5	1,5	15,82	0,13	19,57	0,04
5	2,0	1,5	14,42	0,13	20,94	0,04
5	1	0,5	10,95	0,12	—	—
5	1	1,5	14,73	0,09	12,05	0,02
5	1	3,5	18,98	0,20	18,96	0,04
5	1	5,0	19,49	0,15	23,18	0,04
5	1	13,0*	24,24	0,20	21,39	0,05

* Появляется нерасторимая фракция.

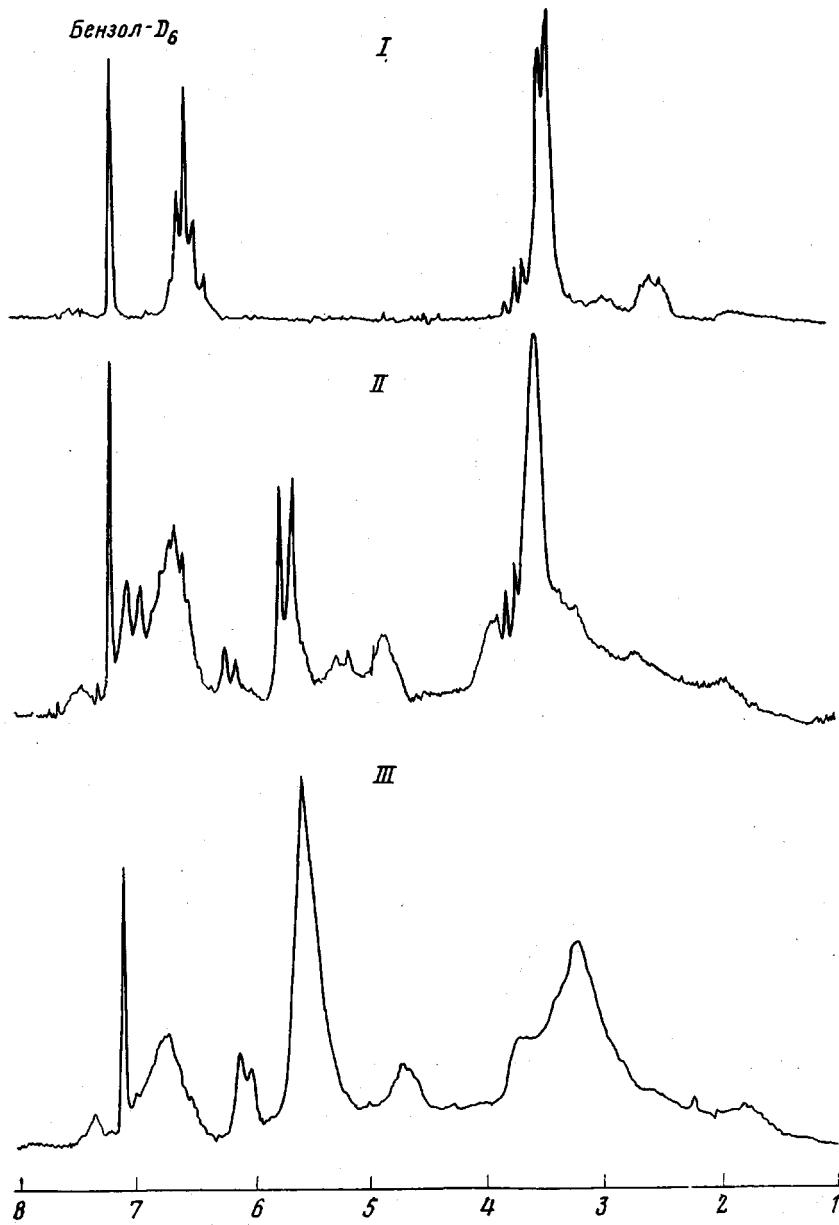


Рис. 2. ЯМР-спектры полимеров:
I — исходный ПТХБ, II — ПТХБ, обработанный бромом, III — ПТХБ, обработанный БСИ

падает: для исходного ПТХБ прочность на разрыв $\sigma_p = 50 \text{ кГ/см}^2$, относительное удлинение $\varepsilon = 500\%$; для бромированного полимера, содержащего 16% брома, $\sigma_p = 182 \text{ кГ/см}^2$, $\varepsilon = 5\%$. По мере увеличения содержания брома в полимерах повышается их температура размягчения (рис. 1) и несколько улучшаются адгезионные свойства.

Полимеры, бромированные БСИ, образуют из раствора хрупкие пленки (очевидно, вследствие значительной деструкции макромолекул при бромировании). Для них характерно увеличение огнестойкости по сравнению с исходным ПТХБ.

Структуру бромированного ПТХБ изучали методом ЯМР-спектроскопии. Спектры образцов исходного ПТХБ (I), а также ПТХБ, бромированного бромом (II) и БСИ (III), снимали в бензоле D₆ на приборе НХЕ-90 с рабочей частотой 90 МГц при комнатной температуре (рис. 2).

Ввиду слабой разрешенности высокопольной области спектров II и III мы отказались от детальной расшифровки этой части спектров. Отметим лишь, что та часть спектра I, которая была отнесена за счет резонанса протонов в 3,4-звеньях [7], сохраняется и в спектрах II и III, что свидетельствует о том, что 3,4-звенья ПТХБ практически не затрагиваются при бромировании полимера. Однако область резонанса метиленовых протонов 1,4-звеньев (3,55 м.д.) претерпевает после бромирования существенные изменения, заметно уширясь и захватывая более низкопольную область спектра (до 4 м.д.). Низкопольная область спектров II и III более разрешена и позволяет отнести основные сигналы.

Как показал проведеный ранее [8] расчет химических сдвигов для некоторых протонов в галогенсодержащих фрагментах полимера I по известной аддитивной схеме [9], учитывющей влияние электроотрицательных заместителей и двойных связей на химические сдвиги окружающих протонов, абсолютные значения химических сдвигов могут существенно отличаться от действительных в случае сильно-галогенированных соединений. Однако общее направление изменения химических сдвигов с зависимостью от введения галогена или соседства двойной связи может быть определено на основании упомянутой выше аддитивной схемы. Существенную помощь при расшифровке оказывает также учет спин-спиновой связи между протонами, дающими сигналы в разных областях спектра.

Спектр полимера II, обработанного бромом, кроме интенсивной линии, характерной для исходного полимера (6,63 м.д.), содержит линии 4,85 и 5,23 м.д., которые мы по аналогии с $-\text{CHCl}-$ относим [8] к группе $-\text{CHBr}-$ в линейной и циклической структурах (2) и (5) соответственно (схема реакции).

Четкий дублет АВ-спектра с центром 5,75 м.д., которому отвечает дублет с той же константой ($I=9,3$ Гц) в низкопольной области спектра II (7,06 м.д.), относится к фрагментам $-\text{CHBr}-$ и $-\text{CH}-$ -структуре (3). Принадлежность обоих дублетов к одному и тому же АВ-спектру доказывается двойным резонансом. Значение константы $I=-9,3$ Гц может быть обусловлено только спин-спиновым взаимодействием вицинальных протонов, а химический сдвиг одного из дублетов (7,06 м.д.) указывает на то, что он расположен при углероде, связанном двойной связью с галогенированным атомом углерода (ср. со спектром I).

Дублету с центром 6,21 м.д. отвечает скрытый дублет АВ-спектра в области 6,7 м.д. (в спектре двойного резонанса с декаплирующей частотой, отвечающей положению пика 6,7 м.д., дублет 6,21 м.д. сливаются в синглет). Эти два дублета мы относим к структуре (6), образующейся в цепи полимера в результате побочного процесса циклизации, сопровождающего реакцию бромирования.

Как показали специально проведенные опыты, сигнал от ароматических протонов при 7,52 м.д. появляется в спектре в результате побочной реакции присоединения фрагментов перекиси бензоила к цепи ПТХБ.

Основным сигналом в низкопольной области спектра полимера III, обработанного БСИ, является уширенный синглет 5,86 м.д. В рамках данной

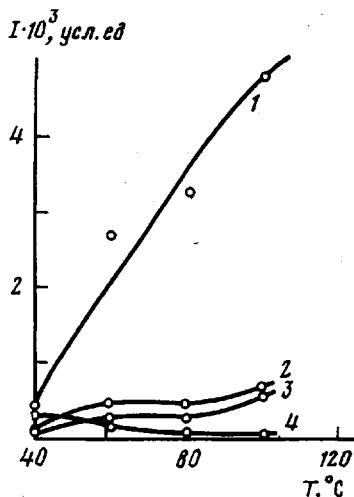
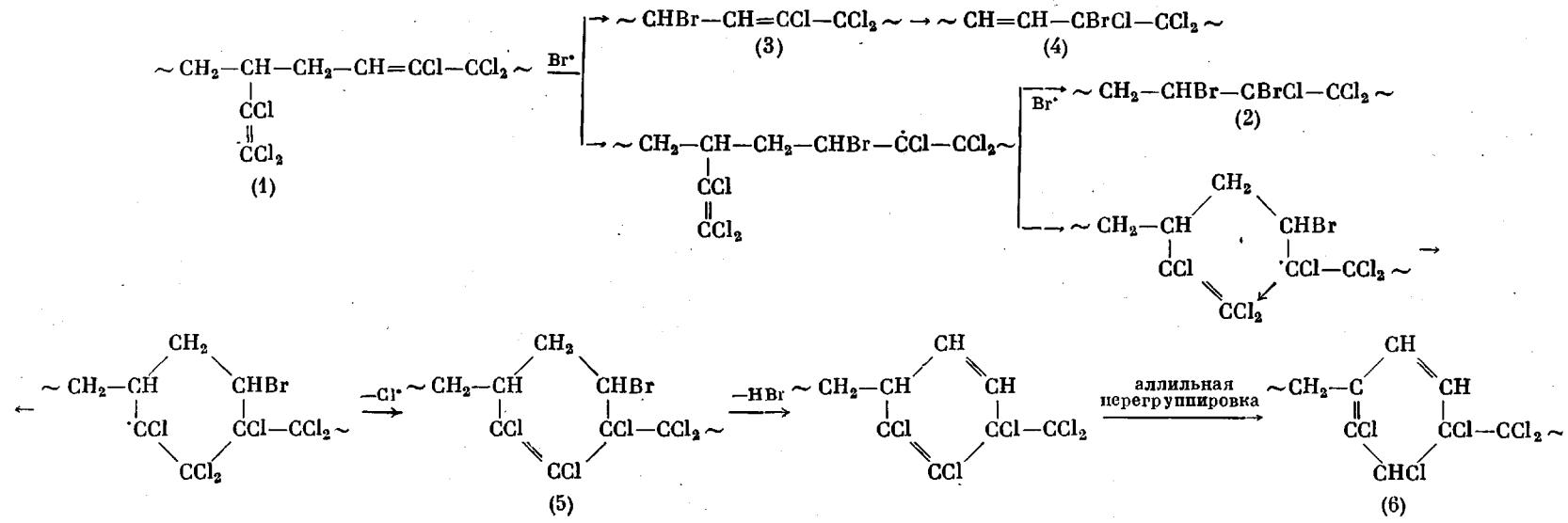


Рис. 3. Интенсивность выделения низкомолекулярных фрагментов при нагревании бромированного полимера III: 1 – HCl, 2 – HBr, 3 – Br, 4 – Cl₂

выше интерпретации это означает, что структура (3) практически отсутствует в полимере III. Основной сигнал 5,86 м.д. мы относим к протонам $-\text{CH}=\text{CH}-$ -структуре (4). Следует отметить, что интенсивность сигнала 6,21 м.д. относительно 4,85 м.д. возрастает в спектре III по сравнению со спектром II, что свидетельствует о большей интенсивности протекания побочных процессов при действии БСИ на ПТХБ по сравнению с бромом.

Анализ ЯМР-спектров показывает, что бромированный ПТХБ представляет собой разнозвездный полимер сложной структуры и позволяет предположить следующую схему реакции (стр. 1629).

При обработке ПТХБ бромом основными реакциями являются присоединение брома по двойным связям и замещение на бром аллильного водорода в 1,4-звеньях исходного полимера с образованием дигалогенда (2) и



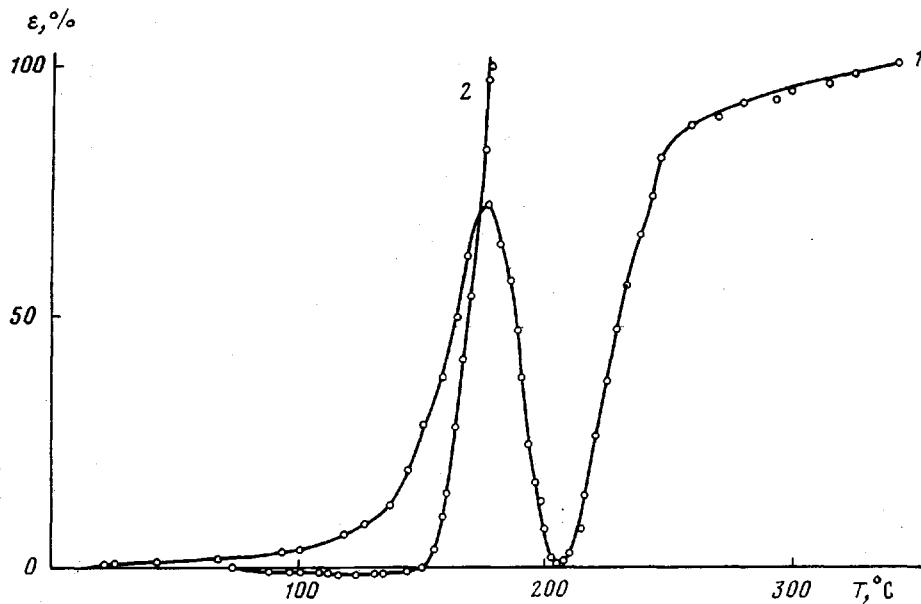


Рис. 4. Термомеханические кривые полимера III до (1) и после прогревания (2). Кривые сняты на порошках, напряжение сжатия $\sim 1 \text{ кг}/\text{см}^2$

монобромида (3). Одновременно в условиях синтеза на стыке звеньев 3,4-структуры с бромированными звеньями 1,4-структуры имеет место циклизация, которая происходит в несколько этапов, включающих дехлорирование, дегидробромирование и аллильную перегруппировку.

Для процесса, происходящего при обработке ПТХБ N-бромсукцинидом, на основании ЯМР-спектра можно предположить следующую схему: основной реакцией, так же как и в случае полизопрена, является замещение аллильного водорода на бром. Однако продукт замещения (3) претерпевает аллильную перегруппировку с миграцией брома и образованием продукта (4) (вместо дублетов 5,75 и 7,05 м.д. в спектре полимера III

появляется интенсивный синглет 5,86 м.д. от протонов $-\text{CH}=\text{CH}-$). Такая перегруппировка характерна для низкомолекулярных соединений и уже наблюдалась нами ранее для ПТХБ в условиях реакции Фриделя – Крафтса [10]. В остальном структура полимера III сходна с полимером II.

Масс-спектральные исследования бромированных полимеров в интервале температур 40–100° позволили обнаружить в продуктах их распада HCl , HBr , Cl_2 , Br , Br_2 (рис. 3), в то время как термическое разложение полимеров, сопровождающееся заметной потерей веса, начинается при 150° (так же, как у исходного ПТХБ).

Отщепление различных низкомолекулярных фрагментов, сопровождающее побочные реакции при бромировании ПТХБ, можно наблюдать как на термомеханической кривой (рис. 4, кривая 1), так и на кривой ТГА (рис. 5, кривая 1) полимера III. Очевидно, что протекание этих ре-

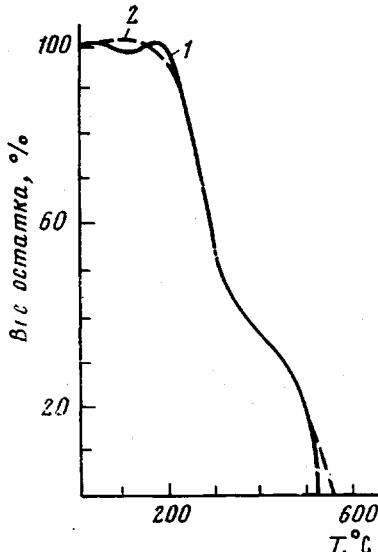


Рис. 5. Кривые ТГА полимера III до (1) и после прогревания (2)

акций стимулируется проведением бромирования при повышенной температуре (температура кипения CCl_4 , 77°). После прогревания полимера III при 120° в течение 1 часа в инертной атмосфере эти процессы завершаются и изломы на термомеханической кривой и кривой ТГА исчезают (рис. 4, 5, кривые 2). Интересно, что прогретый полимер сохраняет растворимость, в то время как нагревание ПТХБ при этой температуре приводит к полной потере растворимости.

Полимеры более однородной структуры, содержащие ~20% брома, удалось получить при проведении реакции в присутствии SnCl_4 при комнатной температуре. В ЯМР-спектрах таких полимеров имеются сигналы 4,85 м.д. и два дублета 5,75 м.д. и 7,06 м.д., т. е. полимеры содержат звенья (2) и (3); все сигналы, относящиеся к побочным продуктам реакции, отсутствуют в спектрах. Можно предположить, что в данном случае процесс носит ионный характер.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Медведев, Р. Х. Фрейдлина, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Л. В. Гинзбург, А. Б. Беляевский, Г. С. Польсман, А. С. Кузьминский, Авт. свид. 230364, 1966; Бюлл. изобретений, 1976, № 1.
2. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 639, 1963.
3. И. А. Тугорский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, В сб. Химия и химическая технология, 1972, стр. 181.
4. И. А. Тугорский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A15, 2583, 1973.
5. C. Pinazzi, H. Gueniffey, Compt. rend., 261, 3309, 1965.
6. Э. С. Васконян, Н. К. Мелконян, С. М. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, Арм. химич. ж., 30, 349, 1977.
7. Tatsuo Matsuda, Shigetada Fujii, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2617, 1967.
8. А. П. Супрун, И. И. Воинцева, Т. А. Соболева, А. С. Шашков, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A16, 1106, 1974.
9. А. Жунке, ЯМР в органической химии, «Мир», 1974, стр. 27.
10. И. И. Воинцева, А. С. Шашков, А. П. Супрун, Высокомолек. соед., A20, 1640, 1978.

THE STUDY OF REACTION OF POLY-1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3 BROMINATION

Voinzseva I. I., Shashkov A. S., Velichko F. K., Suprun A. P.

Summary

By bromination of poly-1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 with free bromine and N-bromsuccinamide in a medium of organic solvent, from 5 to 25% of bromine have been introduced into polymer composition. It is shown by the method of NMR-spectroscopy that when bromination of poly-1,1,2-trichlorobutadiene by free bromine the main reaction is bromine addition via double bonds of polymer; simultaneously there is substitution of allyl hydrogen for bromine. With N-bromsuccinamide action, a product of hydrogen substitution for bromine is, mainly, formed which during reaction undergoes allyl rearrangement with bromine migration. Some properties of brominated poly-1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 are studied.