

УДК 541.64:547.322

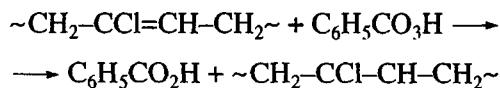
ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

© 1998 г. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Г. Е. Есаян, Н. А. Дургарян

Ереванский государственный университет. Химический факультет
375025 Ереван, ул. Алека Манукяна, 1Поступила в редакцию 30.12.97 г.
Принята в печать 11.02.98 г.

Окисление полихлоропрена пербензойной кислотой в хлороформе при нормальной температуре приводит к образованию эпоксидированного полимера с содержанием оксирановых групп до 97% от теоретически возможного для полного превращения двойных связей. Обнаружена изомеризация хлороксирановых групп в α -хлоркетоновые в эпоксидированном полихлоропрене при длительном хранении.

Реакция эпоксидирования полимеров и сополимеров бутадиена и изопрена исследована довольно подробно [1–4]. Полученные полимеры нашли применение в промышленности. В патенте [5] приведены два примера окисления полихлоропрена (ПХ) монафталевой кислотой. Согласно патенту, степень эпоксидирования определена методом титрования пиридин гидрохлоридом, однако этот метод неприменим в случае хлороксиранов [6]. Нами разработан способ получения эпоксидированного полихлоропрена (ЭПХ) окислением ПХ пербензойной кислотой (ПБК). Реакция проведена в хлороформе при комнатной температуре [7]:



Изменяя соотношение ПБК–ПХ, можно получить полимеры с содержанием эпоксидных групп до 97 мол.% от теоретически возможного количества (таблица).

В ИК-спектрах ЭПХ практически отсутствует поглощение двойной связи ПХ при 1655–1670 cm^{-1} и присутствуют новые полосы поглощения при 795, 910, 1115, 1250, 1305 cm^{-1} (пленка). В ПМР-спектрах ЭПХ в хлорбензоле наблюдаются хим. сдвиги протонов (δ , м.д.) при 5 (=CH), 1.7–2.55 (CH_2), 2.8 ($\text{CCl}-\text{CH}$). Протоны эпоксидных групп 1,4-транс-поли-1,3-бутадиена имеют хим. сдвиг при 3.1 м.д., а 1,4-цик-изомер – при 2.9 м.д. [8]. Из ПХ с $[\eta] = 0.26$ дL/g получен ЭПХ со степенью эпоксидирования 95%, его характеристическая вязкость составляет 0.12 дL/g (бензол, 25°C).

Глубина эпоксидирования определена методом бромирования остаточных двойных связей данными ПМР-спектроскопии и полуколичественно по реакции с тиомочевиной [9].

Важной особенностью ЭПХ является высокая реакционная способность: ЭПХ с высоким содержанием хлороксирановых групп мало устойчив,

Эпоксидирование ПХ пербензойной кислотой при комнатной температуре (15–28°C)

ПБК	ПХ	Продолжительность, сутки	Выход, %	Степень эпоксидирования*, %	
				метод бромирования	тиомочевинный метод
0.14(30)	0.12(80)	6	96	97	–
0.17(300)	0.18(1)	6	95	92	90
0.18(35)	0.18(10)	6	93	96	95
0.077(15)	0.10(6)	5	95	70	71
0.055(110)	0.10(5)	3	92	51	48
0.05(100)	0.16(96)	1	–	25	25
0.05(100)	0.21(130)	1	–	18	20

Примечание. В скобках указано количество полимера в хлороформе (мл).

* Содержание эпоксидных групп (%) от теоретически возможного при полном превращении двойных связей в оксирановые.

при высушивании при комнатной температуре медленно чернеет, выделяется хлорид водорода и превращается в нерастворимый полимер. В связи с этим ЭПХ хранили в растворе при низких температурах (около 0°C) и использовали эти растворы для дальнейших превращений.

По данным ИК-спектроскопии, в процессе хранения ЭПХ при комнатной температуре, вероятно, протекают изомеризация хлороксирановых групп в α -хлоркетоновые (сильное поглощение при 1720–1725 cm^{-1}), гидролиз хлороксирановых групп в α -гидроксикетоновые (поглощение при 3200–3500 cm^{-1}) и отщепление хлорида водорода от хлоркетоновых групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПХ марки "Наирит" или полученный из хлоропрена по методике [10]. Полимер переосажден спиртом из раствора в бензole или хлороформе. Пербензойная кислота получена по методике [11]. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в виде пленок. ПМР-спектры снимали на приборе "Тесла BS-497" с частотой 100 МГц; внутренний стандарт ГМДС.

Эпоксидированный полихлоропрен получали следующим образом. К раствору ПБК в хлороформе прибавляли раствор ПХ в хлороформе и оставляли при комнатной температуре до окончания реакции (ход реакции контролировали методом йодометрического титрования), 2/3 хлоро-

форма удаляли под вакуумом при температуре не выше 30°C. ЭПХ осаждали эфиrom и переосаждали повторно или дважды, растворяли в бензole или в хлороформе и использовали для дальнейших превращений. Полученный белый полимер растворяется в ацетоне, дихлорэтане и не растворяется в спирте и эфире.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химические реакции полимеров / Под ред. Феттес Е. М.: Мир, 1967. Т. 1. С. 140.
- Коган Л.М., Кроль В.А. Химическая модификация полимеров диенов. М.: ЦНИИТНЕФТЕХим, 1976. С. 23.
- Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
- Zuchowska D. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 2. № 2. P. 135.
- Пат. 199037 СССР // Б.И. 1967. № 14.
- Mousseron M., Winternitz F., Jacquier R. // Bull. Soc. Chim. France. 1958. P.260.
- Дургарян А.А., Есаян Г.Е., Аракелян Р.А., Григорян А.С. А.с. 1003527 СССР. 1982.
- Zuchowska D. // Polymer. 1980. V. 21. № 5. P. 514.
- Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. журн. 1989. Т. 42. № 6. С. 322.
- Серенсон У., Кембел Т. Препартивные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 274.
- Органические реакции / Под ред. Адамса Р. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. Сб. 7. С. 489.

Epoxidation of Polychloroprene

A. A. Durgaryan, R. A. Arakelyan, G. E. Esayan, and N. A. Durgaryan

*Erevan State University, Department of Chemistry,
ul. A. Manukyan 1, Erevan, 375025 Armenia*

Abstract—Oxidation of polychloroprene with perbenzoic acid in chloroform at room temperature leads to an epoxidized polymer containing up to 97% of oxirane groups from the theoretical content corresponding to complete conversion of double bonds. It is found that chlorooxirane groups of epoxidized polychloroprene isomerize to form α -chloroketone moieties upon long-term storage.