

АБРАМОВА НАТАЛЬЯ ВАСИЛЬЕВНА

**ЖИДКОФАЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТИЛКАУЧУКА
ТРЕТ-БУТИЛГИПОХЛОРИТОМ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА - 2004

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» ГОУ ВПО «Самарский технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Леванова Светлана Васильевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Моисеев Игорь Константинович

кандидат химических наук, доцент
Кудрявцева Наталья Александровна

Ведущая организация: ОАО НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль

Защита состоится «16» февраля 2005г. в 15⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета ДМ 212.218.04 при ГОУ ВПО «Самарский государственный университет» по адресу: 443011 г. Самара, ул. Академика Павлова 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Автореферат разослан «14» января 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Бахметьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Жидкофазное хлорирование олефинов является широко используемым в органическом синтезе способом получения хлорорганических продуктов. Обладая рядом преимуществ, таких как высокие скорости процесса, простота технологического оформления, отсутствие коксообразования эти процессы в жидкой фазе имеют низкую хемоселективность.

В мировой практике хлорбутилкаучук (ХБК) получают путем жидкофазного молекулярного хлорирования бутилкаучука, представляющего собой сополимер изобутилена с изопреном с неопределенностью 1,6-1,8% мольн. Наблюдается конкуренция процессов присоединения хлора по двойной связи и замещения атомов водорода на хлор с выделением хлористого водорода. Последний вступает в реакции, уменьшающие молекулярную массу полимера, снижающие его физико-химические характеристики.

Поэтому актуальны с точки зрения теории и практики исследования, посвященные созданию новых селективных методов жидкофазного хлорирования, в том числе с использованием хлорирующих агентов, с более высокой регио- и хемоселективностью.

Анализ возможностей известных в органическом синтезе хлорирующих агентов позволил нам выбрать трет-бутилгипохлорит (ТБГХ). Метод хлорирования неопределенных углеводородов с участием ТБГХ при низких температурах в условиях, необычных для традиционных способов иницирования, практически не изучен.

Цель работы и основные задачи исследования.

Цель работы – исследование научных основ процесса жидкофазного хлорирования бутилкаучука мягким хлорирующим агентом – трет-бутилгипохлоритом.

В соответствии с поставленной целью задачами исследования явилось:

1. Изучение процесса хлорирования БК трет-бутилгипохлоритом в жидкой фазе при низких температурах ($<50^{\circ}\text{C}$); определение оптимальных параметров процесса.

2. Анализ механизма индуцированного хлорирования БК трет-бутилгипохлоритом. Аргументация предложенной версии механизма процесса.

3. Изучение некоторых кинетических характеристик процесса.

4. Изучение микро- и молекулярной структуры, физико-химических свойств полученного хлорбутилкаучука, а также физико-механических свойств вулканизатов на его основе.

Научная новизна. Впервые изучен процесс хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом в растворителе при температурах $<50^{\circ}\text{C}$. Определены некоторые кинетические характеристики процесса: порядки реакции по реагентам наблюдаемая энергия активации. Предложен и экспериментально обоснован механизм индуцированного хлорирования БК ТБГХ, включающий

стадию зарождения радикалов при взаимодействии последнего с изопреновым звеном исходного БК, а также реакцию взаимодействия выделяющегося хлористого водорода с ТБГХ. Изучены микро- и молекулярная структура полученного ХБК. Показано, что хлорирование проходит селективно с образованием экзометиленовой структуры.

Практическая значимость. Результаты выполненных в работе теоретических и экспериментальных исследований использованы при наработке на ООО «Тольяттикаучук» опытной партии хлорбутилкаучука. Образцы опытного ХБК были испытаны ведущими институтами: ГУП «НИИШП», ОАО «НИИЭМИ», ГУП «НИИР» г. Москва и ряде заводов потребителей в рецептуре резин для гермослоя радиальных шин; в рецептуре герметика – уплотнительного жгута; в рецептуре медицинских пробок для пенициллиновых флаконов и для флаконов с кровезаменителями; для укупоривания флаконов с кровью и гомоконсервантами крови; в изоляционных лентах.

Апробация работы и публикации.

Результаты работы докладывались и обсуждались на 4-х Российских и Международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 4 тезисов докладов, получено 3 патента РФ.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста и включает 21 таблицу и 15 рисунков. Список цитированной литературы включает 125 наименований. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

Реагенты: бутилкаучук марки БК-1675Н производства ООО «Тольяттикаучук» - неопределенность $-1,6-1,8$ % мольн.; вязкость по Муни-МБ $1 + 8 (125^{\circ}\text{C}) - 50-53$ ед.;

трет-бутилгипохлорит – получали в лабораторных условиях хлорированием смеси фракции триметилкарбинола и щелочи; содержание «активного» хлора в нем не менее 65% масс.;

растворители – изопентан, гексан, нефрас использовали после осушки, содержание основного вещества составляло не менее 99,5% масс.

Исследование хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом в растворе изопентана проводили в затемненном стеклянном реакторе периодического действия с перемешивающим устройством и системой термостатирования ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

Бутилкаучук загружали в реактор, заливали изопентаном и растворяли при температуре 20°C при перемешивании. После растворения бутилкаучука в реактор подавали расчетное количество ТБГХ от 2 до 15% масс. по отношению к БК; закрепляли в термостате и вращали со скоростью 35 об/мин. Реакцию

хлорирования бутилкаучука ТБГХ исследовали в интервале температур $10 \div 50^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 4$ часов.

Для определения содержания хлора в каучуке использовали метод, основанный на сжигании каучука в колбе, наполненной кислородом, и определении образующихся ионов хлора меркурометрическим титрованием.

Определение молекулярной массы хлорбутилкаучука проводили вискозиметрически при 25°C с использованием в качестве растворителя толуола.

Остаточную ненасыщенность в ХБК определяли по методу, основанному на взаимодействии двойных связей изопреновых звеньев с йодом в присутствии ацетата ртути и трихлоруксусной кислоты.

Для установления кинетических закономерностей было проведено несколько серий опытов, в каждой из которых изменяли один из параметров, все остальные при этом оставляя постоянными.

Молекулярно-массовое распределение ХБК определяли методом гелепроникающей хроматографии на приборе фирмы «Waters», с набором стирогелевых колонок $10^6\text{A} * 10^5\text{A} * 10^4\text{A} * 10^3\text{A}$ (растворитель - толуол).

Микроструктуру хлорбутилкаучука определяли методами ИК – и ПМР – спектроскопии. ИК – спектры снимали на спектрофотометре «Spekord – M - 80» в диапазоне $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$ с использованием солевой оптики CaF_2 и KBr . ПМР – спектры снимали на ЯМР – спектрометре высокого разрешения фирмы «Bruker» AM – 500 с рабочей частотой для протонов 500 МГц при комнатной температуре в импульсном режиме с Фурье – преобразованием. Образцы каучука растворяли в CDCl_3 , с концентрацией 3 – 5 % масс.

Вязкость по Муни определяли при температуре 125°C на вискозиметре фирмы «Монсанто».

На основе полученного в работе хлорбутилкаучука готовили резиновые смеси и вулканизаты.

Резиновые смеси испытывали на «Реометре 100» фирмы «Монсанто» при условиях:

- частота колебания – 1,7 Н (100 циклов в минуту);
- амплитуда колебания – 3° ;
- температура – 160°C (без предварительного прогрева).

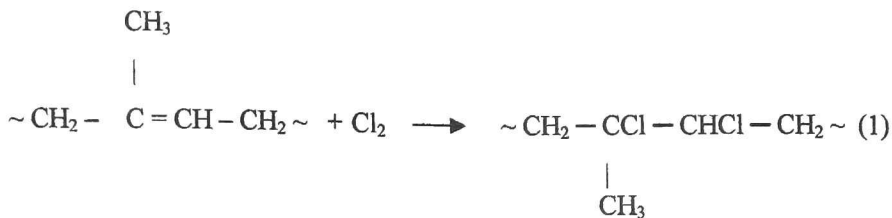
Определение упругопрочностных свойств при растяжении вулканизатов проводили на разрывной машине марки РМ 60 при скорости движения нижнего зажима 500 мм/мин при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

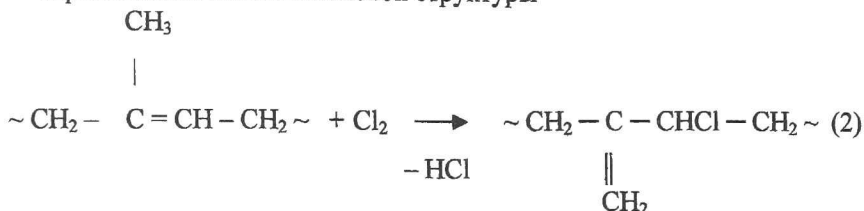
1. Исследование процесса хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом.

При хлорировании изопренового звена БК возможны:

- реакции присоединения по двойной связи с образованием насыщенного дихлорпроизводного фрагмента



реакции замещения атома водорода на хлор с выделением хлористого водорода и образованием изомерных непредельных хлоризопренильных фрагментов; например, реакция, идущая с перемещением двойной связи и образованием экзометиленовой структуры



В первом случае снижается непредельность БК, которая как было отмечено выше должна быть не менее 1,5 – 1,8 % мольн. и как следствие качество конечного продукта. Поэтому реакции присоединения при хлорировании должны быть сведены к минимуму.

Во втором случае выделяющийся HCl, вступая в побочные реакции также уменьшает непредельность и молекулярную массу каучука, что недопустимо.

Как уже отмечалось выше, в качестве хлорирующего агента в работе выбран ТБГХ. Основными критериями при отборе были:

- а) селективность относительно целевой реакции;
- б) доступность хлорирующего агента.

Известно [1-2], что реакции присоединения хлора по двойной связи в присутствии ТБГХ протекают крайне незначительно даже в случае высокорекреационных олефинов, к которым β – изоамилен не относится. В наших исследованиях дихлорпроизводные фрагменты обнаружены не были.

Другим достоинством ТБГХ как хлорирующего агента в нашем случае является отсутствие в продуктах реакции хлористого водорода, который, образуясь, сразу же вступает в реакцию с исходным ТБГХ



Отсутствие HCl в продуктах реакции доказано было и нами экспериментально в предварительных опытах.

Из литературы известно, что заместительное хлорирование углеводородов (в основном, насыщенных) ТБГХ проходит при химическом иницировании в интервале температур 70-90°С. Этот вид иницирования нежелателен в нашем

случае из-за возможной деструкции БК при повышенных температурах. Поэтому представляло интерес изучить хлорирование БК трет-бутилгипохлоритом с использованием нетрадиционных способов генерации активных частиц – радикалов при низких температурах, основанных на самопроизвольном зарождении радикалов, известных в литературе, как методы индуцирования.

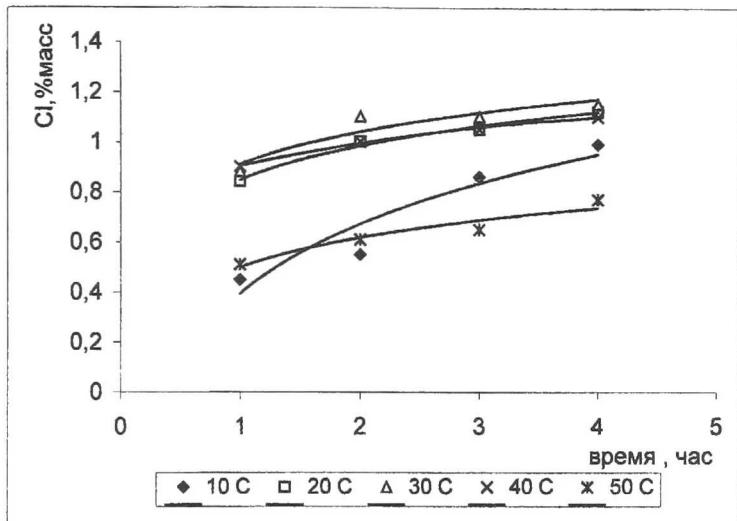


Рис.1. Влияние времени хлорирования на содержание хлора в каучуке.

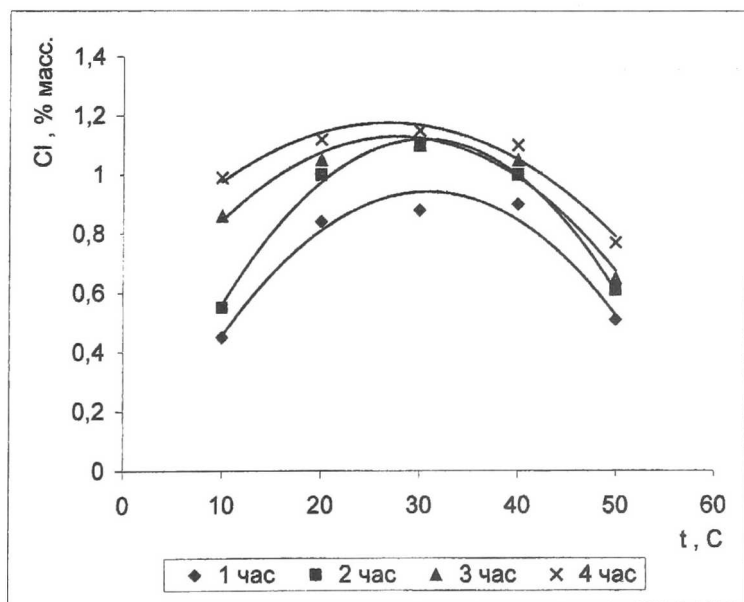


Рис.2. Влияние температуры на процесс хлорирования БК.

Для определения оптимальных условий проведены исследования по хлорированию БК ТБГХ в температурном интервале 10 – 50⁰С в течение 1 – 4 часов. На рис.1 представлены данные по влиянию времени хлорирования на содержание хлора в каучуке. Видно, что для достижения содержания хлора в каучуке, равного 1,0 – 1,2 % масс. в интервале температур 20 – 40⁰С необходимо 2 – 4 часа.

Влияние температуры на процесс хлорирования показано на рис.2. За 4 часа при 20⁰С достигается оптимальное содержание хлора в каучуке (1,0 – 1,2%масс); при этом молекулярная масса полимера сохраняется на уровне 420тыс (табл.3). При температуре выше 30⁰С наблюдаются побочные реакции: деструкция каучука, сопровождающаяся снижением молекулярной массы, уменьшением количества вводимого хлора в молекулу. Поэтому все дальнейшие исследования проводились при температуре в интервале 10-30⁰С.

Влияние начальной концентрации ТБГХ (2 - 15 % масс на БК) на процесс хлорирования изучали при температуре 20⁰С (табл. 3).

Таблица 3

Влияние начальной концентрации трет-бутилгипохлорита в реакционной массе на процесс хлорирования бутилкаучука.

Условия хлорирования: концентрация непредельных звеньев БК в растворе – 0,02 моль/л; температура хлорирования – 20⁰С

Концентрация ТБГХ, моль/л	Время хлорирования, час	Содержание хлора в каучуке, % масс.	Молекулярная масса по Флори, тыс.
0,012	1	0,15	410
	2	0,20	415
	3	0,23	425
	4	0,25	420
0,024	1	0,23	420
	2	0,26	415
	3	0,33	420
	4	0,40	420
0,030	1	0,54	415
	2	0,69	410
	3	0,72	420
	4	0,79	420
0,048	1	0,72	420
	2	0,90	435
	3	1,12	415
	4	1,12	420
0,060	1	1,10	415
	2	1,28	420
	3	1,35	410
	4	1,40	390
0,090	1	1,52	395
	2	1,56	380
	3	1,70	360
	4	1,74	375

Как следует из полученных данных, при концентрации ТБГХ 0,012 – 0,03 моль/л достичь содержания хлора в каучуке равным 1 – 1,3 % за 4 часа не удается; при концентрации ТБГХ 0,048 – 0,06 моль/л за 4 часа содержание хлора в каучуке достигается 1,2 – 1,4 %; при увеличении концентрации ТБГХ до 0,09 моль/л идет более глубокое хлорирование бутилкаучука, которое сопровождается снижением молекулярной массы каучука. В качестве оптимальной была выбрана концентрация ТБГХ в реакционной среде 0,048 моль/л (8 % масс на БК). Влияние начальной концентрации бутилкаучука в растворе на процесс хлорирования было изучено при температуре 20⁰С и концентрации ТБГХ 0,048 моль/л (табл. 4).

Таблица 4

Влияние начальной концентрации бутилкаучука в реакционной массе на процесс хлорирования.
концентрация ТБГХ – 0,048 моль/л; температура – 20⁰С; время – 4 час

Концентрация БК, % к массе раствора	Концентрация непередельных звеньев БК, моль/л	Содержание хлора в каучуке, % масс.	Молекулярная масса по Флори, тыс.
5	0,010	0,77	420
10	0,020	1,15	415
15	0,030	1,0	429

Видно, что при температуре 20⁰С и времени хлорирования 4 часа требуемое содержание хлора в каучуке, равное 1,0 – 1,2 % масс., достигается при концентрации непередельных звеньев БК в растворе 0,02 – 0,03 моль/л.

Исследования проводили с использованием растворителей, которые являются доступными и инертными к изучаемому процессу: изопентана, нефраса и гексана (табл.5).

Использование указанных углеводородов в качестве растворителей позволяет получать хлорбутилкаучук с содержанием хлора 1,0 – 1,2 % масс .Полученный хлорбутилкаучук характеризовался удовлетворительными пластическими свойствами. Полимер при хлорировании ТБГХ в данных углеводородах сохранял молекулярную массу на уровне исходного БК.

Таблица 5

Влияние растворителя и концентрации бутилкаучука на характеристики хлорированного полимера.

Условия хлорирования: дозировка ТБГХ на каучук – 8 % масс; температура - 20 °С; время - 4 часа.

Растворитель	Концентрация полимера в растворе, % масс.	Содержание хлора в каучуке, % масс.	Молекулярная масса по Флори, тыс.	Вязкость по Муни, МБ 1+8 (125°С)
Изопентан	10	1,12	424	48,5
	15	1,08	429	46,8
	20	1,25	435	45,9
Нефрас	10	1,03	421	44,0
	15	1,15	442	45,4
	20	1,04	435	45,1
Гексан	10	1,03	431	45,0
	15	1,19	446	46,0
	20	1,04	425	45,3

Таким образом, при хлорировании бутилкаучука ТБГХ возможно применение любой из изученных фракций углеводородов в качестве растворителя. Но, учитывая доступность в промышленном масштабе изопентана – растворителя и тот факт, что на ООО «Тольяттикаучук» бутилкаучук получают растворе изопентана, нами был выбран в качестве растворителя при получении хлорбутилкаучука изопентан. Кроме того, данный растворитель имеет более низкую температуру кипения по сравнению с нефрасом и гексаном, что очень важно при дегазации вязкой реакционной смеси после хлорирования. Поэтому во всех исследованиях настоящей работы в качестве растворителя использовали изопентан.

2. Изучение механизма и некоторых кинетических характеристик

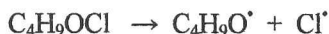
Механизм хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом.

В настоящее время в литературе накоплено большое количество фактического материала по закономерностям индуцированного хлорирования олефинов при низких и умеренных (< 100°С). Но все эти данные относятся к процессу хлорирования молекулярным хлором. В настоящей работе впервые исследовано поведение олефинов индукторов в процессе жидкофазного хлорирования в присутствии ТБГХ.

Для большинства хлорирующих агентов типа XCl (к которым относится ТБГХ – C₄H₉OCl), где X– группа, способная в виде свободного радикала X'

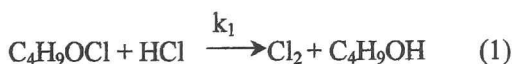
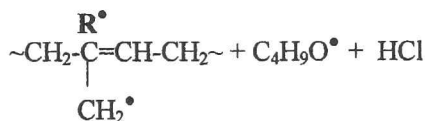
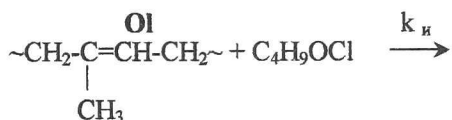
участвовать в стадии отрыва атома водорода, возможна реализация двух механизмов хлорирования [1-2]:

- механизм А (развитие цепей через радикал X[•])
- механизм В (развитие цепей через атом хлора)

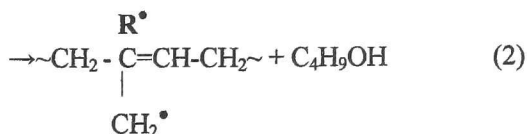
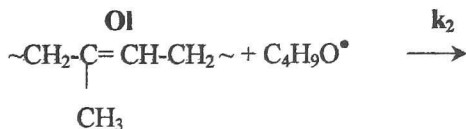


Можно предположить, что субстрат, имеющий неопределенность (в нашем случае неопределенные звенья БК), должен выступать как индуктор, инициирующий распад связи О – Cl в молекуле ТБГХ и действует как ловушка для хлор-радикалов.

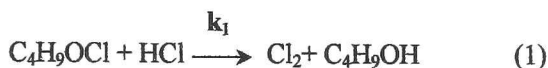
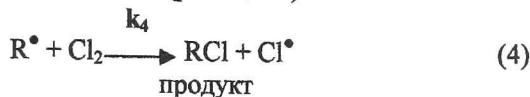
Стадия инициирования (зарождение радикалов и свободного хлора)



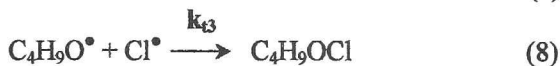
Механизм А (рост цепи)



Механизм В (рост цепи)



Обрыв цепи (общие варианты для А и В)



На основании метода стационарных концентраций должны быть равны скорости инициирования и обрыва цепи, а также скорости роста цепи и получения целевого продукта.

Вероятность вариантов (6) и (8) в нашем случае минимальна из-за малой концентрации атомов хлора в растворе, и к обрыву цепи приводит только реакция (7); реакция (6) продолжает цепь в реакции (4), а (8) - в реакции инициирования (1) и в реакции роста цепи (3).

Поэтому $r_{и} = r_{12}$

$$k_u [Ol][C_4H_9OCl] = k_{i2} [R^\bullet][Cl^\bullet] \rightarrow$$

$$\rightarrow [Cl^\bullet] = \frac{k_u [Ol][C_4H_9OCl]}{k_{i2} [R^\bullet]} \quad (9)$$

$$k_2 [Ol][C_4H_9O^\bullet] + k_5 [Ol][Cl^\bullet] =$$

$$= k_3 [R^\bullet][C_4H_9OCl] + k_4 [Cl^\bullet][Cl_2] \quad (10)$$

Исходя из стехиометрии реакций инициирования $r_{и}$ и r_{1} ,

$$[C_4H_9O^\bullet] = [Cl^\bullet] \text{ и } [Cl_2] = [C_4H_9OCl]$$

Уравнение (10) запишется:

$$(k_2 + k_5)[Ol][Cl^\bullet] = (k_3 + k_4)[R^\bullet][C_4H_9OCl] \quad (11)$$

Подставляем (9) в выражение (10):

$$\begin{aligned} & \frac{(k_2 + k_5)[OI] \cdot k_u [OI][C_4H_9OCl]}{k_{i2}[R^*]} = \\ & = (k_3 + k_4)[R^*][C_4H_9OCl] \\ & k_u \cdot (k_2 + k_5)[OI]^2 \cdot [C_4H_9OCl] = \\ & = k_{i2}(k_3 + k_4)[R^*]^2 \cdot [C_4H_9OCl]. \\ & [R^*] = \sqrt{\frac{k_u(k_2 + k_5)}{k_{i2}(k_3 + k_4)}} [OI] \end{aligned}$$

Целевой продукт получается по реакциям (3) и (4)

$$\begin{aligned} r_{np} &= k_3[R^*][C_4H_9OCl] + k_4[R^*][Cl_2] \\ [C_4H_9OCl] &= [Cl_2] \\ r_{np} &= (k_3 + k_4)[R^*][C_4H_9OCl] = \\ &= (k_3 + k_4) \cdot \sqrt{\frac{k_u \cdot (k_2 + k_5)}{k_{i2} \cdot (k_3 + k_4)}} [OI][C_4H_9OCl] \\ (k_3 + k_4) \cdot \sqrt{\frac{k_u \cdot (k_2 + k_5)}{k_{i2} \cdot (k_3 + k_4)}} &= k_{набл}. \\ r_{np} &= k_{набл} \cdot [OI][C_4H_9OCl] \end{aligned}$$

Получено уравнение общей второй степени с первыми порядками по реагентам: БК и ТБГХ, что подтверждает экспериментально отмеченный факт отсутствия хлористого водорода в реакционной массе и сохранение молекулярной массы каучука.

Исследование некоторых кинетических характеристик хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом позволило оценить порядки по реагентам и сравнить их с теоретически полученными в предложенной версии механизма.

В выбранных ранее оптимальных режимах ($t = 20^{\circ}C$; концентрация ТБГХ – 0,012 – 0,09 моль/л.; концентрация непределельных звеньев в БК – 0,01 – 0,03 моль/л.) была изучена кинетика хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом.

На рис. 3,4 приведены типичные концентрационные кривые зависимости степени хлорирования бутилкаучука от концентрации ТБГХ и содержания непределельных звеньев в бутилкаучуке.

Определены порядки реакции по ТБГХ и БК равные единице

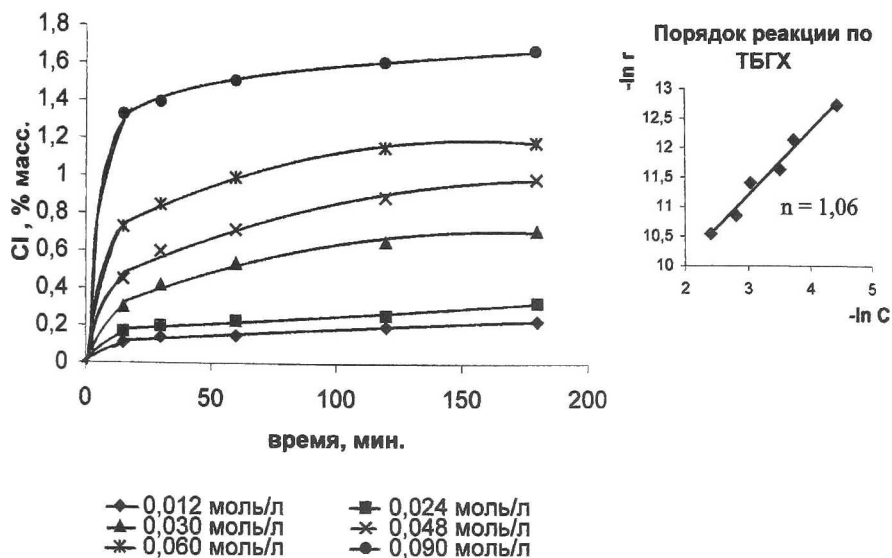


Рис. 3. Зависимость содержания хлора в полимере от времени при различной концентрации ТБГХ (температура – 20°C ; концентрация непердельных звеньев в БК – 0,020 моль/л).

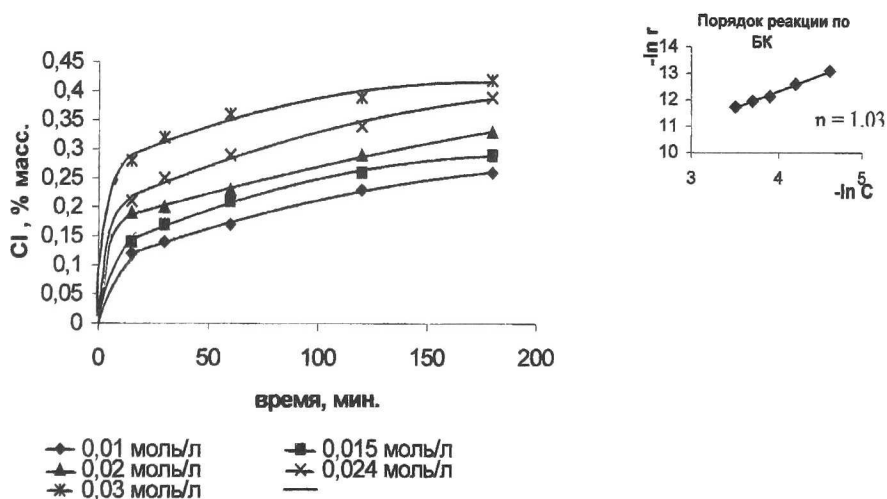


Рис. 4. Зависимость содержания хлора в полимере от времени при различных начальных концентрациях непердельных звеньев в БК (температура хлорирования – 20°C , концентрация ТБГХ – 0,024 моль/л).

В табл. 6, 7 приведены значения начальных скоростей реакций и наблюдаемых констант скоростей. Последние совпадают в пределах ошибки эксперимента, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Таблица 6.

Значения начальных скоростей и наблюдаемых констант скорости хлорирования бутилкаучука при различной концентрации ТБГХ.

C непредельных звеньев БК – 0,02 моль/л.; температура – 20°C

Концентрация ТБГХ, моль/л.	0,012	0,024	0,03	0,048	0,06	0,09
$r_0 \cdot 10^5$, моль/л*с	0,298	0,542	0,892	1,122	1,932	2,649
$k_{набл.} \cdot 10^2$, л/моль*с	1,03	0,9	1,2	1,03	1,34	1,22
$k_{набл. ср.} \cdot 10^2$, л/моль*с	1,12		±	0,06		

Таблица 7

Значение начальных скоростей и наблюдаемых констант скорости хлорирования бутилкаучука при различной начальной концентрации непредельных звеньев в бутилкаучуке.

$C_{ТБГХ}$ – 0,024 моль/л.; температура – 20°C

Концентрация непредельных звеньев в бутилкаучуке, моль/л.	0,010	0,015	0,020	0,024	0,03
$r_0 \cdot 10^5$, моль/л*с	0,204	0,336	0,542	0,642	0,804
$k_{набл.} \cdot 10^2$, л/моль*с	0,805	0,933	1,129	1,115	1,117
$k_{набл. ср.} \cdot 10^2$, л/моль*с	1,03		±	0,05	

На основании экспериментальных данных, формальное уравнение реакции хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом имеет общий второй порядок с порядками по реагентам, близкими к единице (1,12 и 1,03).

$$r_{набл.} = k_{набл.} [ТБГХ] [БК],$$

что соответствует теоретически предположенной энергии активации. В табл.8 приведены наблюдаемые константы скорости хлорирования в интервале 10 – 30°С, по которым оценена величина наблюдаемой энергии активации. Её значение составило $17,9 \pm 0,3$ кДж/моль.

Таблица 8.

Значение констант скоростей жидкофазного хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом при различных температурах.

$C_{\text{ТБГХ}} = 0,024$ моль/л.; $C_{\text{непр. звеньев БК}} = 0,02$ моль/л.

Температура, °С	10	20	30
$k_0 \cdot 10^5$, моль/л*с	0,348	0,540	0,727
$k_{\text{набл.}} \cdot 10^2$ л/моль*с	0,725	0,900	1,200

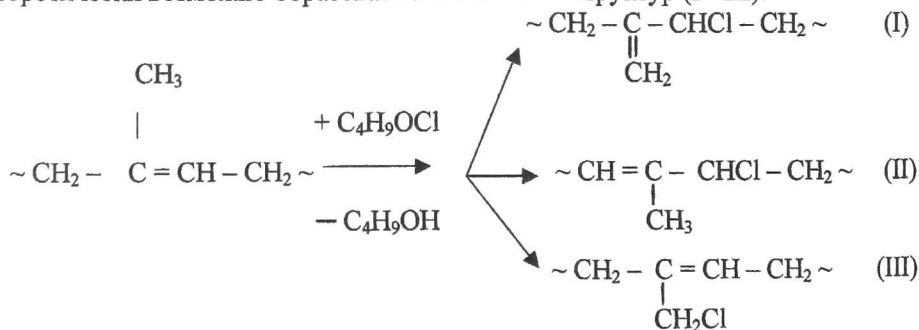
Полученная величина попадает в интервал значений для процессов индуцированного хлорирования, которые бывают довольно низкими: от 0 до $70 \div 80$ кДж/моль.

Это еще один аргумент в пользу выбранной версии механизма.

3. Исследование микро- и молекулярной структуры и физико-химических характеристик хлорбутилкаучука, полученного при хлорировании бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом

Известно, что макромолекулы ХБК, полученные путем хлорирования БК молекулярным хлором, состоят из фрагментов полиизобутилена, статистически разделенные хлорсодержащими изопреновыми звеньями. В состав макромолекул ХБК могут входить и нехлорированные изопреновые звенья. В хлорбутилкаучуке сохраняется около 75 % ненасыщенности исходного бутилкаучука. При хлорировании БК молекулярным хлором полученный хлорбутилкаучук преимущественно содержит экзометиленовые группы. Структура ХБК, полученного при хлорировании трет-бутилгипохлоритом, до настоящей работы не была изучена.

При хлорировании изопренильных звеньев БК трет-бутилгипохлоритом теоретически возможно образование нескольких структур (I - III):



Исследование полученных хлорзамещенных изопреновых звеньев методами ИК – и ПМР – спектроскопии позволило установить, что в нашем случае, как и при хлорировании молекулярным хлором, преимущественно образуется экзометиленовая структура (I).

На рисунке 7 представлены ИК – спектры исходного бутилкаучука марки БК – 1675Н, хлорбутилкаучука фирмы «Еххон» марки 1068, полученного хлорированием молекулярным хлором, и хлорбутилкаучука, полученного в нашей работе с помощью ТБГХ.

Наряду с характеристическими полосами БК в ИК – спектре ХБК наблюдаются полосы 909 см^{-1} в области $950 - 850\text{ см}^{-1}$ и 3095 см^{-1} в области $3150 - 3000\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии экзометиленовой группы $=\text{CH}_2$; полосы при 710 см^{-1} в области $800 - 600\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии связи $>\text{CHCl}$ (транс).

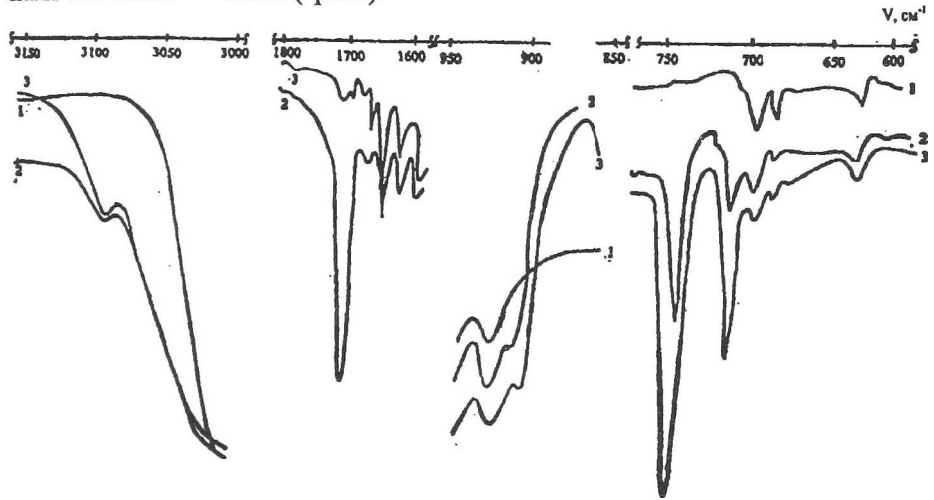


Рис. 7 ИК-спектры: 1 – БК-1675Н
2 – ХБК – 2050
3 – ХБК-1068 фирмы «Еххон»

На рисунке 8 представлены спектры протонного магнитного резонанса, которые свидетельствуют об изменении химического строения макромолекулы БК при его хлорировании проявлением сигнала с химическим сдвигом $\delta = 4,19$ м.д. (протон в $>\text{CHCl}$), сигнала в сильном поле с химическим сдвигом $\delta = 5,3$ м. д. (протон в $-\text{CH} =$) и проявлением дуплета с химическим сдвигом $\delta = 5,0$ м.д. (протон в $>\text{C} = \text{CH} -$ и $=\text{CH}_2$) с преобладанием структуры, содержащей группу $=\text{CH}_2$, вместо одиночного сигнала протона в $>\text{C} = \text{CH} -$ в спектре БК.

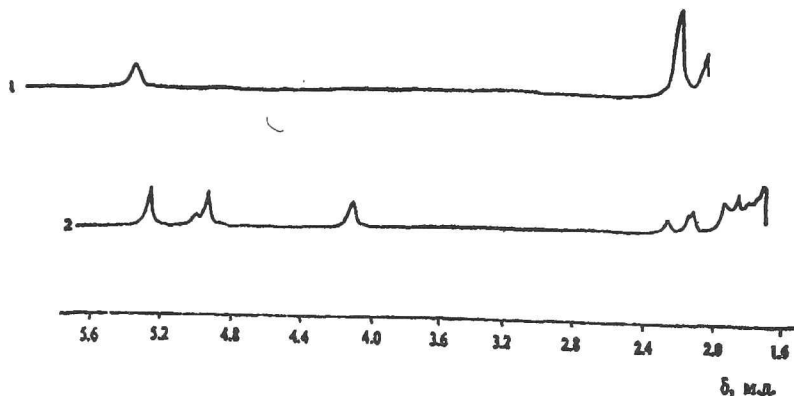


Рис. 8 ПМР – спектры: 1 – БК-1675Н
2 – ХБК - 2050

По ПМР спектрам было определено количественное содержание галогенированных фрагментов в хлорбутилкаучуке. Данные приведены в табл. 9.

Таблица 9

Содержание галогенированных фрагментов в хлорбутилкаучуке (% мольн.), полученного с помощью трет-бутилгипохлорита.

Структурные фрагменты олефиновой области спектра ПМР, % мольн.					
Содержание изопреновых звеньев в бу- тилкаучуке	Остаточное содержание диена		Экзоформа структуры (II)	Эндоформа структуры (III)	α – Hal – метил (IV)
	1,4-транс- структу- ры	1,2 – структу- ры			
1,9	0,31	0,11	1,21	0,27	следы

Видно, что хлорбутилкаучук, полученный хлорированием бутилкаучука ТБГХ, содержит преимущественно экзометиленовую структуру.

Это вполне согласуется с известной версией механизма хлорирования непредельных углеводородов, содержащих «четвертичный» углеродный атом. При хлорировании таких соединений преимущественно (на 95-98 %) образуется непредельный монохлорид; реакция замещения атома водорода на хлор сопровождается одновременно миграцией двойной связи в α – положение.

Молекулярная структура (характер молекулярно-массового распределения, полидисперсность) исследуемого хлорбутилкаучука была изучена с применением гель-проникающей хроматографии. Полученные нами кривые ММР каучуков фирмы (Еххон) и синтезированного в присутствии ТБГХ показаны на рисунке 9. Как видно из рисунка кривые ММР практически одинаковы.

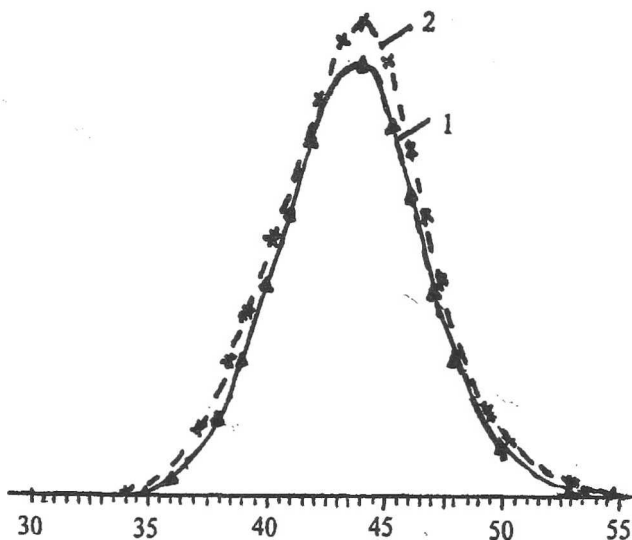


Рис.9. Нормированные гель-хроматограммы образцов хлорбутилкаучука.

- 1 – ХБК, полученный через молекулярный хлор
2 – ХБК, полученный через ТБГХ

Таблица 10.

Молекулярные характеристики образцов БК и ХБК.

Образец	Вязкость		Молекулярная масса		Коэффициент полидисперсности M_w/M_n
	Измеренная	Расчетная	Среднечисленная $M_n \cdot 10^{-3}$	Средневесовая $M_w \cdot 10^{-3}$	
БК-1675Н	1,37	1,40	96,4	428,4	4,4
БК - 268, «Еххон»	1,40	1,47	93,9	432,3	4,6
ХБК-2050	1,37	1,35	92,2	426,1	4,6
ХБК-1068, «Еххон»	1,43	1,46	90,5	431,0	4,8

В таблице 10 приведены молекулярные характеристики образцов исходного бутилкаучука и хлорбутилкаучука, полученного на его основе.

Как следует из таблицы, измеренная вязкость хорошо совпадает с расчетной. Каучуки имеют близкие значения молекулярных масс.

Изучение свойств невулканизованных смесей и вулканизатов на основе хлорбутилкаучука

Известно, что основными недостатками БК являются сравнительно низкая эластичность, длительный период вулканизации, плохая совместимость с другими видами каучуков.

Хлорбутилкаучук, сохраняя все ценные свойства бутилкаучука, имеет ряд преимуществ, основными из которых являются возможность совулканизации с высоконепредельными каучуками, высокая скорость вулканизации, возможность получения теплостойких резин с относительно простыми вулканизирующими группами.

Присутствие активных атомов хлора в молекуле ХБК делает возможным образование поперечных связей даже в присутствии оксида цинка.

На рисунке 10 приведены вулканизационные кривые резиновых смесей на основе опытного хлорбутилкаучука (ХБК - 2050), полученного хлорированием бутилкаучука ТБГХ и ХБК фирмы «Еххон», полученного хлорированием молекулярным хлором. Из представленных данных видно, что кривые практически идентичны.

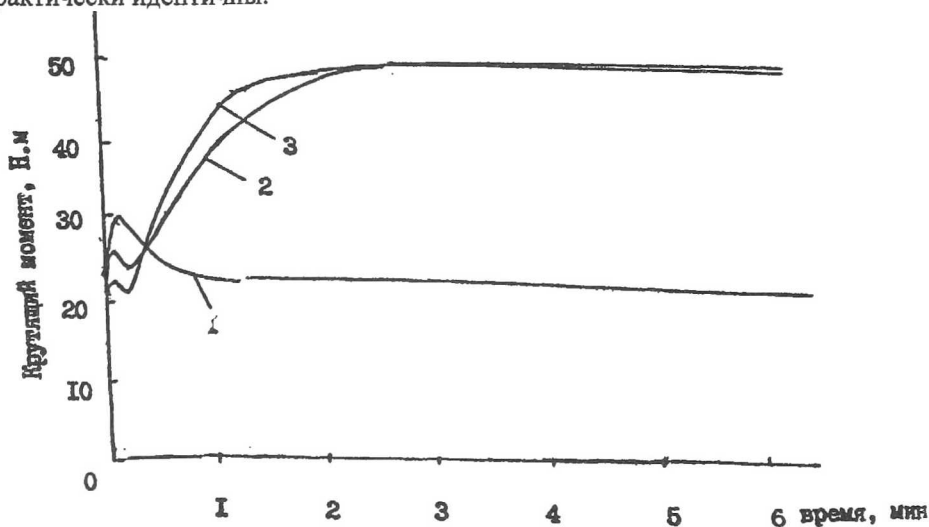


Рис. 10. Вулканизационные кривые резиновых смесей на основе БК и хлорбутилкаучука (ИСО 7663 с оксидом цинка). Рецепт ИСО: каучук ХБК - 100 ч.; килюта стеариновая - 1,0 ч.; белила цинковые - 5,0 ч.; углерод технический - 40 ч.

1 - БУ- 1675Н; 2 - ХБК, марка 1068, фирмы «Еххон»; 3 - ХБК, марка 2050, полученный опытным путем в промышленных условиях.

Преимущество вулканизатов с оксидом цинка в том, что они относительно мало токсичны, вследствие отсутствия в них органических ускорителей.

Одной из типичных характеристик хлорбутилкаучука является термостабильность его вулканизатов, обусловленная низкой активностью бутилполимера и стабильностью поперечных связей углерод – углерод и моносульфидных связей в присутствии функциональной группы галогена.

На рис. 11 приведены изменения упруго-прочностных свойств вулканизатов на основе ХБК и вулканизатов на основе НК (натурального каучука) при тепловом старении в режиме 125°C в течение 48 часов. Как видно из рисунка, вулканизаты на основе ХБК в присутствии тиурама и тиазола демонстрируют лучшее сохранение упруго-прочностных свойств при тепловом старении в данном режиме, чем вулканизаты на основе НК.

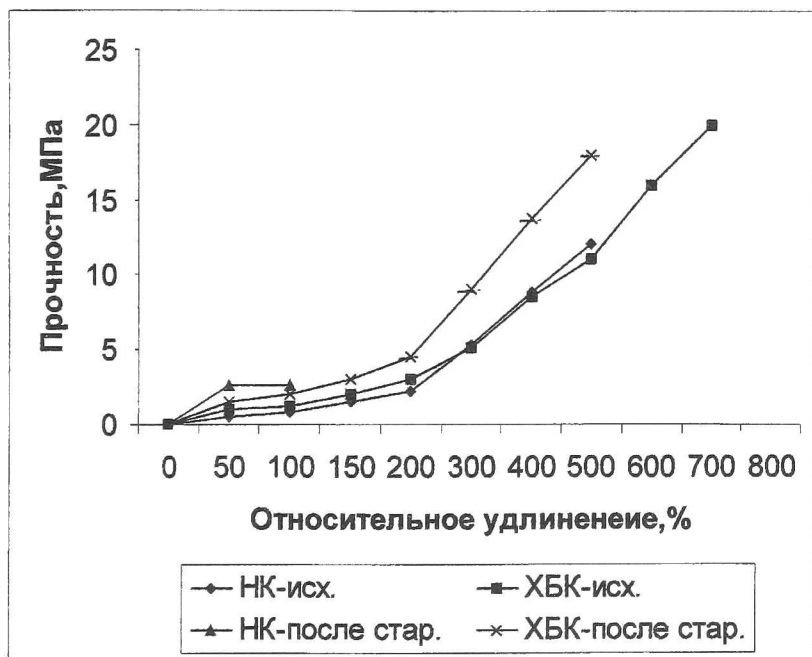


Рис. 11. Значение упруго-прочностных показателей вулканизатов на основе ХБК и НК до и после старения в режиме 125°C * 48 часов.

Так как хлорбутилкаучук применяется в основном в шинной промышленности в качестве герметизирующего слоя при производстве бескамерных шин, была проведена проверка свойств резин из опытного ХБК в рецептуре гермослоя (соотношение ХБК : НК = 80 : 20). Данные представлены в таблице 11.

Таблица 11.

Результаты испытаний опытного хлорбутилкаучука (ХБК - 2050) и хлорбутилкаучука фирмы «Еххон» (1068), резиновых смесей и вулканизатов, изготовленных в рецепте гермослоя.

Наименование показателей	ХБК	
	опытный 2050	«Еххон» 1068
Каучук		
Вязкость по Муни, МБ 1+8, ед. 125 °С	48	47,8
Содержание хлора, % масс.	1,1	1,2
Резиновые смеси гермослоя		
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С), ед.	76	73
Реометр Монсанто, 160 °С, 1 arc		
Минимальный момент, МЛ, Н*М	1,2	0,95
Максимальный момент, МН, Н*М	2,2	2,2
Время начала вулканизации, t ₂ , мин.	2,0	2,5
Оптимум вулканизации, мин.		
Тс (50)	4,2	4,3
Тс (90)	25,0	30,0
Скорчинг, 130 °С, t+5, мин.	8	8,5
Резины гермослоя		
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	1,7	2,1
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	6,9	7,0
Условная прочность при разрыве, МПа	11,0	11,2
Относительное удлинение при разрыве, %	530	480
Остаточное удлинение при разрыве, %	19	15
Температуростойкость при 100 °С		
Условная прочность, Мпа	10,5	10,8
Относительное удлинение при разрыве, %	540	470
Коэффициент теплового старения (100 °С * 72 ч.) по:		
условной прочности	0,95	0,96
относительному удлинению	1,0	0,98
Коэффициент газопроницаемости * 10 ⁸ , см. ² * сек. ⁻¹ * атм. ⁻¹	2,0	1,91

Как следует из таблицы, резиновые смеси гермослоя на основе хлорбутилкаучука, полученного при хлорировании бутилкаучука ТБГХ по скорости вулканизации превосходят резиновые смеси гермослоя на основе

хлорбутилкаучука, полученного при хлорировании бутилкаучука молекулярным хлором.

Таким образом, показано, что хлорбутилкаучук, полученный хлорированием бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом, имеет улучшенные вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов по сравнению с бутилкаучуком.

Подтверждена его способность вулканизоваться с оксидом цинка, улучшенная теплостойкость вулканизатов, а также применение в рецептуре гермослоя при производстве бескамерных шин.

Практическая значимость полученных результатов

Как показали результаты работы, путем хлорирования серийного бутилкаучука марки БК – 1675Н трет-бутилгипохлоритом, возможно получение ХБК, имеющего свойства аналогичные свойствам хлорбутилкаучука фирмы «Еххон», полученного с использованием молекулярного хлора. По результатам работы получено 3 патента.

Полученные результаты предлагается использовать на ООО «Тольяттикаучук» для организации производства хлорбутилкаучука мощностью 15000 т/год из производимого им бутилкаучука.

На ООО «Тольяттикаучук» на опытно-промышленной установке периодического действия были воспроизведены основные условия процесса, и получены образцы опытного хлорбутилкаучука, в количествах, достаточных для промышленного опробования.

Каучук испытан с положительными результатами ведущими институтами ГУП «НИИШИП», ОАО «НИИЭМИ», ГУП «НИИР» г. Москва и рядом предприятий.

Оптимальной была выбрана концентрация непредельных звеньев бутилкаучука в растворе 0,020 моль/л (10 % масс).

Полученный в работе ХБК обладает комплексом свойств, делающим его особенно ценным при производстве внутренних оболочек шин – основного пути использования хлорбутилкаучука.

Выводы

1. Впервые изучен процесс хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом в растворителе при низких температурах ($<50^{\circ}\text{C}$): определены оптимальные условия синтеза хлорбутилкаучука при хлорировании бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом: температура – $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$; время – 2 – 4 часа; концентрация ТБГХ – 8% масс.; концентрация БК – 10 % масс.; растворитель – изопентан.

2. Предложен и экспериментально обоснован механизм индуцированного хлорирования БК трет-бутилгипохлоритом, включающий стадию зарождения радикалов при взаимодействии ТБГХ с непредельными звеньями исходного БК и реакцию взаимодействия выделяющегося HCl с трет-бутилгипохлоритом.

3. Изучены кинетические характеристики хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом; установлено, что уравнение имеет общий второй порядок (порядки по реагентам равны единице). Оценено значение наблюдаемой энергии активации ($E = 17,9 \pm 0,3$ кДж/моль).

4. Изучены микро- и макроструктура ХБК методами ИК- и ПМР-спектроскопии и гель – проникающей хроматографии. Показано, что хлорирование бутилкаучука ТБГХ проходит селективно с преимущественным образованием экзо-метиленовой структуры. Молекулярно-массовые характеристики полученного ХБК идентичны с ХБК, полученного хлорированием молекулярным хлором.

5. Оценены физико-химические свойства вулканизатов, полученных на основе ХБК. Показано, что полученный ХБК обладает комплексом свойств: высокой скоростью вулканизации, способностью вулканизоваться с оксидом цинка, термостабильностью вулканизатов; делающим его особенно ценным при производстве внутренних оболочек шин – основного использования ХБК.

6. Результаты выполненных в работе теоретических и экспериментальных исследований использованы для наработки опытной партии ХБК, которая прошла испытания в ведущих институтах ГУП «НИИШП», ОАО «НИИЭМИ», ГУП «НИИР» г. Москвы и на ряде предприятий. Они рекомендованы для организации на ООО «Тольяттикаучук» производства ХБК мощностью 15000 т/год.

Список цитируемой литературы.

1. Днепроvский А.С., Елисеенков Е.В. Селективные хлорирующие агенты. Пути повышения селективности жидкофазного хлорирования органических соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1988.
2. Днепроvский А.С. Структурные факторы, влияющие на реакционную способность при свободнорадикальном хлорировании // ЖВХО. 1985. №3.С.315-324.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Сире Е.М., Батаева Л.П., Абрамова Н.В., Орлов Ю.Н. Хлорбутилкаучук// Вторая Российская научно-практическая конференция Резинщиков «Сырьё и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее ». Москва, 1995г. Тезисы докладов. С.173-174.

2. Способ получения хлорбутилкаучука. Патент РФ № 2156258 Абрамова Н.В., Батаева Л.П., Орлов Ю.Н. и др. МК⁷ С 08 С 19/12, 19/18. Заявл.17.11.98г. Оpubл. 20.09.2000г. Бюл.№ 26.

3. Способ получения хлорбутилкаучука. Патент РФ № 2158271 Абрамова Н.В., Батаева Л.П., Орлов Ю.Н. и др. МК⁷ С 08 С 19/12, Заявл.09.03.2000г. Оpubл. 27.10.2000г. Бюл.№ 30.

4. Батаева Л.П., Абрамова Н.В., Коршунов С.П., Орлов Ю.Н. Исследование кинетических закономерностей хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом // Наука-производству. Тольятти, 2001г. №9(47). С. 9-11.

5. Абрамова Н.В., Батаева Л.П., Сире Е.М., Орлов Ю.Н., Коршунов С.П. Исследование хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом // Хим. пром. 2001г. №12. С.12-14.

6. Батаева Л.П., Абрамова Н.В., Орлов Ю.Н. Структура и свойства хлорбутилкаучука полученного с использованием мягкого хлорирующего агента // Первая Всероссийская конференция по каучуку и резине. 26-28 февраля 2002г. Москва, 2002г. Тезисы докладов. С.150.

7. Абрамова Н.В., Батаева Л.П., Леванова С.В., Орлов Ю.Н., Коршунов С.П. Селективное хлорирование бутилкаучука // Известия Самарского научного центра РАН. Спец. вып. «Химия и хим. технология». Самара, 2003г. С.141-149.

8. Абрамова Н.В., Батаева Л.П., Леванова С.В., Орлов Ю.Н. Получение хлорбутилкаучука по отечественной экологически чистой технологии // VIII Международная конференция «Окружающая среда для нас и будущих поколений» 7-14 сентября. Самара, 2003г. Труды конференции. С.51-52.

9. Способ получения хлорбутилкаучука. Патент РФ № 2231529 Орлов Ю.Н. Батаева Л.П., Абрамова Н.В., и др. МК⁷ С 08 С 19/12. Заявл.25.04.03г. Оpubл. 27.06.04г. Бюл.№ 18.

10. Батаева Л.П., Абрамова Н.В., Григорук Ж.Г., Горбик Н.С., Орлов Ю.Н. Получение галобутилкаучуков по экологически улучшенной технологии // Международная конференция по каучуку и резине. Россия. Москва. 1-4 июня, 2004г. Тезисы докладов. С. 45.

Подписано в печать 22.12.2004. Формат 60x84/16.
Печать оперативная. Усл. п. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,4.
Тираж 100 экз.

Тольяттинский государственный университет
Тольятти, Белорусская, 14.