

УДК 678.76:678.01:54

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО
КАУЧУКА С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ В РАСТВОРЕ**

Ю. Г. Горбачев, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль

В предыдущем сообщении были представлены некоторые данные по исследованию процесса гидрохлорирования натурального и синтетического каучуков [1]. В настоящей работе проведено изучение кинетики реакции взаимодействия хлористого водорода с синтетическим изопреновым каучуком СИИ-3, что дает основание сделать некоторые выводы о механизме реакции гидрохлорирования каучука.

Экспериментальная часть

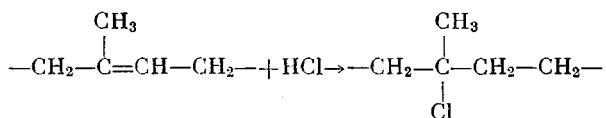
Методика эксперимента изложена в предыдущем сообщении [1]. В качестве основного растворителя использовали 1,2-дихлорэтан. В качестве носителя HCl применяли диоксан. Соотношение растворителя и диоксана составляло 4 : 1 (по объему), концентрация каучука в реакционной смеси была постоянной и составляла 2 г/100 см³ растворителя (включая диоксан).

Изследование кинетики реакции HCl с каучуком проводили при 0; 16,5; 30; 40; 50; 60; 70° концентрации HCl 3,225 г/100 см³ растворителя и *n* = 3 (*n* — отношение начальной концентрации HCl к его стехиометрическому количеству). Изучение влияния концентрации HCl на скорость присоединения к каучуку проводили при 40°; концентрация *n* HCl составляла 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5.

Результаты и их обсуждение

Кинетика присоединения HCl к каучуку представлена на рис. 1 и 2.

При реакции гидрохлорирования происходит присоединение HCl к двойным связям молекул полизопрена по правилу Марковникова:



Скорость присоединения HCl к каучуку зависит от концентрации обоих компонентов реакции

$$dx/dt = k[\text{HCl}]^n[\text{C}=\text{C}]^m,$$

где *k* — константа скорости реакции, [HCl] — концентрация HCl в системе [C=C] — концентрация каучука.

Изучение реакции гидрохлорирования, как указывалось выше, проводили при постоянной концентрации каучука и различных концентрациях HCl в системе. Расчет порядка реакции производили по каучуку и хло-

ристому водороду. На рис. 3 представлены кинетические кривые присоединения HCl к каучкуку и их анаморфозы в координатах $1/[C=C]$ от t для разных концентраций HCl в реакционной смеси. Как видно из рисун-

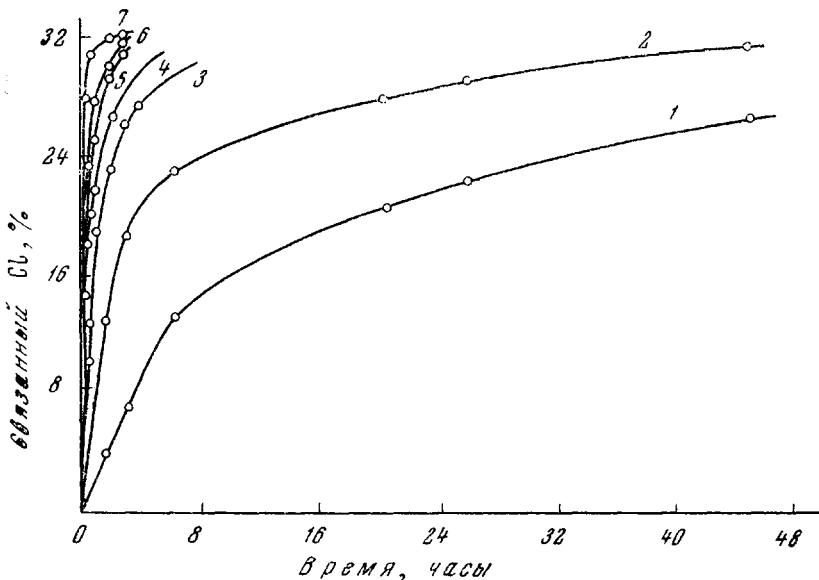


Рис. 1. Кинетические кривые гидрохлорирования СКИ-3
1 — 0; 2 — 16,5; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; и 7 — 70°

ка, при небольших концентрациях HCl (стехиометрическое $n = 1$ и превышающее его в 2 раза ($n = 2$)) прямолинейная зависимость наблюдается лишь на начальных стадиях реакции, и затем по мере расходования HCl происходит искрывление прямой. При увеличении начальной концентрации HCl зависимость все больше приближается к прямолинейной и при $n = 4$ (когда можно пренебречь изменением концентрации HCl в ходе реакции), а скорость реакции гидрохлорирования зависит только от концентрации двойных связей, все точки ложатся на прямую (рис. 3). Таким образом можно считать, что реакция гидрохлорирования имеет второй порядок по каучуку. При построении кинетических кривых в координатах $1/[HCl] - t$ (где $[HCl]$ — концентрация свободного хлористого водорода в системе) при различных начальных концентрациях HCl наблюдается обратная зависимость, т. е. при больших начальных концентрациях хлористого водорода

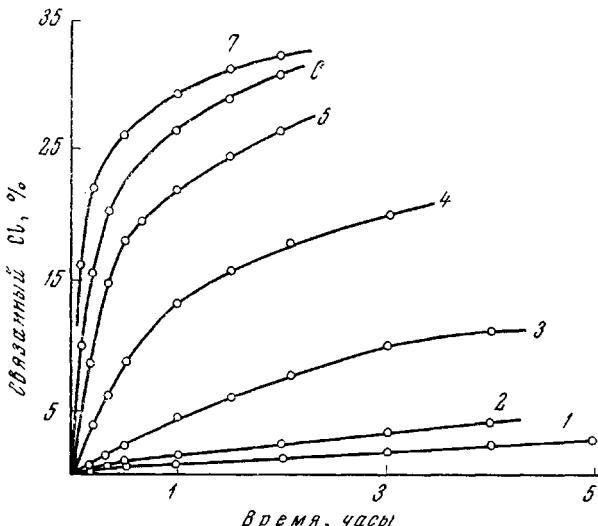


Рис. 2. Влияние концентрации хлористого водорода на скорость гидрохлорирования СКИ-3 при n , равном:
1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 3; 6 — 4; 7 — 5

в системе ($n = 5, 4$ и т. д.) зависимость имеет криволинейный характер. При малых начальных концентрациях HCl, меньших стехиометрического соотношения реагирующих компонентов ($n = 0,5$ и $0,25$), когда концентрация двойных связей каучука в несколько раз больше концентрации HCl, зависимость $1 / [HCl]$ от t носит прямолинейный характер, т. е. в данном

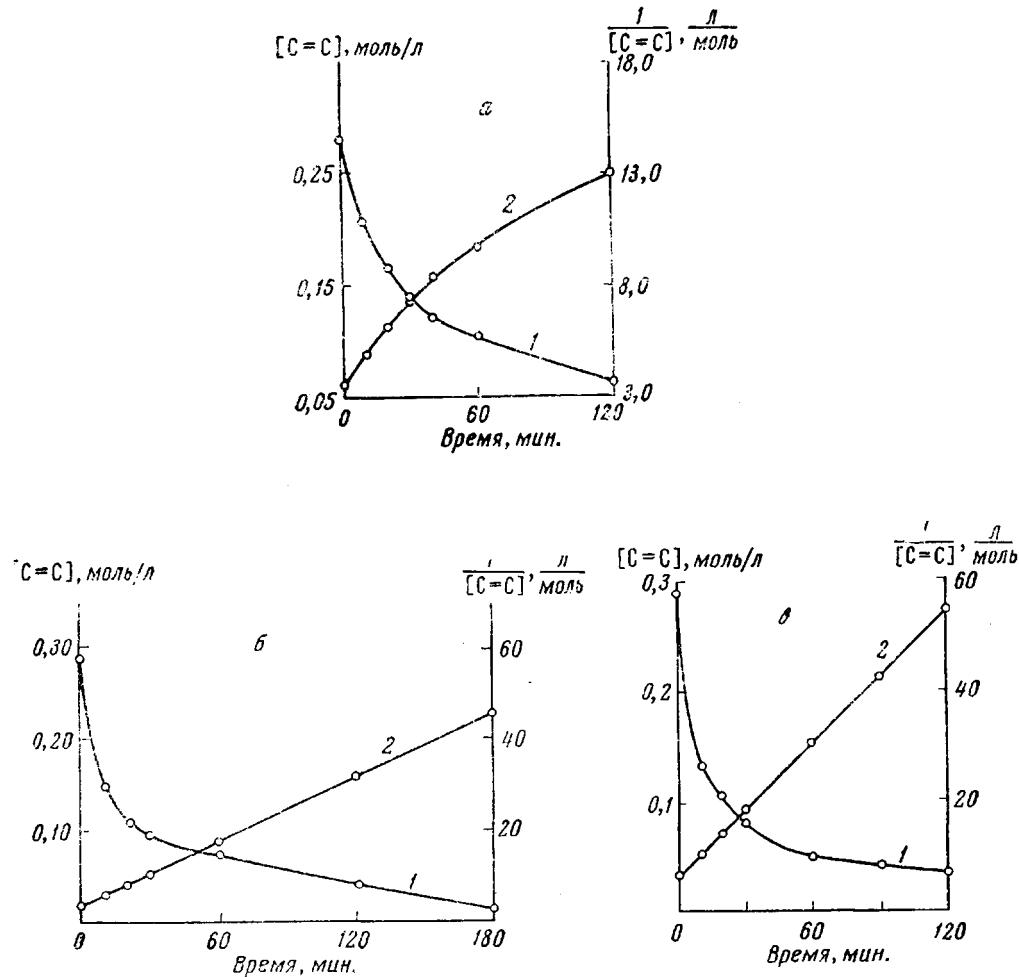


Рис. 3. Кинетические кривые реакции присоединения HCl к СКИ-3 (1) и их аноморфозы (2) в координатах $1 / [C = C]$ от t при n , равном 3 (а), 4 (б) и 5 (в)

случае реакция также подчиняется уравнению второго порядка, и можно считать, что реакция гидрохлорирования имеет второй порядок по хлористому водороду.

Порядок реакции был рассчитан также дифференциальным методом, основанным на измерении скорости реакции путем определения наклона кривых, описывающих зависимость изменения концентрации реагирующих компонентов от времени реакции [2].

На рис. 4 изображена зависимость логарифма начальных скоростей реакции от логарифма исходной концентрации хлористого водорода. Наклон прямой дает порядок реакции, равный $\sim 2,0$.

По уравнению второго порядка были рассчитаны константы скорости реакции, температурный коэффициент и энергия активации процесса

гидрохлорирования.

Температура реакции, °С	0	16,5	30	40	50	60	70
Константа ско- рости, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек} \cdot 10^3$	0,0957	0,3182	1,045	2,035	3,4	4,3	8,7
Температурный коэффициент	—	2,01	1,98	1,95	1,68	1,27	2,025

Зависимость константы скорости реакции гидрохлорирования от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации процесса равна 12 500 кал/моль. Кроме того, был проведен расчет энергии активации непосредственно из кинетических кривых по коэффициентам трансформации [3]. Кинетические кривые присоединения HCl к каучкуку, полученные при разных температурах, были трансформированы на одну температуру, принятую за стандартную. Коэффициент трансформации ω определяли как отношение абсцисс стандартной кривой к абсциссе трансформируемой кривой при той же ординате. Из рис. 5 видно, что коэффициенты трансформации в аррениусовых координатах хорошо ложатся на прямую линию, что позволяет определить энергию активации реакции, равную так же как и при первом методе расчета, 12 500 кал/моль. Предэкспоненциальный множитель реакции $k_0 = 4 \cdot 10^4$.

Таким образом, изучение кинетики реакции взаимодействия хлористого водорода с полизопреном показывает, что эта реакция не является простым бимолекулярным процессом, а протекает по более сложному механизму.

Согласно современным представлениям, присоединение галоидоводородов к олефинам представляет собой электрофильную реакцию, начинающуюся с присоединения протона и протекающую по правилу Марковникова. Изучение реак-

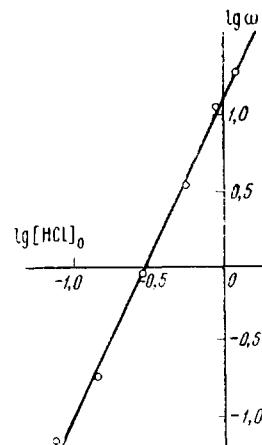


Рис. 4. Зависимость начальной скорости присоединения хлористого водорода к СКИ-3 от исходной концентрации хлористого водорода

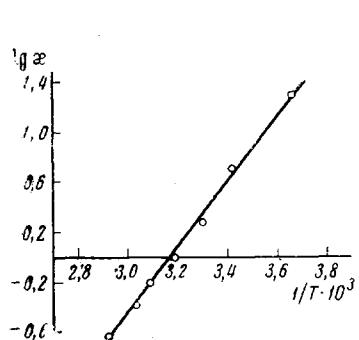


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента трансформации от температуры реакции

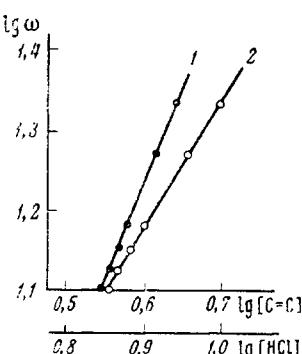


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость скорости реакции гидрохлорирования от концентрации HCl (1) и каучука (2) при $n = 1$

ции гидрохлорирования каучуков также свидетельствует о протекании реакции согласно правилу Марковникова [4]. Однако даже для низкомолекулярных олефинов эта реакция не представляет собой простого бимо-

лекулярного процесса, а протекает с участием третьей молекулы — молекулы галоидоводорода, что подтверждается тем, что скорость реакции в большей степени зависит от концентрации галоидоводорода, чем от концентрации непредельного соединения. Эта же закономерность наблюдается для реакции гидрохлорирования изопренового каучука. При стехиометрическом соотношении реагирующих компонентов скорость присоединения хлористого водорода к полизопрену в большей степени зависит от концентрации свободного HCl, чем от содержания каучука в системе (рис. 6). Реакция взаимодействия HCl с каучуком не протекает по закону случая насыщения двойных связей каучука молекулами хлористого водорода,

что было показано Гордоном и Тейлором [5] и подтверждено данными Буна и Гарнера [6], которые нашли, что атомы хлора в пределах участков молекул гидрохлорида каучука кристаллических областей расположены попаременно то с одной, то с другой стороны цепи:

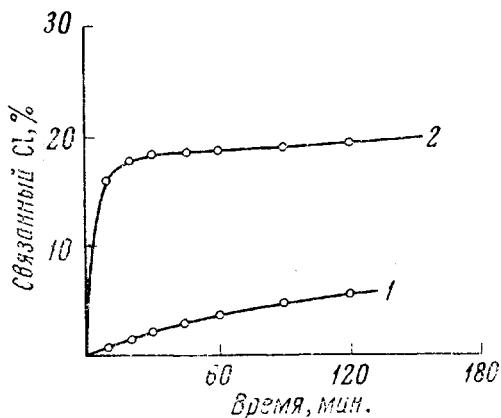
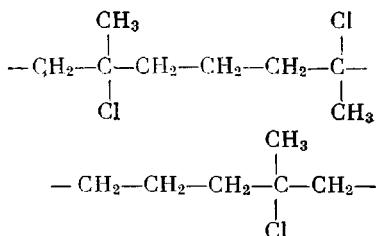
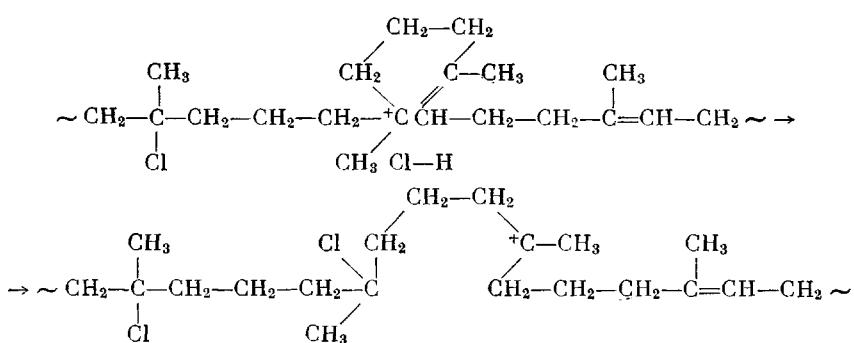


Рис. 7. Влияние диоксана на скорость гидрохлорирования СКИ-3 (реакция в запаянных ампулах):

40°, $n = 0,89$, концентрация каучука — 1 г/100 см³ растворителя: 1 — смесь 1,2-дихлорэтан — диоксан (4 : 1 по объему); 2 — 1,2-дихлорэтан



Единственным возможным объяснением такого регулярного расположения атомов хлора в молекуле каучука, с точки зрения авторов [5], является протекание цепной реакции вдоль полимерной цепи от одного звена к другому, для чего реакции соседних звеньев должны быть взаимосвязаны. Поэтому Гордон и Тейлор предложили механизм реакции, согласно которому происходит присоединение молекул хлористого водорода сразу к двум изопреновым звеньям с передачей заряда по цепи к соседнему звену:



Такой механизм реакции хорошо согласуется с нашими данными о втором порядке реакции по каучуку. Второй порядок реакции по хлористому водороду также объясним, так как взаимодействие молекул HCl с каучуком идет по ступенчатому механизму путем взаимодействия с каучуком ионов H^+ , а потом Cl^- . Большая зависимость скорости реакции от концентрации хлористого водорода, чем от каучука, связана, по-видимому,

с ионным характером реакции и зависимости ее от образования нейтральной ионной пары.

Так как реакция гидрохлорирования относится к числу гетеролитических процессов, то растворитель должен играть существенную роль в протекающей реакции. Поэтому представляло интерес исследовать влияние типа растворителя на реакцию гидрохлорирования изопренового каучука, что важно не только с теоретической, но и практической точки зрения.

Как видно из рис. 7, при проведении реакции гидрохлорирования в идентичных условиях в среде дихлорэтан — диоксан (4 : 1 по объему) и в дихлорэтане скорость гидрохлорирования резко различна. Замедление реакции в присутствии диоксана, по-видимому, связано с электрофильностью этого растворителя и согласуется с данными, полученными для реакции HCl и HBr с циклогексеном и гексеном-3 [7], для которых также наблюдалось уменьшение

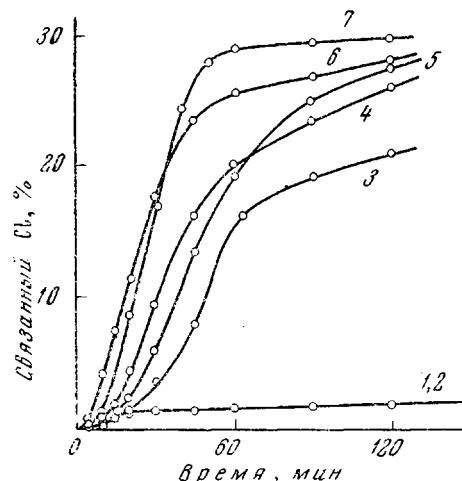


Рис. 8

Рис. 8. Влияние типа растворителя на скорость гидрохлорирования СКИ-3: 20°; концентрация каучука — 2 г/100 см³ растворителя, барботаж HCl в раствор каучука, скорость подачи HCl — 250 см³/мин; 1 — циклогексан; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — бензол; 4 — хлорбензол; 5 — метиленхлорид; 6 — хлороформ; 7 — 1,2-дихлорэтан

Рис. 9. Растворимость HCl в различных растворителях при 20° и скорости подачи HCl — 250 см³/мин:

1 — циклогексан; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — хлорбензол; 4 — метиленхлорид; 5 — бензол; 6 — толуол; 7 — 1,2-дихлорэтан

скорости реакции в присутствии растворителей, способных образовывать оксониевые соли (эфир, диоксан), по сравнению с растворителями, не связывающими протон (гептан, бензол). Подобное влияние электрофильных растворителей, связывающих протон, может быть одним из доказательств участия протона в первой медленной стадии реакции.

Влияние различных растворителей на скорость присоединения хлористого водорода к каучуку представлено на рис. 8. В данном случае гидрохлорирование осуществляли путем барботажа хлористого водорода со скоростью 250 см³/мин через раствор изопренового каучука СКИ-3 концентрации 2 г/100 мл растворителя. Как видно из сравнения рис. 8 и 9, скорость гидрохлорирования в среде циклогексана, четыреххлористого углерода и дихлорэтана в основном согласуется с растворимостью хлористого водорода в этих растворителях. Сравнение кинетики гидрохлорирования каучука в присутствии бензола и хлорбензола с растворимостью

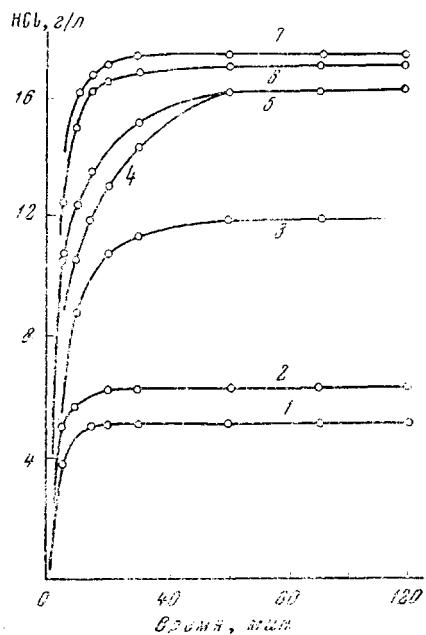


Рис. 9

HCl в этих растворителях показывает, что, несмотря на меньшую растворимость HCl в хлорбензоле, скорость присоединения HCl в присутствии этого растворителя больше, чем в бензоле. Такое влияние хлорбензола связано, по-видимому, с облегчением образования ионов H^+ и Cl^- в присутствии ионизирующего растворителя (дипольный момент хлорбензола 1,7 дБ), чем в неполярном растворителе (дипольный момент бензола ра-

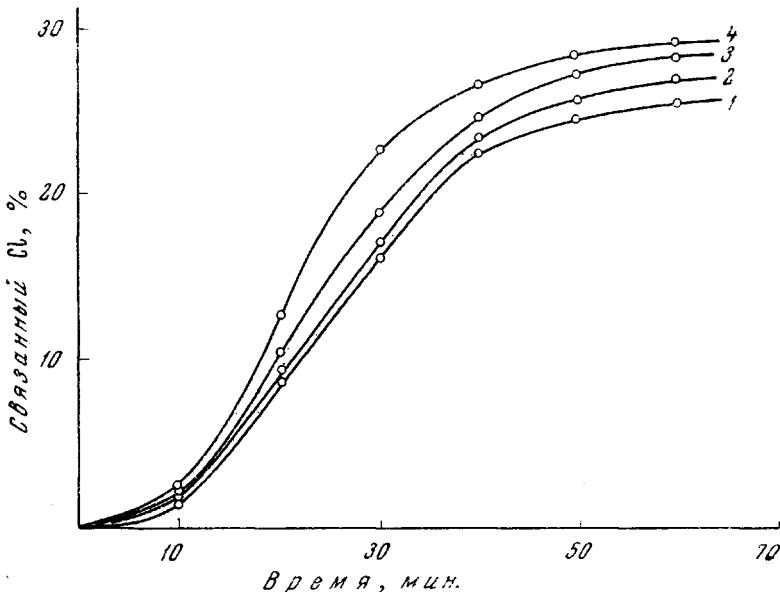


Рис. 10. Влияние температуры на скорость гидрохлорирования СКИ-3 в 1,2-дихлорэтане

Концентрация каучука — 2 г/100 см³ растворителя; барботаж HCl в раствор, скорость подачи HCl — 250 см³/мин; 1 — 40°; 2 — 30°; 3 — 20°; 4 — 0°

вен нулю). Подобное же влияние растворителей на кинетику гидрохлорирования наблюдается при проведении реакции в замкнутом объеме (в запаянных ампулах) в системе диоксан — растворитель при одинаковой концентрации HCl ($n = 3$, температура реакции 40°). Все эти данные свидетельствуют о сложности механизма реакции гидрохлорирования изопренового каучука в растворе. Влияние растворителя на реакцию заключается, по-видимому, не только в действии на молекулу хлористого водорода; растворитель влияет также

на форму молекулярной цепи каучука и образующегося гидрохлорида и облегчает или затрудняет таким образом протекание реакции гидрохлорирования.

Как указывалось ранее [1], при проведении реакции взаимодействия хлористого водорода с изопреном в замкнутом объеме в присутствии диоксана повышение температуры реакции приводит к увеличению скорости реакции; температурный коэффициент реакции ~ 2 . На практике реакцию гидрохлорирования, в основном,

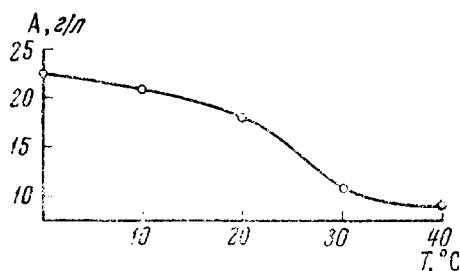


Рис. 11. Влияние температуры на растворимость HCl (A) в 1,2-дихлорэтане

проводят путем барботажа хлористого водорода через раствор каучука.

Влияние температуры на кинетику гидрохлорирования синтетического изопренового каучука при барботаже HCl через раствор каучука в 1,2-дихлорэтане (концентрация каучука 2 г/100 см³ растворителя, скорость по-

дачи хлористого водорода $250 \text{ см}^3/\text{мин}$) представлено на рис. 10. Увеличение температуры от 0 до 40° в данных условиях проведения реакции приводит к замедлению скорости присоединения HCl к полимеру, что связано, по-видимому, с уменьшением растворимости газообразного HCl при увеличении температуры. На рис. 11 представлена растворимость хлористого водорода в 1,2-дихлорэтане при различных температурах. При барботаже в растворе поддерживается постоянная концентрация HCl, зависящая только от растворимости газа при данной температуре. Влияние концентрации HCl на скорость реакции гидрохлорирования чрезвычайно велико и превышает в данном случае влияние температуры. Поэтому в производственных условиях реакцию гидрохлорирования изопренового каучука необходимо проводить при низких температурах в среде растворителя, обладающего высокой растворяющей способностью по отношению к HCl; при этом необходимо учитывать растворимость каучука и образующегося гидрохлорида в данном растворителе. На основании представленных данных видно, что наиболее оптимальными свойствами с этой точки зрения из числа исследованных растворителей обладает 1,2-дихлорэтан.

Выводы

1. Реакция гидрохлорирования изопренового каучука СКИ-3 протекает по уравнению второго порядка относительно каучука и хлористого водорода.
2. Энергия активации реакции гидрохлорирования СКИ-3 составляет $12,5 \text{ ккал/моль}$.
3. Природа растворителя оказывает большое влияние на скорость реакции взаимодействия хлористого водорода с изопреновым каучуком.
4. Скорость реакции гидрохлорирования каучука в растворе хлорбензола выше, чем в растворе бензола, что связано, по-видимому, с полярным характером молекулы хлорбензола и облегчением ионизации HCl в его присутствии. Диоксан резко замедляет скорость гидрохлорирования каучука, что объясняется, по-видимому, электрофильным характером данного растворителя.
5. Влияние типа растворителя на скорость реакции гидрохлорирования связано, по-видимому, также с влиянием растворителя на форму макромолекулы каучука и образующегося гидрохлорида в растворе.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
14 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Горбачев, К. А. Горбатова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Высоко-молек. соед., 7, 1645, 1965.
2. К. Лейдер, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966.
3. Н. М. Эмануэль, А. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962.
4. G. Solomon, C. Konigsberger, Rec. Prov. Chem., 69, 711, 1950.
5. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 3, 537, 1953.
6. C. W. Bunn, E. V. Garner, J. Chem. Soc., 1942, 654.
7. S. O' Connor, L. Baldinger, K. Vogt, G. J. Hennion. J. Amer. Chem. Soc., 61, 1454, 1939.

KINETICS OF REACTION OF SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER WITH HYDROGEN CHLORIDE IN SOLUTION

Yu. G. Gorbachev, O. N. Belyatskaya, V. E. Gul

Summary

Kinetics of hydrochlorination of synthetic isoprene rubber SKI-3 have been studied at $16-70^\circ\text{C}$ and HCl concentration from 0,25 of the stoichiometric to five-fold excess. The activation energy is $12,5 \text{ kcal/mol}$. The strong dependence of the reaction rate on the nature of the solvent is probably due to its effect on ionization of HCl and on conformation of macromolecules of the rubber and of the rising hydrochloride.