

УДК 541(64+24)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БУТИЛКАУЧУКА В ПРОЦЕССЕ ХЛОРИРОВАНИЯ

*Минскер К.С., Гатауллин Р.Ф., Лисицкий В.В.,
Береснева И.С., Сальников С.Б., Шарлин В.С.*

В процессе хлорирования бутилкаучука внутренние ненасыщенные группировки строения $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ превращаются преимущественно в хлорпентеновые звенья строения $\sim\text{CH}_2-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$.

Одновременно в составе макромолекул хлорированного бутилкаучука формируются в значительно меньшем количестве внутренние ненасыщенные группировки строения $\sim\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ и (или) $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CCl}-\text{CH}_2\sim$. Кроме того, наблюдается уменьшение общего содержания связей >C=C< в результате присоединения двух атомов хлора или HCl к исходным двойным связям бутилкаучука.

Хлорирование бутилкаучука (БК) широко используют для модификации свойств и расширения областей применения этого сополимера. В результате хлорирования в макромолекулах формируется ряд хлорсодержащих структурных единиц [1], установление соотношения между которыми — важная задача как с теоретической, так и с практической точек зрения. Однако исследование этого вопроса с использованием химических и спектральных методов анализа пока не привело к однозначному суждению о структуре хлорированного бутилкаучука (ХБК) [2–5].

В настоящей работе изучено взаимодействие озона со связями >C=C< БК и ХБК с различным содержанием связанного хлора в макромолекулах, а также с их полимерными и мономерными аналогами, моделирующими концевые и внутренние ненасыщенные группы ХБК. Как известно, особенности взаимодействия озона с ненасыщенными связями >C=C< [6] позволяют использовать эту реакцию для количественной оценки содержания связей >C=C< в органических соединениях и идентифицировать строение характерных ненасыщенных группировок в составе их молекул, в том числе и в полимерах [6, 7].

Бутилкаучук получали сополимеризацией изобутилена с изопреном в растворе с использованием алюминийорганического катализатора. Полимер из раствора выделяли этанолом и сушили в вакууме (10 Па) при 353 К до постоянного веса.

Периодическое хлорирование 10 вес.% растворов БК в *n*-гексане проводили газообразным хлором, разбавленным N₂ в объемном соотношении 1:6 при 293 К. Раствор хлорированного БК продували N₂ в течение 1 ч и отмывали при перемешивании 2–3 объемами дистиллированной воды донейтральной среды. ХБК выделяли этанолом и сушили в вакууме (10 Па) при 323 К до постоянного веса. Содержание хлора в ХБК определяли методом сжигания по Шопнигеру.

Фракционирование ХБК проводили методом дробного осаждения в системе толуол – ацетон. Средневязкостную молекулярную массу БК и ХБК до и после озонирования рассчитывали из вискозиметрических данных (293 К, *n*-гептан) по формуле [8].

$$[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,62} \quad (1)$$

Молекулярно-массовое распределение БК и ХБК оценивали методом ГПХ на приборе «Waters» в гептане при скорости элюирования 3 мл/с.

Кинетику реакции озона с галоидсодержащими полимерами и их низкомолекулярными модельными соединениями в растворах CCl₄ изучали в динамических условиях (барботажный реактор), измеряя концентрацию озона на входе и выходе из реактора на приборе АДС-4 ($[\text{O}_3]=10^{-7} - 10^{-6}$ моль/л). Для изучения кинетических параметров реакций озонирования в твердой фазе полимерные продукты предварительно наносили на аэросил [9]. Константы скорости реакции O₃ со связями

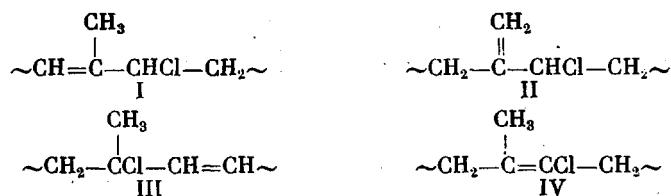
$\text{C}=\text{C}$ в твердой фазе рассчитывали по формуле [9]

$$w = k_t [O_3]_p \left[\text{C}=\text{C} \right]_0 \exp(-k_t [O_3]_p t), \quad (2)$$

где $[O_3]_p = \alpha ([O_3]_{\text{газ}} + 1/3 \Delta O_3)$, $[O_3]_{\text{газ}}$ — концентрация O_3 на выходе из реактора; ΔO_3 — количество поглощенного озона; α — коэффициент растворимости в полимере (α для аморфных полимеров равен $1,0 \pm 0,4$ [10]).

Общее содержание и распределение связей $\text{C}=\text{C}$ в полимерных продуктах определяли сочетанием метода озонирования полимеров в жидкой и твердой фазах аналогично работе [7]. Озонирование 5 вес.% растворов БК и ХБК в ТГФ проводили при комнатной температуре в течение 0,5–6 ч. Полимер высаживали в 30 вес.% H_2O_2 , промывали водой, этианолом и сушили в вакууме (10 Па) при 300–310 К до постоянного веса. Растворители очищали по методике работы [11].

Фракционирование ХБК, содержащего 1,27 вес.% хлора и $1,45 \cdot 10^{-2}$ моль/моль ХБК связей $\text{C}=\text{C}$, в системе толуол — ацетон показало (табл. 1), что хлорирование БК приводит к образованию композиционно-однородного полимерного продукта, содержащего в основном хлорпентеновые структуры различного строения [2–5]



Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что содержание ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах ХБК ($\sum [\text{C}=\text{C}]$) заметно ниже, чем теоретическое содержание хлорпентеновых звеньев, соответствующее присоединению атома хлора к изопреноовому звену (табл. 1). Следовательно, наряду с хлорпентеновыми структурами строения I–IV в макромолекулах ХБК, вероятно, присутствуют моно- и ди-хлорпентановые звенья, образующиеся в результате присоединения двух атомов хлора или HCl к связям $\text{C}=\text{C}$.

Озонолиз образцов ХБК в растворе в ТГФ с последующим окислительным гидролизом полимерных продуктов H_2O_2 сопровождается падением значений характеристической вязкости до некоторого предельного значения (рис. 1). Это позволяет оценить содержание внутренних изолированных связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах $\bar{\eta}$, используя значения среднечисленной молекулярной массы M_n исходных и озинированных образцов ХБК.

Таблица 1
Фракционирование хлорбутилкаучука

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-3}$	Cl, %	Теоретическое содержание хлорпентеновых звеньев, мол. %	$[\text{C}=\text{C}] \cdot 10^{-2}$, моль/моль ХБК
1	2,65	1726	1,34	2,1	1,45
3	2,17	1250	1,27	2,0	1,41
5	1,64	796	1,28	2,0	1,38
7	1,38	803	1,26	1,9	1,52
9	0,98	347	1,31	2,0	1,50
11	0,58	449	1,35	2,1	1,46
13	0,30	51	1,30	2,0	1,39
15	0,23	33	1,26	1,9	1,48
Нефракционированный	1,4	617	1,27	2,0	1,42

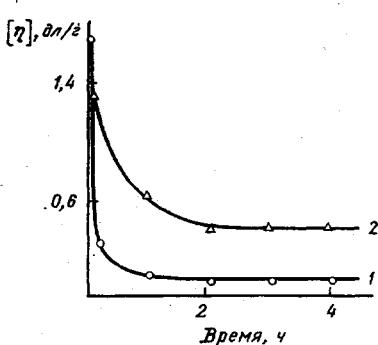


Рис. 1

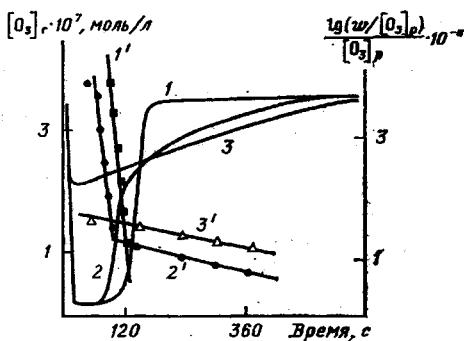


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости бутилкаучука (1) и хлорбутилкаучука (2) в процессе озонирования 5%-ных растворов каучуков в ТГФ (298 К)

Рис. 2. Экспериментальные кривые $[O_3]_{\text{газ}} = f(t)$ (1–3) и их полулогарифмические анаморфозы ($1'-3'$) в координатах уравнения (2) для образцов бутилкаучука ($1', 1''$), хлорбутилкаучука ($2, 2'$ и $3, 3'$) с содержанием хлора 0,70 и 1,55 вес.% соответственно (полимер : аэросил = 1 : 4; 298 К)

Так как макромолекулы БК и ХБК содержат значительное количество внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ ($\approx 10^{-2}-10^{-3}$ моль/осново-молль полимера), ММР полимерных продуктов, подвергнутых окислительному озонированию, всегда будет близко к наиболее вероятному ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ [12]). В этом случае $\bar{\gamma}$ рассчитывается из соотношения

$$\bar{\gamma}=m \left(\frac{Z}{\bar{M}_w} - \frac{Z_0}{\bar{M}_w^0} \right), \quad (3)$$

где m — молекулярная масса мономерного звена.

Поскольку ММР исходного образца БК ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,1$) и синтезированного на его основе ХБК ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,9$) является наиболее вероятным, значение Z определяется из соотношения [13]

$$Z=\bar{M}_w/\bar{M}_n=[(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)]^{1/\alpha}, \quad (4)$$

где Γ — гамма-функция; α — коэффициент в уравнении Куна — Марка — Хаувинка.

В работе [8] для узких фракций БК получено выражение (1) с коэффициентами $K=3,6 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha=0,62$. Поэтому $Z=1,82$. Таким образом, содержание внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах БК и ХБК следует рассчитывать из соотношения

$$\bar{\gamma}=56 \cdot 1,82 (1/\bar{M}_w - 1/\bar{M}_w^0) \quad (5)$$

Экспериментальные результаты по озонированию БК и ХБК в твердой и жидкой фазах показали, что в процессе хлорирования БК общее содержание связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах ХБК уменьшается (табл. 2). Следовательно, два атома хлора или HCl (выделяющийся в процессе хлорирования) присоединяются к исходным двойным связям изопреновых звеньев.

Одновременно в результате хлорирования происходит перераспределение связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах полимерных продуктов. Если в исходном БК практически все связи $\text{C}=\text{C}$ являются внутренними $\bar{\gamma}$, то с увеличением степени хлорирования БК содержание $\bar{\gamma}$ закономерно уменьшается и увеличивается содержание концевых (точнее, боковых) связей $\text{C}=\text{C}$ строения II.

Таблица 2

Молекулярные характеристики бутилкаучука и хлорбутилкаучука

Образец (цифра — со- держание хлора, %)	Теорети- ческое со- держание хлорпен- теновых звеньев, $\text{A} \cdot 10^2$, моль/ос- ново-моль ХБК	$\left[\text{C}=\text{C}\right] \cdot 10^2$, моль/осново-моль	Содер- жание изо- преновых звеньев [И] $\cdot 10^2$, моль/ос- ново-моль	[η] дл/г	ο _{озон} , дл/г	\bar{M}_n $\cdot 10^{-4}$	\bar{M}_v $\cdot 10^{-4}$	$\gamma \cdot 10^2$, моль/ осново- моль	[БНГ *] $\cdot 10^2$, моль/ осново- моль
БК	0	2,1	2,1	1,69	0,07	83,5	0,49	2,1	0
ХБК-0,34	0,50	1,8	1,3	1,06	0,10	39,1	0,81	1,2	0,6
ХБК-0,70	1,10	1,8	0,7	0,96	0,13	33,3	1,33	0,7	1,1
ХБК-0,81	1,25	1,8	0,5	1,09	0,19	41,2	2,35	0,4	1,4
ХБК-1,05	1,65	1,8	0,2	1,19	0,21	47,8	2,89	0,3	1,5
ХБК-1,55	2,45	1,7	—	1,35	0,46	57,7	10,42	0,2	1,6

* БНГ — группировки $\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$.

Таблица 3

Константа скорости реакции озона с ненасыщенными связями $\left[\text{C}=\text{C}\right]$
бутилкаучука, хлорбутилкаучука и их полимерными и низкомолекулярными
аналогами (293 К)

Вещество	$k_p \cdot 10^{-4}$, л/моль·с		$k_T \cdot 10^{-4}$, кг/моль·с		Химическое строение
	k'_p	k''_p	k'_T	k''_T	
Бутилкаучук ХБК-0,27	10 16	— 0,4	9 10	— 0,5	$\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ $\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim$ $\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$
ХБК-0,62	10	0,3	8	0,4	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$
ХБК-0,81	10	0,4	12	0,6	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$
ХБК-1,05	12	0,2	9	0,8	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$
ХБК-1,55	—	0,3	—	0,5	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$
Полиизопрен	12	—	—	—	$\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$
Полихлорпрен	—	0,4	—	1,0	$\sim \text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$
Изопрен	5	—	—	—	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Хлористый аллил	—	1,0	—	—	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$
4-Хлорпентен-2	—	6,0	—	—	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
Смесь 1,3- и 2,3- дихлорпропена-1	—	0,3	—	—	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$

Экспериментально найденные и известные по литературным источникам [6] кинетические параметры взаимодействия озона с ненасыщенными связями БК, ХБК, а также полимерными и низкомолекулярными соединениями, моделирующими структуры возможных в составе макромолекул ХБК связей, представлены в табл. 3. Видно, что в процессе хлорирования БК внутренние изопреновые звенья, которые как в твердой k_T , так и в жидкой k_p фазах характеризуются одной константой скорости реакции с O_3 ($k_p = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^5$ л/моль·с; $k_T = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^5$ кг/моль·с), превращаются в хлорпентеновые звенья, характеризующиеся константой скорости реакции взаимодействия с O_3 , на порядок и более ниже ($k_p = (0,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/моль·с; $k_T = (0,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$ кг/моль·с), чем изопреновые звенья БК, полиизопрена и изопрена (рис. 2).

Имея в виду [6], что константы скорости реакции O_3 с соответствующими низкомолекулярными модельными соединениями принципиально могут быть не только равными, но и существенно выше констант скоростей взаимодействия O_3 с полимерными продуктами, однако не могут

быть ниже этой величины, можно с достаточным основанием констатировать, что хлорпентеновые звенья имеют в основном строение $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$.

Наличие двух констант реакции O_3 со связями >C=C< ХБК (k' и k''), содержащего 0,27; 0,62; 0,81 и 1,05 вес. % хлора как в жидкой, так и в твердой фазе (табл. 3), следует связать с присутствием в макромолекулах ХБК двух типов связей >C=C< (внутренних изопреновых строения $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ и боковых хлорпентеновых строения $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$), соотношение между которыми изменяется в процессе хлорирования БК (табл. 2). Озонирование образца ХБК, содержащего 1,55 вес. % хлора как в твердой, так и в жидкой фазах характеризуется одной константой скорости ($k_p=0,3 \cdot 10^4$ л/моль·с; $k_t=0,5 \cdot 10^4$ кг/моль·с) (табл. 3), поскольку все ненасыщенные связи имеют строение II (табл. 2).

Полученные результаты согласуются с данными по изучению методом ПМР хлорирования 2,2,4,8,8-пентаметилнонена-4 [14] (модели основной структурной единицы БК), где соотношение между структурами I и II определено как 1 : 10.

Таким образом, в процессе хлорирования бутилкаучука внутренние ненасыщенные группировки строения $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ превращаются преимущественно в хлорпентеновые звенья $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$. Одновременно в составе макромолекул ХБК образуются (но в значительно меньшем количестве) внутренние ненасыщенные группировки строения $\sim\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ и (или) $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CCl}-\text{CH}_2\sim$. В процессе хлорирования уменьшается общее содержание связей >C=C< , что связано с формированием моно- и дихлорпентановых звеньев в макромолекулах ХБК.

ЛИТЕРАТУРА

- Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979, с. 39.
- Baldwin F. P., Backley D. J., Kuntz I., Robinson S. B. Rubber and Plast. Age, 1961, v. 42, № 5, p. 500.
- Kennedy J. P., Phillips R. R. J. Macromolec. Sci., A, 1970, v. 4, № 8, p. 1759.
- Ivan B., Kennedy J. P., Kelen T., Tudös F. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 7, p. 461.
- Шмарлин В. С., Бугров В. П., Тимофеева Л. С., Прокофьев Я. Н. В кн.: Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. М.: ЦНИИЭФТЕХИМ, 1973.
- Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 60, 69, 74, 85, 89.
- Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
- Гречановский В. А., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 8, с. 626.
- Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панченникова Р. Б., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1546.
- Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 42.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 308, 318, 436.
- Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
- Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 54.
- Van Tongerloo A., Vukov R. Proc. Int. Rubber Conf. Milan, 1979, p. 70.
- Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию 9.III.1982

CHANGE OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF BUTYL RUBBER DURING CHLORINATION

Minsker K. S., Gataullin R. F., Lisitskit V. V.,
Beresneva I. S., Sal'nikov S. B., Shmarlin V. S.

Summary

In the process of chlorination of butyl rubber unsaturated $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ fragments transform presumably into chloropentene $-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ units. Simultaneously the internal unsaturated $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ and/or $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CCl}-\text{CH}_2-$ groups are formed in much less amount. Besides the decrease of total content of $\text{C}=\text{C}$ bonds is observed as a result of addition of two chlorine atoms or HCl to initial double bonds of butyl rubber.