

УДК 541(127+64)

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА**

*Минскер К.С., Гатауллин Р.Ф., Янборисов В.М.,
Краснова Т.А., Салыников С.Б., Шмарлин В.С.*

Изучена кинетика термического дегидрохлорирования хлорбутилкаучука с различным содержанием хлора. Термическая стабильность полимера определяется соотношением структур строения $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ и $\sim\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ и при мольном отношении хлора к связям >C=C< исходного бутилкаучука больше единицы практически не зависит от количества введенного хлора. Определены кинетические параметры дегидрохлорирования соответствующих структур.

Хлорирование бутилкаучука (БК) является сложным процессом и приводит в общем случае к образованию нескольких структур, отличающихся положением атома хлора по отношению к >C=C< -связи изопренового звена: $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ (I), $\sim\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ (II), $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}\sim$ (III), $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CCl}-\text{CH}_2\sim$ (IV) [1, 2]. В ряде случаев возможны структуры, формирующиеся при присоединении Cl_2 к связям >C=C< [2, 3].

Атомы хлора в этих структурах обладают, естественно, различной подвижностью. Однако ввиду малого количества хлора в полимерных молекулах (1,6–1,8 вес. %) данные о содержании структур I–IV в хлорбутилкаучуке (ХБК) обычно не точны [2–4]. Этим, очевидно, объясняется публикация лишь единичных сообщений [4, 5] по кинетике дегидрохлорирования ХБК, причем безотносительно к конкретным структурам, хотя необходимость этого диктуется как с точки зрения количественной характеристики термической стабильности ХБК, так и развития общей теории стабильности хлорсодержащих полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению связи химического строения ХБК с его термической стабильностью.

БК получали сополимеризацией изобутилена с изопреном в растворе с использованием аллюминийорганического катализатора. Полимер из раствора выделяли этанолом и сушили в вакууме (10^{-3} Па).

Периодическое хлорирование растворов БК (10 вес. %) в *n*-гексане проводили газообразным хлором, разбавленным N_2 , в объемном соотношении 1:6 при 293 К. Раствор ХБК продували в течение 1 ч азотом и отмывали при перемешивании двумя–тремя объемами дистilledированной воды до нейтральной среды. ХБК высаждали этанолом и сушили в вакууме (10^{-2} Па) при 323 К до постоянного веса. Содержание хлора в ХБК определяли методом сжигания по Шонигеру.

Молекулярные характеристики и содержание связей >C=C< различного строения в ХБК (табл. 1) определяли согласно [6].

Коммерческий ХБК марки НТ-1068 (Япония) переосаждали из раствора в гептане в ацетон и сушили в вакууме до постоянного веса.

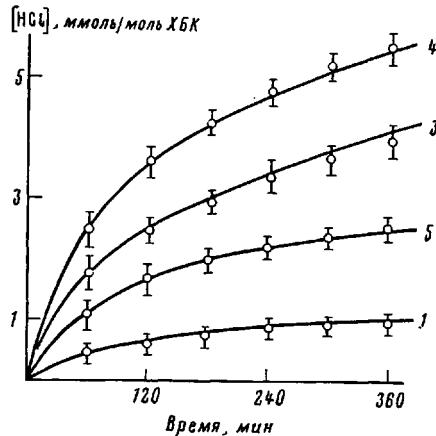
Термическое дегидрохлорирование ХБК проводили в тонких пленках толщиной 20–60 мкм в вакууме (10^{-2} Па) с непрерывным вымораживанием выделяющегося HCl . Количественно HCl определяли методом кислотно-основного титрования (0,01 н. KOH ; индикатор смесь бромкрезолового синего с метиловым красным).

Экспериментальные данные по кинетике термического дегидрохлорирования ХБК представлены на рисунке. Зависимость количества выделяющегося хлористого водорода от времени для всех образцов имеет экспоненциальный характер. В общем случае, учитывая наличие нескольких хлорсодержащих структур, содержание которых в ХБК непрерывно уменьшается, дегидрохлорирование ХБК описывается выражением

$$a_i = a_0 - \sum_i a_i \exp(-k_i t), \quad (1)$$

где a_i — количество HCl, выделившееся за время t , $a_0 = \sum a_i$ — общее содержание хлора в образце, k_i — константа скорости выделения HCl из конкретной структуры.

При хлорировании 2,2',4,8,8'-пентаметилонена-4, моделирующего основную структуру БК (изопреновое звено, окруженнное звеньями изобутилена), найдено, что в составе продукта в основном имеются структуры I, II, а также продукты присоединения Cl₂ к связям >C=C< [3]. Поскольку стабильность атома хлора в насыщенных структурах существенно выше, чем в β-хлораллильных группировках [7] и вклад таких структур при умеренных температурах (400—500 К) в общую скорость эlimинирования HCl очень мал, уравнение (1) с учетом наличия в составе макромолекул двух типов структур с лабильным атомом хлора (I и II) трансформируется в выражение (2)



Кинетика дегидрохлорирования ХБК при 473 К (точки — эксперимент, кривые — расчет). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Экспериментально (табл. 1) по разности между общей ненасыщенностью ХБК и количеством внутренних связей >C=C< определяется концентрация обрамляющих (боковых) ненасыщенных группировок (структур I), при этом содержание структуры II находится в интервале $0 \leq a_2 \leq \bar{v}$ ($a_2 < \bar{v}$ при соотношении введенного хлора к исходным связям >C=C< БК меньше единицы).

где $a = a_1 + a_2$ — содержание лабильных атомов хлора в структурах I и II.

Молекулярные характеристики БК и ХБК

Таблица 1

Образец, №	Содержание хлора, вес. %	Содержание хлорпреновых звеньев $c_{\text{ХЗ}} \cdot 10^2$, моль/моль ХБК	$\left[>\text{C}=\text{C}<\right] \cdot 10^2$, моль/моль ХБК	Содержание изопреновых звеньев $c_{\text{из}}$ · 10^2 , моль/моль ХБК	$\bar{v} \cdot 10^2$, моль/моль ХБК	[БНІ] ** · 10^2 , моль/моль ХБК
0	0	0	2,1	2,1	2,3	0
1	0,27	0,4	1,8	1,4	1,2	0,6
2	0,62	1,0	1,8	0,8	0,7	1,1
3	1,05	1,6	1,8	0,2	0,3	1,5
4	1,55	2,5	1,5	0	0,1	1,4
5	1,90	2,8	1,5	0	0,2	1,3

* Общее содержание внутренних связей >C=C<, определенное по депрессии молекулярной массы ХБК после озонирования.

** Боковые ненасыщенные группировки строения ~CH₂—C(CH₂)—CHCl—CH₂~.

Неизвестными величинами в уравнении (2) являются a_2 , k_1 и k_2 . Для двух значений a_t и a_{2t} с кратным интервалом времени можно записать

$$a_t = a - a_1 \exp(-k_1 t) - a_2 \exp(-k_2 t) \quad (3)$$

$$a_{2t} = a - a_1 \exp(-2k_1 t) - a_2 \exp(-2k_2 t)$$

Решая эту систему уравнений относительно k_1 и k_2 , находим

$$k_1 = -\ln x/t \quad (4)$$

$$k_2 = -\ln [(a - a_1 - a_1 x)/a_2]/t, \quad (5)$$

где

$$x = \frac{a - a_1 \pm [a_1 a_2 (a_1 + a_2) (a - a_{2t})]^{1/2}}{a}$$

Вычисления по формулам (4) и (5) проводили при варьировании значений a_2 в интервале $0 \leq a_2 \leq \bar{y}$. Величину a_2 и соответствующей k_1 и k_2 определяли в случае хорошего совпадения экспериментальных и расчетных величин a_{nt} при $n \geq 3$, т. е. при минимальном значении выражения

$$\sum_n [a_{nt}^2 - a_{nt}^2(k_1, k_2, a_2)]^2$$

По этому алгоритму составлена программа на языке ФОРТРАН-4. Расчеты проводились на ЭВМ. Как видно из рисунка, экспериментальные кривые дегидрохлорирования ХБК удовлетворительно совпадали с расчетными, что свидетельствует о справедливости предположения о дегидрохлорировании ХБК из двух лабильных группировок. Вычисленные значения константы скорости элиминирования HCl из группировок I и II (табл. 2) в пределах ошибки эксперимента совпадают для всех образцов ХБК, отличающихся разным содержанием хлора.

Квантовохимический расчет (ППДП/2 [8]) порядков связи C—Cl в группировках I и II согласуется с найденными константами элиминирования HCl из этих структур ХБК (табл. 2).

Весьма существенно, что стабильность структуры II, в которой атом хлора находится в β -положении по отношению к внутренней связи $\text{C}=\text{C}$ оказалась более чем на порядок ниже, чем стабильность структуры I с обрамляющей β -хлоралильной группировкой. Существенное отличие в подвижности атома хлора в структурах I и II связано, видимо, с различным влиянием двойной связи $\text{C}=\text{C}$, плотность электронов на которой в случае структуры I гораздо выше (табл. 2).

Найденная корреляция между константами дегидрохлорирования и индексом реакционной способности структур I и II позволяет оценить константу скорости дегидрохлорирования β -хлоралильной группировки, встречающейся во многих хлорсодержащих полимерах, в частности в ПВХ. Поскольку расчетные значения порядка C—Cl-связи в β -хлоралильной

Таблица 2
Кинетические параметры дегидрохлорирования структур I и II ХБК
и относительная стабильность их моделей

Структура, модель	$k \cdot 10^6 (\pm 30\%), \text{с}^{-1}$					$A (\pm 30\%)$	$E (\pm 5\%),$ кДж/моль	Порядок связи $\text{C}=\text{C}$	Порядок связи $\text{C}-\text{Cl}$
	448 К	458 К	463 К	473 К	483 К				
 (I)	0,09	0,27	0,42	0,91	1,4	$2,0 \cdot 10^{10}$	140	1,0452	1,8300
 (II)	10	22	27	48	66	$4,7 \cdot 10^8$	100	1,0397	1,7392

Таблица 3

Содержание хлорированных структур в ХБК

Образец	Содержание хлорированных структур $\times 10^2$, моль/моль ХБК				$\frac{a_0}{b}$	$\frac{a_1}{a_2}$	$\frac{a_H}{a_0}$
	a_0	a_1	a_2	a_H			
1	0,52	0,50	0,06	—	0,25	9,2	—
2	1,36	1,1	0,15	0,11	0,65	7,3	0,11
3	1,80	1,5	0,21	0,19	0,86	7,0	0,105
4	2,45	1,6	0,23	0,61	1,17	7,0	0,25
5	2,80	1,4	0,15	1,25	—	8,8	0,45

группировке (1,0376) и в структуре II близки, константа скорости элиминирования HCl из β -хлоралильной группировки должна быть порядка 10^{-4} с^{-1} при 448 К, что ранее предсказывалось на основании кинетики дегидрохлорирования ПВХ [7].

Расчеты показывают (табл. 3), что содержание структуры II (a_2) в ХБК в 7–9 раз ниже, чем структуры I (a_1). Тем не менее высокая скорость дегидрохлорирования ХБК на начальной стадии термической деструкции определяется именно этой наиболее нестабильной структурой. Относительное количество насыщенных хлорированных структур в ХБК (a_H) при введении менее одного атома хлора на одну двойную связь исходного бутилкаучука составляет не более 10%, что на порядок выше их содержания при хлорировании модели бутилкаучука [3]. Как видно из табл. 3, при $a_0/b > 1$, где b – содержание изопреновых звеньев в исходном бутилкаучуке, относительная концентрация насыщенных хлорсодержащих структур a_H/a_0 резко увеличивается, однако термическая стабильность ХБК при этом практически не меняется. Образцы 3 и 5 (табл. 3) имеют близкие скорости дегидрохлорирования, хотя по содержанию хлора они отличаются более чем в 1,5 раза.

Таким образом, термическая стабильность ХБК определяется содержанием структур вида $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ и $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$, соотношение содержания которых в реальных макромолекулах ХБК колеблется в интервале от 1:7 до 1:9 и определяется условиями синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Шмарлин В. С., Бугров В. П., Тимофеева Л. С., Прокофьев Я. Н. Синтез, свойства и применение модифицированных каучуков. Тематические обзоры. Сер. Промышленность СК. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1973, с. 16.
- Kennedy J. P., Phillips R. R. J. Macromolec. Sci. A, 1980, № 8, p. 1759.
- Van Tangerloo A., Vukou R. Proc. Int. Rubber Conf., Venice, 1979, p. 70.
- Baldwin F. P., Buckey D. J., Kuntz I., Robinson S. B. Rubber and Plast. Age, 1961, v. 42, № 5, p. 500.
- Ivan B., Kennedy J., Kelen T., Tudos F. Polymer Bull, 1980, v. 2, № 7, p. 461.
- Минскер К. С., Гатауллин Р. Ф., Лисицкий В. В., Берсенева И. С., Сальников С. Б., Шмарлин В. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1686.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 28.
- Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский О. А. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976. 219 с.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
11.VIII.1982

KINETICS OF THERMAL DEHYDROCHLORINATION
OF CHLOROBUTYL RUBBER

Minsker K. S., Gataullin R. F., Yanborisov V. M.,
Krasnova T. A., Sal'nikov S. B., Shmarlin V. S.

Summary

Kinetics of thermal dehydrochlorination of chlorobutyl rubber with various content of chlorine has been studied. Thermal stability of the polymer depends on the ratio of $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ and $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\sim$ structures and for the molar ratio of chlorine to $\text{C}=\text{C}$ bonds of initial butyl rubber being more than unity does not depend practically on the amount of introduced chlorine. The kinetic parameters of dehydrochlorination of corresponding structures are determined.