

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

II. КИНЕТИКА ХЛОРИРОВАНИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

К. А. ТОРОСЯН, Э. С. ВОСКАНЯН, Г. М. МКРЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 26 V 1972

Изучена кинетика хлорирования растворов стереорегулярного синтетического изопренового каучука (СКИ) в четыреххлористом углероде. Повышение температуры, особенно в последних стадиях хлорирования, способствует заметному увеличению скорости хлорирования. Введение в реакционную массу азо-*bis*-изобутиронитрила (инициатор) ускоряет хлорирование почти в 2 раза. Изменение пластичности исходного СКИ и применение кислорода в процессе хлорирования позволяет получить хлорированный синтетический изопреновый каучук (ХСКИ) с различными молекулярными весами (МВ). Для получения высококачественного ХСКИ из синтетических изопреновых каучуков пригоден каучук марки СКИ-3П; хлоркаучук, полученный на его основе, по своим основным показателям может заменить хлорированный натуральный каучук (ХНК).

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Известно [1—3], что в результате хлорирования натурального каучука (НК) получается хлорированный каучук, обладающий пленкообразующими свойствами, причем удовлетворительные физико-химические свойства и стабильность появляются у хлоркаучука при содержании 65—67% связанного хлора, чем обуславливается его широкое применение в лакокрасочной промышленности.

Нами был изучен процесс хлорирования НК, определены оптимальные условия хлорирования и разработан промышленный способ получения ХНК [4—5].

Одним из основных факторов, приводящих к получению высококачественного ХНК, является стереорегулярность исходного НК. Так как за последние годы в СССР получены стереорегулярные изопреновые каучуки, как например СКИ-3 с высоким содержанием *cis*-звеньев (не менее 96%), мало отличающиеся по своей структуре от НК, то представляло интерес исследовать процесс хлорирования каучука СКИ-3 и свойства получаемого продукта с целью замены НК на отечественный продукт.

Имеющиеся в литературе данные по хлорированию СКИ в основном патентные и относятся к эмульсионному полиизопрену [6—8]. Показано, что нестереорегулярный

эмульсионный полиизопрен, содержащий 10% боковых винильных групп, при хлорировании менее склонен к циклизации, чем НК [8].

Так как СКИ-3 содержит не менее 96% *цис*-звеньев, то можно было ожидать протекания хлорирования СКИ-3 аналогично НК и получения продукта, близкого ему по свойствам.

В настоящей работе изучена кинетика хлорирования СКИ.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Исходными образцами служили синтетические изопреновые каучуки марки СКИ-3 (заправленный «неозоном D»), СКИ-3П (заправленный ионолом), а также СКИ, освобожденный от примесей экстрагированием бензолом в приборе Сокслетта и дважды пересаженный метанолом из раствора в бензоле. СКИ пластифицировался на валках до желаемой пластичности (0,75—0,90). Молекулярный вес (МВ) определялся вискозиметрическим методом.

Хлорирование СКИ проводилось в 4—5%-ном растворе в четыреххлористом углероде избытком газообразного хлора при перемешивании до содержания хлора 64—67%. Более концентрированные растворы высоковязки и трудно перемешиваются. После хлорирования раствор продувался азотом при 50—55°, и ХСКИ высаживался сливанием раствора в кипящую воду при перемешивании.

Для определения влияния температуры, инициатора, пятихлористого фосфора, пластичности исходного каучука и кислорода на кинетику хлорирования и свойства полученного ХСКИ по мере хлорирования через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора хлоркаучука, осаждали этанолом и определяли соответствующие показатели. Содержание связанного хлора определяли микроаналитическим методом по Шенигеру [9]. Температуру разложения хлоркаучука определяли нагреванием образца в закрытой пробирке (в глицериновой бане) с бумагой «конго-красное» до появления синей окраски.

Стабильность 20%-ного раствора хлоркаучука в ксилоле определяли по времени отщепления хлористого водорода погружением пробирки с бумагой «конго» в водяную баню и ее кипячением до появления синей окраски на бумаге.

Средневязкостный МВ хлоркаучука определяли по формуле

$$[\eta] = 1,14 M^{0,715}$$

ИК спектры поглощения образца ХСКИ и ХНК сняты на приборе ИКС-22 в виде пленок (толщина 40—50 μ), отлитых из раствора в бензоле.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые хлорирования СКИ-3П при 40, 60 и 70° представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, реакция между каучуком и хлором в начальной стадии (первые 1—2 часа) во всех случаях протекает очень быстро до содержания в каучуке 55—58% хлора. Как при

хлорировании НК [4], так и СКИ-3П при таком содержании хлора наблюдается коагулирование и выпадение в осадок плохо растворимого хлоркаучука, которое при дальнейшем хлорировании исчезает (60% и выше). Скорость хлорирования в стадии коагуляции резко замедляется, особенно при 40°. Так как хлорирование вначале даже при комнатной температуре протекает очень быстро, то для получения более однородного продукта оптимальным температурным режимом является постепенное повышение температуры от комнатной до 74° (1—2 часа 20—45°, 8—9 час. 60—65°, 3—4 часа 70—74°). Продолжительность хлорирования (до 64—67% хлора) составляет 12—15 час. Рост содержания хлора по времени хлорирования при постепенном повышении температуры приведен на рис. 2.

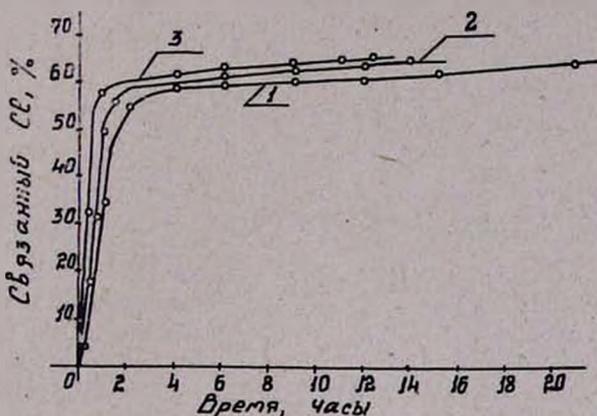


Рис. 1. Кинетические кривые хлорирования СКИ-3П:
1 — 40; 2 — 60; 3 — 70.

Для ускорения процесса хлорирования в качестве катализатора использовали азо-бис-изобутиронитрил и изучили его влияние на скорость реакции. Оказалось, что влияние азо-бис-изобутиронитрила особенно заметно в стадии коагуляции и после неё (рис. 2). Поэтому в дальнейшем подачу инициатора в количестве 0,04% от веса каучука в виде 0,1%-ного раствора в четыреххлористом углероде производили, в основном, начиная со стадии коагуляции, и продолжали до конца хлорирования (раствор инициатора подавали непрерывно или интервалами в 15 мин.).

Как видно из рис. 1, реакция особенно медленно протекает в стадии коагуляции (55—58% хлор). Поэтому избежание этой стадии дало бы возможность ускорить реакцию. Известно [10], что применение пятихлористого фосфора при хлорировании полибутадиена в четыреххлористом углероде предотвращает структурирование и коагулирование хлорированного полимера. Можно было ожидать, что присутствие пятихлористого фосфора и в случае хлорирования СКИ предотвратит коагулирование или будет способствовать его быстрому исчезновению. Действительно, оказалось, что пятихлористый фосфор способствует быстрому

исчезновению коагуляции и хлорирование, в общем, по сравнению с неиницированным процессом протекает интенсивнее, но более медленно, чем с инициатором (рис. 2). Пятихлористый фосфор подавался в количестве 10% от веса каучука или вначале хлорирования, или во время коагулирования. Кроме того, растворы полученных образцов ХСКИ несмотря на их высокую стабильность слишком высоковязки и мутноваты, что весьма нежелательно.

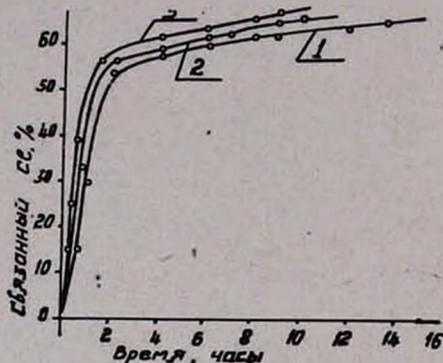


Рис. 2. Изменение скорости реакции хлорирования при постепенном повышении температуры от 20 до 74°: 1 — без инициатора; 2 — с пятихлористым фосфором; 3 — с инициатором.

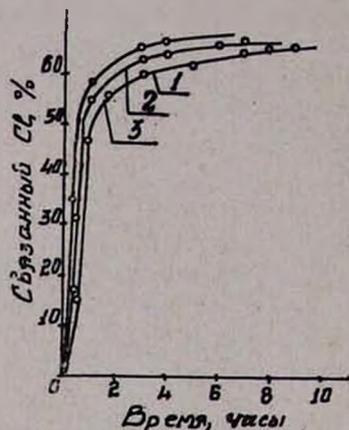


Рис. 3. Кинетические кривые хлорирования СКИ без стабилизатора и НК при 60°. 1 — СКИ; 2 — СКИ с инициатором; 3 — НК с инициатором.

Скорости хлорирования НК и СКИ-ЗП заметно отличаются; хлорирование НК протекает гораздо интенсивнее хлорирования СКИ-ЗП, особенно после коагулирования, и завершается за 6, а с инициатором за 4 часа. Это, по-видимому, связано с наличием стабилизатора в исходном каучуке. Действительно, хлорирование СКИ, не содержащего стабилизатор, по сравнению с СКИ-ЗП протекает более интенсивно и завершается за 8, а в присутствии азо-бис-изобутиронитрила за 6 час. вместо 15 и 9 час., соответственно (рис. 3). А СКИ-3, заправленный «неозоном Д», вообще не пригоден для хлорирования, так как хлорирование протекает очень медленно (более 24 час.), и полученный продукт имеет нежелательную интенсивную окраску.

Так как СКИ нельзя хранить без стабилизатора, а очистка больших количеств каучука — трудоемкий процесс, то целесообразнее получать ХСКИ на основе СКИ-ЗП (содержание ионола не более 1%).

Во время хлорирования СКИ подвергается значительной деструкции и в хлоркаучуке наблюдается падение МВ каучука от 300000 до 30000. Так как МВ для хлоркаучука является очень важным фактором, мы определяли оптимальную пластичность исходного СКИ, приводящую к получению ХСКИ с желаемым МВ. Оптимальная пластичность СКИ-ЗП выбрана 0,75—0,90 (МВ 200000—1000000), что приводит к хлоркаучуку

с МВ 60000 и выше. Для получения хлоркаучука с низким МВ надо иметь СКИ с пластичностью выше 0,90. Однако это требует длительного вальцевания (исходная пластичность СКИ-ЗП 0,40), кроме того, работа с таким каучуком из-за мягкости и липкости последнего связана с неудобствами; поэтому нами изучена возможность деструкции каучука в процессе хлорирования кислородом.

Оказалось, что пропускание кислорода одновременно с хлором через раствор после стадии коагуляции в течение 1—3 час., дает возможность получить ХСКИ с низким МВ в пределе 60000—30000.

Таким образом, исследования показали, что оптимальными условиями являются хлорирование 4—5%-ного раствора СКИ-ЗП в четыреххлористом углероде с пластичностью 0,75—0,90 при 20—74° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила и кислорода для регулирования МВ хлоркаучука до содержания 64—67% хлора. Изучение ИК спектров образцов ХСКИ и ХНК, а также физико-механических свойств покрытий на их основе показывает их идентичность. В таблице приведена сравнительная характеристика ХНК, ХСКИ и эмалей на их основе.

Таблица

Сравнительная характеристика ХСКИ и ХНК

Показатели	ХСКИ	ХНК
Внешний вид	порошок белого цвета	порошок белого цвета
Содержание хлора, %	65—67	64—67
МВ хлоркаучука	30000—80000	20000—80000
Кинематическая вязкость 20%-ного раствора при 20°, <i>слз</i>	10,0—60	10,0—60
Внешний вид раствора	светлый, прозрачный	светлый, прозрачный
Стабильность раствора; <i>часы</i>	1—3	0,5—3
Растворимость в ксилоле	х/р	х/р
- растворителем	х/р	х/р
- ацетоне	н/р	н/р
Совместимость		
хлорпарафин 1:0,5	совм.	совм.
смола 101 1:0,5	совм.	совм.
смола 188 1:0,8	совм.	совм.
Химическая стойкость эмалей		
25% NaOH через 2 сут.	поверх. гляnc.	поверх. гляnc.
15 сут.	без изменений	без изменений
30 сут.	то же	то же
25% H ₂ SO ₄ через 15 сут.	то же	то же
30 сут.	то же	то же
25% HNO ₃ через 15 сут.	пузыри под пленкой, коррозии	пузыри под пленкой, коррозии

Таким образом, полученный разработанным нами методом ХСКИ вполне может заменить ХНК как основа для получения высококачествен-

ных лаков, красок, антикоррозийных покрытий, эмалей и другие продукты.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

II. ՏԱՐԱԾԱԿԱՆՈՐԵՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾ ՍՒՆԹԵՏԻՆ ԻՋՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՔԼՈՐԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի տարածականորեն կարգավորված տարրեր տեսակների քլորելու կինետիկան տեսորաքլորածխածնի միջավայրում:

Ցույց է տված, որ ջերմաստիճանի բարձրացումը, հատկապես քլորման վերջին փուլում, նպաստում է քլորելու արագության մեծանալուն:

Բերված են ՍԿԻ-3Պ կաուչուկի, սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի քլորելու կինետիկական կորերը 40, 60, 70°, ինչպես նաև առանց կայունարարի 60°-ում ՍԿԻ և բնական կաուչուկի քլորացման կինետիկական կորերը:

Ռեակցիայի ընթացքում կատալիզատորի՝ ազո-բիս-իզոբուտիլանիտրիլի, գործադրումը մոտավորապես 2 անգամ արագացնում է քլորումը:

Ցույց է տրված, որ բարձրորակ քլորկաուչուկ կարելի է ստանալ ՍԿԻ-3Պ տեսակի կաուչուկից և որ ստացված քլորկաուչուկն իր հիմնական ցուցանիշներով նման է քլորված բնական կաուչուկին և լիովին կարող է փոխարինել այն:

CHEMICAL TRANSFORMATION OF POLYMERS

II. THE KINETICS OF CHLORINATION OF STEREOREGULAR SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER

K. A. THOROSSIAN, E. S. VOSKANIAN, G. M. MKRIAN and
N. G. KARAPETIAN

The kinetics of the chlorination of synthetic isoprene rubber SKI-3, SKI-3P, SKI have been investigated in the absence of stabilizers.

It has been shown that the use of *aso-bis-isobutironitrile* as a catalyst twice increased the rate of chlorination.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США, 1, 544, 529; 1544531 (1925) [С. А. 19, 2759 (1925)].
2. G. F. Bloomfield, J. Chem. Soc., 1943, 289., 1944, 144.
3. G. J. van Amerongen, C. Koningsberger, G. Salomon, J. Polymer Sci., 5, 639 (1950).
4. К. А. Торосян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., в печати.
5. Н. Г. Карапетян, Г. М. Мкрян, К. А. Торосян, Авт. свид. СССР № 292991, Бюлл. изобр. и товарных знаков, № 5, 1971.
6. D. D. Ianni, F. J. Naples, Ind. Eng. Chem., 38, 1175 (1946).
7. Пат. США, 2, 571, 346 (1951) [С. А., 46, 3317 (1952)].
8. G. Kraus, W. B. Reynolds, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5621 (1950).
9. Н. В. Соколова, В. А. Арестова, Н. А. Николеева, ЖАХ, 4, 472 (1959).
10. P. J. Canterino, Ind. Eng. Chem., 49, 712 (1957).