



ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ/TECHNOLOGY AND PROCESSING OF SYNTHETIC AND NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3>

ПОЛУЧЕНИЕ БУТИЛКАУЧУКА С СОПРЯЖЁННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Научная статья

Гусева А.С.^{1,*}, Лисник Г.Э.², Орлов Ю.Н.³

^{1,2,3}Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (as.guseva98[at]gmail.com)

Аннотация

Исследован способ получения бутилкаучука с сопряжёнными двойными связями путём присоединения дихлоркарбена к изопренильным звеньям каучука и последующей обработкой модифицированного полимера при температуре 240–250 °С в атмосфере азота. Найдено, что непредельность исходного бутилкаучука в ходе взаимодействия с дихлоркарбеном монотонно уменьшается, определена эффективная константа скорости реакции. Исследованиями изменения непредельности и характеристической вязкости модифицированного полимера в ходе его термической обработки, а также структуры образующихся продуктов методом спектроскопии ЯМР ¹H показано, что наряду с процессами термической изомеризации, сопровождающейся дегидрогалогенированием, в ходе которых образуются сопряженные двойные связи, протекают процессы термической деструкции и сшивания макромолекул каучука. Определены оптимальные параметры процесса.

Ключевые слова: бутилкаучук, дихлоркарбен, термическая обработка, непредельность, характеристическая вязкость.

OBTAINING BUTYL RUBBER WITH CONJUGATED DOUBLE BONDS

Research article

Guseva A.S.^{1,*}, Lisnik G.E.², Orlov Y.N.³

^{1,2,3}Tolyatti State University, Tolyatti, Russian Federation

* Corresponding author (as.guseva98[at]gmail.com)

Abstract

A method for obtaining butyl rubber with conjugated double bonds by attaching dichlorocarbene to the isoprenyl units of the rubber and subsequently treating the modified polymer at a temperature of 240–250 °C in a nitrogen atmosphere was studied. It was found that the unsaturation of the initial butyl rubber monotonically decreases during interaction with dichlorocarbene, and the effective reaction rate constant was determined. Research into changes in the unsaturation and characteristic viscosity of the modified polymer during its heat treatment, as well as the structure of the products formed using NMR ¹H spectroscopy, showed that, along with the processes of thermal isomerisation accompanied by dehydrohalogenation, during which conjugated double bonds are formed, processes of thermal destruction and cross-linking of rubber macromolecules also occur. The optimal parameters of the process have been determined.

Keywords: butyl rubber, dichlorocarbene, heat treatment, unsaturation, characteristic viscosity.

Введение

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством (не более 3%) изопрена [1]. Изопреновые звенья присоединяются в положении 1,4 и располагаются изолировано между блоками из изобутиленовых групп. Бутилкаучук обладает уникальными свойствами, такими как низкая газопроницаемость, высокая химическая стойкость и отличная устойчивость к воздействию озона. Однако низкая степень ненасыщенности его молекул существенно ограничивает реакционную способность материала, что затрудняет процессы вулканизации и модификации. Это, в свою очередь, ограничивает применение бутилкаучука в производстве сложных технических изделий, требующих высоких эксплуатационных характеристик.

Наряду с бутилкаучуком в промышленных масштабах выпускают продукты его прямого галогенирования — хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук [2], [3]. Галогенирование позволяет сохранить все ценные свойства бутилкаучука и придать ему дополнительные — высокую скорость вулканизации, способность к совулканизации с высоконепредельными каучуками, повышенную свето-, огне-, термостойкость.

С целью расширения линейки продуктов на основе бутилкаучука представляло интерес получение бутилкаучука с сопряжёнными двойными связями. Ранее было показано, что модификация 1,4-цис-полибутадиена присоединением дихлоркарбена и последующая термическая обработка модифицированного полимера при температуре 245 °С приводит к образованию структур 3-хлорпентадиена-1,3 в цепи полимера в результате циклопропил-аллильной изомеризации *гем*-дихлорциклопропановых групп и последующего дегидрохлорирования [4].

В настоящей работе представлено исследование способа получения бутилкаучука, содержащего структуры 2-метил-3-хлорпентадиена-1,3 данным методом.

Методы и принципы исследования

Исходный полимер — бутилкаучук марки БК-1675 производства ООО «Тольяттикаучук» (ТУ 2294-021-48158319-2012) с непредельностью 1,5% мол. и характеристической вязкостью 1,29 дл/г использовали без дополнительной очистки.

Для проведения модификации бутилкаучука дихлоркарбеном бутилкаучук растворяли в хлороформе при комнатной температуре. К раствору 9,6 г бутилкаучука в 155 мл хлороформа прибавляли 96 г 50%-ного раствора NaOH в воде и 0,08 г тетраэтиламмонийхлорида. Реакцию присоединения дихлоркарбена к изопрениловым звеньям бутилкаучука проводили при интенсивном перемешивании (частота вращения мешалки 500 об/мин) и температуре 55 °С в течение 4 часов. С интервалом в 1 час перемешивание останавливали, отбирали 10 мл верхнего слоя реакционной смеси и выделяли полученный полимер осаждением в этиловом спирте. Выделенный полимер сушили при температуре 60 °С. Высушенные образцы использовали для последующего определения уровня непредельности и характеристической вязкости каучука, а также для проведения их термической обработки.

Содержание двойных связей в каучуке или его непредельность определяли йодорутноацетатным методом, основанным на обработке раствора каучука в четыреххлористом углероде раствором йода в присутствии уксуснокислой ртути и трихлоруксусной кислоты с последующим титрованием избытка йода раствором тиосульфата натрия [5].

Характеристическую вязкость каучука определяли в растворе толуола по методике, приведённой в [6], с использованием вискозиметра ВПЖ-1-0.01-ХСЗ с внутренним диаметром капилляра 0,54 мм.

Термическую обработку проводили при температурах от 240 °С до 250 °С и времени выдерживания от 2 до 30 минут в электропечи СУОЛ-0,25.1/12-И1 со стабильностью поддержания температуры ± 1 °С при постоянной подаче азота. Предварительно трубку с образцами каучука продували азотом в течение 5 минут.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре NMReady-60PRO при рабочей частоте 60 МГц и комнатной температуре. Растворителем являлся хлороформ-d.

Основные результаты

1) Значительное снижение непредельности каучука в ходе реакции с дихлоркарбеном свидетельствует о качественной модификации структуры бутилкаучука.

2) При термической обработке наблюдается экстремальный характер непредельности каучука от продолжительности обработки. Увеличение непредельности до высоких значений указывает на активное протекание термической деструкции с образованием концевых двойных связей наряду с термической изомеризацией, сопровождающейся дегидрогалогенированием, в ходе которой образуются сопряженные двойные связи. Дальнейший спад значений непредельности сопровождается образованием нерастворимой части в образцах каучука и указывает на сшивание макромолекул каучука.

3) С увеличением продолжительности и температуры термической обработки значение характеристической вязкости каучука уменьшается, что подтверждает вывод о протекании процессов деструкции каучука.

Обсуждение

Реакция взаимодействия непредельных соединений с дихлоркарбеном, генерируемым *in situ*, хорошо изучена [7], [8], [9], [10]. Модификация бутилкаучука дихлоркарбеном происходит благодаря наличию двойных связей, присутствующих в изопренильных звеньях бутилкаучука. Дихлоркарбен атакует двойную связь изопренильного звена, присоединяясь по механизму циклопропанирования. В результате образуется циклопропановое производное. Реакция присоединения дихлоркарбена к изопренильному звену приведена на рисунке 1.

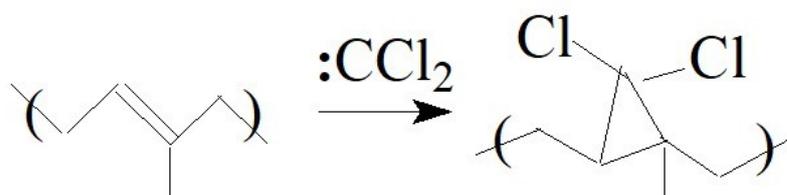


Рисунок 1 - Схема реакции присоединения дихлоркарбена к изопренильному звену

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.1>

На рисунке 2 приведена зависимость непредельности бутилкаучука от времени модификации.

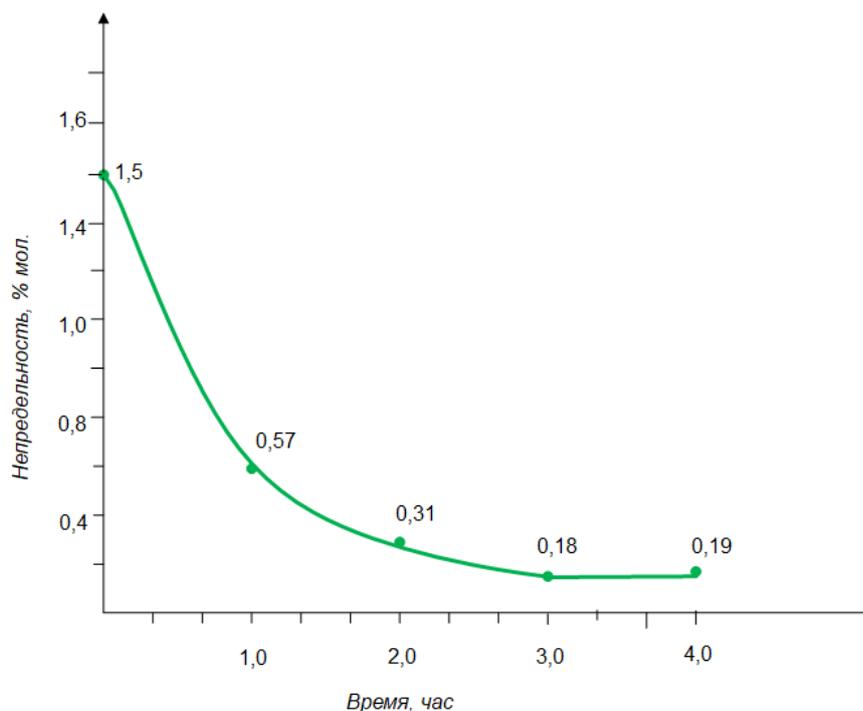


Рисунок 2 - Зависимость неопределенности каучука от продолжительности модификации дихлоркарбеном
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.2>

Из приведенных данных видно, что неопределенность монотонно уменьшается с 1,5% до 0,18% после реакции с дихлоркарбеном; это говорит о том, что большинство двойных связей, первоначально присутствовавших в бутилкаучуке, вступили в реакцию и были модифицированы.

Так как реакцию проводили при значительном избытке дихлоркарбена, образующегося при взаимодействии хлороформа с гидроксидом натрия, то порядок реакции по этому компоненту псевдонулевой. Эффективную константу скорости — произведение истинной константы и концентрации дихлоркарбена — определили как константу скорости реакции первого порядка.

График зависимости логарифма отношения начального и текущего значения неопределенности каучука от времени представлен на рисунке 3. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка к оси абсцисс определили значение эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

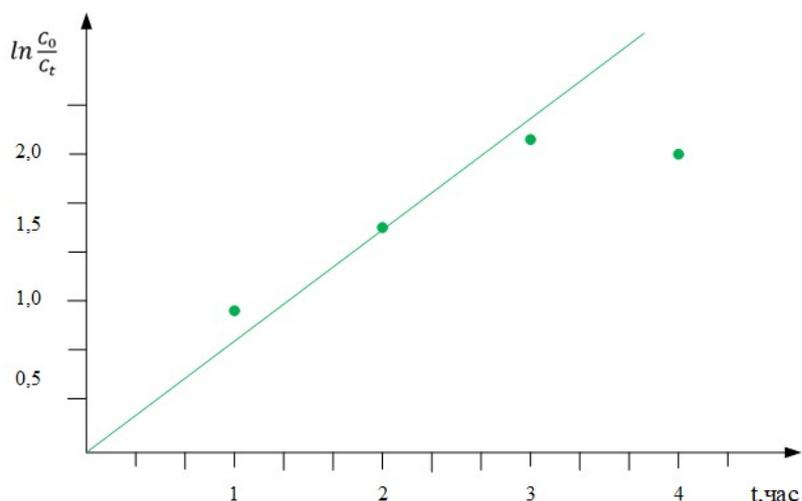


Рисунок 3 - Зависимость логарифма отношения начального и текущего значения неопределенности каучука от времени модификации дихлоркарбеном
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.3>

На основании ранее проведенных исследований [4] можно полагать, что термическая обработка модифицированного дихлоркарбеном бутилкаучука сопровождается циклопропил-аллильной изомеризацией гем-дихлорциклопропановых групп и дегидрохлорированием 2-метил-3,4-дихлорпентеновых звеньев (рис. 4).

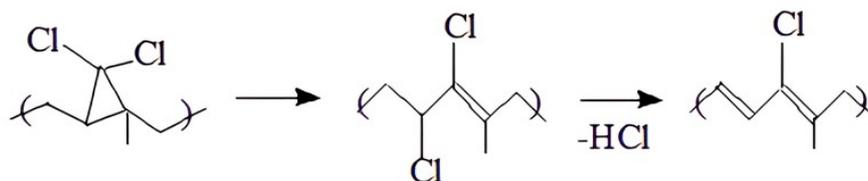


Рисунок 4 - Схема реакций циклопропил-аллильной изомеризации звеньев с *гем*-дихлорциклопропановыми группами и последующего дегидрохлорирования
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.4>

На рисунке 5 приведены зависимости непердельности каучука после термической обработки от её продолжительности при различных температурах. Видно, что полученные зависимости имеют экстремальный характер: после небольшого индукционного периода, связанного с прогревом образца, наблюдается значительный рост непердельности каучука, сменяемый её снижением при сравнительно больших продолжительностях обработки. С повышением температуры обработки продолжительность индукционного периода и время достижения максимума непердельности сокращаются. Высокие максимальные значения непердельности каучука указывают, что наряду с образованием сопряженных двойных связей в результате термической изомеризации *гем*-дихлорциклопропановых групп, сопровождающейся дегидрогалогенированием, происходит образование концевых двойных связей в результате протекания термической деструкции каучука. Известно, что при термической деструкции полиизобутилена значительная часть разрывов углерод-углеродных связей в основной цепи полимера происходит с переносом атомов водорода и приводит к образованию фрагментов, имеющих насыщенные и ненасыщенные группировки на концах цепи [11]. Снижение непердельности каучука при сравнительно больших продолжительностях обработки сопровождается образованием нерастворимой части в образцах каучука и указывает на сшивание макромолекул каучука.

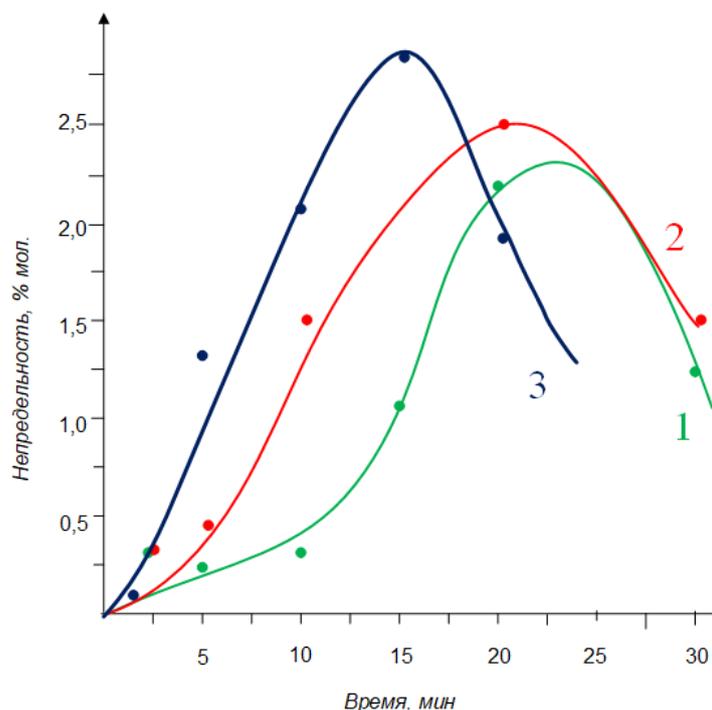


Рисунок 5 - Зависимость непердельности модифицированного дихлоркарбеном бутилкаучука от продолжительности его термической обработки:
1 – при 240 °С; 2 – при 245 °С; 3 – при 250 °С
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.5>

На рисунках 6 и 7 представлены зависимости характеристической вязкости образцов модифицированного каучука от продолжительности и температуры термической обработки. Из приведённых данных видно, что с увеличением продолжительности и температуры обработки в интервалах 5–15 минут и 240–250 °С соответственно значение характеристической вязкости уменьшается, что свидетельствует об интенсификации процессов деструкции каучука.

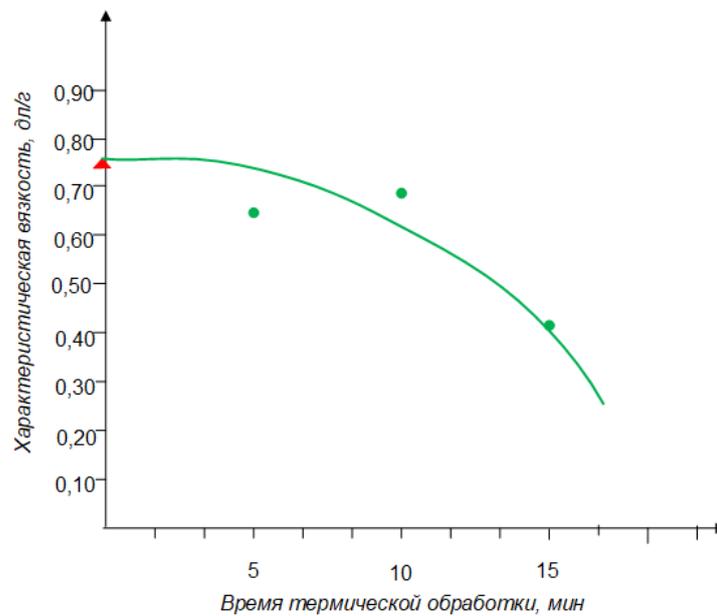


Рисунок 6 - Зависимость характеристической вязкости каучука от продолжительности термической обработки при температуре 245 °C

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.6>

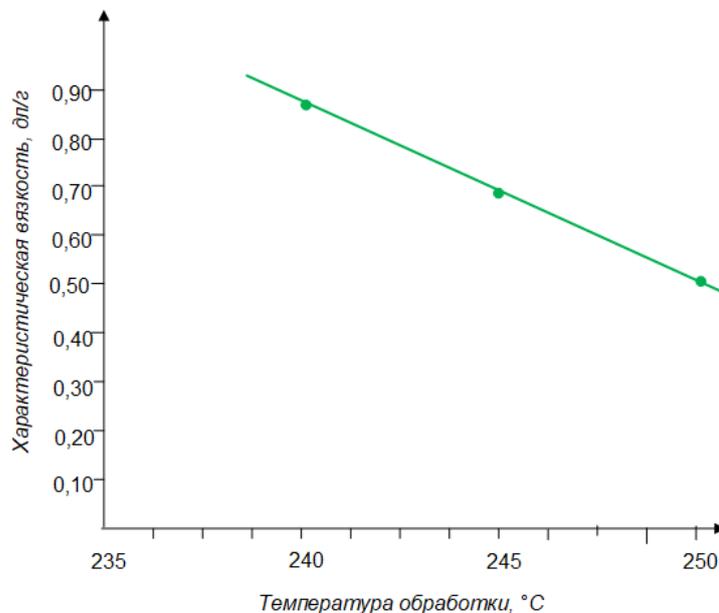


Рисунок 7 - Зависимость характеристической вязкости каучука от температуры термической обработки в течение 10 минут

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.7>

На рисунке 8 представлены спектры ЯМР ^1H образцов модифицированного бутилкаучука до и после термической обработки при 245 °C и времени выдерживания 5 и 10 минут.

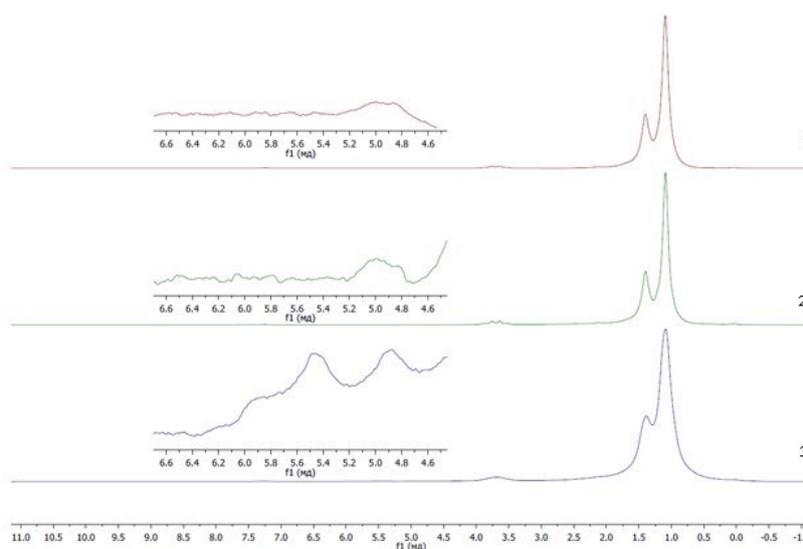
Рисунок 8 - Спектры ЯМР ^1H образцов модифицированного бутилкаучука:

1 – до термической обработки; 2 – после термической обработки при 245 °C в течение 5 мин; 3 – после термической обработки при 245 °C в течение 10 мин

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.8.3.8>

Спектр ЯМР ^1H бутилкаучука после модификации дихлоркарбеном характерен для насыщенной алифатической структуры с минимальными следами двойных связей.

В спектре ЯМР ^1H каучука после 5 мин термической обработки усиливаются винильные сигналы (4,8–5,2 м.д.), что



свидетельствует об изомеризации *гем*-дихлорциклопропановых групп и формировании двойных связей в цепи.

В спектре ЯМР ^1H каучука после 10 мин термической обработки усиливаются сигналы при 4,8, 5,5 и 5,9 м.д. Сигналы при 5,5 и 5,9 м.д. соответствуют протонам в сопряжённых двойных связях; характеристический сигнал при 4,8 м.д. соответствует протонам винилиденовых групп = CH_2 , которые могут образоваться при деструкции полимерной цепи.

На рисунке 9 в увеличенном масштабе представлен спектр ЯМР ^1H образца модифицированного бутилкаучука после термической обработки при 245 °С в течение 10 мин.

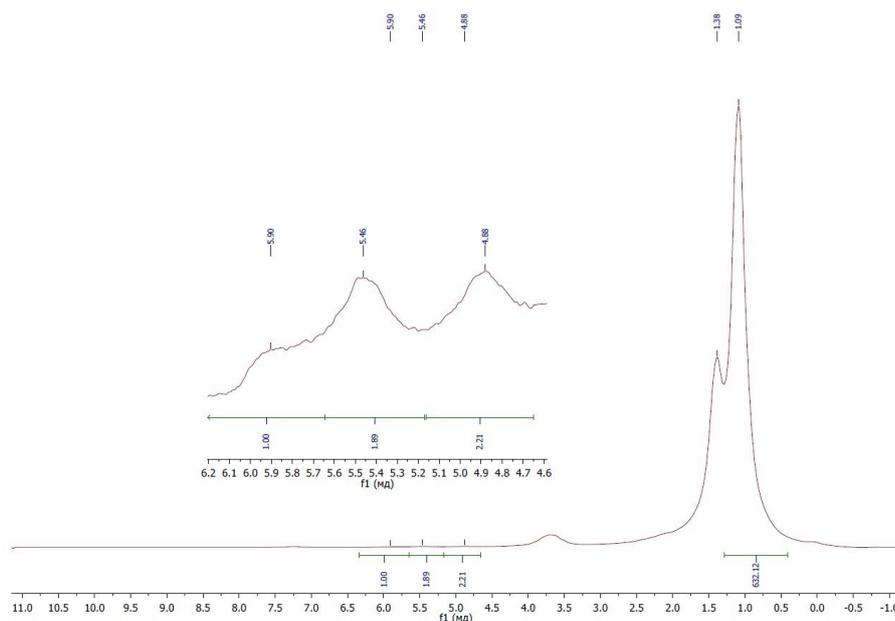


Рисунок 9 - Спектр ЯМР ^1H образца модифицированного бутилкаучука после термической обработки при 245 °С в течение 10 мин

DOI: <https://doi.org/10.60797/СHEM.2026.8.3.9>

Количественный анализ интегральных интенсивностей показал, что через 10 минут термообработки значительная часть ненасыщенных фрагментов (~43%) представлена концевыми винилиденовыми группами (4.88 м.д.), что подтверждает протекание процессов деструкции полимерной цепи наряду с целевой изомеризацией гем-дихлорциклопропановых групп и образованием структур 2-метил-3-хлорпентадиена-1,3.

Заключение

При термической обработке каучука, модифицированного дихлоркарбеном, наряду с образованием сопряжённых двойных связей при дегидрохлорировании дихлорциклопропановых групп протекает термическая деструкция каучука с образованием концевых двойных связей и последующее сшивание макромолекул каучука.

Оптимальными параметрами получения бутилкаучука с максимальным содержанием двойных связей являются температура термической обработки 250 °С и её продолжительность 15 мин.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Гармонова И.В. Синтетический каучук / И.В. Гармонов, Е.Г. Эренбург, И.Я. Поддубный [и др.]. — Ленинград : Химия, 1983. — 289 с.
2. Занавескин Л.Н. Химия и технология промышленного синтеза галогенированных бутилкаучуков. Часть 1. Хлорированный бутилкаучук / Л.Н. Занавескин, В.А. Аверьянов, К.Л. Занавескин [и др.] // Каучук и резина. — 2010. — № 6. — С. 31–39.
3. Занавескин Л.Н. Химия и технология промышленного синтеза галогенированных бутилкаучуков. Часть 2. Бромированный бутилкаучук / Л.Н. Занавескин, В.А. Аверьянов, К.Л. Занавескин [и др.] // Каучук и резина. — 2011. — № 1. — С. 26–35.
4. Орлов Ю.Н. Термически инициированные внутримолекулярные реакции полимера с гем-дихлорциклопропановыми группами в основной цепи / Ю.Н. Орлов, Н.В. Чиркунова, А.А. Голованов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2025. — Т. 74. — № 5. — С. 1342–1348.
5. Бутилкаучук : ТУ 2294-021-48158319-2012. — Введ. 2012. — п. 4.3.



6. Лазарев С.Я. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / С.Я. Лазарев, В.О. Рейхсфельд, Л.Н. Еркова. — Ленинград : Химия, 1986. — 224 с.
7. Аксёнов В.С. Превращения производных циклопропанового ряда в реакциях нуклеофильного замещения / В.С. Аксёнов, Г.А. Терентьева, Ю.В. Савиных // Успехи химии — 1980. — Т. 49. — № 6. — С. 1039–1056.
8. Зефирова Н.С. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам / Н.С. Зефирова, И.В. Казимирчик, К.Л. Лукин. — Москва : Наука, 1985. — 152 с.
9. Богомазова А. Успехи химии гем.-дигалогенциклопропанов / А. Богомазова, Н. Михайлова, С. Злотский. — Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. — 96 с.
10. Макоша М. Дихлоркарбен и его аналоги: открытие, свойства и реакции / М. Макоша, М. Федорыньски // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2021. — № 11. — С. 2045–2050.
11. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. — Москва : Мир, 1967. — 328 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Garmonov I.V. Sinteticheskij kauchuk [Synthetic rubber] / I.V. Garmonov, E.G. Erenburg, I.Ya. Poddubnyj [et al.]. — Leningrad : Himiya, 1983. — 289 p. [in Russian]
2. Zanaevskij L.N. Ximiya i tehnologiya promy`shlennogo sinteza galogenirovanny`x butilkauchukov. Chast' 1. Xlorirovannyj butilkauchuk [Chemistry and technology of industrial synthesis of halogenated butyl rubbers. Part 1. Chlorinated butyl rubber] / L.N. Zanaevskij, V.A. Averyanov, K.L. Zanaevskij [et al.] // Kauchuk i rezina [Rubber and Elastomers]. — 2010. — № 6. — P. 31–39. [in Russian]
3. Zanaevskij L.N. Ximiya i tehnologiya promy`shlennogo sinteza galogenirovanny`x butilkauchukov. Chast' 2. Bromirovannyj butilkauchuk [Chemistry and technology of industrial synthesis of halogenated butyl rubbers. Part 2. Brominated butyl rubber] / L.N. Zanaevskij, V.A. Averyanov, K.L. Zanaevskij [et al.] // Kauchuk i rezina [Rubber and Elastomers]. — 2011. — № 1. — P. 26–35. [in Russian]
4. Orlov Yu.N. Termicheski inicirovanny'e vnutrimolekulyarny'e reakcii polimera s gem-dixlorociklopropanovy'mi gruppami v osnovnoj cepi [Thermally initiated intramolecular reactions of a polymer with gem-dichlorocyclopropane groups in the main chain] / Yu.N. Orlov, N.V. Chirkunova, A.A. Golovanov [et al.] // Izvestiya Akademii nauk. Seriya ximicheskaya [Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical Series]. — 2025. — Vol. 74. — №5. — P. 1342–1348. [in Russian]
5. Butilkauchuk [Butyl rubber] : TU 2294-021-48158319-2012 [Technical Specifications 2294-021-48158319-2012]. — Introd. 2012. — Section 4.3. [in Russian]
6. Lazarev S.Ya. Laboratornyj praktikum po sinteticheskim kauchukam [Laboratory workshop on synthetic rubbers] / S.Ya. Lazarev, V.O. Reichsfelder, L.N. Erkovala. — Ленинград : Химия, 1986. — 224 p. [in Russian]
7. Aksyonov V.S. Prevrashheniya proizvodny`x ciklopropanovogo ryada v reakciyax nukleofil'nogo zameshheniya [Transformations of cyclopropane derivatives in nucleophilic substitution reactions] / V.S. Aksyonov, G.A. Terentyeva, Yu.V. Savinykh // Uspexi ximii [Advances in Chemistry] — 1980. — Vol. 49. — № 6. — P. 1039–1056. [in Russian]
8. Zefirov N.S. Cikloprisoedinenie dixlorokarbena k olefinam [Cycloaddition of dichlorocarbene to olefins] / N.S. Zefirov, I.V. Kazimirchik, K.L. Lukin. — Moscow : Nauka, 1985. — 152 p. [in Russian]
9. Bogomazova A. Uspexi ximii gem.-digalogenociklopropanov [Progress of chemistry gem-dichlorocyclopropanes] / A. Bogomazova, N. Mikhailova, S. Zlotsky. — Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. — 96 p. [in Russian]
10. Makosha M. Dixlorokarben i ego analogi: otkry'tie, svoystva i reakcii [Dichlorocarbene and analogs: discovery, properties and reactions] / M. Makosha, M. Fedorynski // Izvestiya Akademii nauk. Seriya ximicheskaya [Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series]. — 2021. — № 11. — P. 2045–2050. [in Russian]
11. Madorskiy S. Termicheskoye razlozheniye organicheskikh polimerov [Thermal decomposition of organic polymers] / S. Madorskiy. — Moscow : Mir, 1967. — 328 p. [in Russian]