

## ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ. ЧАСТЬ 2. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ БУТИЛКАУЧУКА

© 2017

*Ю.Н. Орлов*, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы и технологии»

*Г.И. Остапенко*, доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Химия, химические процессы и технологии»  
*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

**Ключевые слова:** галобутилкаучук; галогенирование бутилкаучука; окислительное бромирование; электрохимическое получение галогена.

**Аннотация:** Целью обзора является рассмотрение возможностей совершенствования существующей технологии крупномасштабного производства галобутилкаучуков, повышения экономической эффективности и снижения экологических рисков при ее реализации в промышленном масштабе. В обзоре представлены научно-технические результаты разработки технологий галогенирования бутилкаучука, альтернативных существующей в промышленности. Рассмотрены направления развития технологии производства галобутилкаучуков путем проведения твердофазного галогенирования бутилкаучука, осуществления бромирования бутилкаучука в присутствии окисляющих агентов и электрофильных растворителей, применения в качестве галогенирующих агентов водных растворов галогенов, получаемых электрохимическим способом. Показаны возможности повышения эффективности процесса при проведении твердофазного галогенирования бутилкаучука за счет исключения из технологической цепочки цикла обращения с растворителем. Отмечены недостатки, присущие данной технологии галогенирования, связанные с повышением температуры при смешении полимера с галогенирующим агентом: значительное падение показателя «вязкость по Муни» и изомеризация звеньев с экзометиленовой группой, следствием которой является ускорение вулканизации каучука и снижение времени до начала вулканизации (скорчинг). Обсуждается применение окисляющих агентов и электрофильных растворителей при проведении бромирования бутилкаучука, что позволяет достигнуть практически полной конверсии брома при значительном сокращении продолжительности процесса и обеспечить высокую однородность структуры продукта реакции. Особое внимание уделено осуществлению процесса бромирования бутилкаучука в роторно-пленочном реакторе. Однако наиболее оптимальным признано совмещение стадий образования галогена и утилизации выделяющегося галогеноводорода, возможное при использовании электрохимического получения галогенов в виде их водных растворов.

### ВВЕДЕНИЕ

В первой части данного обзора были рассмотрены возможности совершенствования реализованной в промышленности технологии прямого галогенирования бутилкаучука при интенсивном смешении раствора каучука в углеводородном растворителе с раствором галогена в том же растворителе или со смесью галогена с инертным газом.

Проведение галогенирования бутилкаучука в растворе вызывает необходимость стадий растворения каучука, выделения его из раствора и регенерации растворителя. Исключение из технологической цепочки цикла обращения с растворителем привело бы к очевидным экономическим и технологическим выгодам (в энергетике, инвестициях, трудозатратах, экологических вопросах, чистоте продукции).

Одним из патентованных способов снижения энергозатрат на рецикл растворителя при производстве галобутилкаучуков является простое сокращение его дозировки: для обработки гранул или крошки бутилкаучука предложено использовать инертный углеводородный растворитель в количестве до 5–15 % от массы исходного каучука с последующими галогенированием, смешением с водой, нейтрализацией кислых продуктов реакции, отмывкой, дегазацией, выделением и сушкой каучука [1]. Проведение галогенирования бутилкаучука путем набухания гранул в растворителе, насыщенном галогеном, направлено на обеспечение одинаковой концентрации галогена вокруг частиц каучука и равномерное проникновение в поры крошки или гранулы каучу-

ка. Однако при реализации этого способа велика вероятность слипания набухших в растворителе гранул каучука и забивки оборудования.

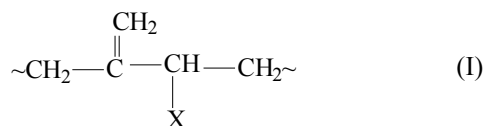
### ТВЕРДОФАЗНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БУТИЛКАУЧУКА

На ранних этапах развития технологии получения галобутилкаучуков применяли галогенирование в твердой фазе путем нагревания смеси бутилкаучука с соединениями, легко отщепляющими галоген: бромсукцинимидом [2], 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоином [3], 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоином [4; 5]. Данный способ имел ряд серьезных недостатков, основными из которых являлись трудность получения однородного стабильного продукта постоянного состава и высокая стоимость. Поэтому бромбутилкаучук, получаемый этим способом компанией “BFGoodrich”, не нашел широкого промышленного использования и был снят с производства [6].

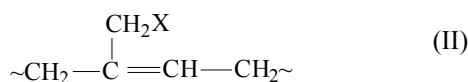
В дальнейшем исследовании группы специалистов компании “ExxonMobil” были направлены на разработку технологии галогенирования бутилкаучука в реакторе-экструдере [7–15]. В этом процессе полимерная фаза контактировала с газообразным галогенирующим агентом (хлором или бромом) при движении в двухшнековом экструдере вытесняющего действия обратного вращения со шнеками, находящимися в зацеплении. Применение такой конструкции экструдера и определение оптимальных скоростей вращения шнека и движения потока полимера позволило максимизировать площадь соприкосновения двух фаз при ее непрерывном обновлении.

Рабочая часть реактора-экструдера была разделена на зону питания, в которой формировался поток полимера, реакционную зону, где происходил контакт полимера с галогенирующим агентом, и зону нейтрализации, в которой удаление непрореагировавшего галогенирующего агента и побочного продукта – галогеноводорода достигалось продувкой азотом. Минимальное влагосодержание способствовало предотвращению коррозии оборудования.

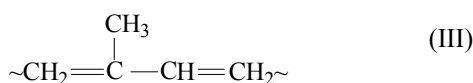
При галогенировании бутилкаучука в растворе основной структурой галогенированных звеньев является структура I с экзометиленовой группой:



В результате перегруппировки звена с экзометиленовой группой под действием бромистого водорода или катализатора Фриделя – Крафтса образуется структура II, в которой галоген находится в первичном аллильном положении [15–20]:



Дегидрогалогенирование звена II приводит к образованию структуры III с сопряженными двойными связями:



Содержание звеньев структур II и (особенно) III в галобутилкаучуке, получаемом в растворе, невелико; доля звеньев структуры I составляет 70÷90 %. По данным авторов [15], при галогенировании бутилкаучука в реакторе-экструдере содержание галогенированных звеньев с экзометиленовой группой составляет 10÷50 %, звеньев структуры II – 40÷70 %, а структур III с сопряженными двойными связями – 15÷30 %. Кроме того, если при галогенировании бутилкаучука в растворе падение показателя «вязкость по Муни МБ1+8 (125 °С)» составляет 5÷10 ед., то при его галогенировании в реакторе-экструдере – 13÷20 ед.

Изомеризация звеньев с экзометиленовой группой, в которых галоген находится во вторичном аллильном положении, в звеньях структуры II, в которых галоген находится в первичном аллильном положении, приводит к ускорению вулканизации каучука и снижению времени до начала вулканизации (скорчингу). Увеличение содержания звеньев с сопряженными двойными связями в результате протекания дегидрогалогенирования ухудшает способность получаемого галобутилкаучука к вулканизации оксидом цинка, а значительное снижение вязкости по Муни, вызванное деструкцией каучука, снижает упруго-прочностные свойства вулканизатов. Поэтому были предприняты попытки к предотвращению этих нежелательных реакций путем ввода в каучук соединений, связывающих выделяющийся галогеноводород: стеарата кальция, оксида магния, эпок-

сидированного соевого масла [15]. Это позволило снизить деструкцию каучука и приблизить структуру его галогенированных звеньев к структуре каучука, получаемого в растворе. Но лишь применение комбинации соединений, связывающих галогеноводород, и снижение температуры в экструдере ниже 100 °С дало желаемый эффект в сохранении структуры галогенированных звеньев и вязкости по Муни каучука на требуемом уровне.

Однако между процессом смешения в экструдере и ростом температуры существует прямая зависимость, и снижение температуры влечет за собой ухудшение условий протекания реакции и получения однородного продукта. Это обстоятельство является одной из самых серьезных причин, ограничивающих использование экструдеров в качестве реакторов для химических процессов, в том числе и процесса галогенирования бутилкаучука.

Аналогичные результаты были получены и при твердофазном бромировании бутилкаучука с использованием твердых пористых носителей галогена. Впервые исследования бромирования бутилкаучука бромом, нанесенным на твердый носитель, были проведены с использованием цеолита типа NaX [21]. Бутилкаучук смешивали с цеолитом, на котором предварительно адсорбировали бром, при температуре 65÷80 °С (выше температуры размягчения бутилкаучука). При этом происходила десорбция брома и равномерное бромирование каучука. Получаемый таким образом бромбутилкаучук содержал в качестве наполнителя цеолит.

Преимуществом применения технического углерода в качестве носителя брома [22; 23] являлось его традиционное использование в качестве компонента резиновых смесей. Нанесение брома на технический углерод осуществляли путем его обработки раствором брома в пентане, после чего полученный бромлирующий агент смешивали с бутилкаучуком в смесителе «Брабендер». Основным направлением реакции бромирования в отсутствие веществ, связывающих бромистый водород, являлось образование бромметильной формы изопренильных звеньев. Лишь при использовании в качестве акцептора производных гуанидина (в частности, 1,3-дифенилгуанидина) в комбинации с эпоксириновым соевым маслом удалось получить саженатополненный бромбутилкаучук с содержанием бромированных звеньев в экзoформе более 90 % и значением вязкости по Муни, соответствующим нижнему пределу этого показателя для промышленного бромбутилкаучука, но с большей склонностью к подвулканизации.

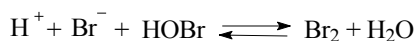
#### ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БУТИЛКАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ С ЦЕЛЮ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНА

Для повышения эффективности использования галогенирующего агента галогенирование бутилкаучука проводят в присутствии соединений, окисляющих выделяющийся галогеноводород до молекулярного галогена. Возможность получения такого эффекта была показана Д.Л. Коттлом [24] на примере бромирования бутилкаучука в углеводородной среде смесью водных растворов бромистоводородной кислоты и перекиси водорода. Но из-за значительного избытка бромистоводородной кислоты по отношению к неперделным звеньям

каучука (от 36 до 150 %) эффективность использования галогенирующего агента не превышала 60 %, т. е. была немногим выше, чем в традиционном процессе галогенирования бутилкаучука бромом или хлором (обычно не более 45 %).

Преимуществом применения пероксида водорода в качестве окислителя бромистого водорода является отсутствие других продуктов его восстановления кроме воды. Вместе с тем пероксид водорода относится к сильным окислителям, он способен взаимодействовать с макромолекулами каучука с образованием функциональных групп, в частности карбонильных. Наличие в структуре кислородсодержащих групп, в свою очередь, может приводить к снижению газонепроницаемости вулканизатов на основе получаемого бромбутилкаучука, что ухудшает их потребительские свойства. Для предотвращения окисления каучука и достижения высокой эффективности использования брома было предложено взаимодействие бутилкаучука с бромом проводить в присутствии более слабых окислителей выделяющегося бромистого водорода, таких как гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов, в частности гипохлорита натрия [25]. Это позволило повысить эффективность использования брома до 79 % при отсутствии присоединения кислорода и хлора к полимерной цепи.

Согласно [26], бромирование бутилкаучука в присутствии гипохлорита натрия включает 4 этапа: взаимодействие брома с изопренильными звеньями бутилкаучука, переход бромистого водорода из органической фазы в водную, взаимодействие бромистого водорода с гипохлоритом натрия в водной фазе и переход брома из водной в органическую фазу. Лимитирующей является реакция, протекающая на первом этапе. Межфазным переходом благоприятствует лучшее распределение бромистого водорода в водной фазе и брома в органической фазе. Тем не менее для обеспечения высокой скорости межфазных переходов необходимо хорошее диспергирование воды в органической фазе. На третьем этапе при значении pH менее 9 происходит быстрое окисление бромид-иона с образованием бромноватистой кислоты, сопровождающееся образованием брома в результате смещения вправо равновесия:



Отмечено, что при значении pH водной фазы менее 4 возможно образование хлора в результате взаимодействия хлорид-ионов с хлорноватистой кислотой, но в условиях проведения бромирования протекание этой побочной реакции можно исключить, так как в продукте бромирования наличие хлора не было определено.

С целью уменьшения влияния на эффективность использования брома процессов диффузии бромистого водорода из углеводородной фазы в водную и образующегося *in situ* брома в противоположном направлении Н.Ф. Ньюэном [27] было предложено использовать окисляющий агент (в частности, перекись водорода) не просто в виде водного раствора, а в виде предварительно приготовленной эмульсии его в углеводородном растворителе. В этом случае степень использования брома была повышена до 84 %. Следует отметить, что приме-

нение окислителя в составе эмульсии типа «вода в масле» требует введения дополнительного компонента – эмульгатора, что может приводить к ухудшению разделения фаз на последующих стадиях нейтрализации и отмывки.

При использовании в качестве окислителя гипохлорита натрия скорость реакции ниже, чем в случае пероксида водорода, и более длительное воздействие бромистого водорода может приводить к гидробромированию непрореагировавших изопренильных звеньев, а также перегруппировке экзо-формы бромированных звеньев [26]. Для предотвращения этого предложено ускорение всего процесса бромирования бутилкаучука путем применения электрофильных растворителей или соразтворителей. Так, использование смеси гексана и дихлорметана в объемном соотношении 70:30 позволяет достигнуть практически полной конверсии брома при значительном сокращении продолжительности бромирования бутилкаучука и обеспечить высокую однородность структуры продукта реакции.

В качестве растворителей бутилкаучука, отличающихся более высоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению с гексаном или тетрахлорметаном, сотрудниками кампании «Bayer» предложены этилбромид, пропилахлорид, *n*-бутилхлорид и монохлорбензол [28–32]. Их применение наряду с использованием слабых окислителей приводит к снижению дозировки брома, снижению расхода водного раствора щелочи на стадии нейтрализации, а также снижению уровня неопределенности исходного бутилкаучука вследствие более эффективного бромирования изопренильных звеньев.

Повышение полярности среды путем введения в раствор бутилкаучука в углеводородном растворителе до 15 % об. фторуглеводородов, в частности 1,1,1,2-тетрафторэтана или 1,1,1,3,3-пентафторпропана, также позволяет повысить конверсию брома и его содержание в каучуке, т. е. эффективность бромирования [33].

Согласно [34], полученные авторами [26; 28–32] результаты показывают, что бромирование бутилкаучука в присутствии электрофильных растворителей и окисляющих агентов относится к быстрым реакциям, и на такие процессы оказывает влияние микроперемешивание. Традиционно используемые в промышленности аппараты с мешалкой характеризуются низкой эффективностью микроперемешивания, что ограничивает скорость реакции бромирования. По мнению авторов [34], такие процессы желателно проводить в реакторах, обеспечивающих высокую интенсивность и эффективность микроперемешивания, в частности в роторно-пленочных аппаратах, в которых под действием центробежных сил поток жидкости ускоряется, расщепляется на мелкие капли, струи и образует тонкие пленки. В результате происходит значительная интенсификация микроперемешивания и массообмена.

Авторами [34] было проведено исследование влияния на процесс бромирования бутилкаучука в роторно-пленочном реакторе ряда технологических параметров, таких как продолжительность реакции, объемная доля электрофильного компонента (дихлорметана) в растворителе, дозировка брома, дозировка окислителя (гипохлорита натрия), температура и центробежный фактор. Целью исследования являлось определение условий

проведения технологического процесса производства бромбутилкаучука с высоким содержанием брома и двойных связей.

Было установлено, что возможна значительная интенсификация процесса бромирования бутилкаучука при его проведении в роторно-пленочном реакторе, и продолжительность реакции получения бромбутилкаучука высокого качества может быть снижена до 1÷2 минут. Скорость реакции бромирования можно регулировать изменением содержания дихлорметана в смеси с гексаном, а содержание брома и двойных связей в получаемом продукте – изменением дозировок гипохлорита натрия, брома и центробежного фактора. Оптимальными условиями проведения процесса получения бромбутилкаучука с содержанием брома 1,84÷1,92 % масс. и неопределенностью не менее 1,54 % мол. являются продолжительность реакции 1÷2 минуты, содержание дихлорметана в смешанном растворителе 30÷50 % об., начальная концентрация брома 10÷11 ммоль/л, соотношение дозировок гипохлорита натрия и брома 2÷4 моль/моль, центробежный фактор 68÷80 g. Изменение температуры в интервале 20÷50 °C не влияет на значения показателей получаемого бромбутилкаучука. Сделан вывод о возможности применения процесса бромирования в роторно-пленочном реакторе в промышленном производстве бромбутилкаучука.

Вместе с тем данная технология сохраняет в качестве отдельной стадии получение брома и его очистку. С целью повышения экономичности и экологичности процесса представляет интерес развитие технологии в направлении совмещения стадий образования галогена и утилизации выделяющегося при бромировании бутилкаучука галогеноводорода.

Авторами [35–38] разработаны технологические процессы производства бромбутилкаучука окислительным бромированием бутилкаучука с применением в качестве бромирующих агентов комбинаций бромид натрия – *трет*-бутилгипохлорит и бромид натрия – гипохлорит натрия – фосфорная кислота, преимуществом которых является возможность исключения существующих в традиционной технологии синтеза бромбутилкаучука стадий получения брома и его рекуперации из водных стоков, сокращение расхода бромирующего агента.

### ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БУТИЛКАУЧУКА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГАЛОГЕНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В работах [39; 40] была проведена проверка принципиальной возможности совмещения электрохимического получения галогена с галогенированием каучука в реакционном пространстве электролизера. Катодное и анодное пространства разделялись между собой диафрагмой, в результате чего водород, выделявшийся в процессе электролиза на катоде, не контактировал с раствором каучука. Электрохимически выделенный из водного раствора галогенида металла галоген или барботировал через раствор бутилкаучука (в случае хлора), или выделялся в водном растворе (в случае брома).

Серные и цинкоксидные вулканизаты галобутилкаучуков, полученных таким образом, не уступали по своим физико-механическим показателям аналогичным вулканизатам промышленных образцов галобутилкаучуков.

Однако, несмотря на все преимущества данного метода, трудность его реализации была связана с использованием относительно больших количеств растворителя бутилкаучука по сравнению с объемом водной фазы, так как для проведения процесса галогенирования с достаточной скоростью режим в реакторе должен быть турбулентным для увеличения поверхности раздела органической и водной фаз, на которой идет реакция галогенирования. В условиях проведения эксперимента не удалось получить мелкодисперсную эмульсию органической фазы в водной среде. Введение эмульгатора не решало данной проблемы из-за окисления эмульгатора галогеном.

Изменение соотношения полимер – растворитель до 1:0,3 также не позволило улучшить процесс галогенирования, поскольку в этих условиях он сопровождался деструкцией, а полученный полимер после его вулканизации по стандартному рецепту с использованием в качестве вулканизирующего агента оксида цинка уступал по физико-механическим свойствам стандартному образцу [40].

Данную проблему удалось решить путем разделения процессов электрохимического получения галогена и галогенирования бутилкаучука при проведении их в различных аппаратах. Специалистами ОАО «СИБУР Холдинг» разработаны технологические процессы производства бром- и хлорбутилкаучука, в основу которых положено использование для галогенирования водных растворов галогенов, получаемых электрохимическим способом [41–44]. Прямое получение брома электрохимическим способом позволяет исключить стадию производства окислителя, используемого при получении брома методом химического окисления бромидсодержащих растворов, что должно привести к снижению капитальных и операционных затрат и, как следствие, к повышению экономической эффективности производства бромбутилкаучука. Преимуществом процесса хлорирования бутилкаучука с применением водного раствора хлора, получаемого электрохимическим способом с использованием конструктивных решений для станций обеззараживания воды, является снижение экологических рисков в результате исключения необходимости в установке приема, хранения и подачи хлора.

### ВЫВОДЫ

1. Промышленное производство галобутилкаучуков с использованием твердофазного галогенирования бутилкаучука не реализовано в связи с трудностями получения кондиционного продукта, связанными с ростом температуры в процессе смешения реагентов в экструдере; снижение температуры влечет за собой ухудшение условий протекания реакции и получения однородного продукта.

2. Осуществление бромирования бутилкаучука в присутствии электрофильных растворителей (соразтворителей) и окисляющих агентов позволяет достигнуть практически полной конверсии брома при значительном сокращении продолжительности бромирования бутилкаучука и обеспечить высокую однородность структуры продукта реакции. Вместе с тем при этом сохраняется в качестве отдельной стадии получение брома и его очистка.

3. Для повышения экономической эффективности технологии и снижения экологических рисков при ее

реализации в промышленном масштабе целесообразно применение галогенирующих агентов, образующихся *in situ* или непосредственно в технологической цепочке, при исключении стадий их выделения и очистки и совмещении стадий образования галогена и утилизации выделяющегося галогеноводорода. Наиболее оптимально применение с этой целью электрохимического получения галогенов в виде их водных растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Щербань Г.Т., Лемаев Н.В., Шияпов Р.Т., Софронова О.В., Иштеряков А.Д., Шамсутдинов В.Г. Способ получения галоидированного бутилкаучука: патент РФ № 2177952, 2002.
- Crawford R.A., Morrissey R.T. Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same: patent US № 2631984, 1953.
- Hallenbeck V.L. Novel method for preparing rubbery chlorinated isoolefin-polyolefin interpolymer derivatives: patent US № 2804448, 1957.
- Morrissey R.T. Method for preparing brominated isoolefin-polyolefin interpolymer derivatives: patent US № 2816098, 1957.
- Tegge B.R., Baldwin F.P., Serniuk G.E. Halogenation of rubbery copolymers: patent US № 2994690, 1961.
- Шмарлин В.С., Бугров В.П., Тимофеева Л.С., Прокофьев Я.Н. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 81 с.
- Newman N.F., Kowalski R.C. Process for the manufacture of halogenated elastomers: patent US № 4384072, 1983.
- Process for the manufacture of halogenated elastomers: patent US № 4486575, 1984.
- Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Erwin L. Process for the manufacture of halogenated elastomers: patent US № 4513116, 1985.
- Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Process for the manufacture of halogenated elastomers: patent US № 4548995, 1985.
- Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Process for the manufacture of halogenated elastomers: patent US № 4554326, 1985.
- Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Extrusion process for the preparing improved brominated butyl rubber: patent US № 4563506, 1986.
- Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Process for the manufacture of halogenated polymers: patent US № 4650832, 1987.
- Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Erwin L. Improved process for the manufacture of halogenated polymers: eur. pat. № 0124279, 1990.
- Garden I.J., Fusco J.V., Newman N.F., Kowalski R.C., Davis W.M. Acid scavenged polymer halogenation: patent US № 5087674, 1992.
- Gardner I.J., Fusco J.V., Newman N.F., Kowalski R.C., Davis W.M., Baldwin F.P., Daha Az. Halogenated butyl rubber: patent US № 4632963, 1986.
- Gardner I.J., Fusco J.V., Newman N.F., Kowalski R.C., Davis W.M., Baldwin F.P., Daha Az. Halogenated butyl rubber: patent US № 4703091, 1987.
- Gardner I.J., Fusco J.V., Baldwin F.P. Process for preparing improved halogenated butyl rubbers: patent US № 4634741, 1987.
- Gardner I.J., Fusco J.V. Process for the producing brominated butyl rubber high in primary allylic bromine: patent US № 4649178, 1987.
- Gardner I.J., Fusco J.V., Baldwin F.P. Process for preparing improved halogenated butyl rubbers: patent US № 4681921, 1987.
- Dudzik Z., Judek P., Michalski M. Katalityczne bromowa nie kopolimeru izoprenizobutylenу w obecności zeolitu typu NaX // Polimery – tworzywielkoczastrzk. 1977. Vol. 22. № 8. P. 278–280.
- Максимов Д.А., Дорожкин В.П. Галогенирование полимеров: патент РФ № 2265613, 2005.
- Максимов Д.А., Новикова А.С., Каюмова М.А., Лемпорт П.С. Способ галогенирования бутилкаучука: патент РФ № 2468038, 2012.
- Cottle D.L. Halogenation of low unsaturation rubbery polymers in the presence of oxidizing agent: patent US № 3018275, 1962.
- Baade W., Onigshofen H.K., Kaszas G. Process for the bromination of alkyl rubbers: patent US № 5569723, 1996.
- Kaszas G. Bromination of butyl rubber in the presence of electrophilic solvents and oxidizing agents // Rubber Chemistry and Technology. 2000. Vol. 73. № 2. P. 356–365.
- Newman N.F. Process for halogenating isomonoolefin copolymers: patent US № 5681901, 1997.
- Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Improved polymer bromination process: Eur. patent № 0803517 A1, 1997.
- Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process in solution: Eur. patent 0803518 A1, 1997.
- Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process: patent US № 5883198, 1999.
- Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process: patent US № 6204338, 2001.
- Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process in solution: patent US № 6420489 B2, 2002.
- Чун Д.Й., Макдоналд М.Ф., Уэбб Р.Н., Хембри Р.Д. Способы галоидирования: патент РФ № 2422466, 2011.
- Wei Wang, Hai-Kui Zou, Guang-Wen Chu. Bromination of butyl rubber in rotating packed bed reactor // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 240. P. 503–508.
- Орлов Ю.Н., Коршунов С.П., Кудрявцева Н.А., Писарева В.С., Батаева Л.П., Сире Е.М., Величко П.И. Способ получения бромбутилкаучука: патент РФ № 2180337, 2002.
- Григорук Ж.Г., Абрамова Н.В., Орлов Ю.Н. Бромирование бутилкаучука системой бромид натрия – трет-бутилгипохлорит // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51. № 12. С. 2205–2208.
- Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Григорук Ж.Г., Илюшкина Н.Н. Способ получения бромбутилкаучука: патент РФ № 2415873, 2011.
- Григорук Ж.Г., Орлов Ю.Н., Леванова С.В., Абрамова Н.В. Окислительное бромирование изопренильных звеньев бутилкаучука системой бромид натрия –

- гипохлорит натрия – фосфорная кислота // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 10. С. 1740–1742.
39. Хусаинова Р.М., Дорожкин В.П., Шияпов Р.Т., Хайруллин Р.В., Максимов Д.А. Способ получения галогенированных полимеров: патент РФ № 2217440, 2003.
  40. Максимов Д.А., Дорожкин В.П., Хусаинова Р.М. Нетрадиционные методы галогенирования бутилкаучука // Каучук и резина. 2004. № 3. С. 16–17.
  41. Осипов А.Л., Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Григоруку Ж.Г., Пешехонова Г.И., Лебедева С.А. Способ получения бромбутилкаучука: патент РФ № 2497832, 2013.
  42. Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Григоруку Ж.Г., Пешехонова Г.И., Лебедева С.А., Осипов А.Л. Технологические параметры гетерогенного процесса синтеза бромбутилкаучука // Промышленное производство и использование эластомеров. 2014. № 2. С. 13–21.
  43. Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Фиалко А.В. Влияние соотношения водной и углеводородной фаз на процесс бромирования бутилкаучука // Каучук и резина. 2015. № 6. С. 8–11.
  44. Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Готфрид С.А. Технологические параметры гетерогенного процесса синтеза хлорбутилкаучука // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. № 2. С. 3–9.
- REFERENCES**
1. Shcherban G.T., Lemaev N.V., Shiyapov R.T., Sofronova O.V., Ishteryakov A.D., Shamsutdinov V.G. *Sposob polucheniya galoidirovannogo butilkauchuka* [Method of producing halogenated butyl rubber], patent RF no. 2177952, 2002.
  2. Crawford R.A., Morrissey R.T. Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same, patent US no. 2631984, 1953.
  3. Hallenbeck V.L. Novel method for preparing rubbery chlorinated isoolefin-polyolefin interpolymer derivatives, patent US no. 2804448, 1957.
  4. Morrissey R.T. Method for preparing brominated isoolefin-polyolefin interpolymer derivatives, patent US no. 2816098, 1957.
  5. Tegge B.R., Baldwin F.P., Serniuk G.E. Halogenation of rubbery copolymers, patent US no. 2994690, 1961.
  6. Shmarlin V.S., Bugrov V.P., Timofeeva L.S., Prokofev Ya.N. *Sintez, svoystva i primeneniye modifitsirovannykh butilkauchukov* [Synthesis, properties and application of modified butyl rubbers]. Moscow, TsNIIEneftkhim Publ., 1973. 81 p.
  7. Newman N.F., Kowalski R.C. Process for the manufacture of halogenated elastomers, patent US no. 4384072, 1983.
  8. Process for the manufacture of halogenated elastomers, patent US no. 4486575, 1984.
  9. Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Erwin L. Process for the manufacture of halogenated elastomers, patent US no. 4513116, 1985.
  10. Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Process for the manufacture of halogenated elastomers, patent US no. 4548995, 1985.
  11. Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Process for the manufacture of halogenated elastomers, patent US no. 4554326, 1985.
  12. Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Extrusion process for the preparing improved brominated butyl rubber, patent US no. 4563506, 1986.
  13. Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Foroulis Z.A., Baldwin F.P. Process for the manufacture of halogenated polymers, patent US no. 4650832, 1987.
  14. Kowalski R.C., Davis W.M., Newman N.F., Erwin L. Improved process for the manufacture of halogenated polymers, Eur. pat. no. 0124279, 1990.
  15. Garden I.J., Fusco J.V., Newman N.F., Kowalski R.C., Davis W.M. Acid scavenged polymer halogenation, patent US no. 5087674, 1992.
  16. Gardner I.J., Fusco J.V., Newman N.F., Kowalski R.C., Davis W.M., Baldwin F.P., Daha Az. Halogenated butyl rubber, patent US no. 4632963, 1986.
  17. Gardner I.J., Fusco J.V., Newman N.F., Kowalski R.C., Davis W.M., Baldwin F.P., Daha Az. Halogenated butyl rubber, patent US no. 4703091, 1987.
  18. Gardner I.J., Fusco J.V., Baldwin F.P. Process for preparing improved halogenated butyl rubbers, patent US no. 4634741, 1987.
  19. Gardner I.J., Fusco J.V. Process for the producing brominated butyl rubber high in primary allylic bromine, patent US no. 4649178, 1987.
  20. Gardner I.J., Fusco J.V., Baldwin F.P. Process for preparing improved halogenated butyl rubbers, patent US no. 4681921, 1987.
  21. Dudzik Z., Judek P., Michalski M. Catalytic bromination of isoprenesobutylene copolymer in the presence of NaX type zeolite. *Polimery – twor. wielkocząsteczk.* 1977, vol. 22, no. 8, pp. 278–280.
  22. Maksimov D.A., Dorozhkin V.P. *Galogenirovanie polimerov* [Halogenation of polymers], patent RF no. 2265613, 2005.
  23. Maksimov D.A., Novikova A.S., Kayumova M.A., Lempert P.S. *Sposob galogenirovaniya butilkauchuka* [Method of halogenation of butyl rubber], patent RF no. 2468038, 2012.
  24. Cottle D.L. Halogenation of low unsaturation rubbery polymers in the presence of oxidizing agent, patent US no. 3018275, 1962.
  25. Baade W., Onigshofen H.K., Kaszas G. Process for the bromination of alkyl rubbers, patent US no. 5569723, 1996.
  26. Kaszas G. Bromination of butyl rubber in the presence of electrophilic solvents and oxidizing agents. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, vol. 73, no. 2, pp. 356–365.
  27. Newman N.F. Process for halogenating isomonoolefin copolymers, patent US no. 5681901, 1997.
  28. Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Improved polymer bromination process, Eur. patent no. 0803517 A1, 1997.
  29. Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process in solution, Eur. patent no. 0803518 A1, 1997.
  30. Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process, patent US no. 5883198, 1999.
  31. Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process, patent US no. 6204338, 2001.
  32. Kaszas G., Baade W., Konigshofen H. Polymer bromination process in solution, patent US no. 6420489 B2, 2002.

33. Chun D.Y., Makdonald M.F., Uebb R.N., Khembri R.D. *Sposoby galoidirovaniya* [Methods of halogenation], patent RF no. 2422466, 2011.
34. Wei Wang, Hai-Kui Zou, Guang-Wen Chu. Bromination of butyl rubber in rotating packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 240, pp. 503–508.
35. Orlov Yu.N., Korshunov S.P., Kudryavtseva N.A., Pisareva V.S., Bataeva L.P., Sire E.M., Velichko P.I. *Sposob polucheniya brombutilkauchuka* [Method of producing brominated butyl rubber], patent RF no. 2180337, 2002.
36. Grigoruk Zh.G., Abramova N.V., Orlov Yu.N. Bromination of butyl rubber with a combination of sodium bromide – tert-butyl hypochlorite. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*, 2009, vol. 51, no. 12, pp. 2205–2208.
37. Orlov Yu.N., Abramova N.V., Grigoruk Zh.G., Ilyushkina N.N. *Sposob polucheniya brombutilkauchuka* [Method of producing brominated butyl rubber], patent RF no. 2415873, 2011.
38. Grigoruk Zh.G., Orlov Yu.N., Levanova S.V., Abramova N.V. Oxidative bromination of isoprenyl units of butyl rubber by a combination of sodium bromide – sodium hypochlorite – phosphoric acid. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2010, vol. 83, no. 10, pp. 1740–1742.
39. Khusainova R.M., Dorozhkin V.P., Shiyapov R.T., Khayrullin R.V., Maksimov D.A. *Sposob polucheniya galogenirovannykh polimerov* [Method for preparing halogenated polymers], patent RF no. 2217440, 2003.
40. Maksimov D.A., Dorozhkin V.P., Khusainova R.M. Non-traditional halogenation methods for butyl rubber. *Kauchuk i rezina*, 2004, no. 3, pp. 16–17.
41. Osipov A.L., Orlov Yu.N., Abramova N.V., Grigoruk Zh.G., Peshekhonova G.I., Lebedeva S.A. *Sposob polucheniya brombutilkauchuka* [Method of producing brominated butyl rubber], patent RF no. 2497832, 2013.
42. Orlov Yu.N., Abramova N.V., Grigoruk Zh.G., Peshekhonova G.I., Lebedeva S.A., Osipov A.L. Technological parameters of a heterogeneous process of bromobutyl rubber synthesis. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispolzovanie elastomerov*, 2014, no. 2, pp. 13–21.
43. Orlov Yu.N., Abramova N.V., Fialko A.V. Influence of the ratio of the aqueous and hydrocarbon phases on the butyl rubber bromination process. *Kauchuk i rezina*, 2015, no. 6, pp. 8–11.
44. Orlov Yu.N., Abramova N.V., Gotfrid S.A. Technological parameters of the heterogeneous process of chlorobutyl rubber synthesis. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispolzovanie elastomerov*, 2015, no. 2, pp. 3–9.

**THE TECHNOLOGIES OF HALOBUTYL RUBBER PRODUCTION.  
PART 2. ALTERNATIVE TECHNOLOGIES OF BUTYL RUBBER HALOGENATION**

© 2017

**Yu.N. Orlov**, PhD (Chemistry), assistant professor of Chair “Chemistry, chemical processes and technologies”

**G.I. Ostapenko**, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor,  
Head of Chair “Chemistry, chemical processes and technologies”  
*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

**Keywords:** halobutyl rubber; butyl rubber halogenation; oxidative bromination; electrochemical preparation of halogen.

**Abstract:** The review is aimed at the consideration of possibilities to improve current technology of the large-scale halobutyl rubbers production, to increase economic efficiency and to mitigate the environmental risks when implementing it on a commercial scale. The review presents the scientific-technical results of the development of halogenating butyl rubber alternative technologies. The author considered the directions for the development of the technology of halobutyl rubber production through the butyl rubber solid phase halogenation, butyl rubber bromination using the oxidizing agents and electrophilic solvents, and the application of electrochemically produced halogen aqueous solutions as the halogenating agents. The paper shows the possibilities of increasing the process efficiency during the solid-phase halogenation of butyl rubber by eliminating the solvent treatment cycle from the process chain. The author mentioned the disadvantages peculiar for this butyl rubber halogenation technology associated with temperature increase when mixing a polymer with a halogenating agent: a considerable drop in the Mooney viscosity index and the isomerization of units with the exo-methylene group, which results in the accelerated rubber vulcanization and time decrease before the vulcanization starts (scorching).

The author discusses the application of oxidizing agents and electrophilic solvents for the bromination of butyl rubber that allows achieving almost complete conversion of bromine at the significant reduction of the process duration and ensuring high homogeneity of the reaction product structure. Special attention is paid to the process of butyl rubber bromination in a rotor-film reactor. However, the combination of halogen formation steps and the evolved halogen hydride utilization possible when using the electrochemical production of halogens in the form of their aqueous solutions is considered the most optimal.