

А. И. Валиуллина, Е. И. Григорьев, С. И. Вольфсон

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИЕНОвого МОНОМЕРА НА ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОвого КАУЧУКА И ИХ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Ключевые слова:* озонлиз, этиленпропилендиеновый каучук, этилиденнорборнен, дициклопентадиен.

*Показано различие продуктов озонлиза этиленпропилендиеновых каучуков с этилиденнорборненом и дициклопентадиеном в качестве третьих сомономеров. Проверена клеящая способность растворов озонированных СКЭПТ. Проведен динамический механический анализ исходного, озонированного каучуков и каучука озонированного и подвергнутого термической обработке.*

*Keywords:* ozonolize, ethylene-propylene-diene rubber, ethylidene-norbornene, dicyclopentadiene.

*Distinction of ozonolize products of ethylene-propylene-diene rubbers with ethyleden-norbornene and dicyclopentadiene as the third somonomer is shown. Gluing ability of solutions of ozonized SKEPT is checked. The dynamic mechanical analysis of the initial, ozonized rubbers and rubber ozonized and subjected to heat treatment is carried out.*

Физико-механические свойства полимеров существенно зависят от наличия в их структуре полярных групп. Полярные группы позволяют увеличить адгезионные, когезионные свойства полимеров, их наличие создает предпосылки для осуществления дальнейших процессов химической модификации. Тем самым появляется возможность качественного изменения свойств первоначальных полимеров.

Промышленные каучуки общего назначения, получаемые в России, как правило, путем полимеризации мономеров с использованием катализаторов Циглера-Натта, в своем составе обычно содержат лишь двойные углерод-углеродные связи и насыщенные атомы углерода. Возможности улучшения свойств этих каучуков методами химической модификации основаны на введении в их структуру полярных групп.

Одним из привлекательных методов функционализации непредельных каучуков кислородсодержащими группами является их озонлиз, который протекает в мягких условиях, поэтому он легко реализуем [1]. Озонлиз используется во различных областях: для очистки сточных вод [2], для получения функциональных олигомеров [3].

Особенность строения макромолекул тройных этиленпропиленовых каучуков (СКЭПТ) заключается в том, что основная цепь содержит только насыщенные атомы углерода, а двойные углерод-углеродные связи находятся в боковых фрагментах. Поскольку активность связей С-Н в реакциях с озоном значительно ниже, чем связей С=С, появляется возможность провести химические изменения только в боковых фрагментах, строение же основной цепи можно сохранить неизменным [1].

Озонлиз проводили в стеклянном барботажном реакторе с пористым дном, в который помещали раствор каучука. В качестве растворителя применяли толуол. Температура 20 °С. Через реактор продували озонкислородную смесь. Расход

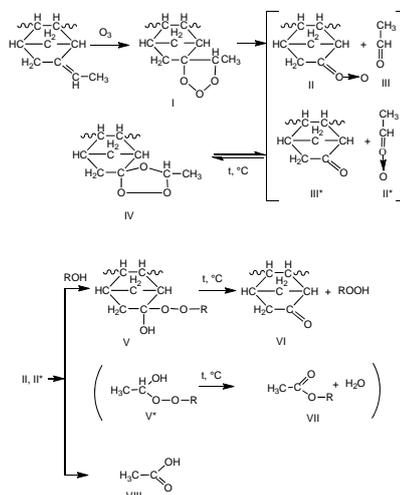
озонкислородной смеси 40 л/ч, концентрация озона 25 мг/л.

Озонлизу были подвергнуты СКЭПТ, в которых в качестве третьих сомономеров выступали этилиденнорборнен (ЭНБ) и дициклопентадиен (ДЦПД).

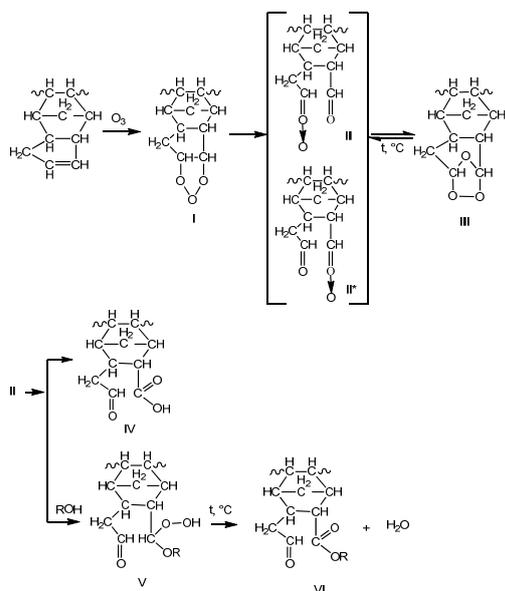
Процесс озонлиза СКЭПТ как с ДЦПД, так и с ЭНБ в качестве третьих сомономеров сопровождается образованием межмолекулярных сшивок [1]. В связи с этим озонлиз проводили в присутствии «перехватчика» карбонилосидов - бутилового спирта.

Продукты озонлиза существенно отличаются по химическому строению.

Так, озонлиз СКЭПТ с этилиденнорборненом приводит к введению лишь одной кислородсодержащей группы (карбонильной) в этилиденнорборненовое звено макромолекулы каучука (I – молонид; II и II\* – карбонилосиды; III, III\* и VI – карбонильные соединения; IV – перекрестный озонид; V и V\* – гидропероксидные соединения, образованные взаимодействием карбонилосидов II и II\* со спиртом; VII – сложные эфиры; VIII – карбоксильное соединение):



В случае озонлиза СКЭПТ, в котором третьим сомономером был дициклопентадиен, вводятся карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные группы (I – молозонид; II и II\* – карбонилксиды и карбонильные группы в структуре макромолекул; III – перекрестный озонид; IV – соединение, полученное изомеризацией карбонилксиды с образованием карбоксильной группы; V – гидропероксидные соединения, образованные взаимодействием карбонилксиды II со спиртом; VI – сложные эфиры):



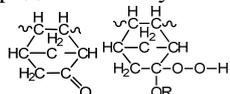
При взаимодействии озона как с этилиденнорборненом так и с дициклопентадиеном в результате химической реакции функциональные группы вводятся в структуру макромолекул каучука, при этом превращения происходят только в боковых ответвлениях.

Методом титрования было определено содержание карбоксильных групп в каучуках, функционализированных озонлизом [4]. Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Содержание карбоксильных групп в СКЭПТ, % масс.**

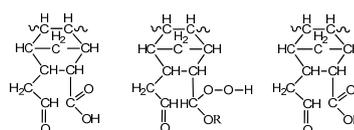
Каучук	Степень озонлиза, %				
	0	25	50	75	100
СКЭПТ-50 (ДЦПД)	0	0,28	0,38	1,07	1,18
СКЭПТ-60(ЭНБ)	0	0,15	0,16	0,43	0,48

Из таблицы видно, что наибольшее содержание карбоксильных групп наблюдается в СКЭПТ с ДЦПД. Это объясняется тем, что при озонлизе СКЭПТ с ЭНБ в макромолекулу каучука может входить как один атом кислорода, так и все три атома кислорода из молекулы озона:



В то же время озонирование СКЭПТ с дициклопентадиеновым звеном всегда приводит к

введению в макромолекулу каучука всех трех атомов кислорода из молекулы озона:



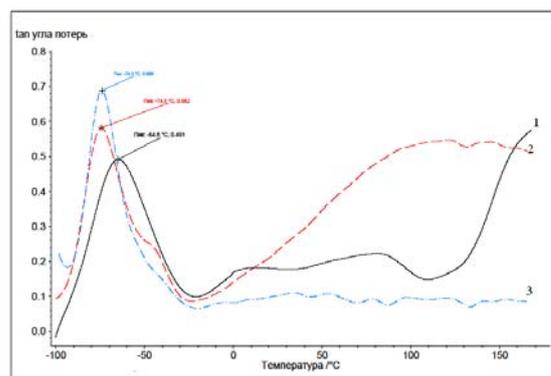
Проверена клеящая способность 10 %-ных озонированных растворов каучуков СКЭПТ с ДЦПД и ЭНБ в качестве третьих сомономеров. Склеивание резиновых образцов (резина на основе СКЭПТ) проводили в прессе при температуре 143 °С в течение 40 минут. Определена прочность склеивания при расслаивании. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Прочность склеивания при расслаивании**

Каучук, используемый в составе клея	Прочность склеивания при расслаивании, Н/см	
	исходный каучук	озонированный каучук
СКЭПТ (ДЦПД)	1,04	2,51
СКЭПТ (ЭНБ)	1,04	1,04

Различие в значениях прочности склеивания объясняется тем, что озонированный СКЭПТ с дициклопентадиеном содержит большее количество функциональных групп.

С помощью многофункционального динамического механического анализатора упругих свойств материалов проведен анализ исходного, озонированного СКЭПТ с ДЦПД, а так же озонированного и термически обработанного СКЭПТ с ДЦПД (термическую обработку проводили в растворе при температуре 70 °С в течение 3 часов).



**Рис. 1 - Зависимости tanδ от температуры: 1 - СКЭПТ исходный, 2 - СКЭПТ озонированный, 3 - СКЭПТ озонированный и подвергнутый термической обработке**

Из рисунка 1 видно, что с увеличением функциональных групп, а соответственно, с повышением полярности увеличивается межмолекулярное взаимодействие и повышается температура стеклования. Для озонированного

каучука с последующей термической обработкой не наблюдается релаксационного перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Предполагаем, это связано с тем, что в процессе термической обработки (как и после хранения) произошла сшивка макромолекул.

Таким образом, озонирование СКЭПТ с различными третьими сомономерами приводит к введению различного количества функциональных групп. Озонолиз СКЭПТ с ДЦПД позволяет ввести большее количество кислородсодержащих групп, что влияет на увеличение прочности склеивания с использованием раствора озонированного каучука в качестве клеевой композиции. Показано, что

озонирование приводит к повышению температуры стеклования каучука.

### Литература

1. А.Е. Хазова, Н.Н. Шугурова, Е.И. Григорьев, И.С. Докучаева, А.Г. Лиакумович, Я.Д. Самуилов, *Высокомолекулярные соединения*, **43**, 11, 1921-1926 (2001);
2. Е.И. Григорьев, Н.Н. Шишкина, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник КГТУ*, **15**, 21, 99-101 (2012);
3. А.И. Валиуллина, Е.И. Григорьев, С.И. Вольфсон, *Вестник КГТУ*, **16**, 18, 182-183 (2013);
4. А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М.Бондаренко, *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Химия, Ленинград, 1972. 415 с.

---

© **А. И. Валиуллина** – асп. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, zamalsu@yandex.ru; **Е. И. Григорьев** – канд. хим. наук, доц. кафедры технологии синтетического каучука КНИТУ, grigoriev@kstu.ru; **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, svolfson@kstu.ru.