УДК 66.094.3-926.214

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

ОСОБЕННОСТИ ОЗОНОЛИЗА БУТИЛКАУЧУКА И ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ БУТИЛКАУЧУКОВ

Ключевые слова: бутилкаучук, хлорированный бутилкаучук, бромированный бутилкаучук, озонолиз.

Выявлены особенности протекания процесса озонолиза в зависимости от структуры бутил- и галогенбутилкаучуков. Получены функциональные олигомеры озонолизом бутилкаучука, хлорированного и бромированного бутилкаучуков. Показаны различия в снижении молекулярной массы и отщеплении галогеноводорода в продуктах озонолиза, определено содержание кслородсодержащих групп в функциональных олигомерах.

Keywords: butyl rubber, chlorinated butyl rubber, brominated butyl rubber, ozonolysis.

Features of course of ozone process depending on structure butyl - and halogenbutyl rubbers are revealed. Functional oligomers are received by the process of ozonolize the butyl rubber, chlorinated and brominated butyl rubbers. Distinctions in decrease in molecular weight and detachment of halogenhydrogen in products of ozonolize are shown, the maintenance of oxygen-containing groups in functional oligomers is defined.

В настоящее время широкое распространение проучило использование озона в различных химических процессах.

Основными преимуществами озона по сравнению с другими окислителями являются:

1) дешевизна;

2) простота получения и доступность сырья (кислород воздуха);

3) отсутствие побочных и токсичных продуктов; озон полностью расходуется на окисление, не образуя дополнительных продуктов; непрореагировавший озон улавливается и направляется вновь на окисление или распадается с образованием кислорода;

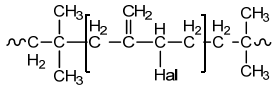
4) возможность проведения процесса в мягких условиях с высоким выходом целевых продуктов; озонирование протекает с высокой скоростью в широком интервале температур (–120…+ 120°С).

Окисление органических соединений озоном представляет собой сложный процесс, включающий ряд молекулярных и радикальных реакций, приводящих к образованию кислородсодержащих соединений – пероксидов, кислот, спиртов, кетонов [1]. Озонолиз ненасыщенных высокомолекулярных каучуков является методом получения функциональных олигомеров [2]. Низкомолекулярные каучуки с функциональными группами нашли широкое применение в производстве РТИ, клеев, лакокрасочных материалов и герметиков.

Озонолизу были подвергнуты бутилкаучук (БК), хлорированный бутилкаучук (ХБК) и бромированный бутилкаучук (ББК).

Бутилкаучук имеет линейную структуру с нерегулярным чередованием изопреновых групп. Как правило, звенья изопрена присоединяются в положении 1,4-, содержание звеньев 1,2- и 3,4- значительно меньше 1 % [3].

Методом ЯМР установлено, что в хлорированном и бромированном бутилкаучуках галоген присоединен в α-положении по отношению к двойной связи и большинство (до 90 %) звеньев имеют структуру:



Вероятность присутствия звеньев со структурой, отличающейся от вышеприведенной, для ББК больше по сравнению с ХБК.

Следует отметить, что энергия связи C-Brниже, чем C-Cl, активность двойных связей выше в случае ББК, и поэтому по реакционной способности ББК превосходит ХБК [4].

Озонолиз проводили при комнатной температуре. Схема установки для поведения озонолиза представлена на рисунке 1. Кислород из баллона I поступает через ротаметр II (расход 20 л/ч) в разрядные трубки III, где под напряжением 10000 В превращается в озон. Далее озоно-кислородная смесь подается в реактор барботажного типа IV, в котором находится раствор каучука.

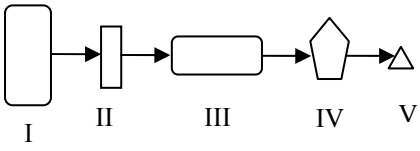


Рис. 1 - Схема установки для проведения озонолиза

Об окончании реакции озонолиза судили по изменению окраски водного раствора йодистого калия с добавлением крахмала V, синий цвет этого раствора свидетельствует о прохождении реакции:

$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + O_2 + 2KOH.$$

Следует отметить, что константа скорости взаимодействия двойных углерод-углеродных связей с озоном приблизительно в миллион раз превышает константы скорости взаимодействия –С–С– связей, поэтому «проскок» озона происходит только после полного исчерпания ненасыщенных элементов в структуре макромолекул [5].

Продуктами озонолиза бутилкаучука и галогенированных бутилкаучуков являются функциональные олигомеры.

Была определена характеристическая вязкость олигомеров хлорированного и

бромированного бутилкаучуков, полученных озонолизом.Для измерения времени истечения растворителя и растворов полимеров различных концентраций применяли вискозиметр Убеллоде, установленный вертикально в термостат, температура в котором поддерживалась постоянной (20˚С) [6].

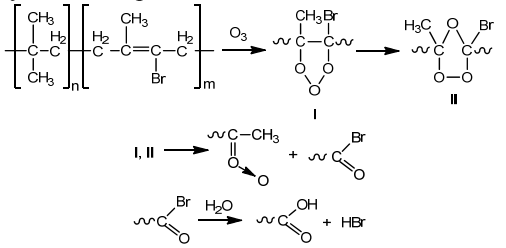
Характеристическая вязкость озонированных ББК и ХБК 0,2 и 0,7 дл/г. Для высокомолекулярных каучуков ХБК и ББК этот параметр является близким 5 дл/г.

Важным является факт отщепления бромоводорода при озонолизе ББК. Определение содержания галогена проводилось по методу Шонигера (сжиганием навески каучука на платиновой сетке с последующим титрованием) [6]. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание галогена в исходных и озонированных каучуках

Каучук	Содержание галогена, % масс.	
	в исходном каучуке	в олигомере
Хлорированный бутилкаучук	1,04	1,04
Бромированный бутилкаучук	0,63	0,14

Отщепление бромоводорода может быть объяснено гидролизом бромангидридных групп, образующихся при озонолизе:

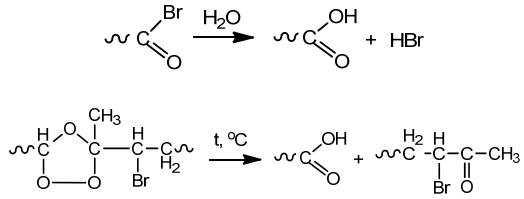


Методом титрования было определено содержание карбоксильных групп и эфирные числа олигомеров, полученных озонолизом [6]. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание карбоксильных группи эфирные числа олигомеров бутилкаучука и галогенированных бутилкаучуков, полученных озонолизом

	Олигомер		
	БК	ББК	ХБК
Содержание карбоксильных групп, % масс.	0,77	0,90	0,54
Эфирное число, мг КОН/г	1625,12	1113,26	481,55

Наибольшее количество карбоксильных групп наблюдается в олигомере бромированного бутилкаучука, что объясняется гидролизом бромангидридных групп и разложением образовавшегося при озонолизе молозонида.



Таким образом, выявлены особенности протекания процесса озонолиза в зависимости от структуры бутил- и галогенбутилкаучука. Озонолиз бромированного бутилкаучука приводит к отщеплению галогеноводорода и образованию большего количества кислородсодержащих функциональных групп по сравнению с озонолизом хлорированного бутилкаучука. Молекулярная масса бромированного бутилкаучука снижается более существенно.

Литература

1. Е.И. Григорьев, Н.Н. Шишкина, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник КГТУ,* **15**, 21, 99-101 (2012);
2. Е.И. Григорьев, В.В. Береснев, *Каучук и резина,***6**, 35-41 (1999);
3. П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Орловский, *Справочник резинщика*. Химия, Москва, 1971. 608 с.;
4. Л.Т. Гончарова, Н.А. Краснощёкова, А.Г. Шварц, В.А. Сапронов, В сб. *Свойства и применение галогенированных бутилкаучуков в шинной промышленности.* ЦНИИТЭ нефтехим, Москва, 1986. С.2-3;
5. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко, *Физическая химия озона.* МГУ, Москва, 1998. 480 с.;
6. А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, 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.