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°C). 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-Br ниже, 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 проведения 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. I II III IV V

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 -C-C- 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 озонлизом. Для измерения времени истечения растворителя и растворов полимеров различных концентраций применяли вискозиметр Убеллоде, установленный вертикально в термостат, температура в котором поддерживалась постоянной (20°C) [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 озонлизе 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.
Исходный	1,04
Озонированный	1,04
Хлорированный	0,63
Бромированный	0,14

Отщепление бромоводорода может быть объяснено гидролизом бромангидридных групп, образующихся при озонлизе: Методом титрования было определено содержание карбоксильных групп и эфирные числа олигомеров, полученных озонлизом [6]. Результаты представлены в таблице 2. Таблица 2 – Содержание карбоксильных групп и эфирные числа олигомеров бутилкаучука и галогенированных бутилкаучуков, полученных озонлизом

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

Наибольшее количество карбоксильных групп наблюдается в олигомере бромированного бутилкаучука, что объясняется гидролизом бромангидридных групп и разложением образовавшегося при озонлизе молозониды. Таким образом, выявлены особенности протекания процесса озонлиза в зависимости от структуры бутил- и галогенбутилкаучука. Озонлиз бромированного бутилкаучука приводит к отщеплению галогеноводорода и образованию большего количества кислородсодержащих функциональных групп по сравнению с озонлизом хлорированного бутилкаучука. Молекулярная масса бромированного бутилкаучука снижается более существенно.