

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1979

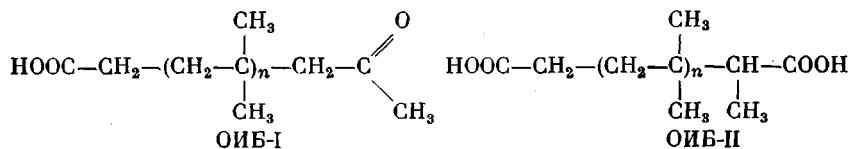
УДК 541.64:542.943

ОКИСЛЕНИЕ И СОПРЯЖЕННОЕ С НИМ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛИГОИЗОБУТИЛЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*Насыбуллин Ш. А., Зарипов И. Н., Дюльдева А. В.,
Файзуллин И. Н.*

Реакции окисления олигоизобутиленов в растворе хлорбензола присущи общие закономерности, отмечаемые для окисления карбоцепных полимеров в растворе. Концевые карбоксильные группы олигоизобутиленов под действием перекисных радикалов подвергаются декарбоксированию и не влияют на общую скорость реакции окисления. Основное количество CO_2 выделяется при распаде промежуточного продукта молекулярного типа, образующегося в результате равномерной атаки перекисными радикалами метиленовых звеньев в макромолекуле олигоизобутилена. Образующиеся в реакции синтеза олигоизобутилена перекисные группы связаны внутримолекулярными водородными связями с концевыми карбоксильными группами и вследствие этого являются термически неустойчивыми. Их радикальный распад в начальные моменты реакции вызывает аномально высокие скорости декарбоксирования и интенсификацию реакции окислительной деструкции олигоизобутилена.

Олигоизобутилены (ОИБ) строения



получаются деструкцией изобутилендиеновых сополимеров под действием озона [1, 2]. В отличие от широко использующихся диеновых олигомеров насыщенность основной цепи ОИБ должна придавать этим соединениям повышенную химическую стойкость к воздействию тепла и кислорода. С другой стороны, следует ожидать, что наличие карбоксильных групп в макромолекуле, подвергающихся декарбоксированию при окислении [3], приведет к ряду особенностей в механизме термоокислительной деструкции олигоизобутиленов. Далее при действии озона на исходные для получения ОИБ сополимеры может происходить образование перекисных групп, распад которых на радикалы инициирует цепи окисления. В целом неясно, в какой мере присутствие кислородсодержащих групп в ОИБ может обусловить падение их стабильности в процессах старения под действием кислорода. В настоящей работе изучен механизм реакции окисления ОИБ в растворе хлорбензола и ее особенности, связанные с участием в окислительных превращениях кислородсодержащих функциональных групп.

В качестве исходных соединений для синтеза ОИБ-І и ОИБ-ІІ применяли сополимер изобутилена с 2-метил-бутадиеном-1,3 с ненасыщенностью 1,6 мол. % и сополимер изобутилена с пентадиеном-1,3 с ненасыщенностью 2,3 мол. %. Полученные

Таблица 1

Эффективные константы инициирования k_i перекисью кумиля
в растворах ОИБ в хлорбензоле при 118° (Концентрация акцептора
 $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Полимер	[РН] *, г./л	[СООН]·10 ² , моль/л	[ПК]·10 ¹ , моль/л	$k_i \cdot 10^6$, сек ⁻¹
ОИБ-І	0	0	1,35	2,2
	95,0	2,3	1,35	3,1
	190,0	4,4	1,35	3,7
	380,0	8,9	1,35	3,8
	380,0	8,9	0,40	3,0
	380,0	0 **	1,35	2,6
ОИБ-ІІ $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	380,0	25,0	1,35	3,4
	18,8	20,0	1,35	1,9

* Концентрация полимера. ** Раствор оттитрован концентрированным спиртовым раствором щелочи до нейтральной реакции.

олигомеры имели следующие характеристики:

Олигомер	ОИБ-І	ОИБ-ІІ
M_n	3800	3000
Среднечисленная функциональность f_n	0,93	2,10
Содержание СООН-групп, вес. %	1,1	3,2

В предварительных опытах было установлено, что количественные параметры реакции окисления ОИБ существенно зависят от условий их получения – длительности озонолиза исходного каучука и времени последующей термообработки полученного олигомера. Поэтому для исследования были выбраны олигомеры одной партии. Их дополнительная очистка переосаждения в этаноле не приводит к значительным изменениям окисляемости ОИБ, т. е. исходные соединения не содержат чувствительных к окислению примесей.

Скорость инициированного окисления ОИБ измеряли по поглощению кислорода на манометрической установке. Эксперименты проводили при 118° и давлении кислорода 720 tor, перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки. В качестве инициатора использовали очищенную перекись кумиля (ПК); константа скорости ее радикального распада k_i в хлорбензоле приведена в работе [4]. С такой же константой ПК распадается на радикалы в разбавленных растворах ОИБ-І, что было установлено из измерений методом ЭПР начальной скорости расходования стабильного нитроксильного радикала NO^\bullet . В концентрированных растворах олигомеров, однако, вместо ожидаемого уменьшения k_i наблюдается ее увеличение (табл. 1).

В этих экспериментах в раствор олигомера вводили добавку (≈ 1 моль/л) ку-мола для обмена радикалов из инициатора на кумильные, которые акцептируются NO^\bullet . Для вязких растворов ОИБ определение k_i по скорости расходования акцептора становится невозможным, так как при прогревании образца наряду с расходованием NO^\bullet происходит увеличение его сигнала ЭПР вследствие более интенсивного вращательного движения нитроксильного радикала. В этом случае оценку k_i производили по времени исчезновения сигнала ЭПР акцептора. В опытах, проведенных в отсутствие инициатора, также наблюдается расходование радикалов NO^\bullet , что не связано с реакцией восстановления нитроксильного радикала карбоксильными группами олигомера, так как добавки в хлорбензол азотиновой (также и одноосновной стеариновой) кислоты не меняют k_i (табл. 1). Иодометрический анализ на содержание перекисных групп в ОИБ показал, что концентрация последних довольно значительно ($3 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и в сильной степени зависит от условий синтеза олигомеров. Наличие ООН-групп в олигомере доказывает, что наряду с реакцией озона с двойной связью исходного полимера имеет место его взаимодействие с насыщенными изобутиленовыми звенями в макромолекуле, которое, как известно [5], протекает по свободнорадикальному механизму через стадию образования перекисного радикала и гидроперекисей. Термическое разложение последних в ОИБ-І в инертной атмосфере при 118° протекает с высокой константой скорости $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹, т. е. образующиеся в основной цепи олигомера перекисные группы являются в условиях экспериментов по окислению чрезвычайно неустойчивыми. Далее были установлены следующие особенности кинетики реакции распада инициатора на радикалы: с уменьшением концентрации ПК уменьшается найденная эффективная константа k_i , равно как и при увеличении концентрации акцептора

NO^{\bullet} ; скорость брутто-распада перекисных групп ОИБ-І падает более чем в два раза при введении 10^{-3} моль/л нитроксильного радикала. Увеличение концентрации NO^{\bullet} не увеличивает скорость термического разложения ООН-групп в олигомере, т. е. молекулярная реакция нитроксильного радикала и гидроперекисных групп ОИБ не имеет места, а расходование акцептора идет по радикальным реакциям. Приведенные факты указывают, что наряду с термическим распадом перекисных групп в олигомере имеет место их разложение, индуцированное радикалами инициатора (в опытах по окислению разложение индуцируется также перекисными радикалами субстрата). Приведенные в табл. 1 значения $k_{\text{к}}$ в этом случае меньше истинных, чем больше концентрация ПК в растворе, тем значительнее должно быть расхождение между определяемой и действительной скоростью инициирования $w_{\text{и}}$. Основная масса гидроперекисных групп ОИБ разлагается в начальные моменты реакции

(время их полураспада меньше 15 мин.), поэтому в опытах по окислению скорость инициирования $w_{\text{и}}$ максимальна в начале реакции, в последующие моменты времени она уменьшается и затем достигает постоянного значения. Действительно, установленные скорости окисления ОИБ (рис. 1) постоянны во времени.

Оценка методом акцепторов константы скорости радикального распада перекисных групп в ОИБ-І (в отсутствие ПК) дает величину порядка $1 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ при 118°. Это значение намного превышает величины констант радикального распада низкомолекулярных гидроперекисей [4] и характерно для гидроперекисей, связанных через О—О-фрагмент водородной связью с молекулами, имеющими слабые С—Н-связи, спиртовые, карбоксильные, карбонильные группы [3]. В макромолекуле ОИБ, вероятнее всего, такая ассоциация гидроперекисных групп происходит через образование водородных связей с концевыми карбоксильными группами. Действительно, замена водорода карбоксильной группы на атом щелочного металла приводит к уменьшению скорости образования

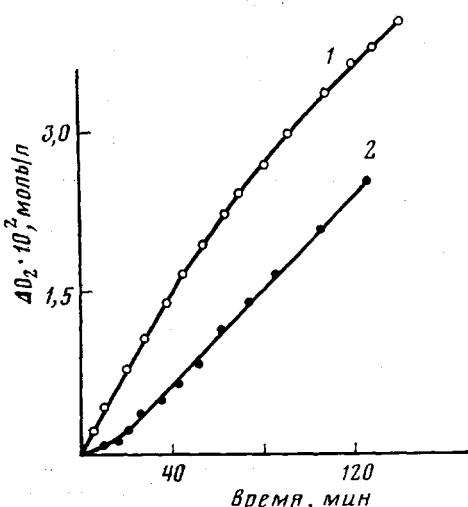


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения O_2 для ОИБ в растворе хлорбензола:

1 — 296 г/л ОИБ-І; 2 — 380 г/л ОИБ-ІІ. Здесь и на рис. 2 условия реакции: $[\text{ПК}] = 2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 720$ тор, 118°

ния радикалов (табл. 1), т. е. к разрушению кинетически активных ассоциатов гидроперекисных групп. Возможность их образования независимо от положения ООН-групп в макромолекуле олигомера обусловлена высокой гибкостью цепи и вследствие этого реализацией нужной для образования водородной связи конформации.

Кинетику реакции декарбоксилирования ОИБ изучали на манометрической установке по изменению давления выделяющихся газов. Опыты проводили в атмосфере азота при давлении 700 тор и температуре 118°. В качестве инициатора использовали систему ПК — гидроперекись кумила (ГПК); концентрация последней в опытах была постоянной (0,39 моль/л), а для изменения скорости инициирования меняли концентрацию вводимой ПК. В такой системе образовавшиеся радикалы обмениваются по реакции с гидроперекисью на перекисные радикалы кумола [6], под действием которых идет декарбоксилирование ОИБ. Константа скорости радикального распада гидроперекиси кумила приведена в работе [6]. Так как в реакции рекомбинации перекисных радикалов выделяется кислород, который дает вклад в изменение давления в приборе, отдельно была измерена скорость выделения O_2 в отсутствие ОИБ при разных скоростях $w_{\text{и}}$. При вычислении скоростей декарбоксилирования вносились соответствующая поправка на выделение O_2 . Изменение в ходе реакции содержания карбоксильных групп контролировали путем анализа проб из барботажного реактора, в котором раствор ОИБ и ПК в смеси хлорбензол — кумол продували интенсивным током кислорода при 118–120°. В этом случае декарбоксилирование ОИБ также идет под действием кумилпероксодирадикалов. При расчете концентрации COOH-групп производили вычитание значений кислотного числа в опытах с олигомером и без него.

Реакцию инициированной окислительной деструкции макромолекул ОИБ в хлорбензоле изучали вискозиметрически. Ампулы с реакционной смесью заполняли кислородом (750 тор) и непрерывно встряхивали в термостате при 118°. Опыты проводили при концентрации ОИБ, равной 74,4 г/л. Чтобы установить связь между молекулярной массой ОИБ-І и соответствующим ей значением относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$, было проведено фракционирование олигомера с определением M_n фракций [7].

Значения \bar{M}_n от 10^3 до $7 \cdot 10^3$ вычисляли по уравнению: $\eta_{\text{отн}} = 1,308 + 1,64 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n$, где $\eta_{\text{отн}}$ определяли при 25° для растворов ОИБ-І с постоянной концентрацией 74,4 г/л в хлорбензоле. Среднее число разрывов s макромолекул по С—С-связям рассчитывали по формуле: $s = (\bar{M}_n)_0 / (\bar{M}_n) - 1$, где $(\bar{M}_n)_0$ и (\bar{M}_n) — среднечисленная молекулярная масса полимера до и после деструкции соответственно.

Ход кинетических кривых поглощения O_2 различен для олигомеров ОИБ-І и ОИБ-ІІ (рис. 1). Окисление с постоянной скоростью устанавливается на более ранних стадиях реакции при уменьшении концентрации окисляемого субстрата и увеличении \bar{M}_n . Ускоренное окисление ОИБ-І связано с присутствием в олигомере остаточного количества двойных связей, не разрушенных озоном, которые увеличивают реакционную способность соседних CH_2 -групп. Действительно, дополнительное

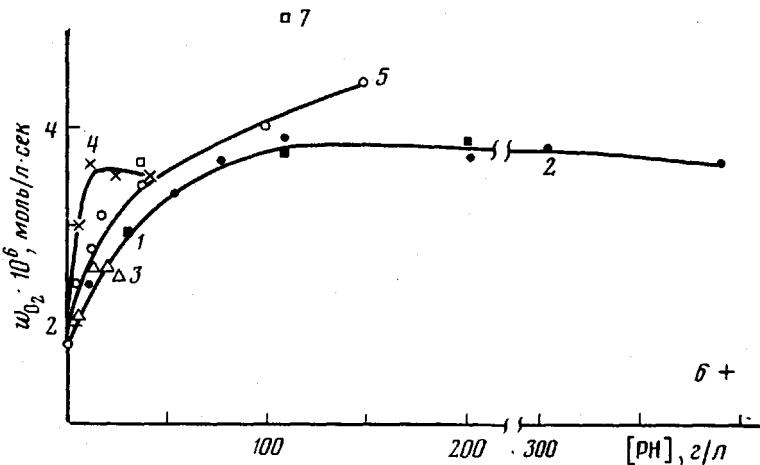


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости инициированного окисления от концентрации полимеров $[RH]$ в растворе хлорбензола

1, 7 — ОИБ-І; 2, 6 — ОИБ-ІІ; 3 — полизобутилен с молекулярной массой 200 000; 4 — сополимер изобутилена с 2-метил-бутадиеном-1,3, ненасыщенность 1,6 мол.%; 5 — ПЭ (взята из работы [8]); в опыте 6 окисление проведено на воздухе; в опыте 7 измерена начальная скорость окисления

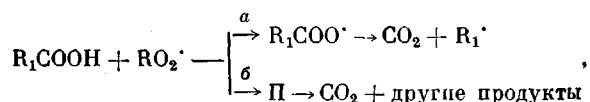
действие озона на олигомер ОИБ-І приводит к полной деструкции связей $>C=C<$ и окислению с постоянной скоростью практически с самого начала реакции. Так как при получении ОИБ-І условия озонолиза на практике точно не воспроизводятся, то разные партии этого олигомера имеют отличающиеся друг от друга начальные скорости окисления. Длительное действие озона в реакции синтеза ОИБ с двумя концевыми карбоксильными группами ОИБ-ІІ приводит, в отличие от олигомера ОИБ-І, к полному разрушению связей $>C=C<$ в конечном продукте, поэтому его ускоренное окисление не наблюдается. Некоторое торможение реакции окисления ОИБ-ІІ в начальные моменты (рис. 1) не связано с возможным присутствием в ОИБ-ІІ ингибирующих примесей, так как добавки олигомера не уменьшают скорость инициированного низкотемпературного окисления стирола. Этот кажущийся антиокислительный эффект обусловлен выделением газов в результате интенсивно протекающего в первые моменты реакции декарбоксилирования концевых карбоксильных групп в олигомере.

На рис. 2 приведена зависимость стационарной скорости окисления w_{O_2} от концентрации в растворе олигомеров ОИБ-І и ОИБ-ІІ, исходного для их получения сополимера и полизобутилена. С наибольшей скоростью окисляется сополимер, ОИБ имеют значительно более высокую стабильность к кислороду. Таким образом, действие на сополимеры такого сильного окислителя, как озон, приводит к получению продуктов, имею-

щих повышенную (по сравнению с исходным соединением) стойкость к окислению молекулярным кислородом. При этом стационарные скорости окисления ОИБ с одной карбоксильной и кето-группами и ОИБ с двумя карбоксильными группами одинаковы. Окисляемость полизобутилена, как видно из рис. 2, близка к окисляемости ОИБ. Последнее означает, что основной вклад в окисление ОИБ вносит реакция кислорода с насыщенной углеводородной цепью в макромолекуле ОИБ. Присутствие в ее составе функциональных кислородсодержащих групп в целом не определяет реакционную способность ОИБ в окислительных превращениях.

Для жидкофазного окисления низкомолекулярных углеводородов с ростом концентрации углеводорода RH пропорционально растет скорость окисления, а бимолекулярный обрыв цепей окисления приводит к наблюдаемому половинному порядку реакции по инициатору. Для окисления ОИБ (рис. 2) имеет место сложная зависимость w_0 от концентрации ОИБ; порядок реакции по инициатору равен единице. Эти же кинетические закономерности были отмечены для реакций окисления высокомолекулярных полиолефинов в растворе [8]. Таким образом, имеется существенное сходство в механизмах окисления в растворе полимеров малой молекулярной массы (ОИБ) и высокополимеров. Для полимеров в растворе характерно, что реакция окисления развивается в пределах одной макромолекулы, при этом также затруднено взаимодействие макрорадикалов между собой [8]. При концентрировании растворов должна появиться возможность для реакций между соседними радикалами, что вызовет изменение порядка реакции по инициатору. Действительно, для концентрированных растворов ОИБ-II (380 г/л) нами было зафиксировано уменьшение этого параметра ($\leq 0,83$). В этих условиях в окислении макромолекулы принимают участие как собственные, так и соседние перекисные макрорадикалы. Окисление расплава ОИБ, так же как и расплавленного полиэтилена [9], по-видимому, будет подчиняться тем же кинетическим законам, что и реакция окисления низкомолекулярных углеводородов.

ОИБ имеют в своем составе карбоксильные группы, которые под действием перекисных радикалов кумола подвергаются декарбоксилированию (рис. 3). Выделение углекислого газа не происходит, когда в реакции участвуют кумильные или кумилоксильные радикалы, т. е. декарбоксилирование, как в случае низкомолекулярных кислот, носит сопряженный с окислением характер. Окислительное декарбоксилирование алифатических карбоновых кислот протекает по двум параллельным реакциям [3]



где Π – промежуточный продукт молекулярного типа (гидропероксикислота, α - или β -кетокислоты и т. д.). Для дикарбоновых кислот, в которых карбоксильные группы связаны прочными внутримолекулярными водородными связями, путь реакции a через образование карбоксилат-радикала исключен [10]. В случае монокарбоновых кислот по этому маршруту может выделяться до 30% и более образующегося углекислого газа. Выделение CO_2 из олигомера ОИБ-II с двумя концевыми карбоксильными группами происходит с ускорением и по истечению 60–80 мин. идет с постоянной скоростью w_∞ (рис. 3). Такое нарастание скорости декарбоксилирования нельзя объяснить увеличением в ходе окисления числа $COOH$ -групп в олигомере, так как оно незначительно (рис. 4). В этом случае реализуется путь реакции, связанный с образованием промежуточного продукта Π . Зная стационарную скорость выделения CO_2 , можно определить константу скорости реакции перекисного радика-

ла с макромолекулой олигомера

$$w_{\infty} = k[\text{ОИБ}][\text{RO}_2^{\cdot}],$$

где $[\text{RO}_2^{\cdot}] = \sqrt{w_n / k_s}$. Константа скорости k_s рекомбинации кумилперекисных радикалов приведена в работе [6]. Если промежуточный продукт II расходуется молекулярно, то константа его распада $k_m = 1/\tau_{\text{инд}}$, где $\tau_{\text{инд}}$ — время достижения стационарной концентрации продукта, не должна зависеть от скорости инициирования. Определенное по излому кинетических кривых выделения CO_2 для олигомера ОИБ-II время $\tau_{\text{инд}}$ уменьшается с 80 до 55 мин. при увеличении концентрации ПК с $2,5 \cdot 10^{-2}$ до $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, т. е. распад части промежуточного продукта происходит

Таблица 2

Константы скорости реакции k , k_m и удельные скорости декарбоксилирования v_0 , v_{∞} растворов ОИБ под действием кумилпероксирадикалов при 118°

Олигомер	k , л/моль·сек	$k_m \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$v_0 \cdot 10^4$, л/з.сек	$v_{\infty} \cdot 10^4$, л/з.сек
ОИБ-I	7,40	—	2,2	0,34
ОИБ-II	7,60	2,6	1,2	0,29
$(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	0,80 0,44 * 1,50 **	4,2 6,7 * —	— — —	— 0,44 —

* Измерено в работе [10] при 120° .

** Получено экстраполяцией данных работы [6] к температуре 118° .

под действием перекисных радикалов. В отличие от олигомера ОИБ-II декарбоксилирование ОИБ-I идет с постоянной скоростью (рис. 3). Это свидетельствует о том, что значительная часть CO_2 образуется при распаде карбоксилатрадикала (путь a). При этом в ходе реакции резко растет число карбоксильных групп в олигомере (рис. 4), что однако, не приводит к увеличению скорости выделения углекислого газа. По-видимому, образующиеся при окислении COOH -группы в макромолекулах декарбоксилируют с гораздо меньшими скоростями, чем концевые. Сравнение найденных констант k реакции RO_2^{\cdot} -радикалов кумола с ОИБ и взятой для сравнения азелайновой кислотой показывает, что для высокомолекулярных кислот значения k значительно выше (табл. 2).

Если предположить, что атака перекисным радикалом идет по метиленовым группам независимо от их положения в макромолекуле с последующим образованием CO_2 при распаде соответствующих кислородсодержащих продуктов, то с ростом молекулярной массы должно наблюдаться увеличение константы декарбоксилирования k . Действительно, изучение относительной реакционной способности фракций ОИБ-I показало, что в интервале молекулярных масс от 600 до 14 000 константа k линейно растет, причем при увеличении вдвое \bar{M}_n в два раза увеличивается значение константы. Это значит, что для декарбоксилирования ОИБ характерна равновероятная атака перекисным радикалом CH_2 -групп в макромолекулах. В этом случае должно наблюдаться падение молекулярной массы с самого начала реакции окисления ОИБ, что и имеет место в опытах по инициированной окислительной деструкции растворов ОИБ-I (рис. 5). В этих экспериментах участок быстрой деструкции связан с интенсивным распадом имеющихся в ОИБ гидроперекисных группировок. Если термоокислительная деструкция ОИБ-I, так же как и полиэтилена [11], происходит в результате мономолекулярного превращения его перекисного радикала PO_2^{\cdot} с константой скорости k_{s1} и по реакции рекомбинации между двумя радикалами PO_2^{\cdot} с константой k_{s2} , то

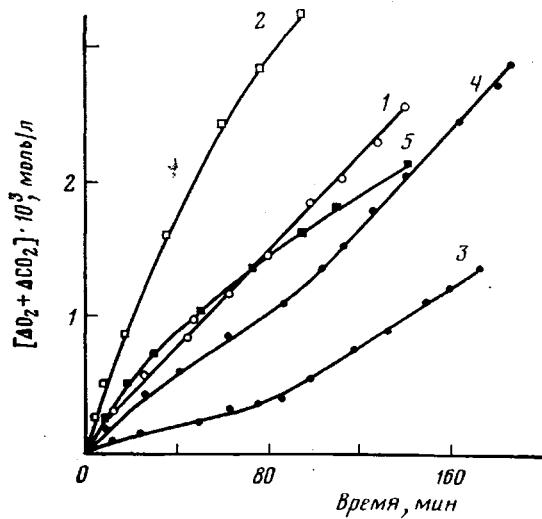


Рис. 3

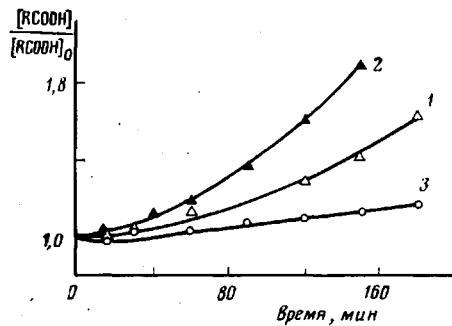


Рис. 4

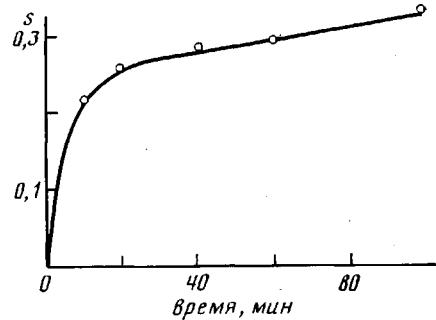


Рис. 5

Рис. 3. Кинетические кривые газовыделения для реакции кумилперекисных радикалов с олигомерами:

1 — 74 г/л ОИБ-І, $[ПК]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — 222 г/л ОИБ-І, $[ПК]=0$; 3 — 58 г/л ОИБ-ІІ, $[ПК]=2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4 — 58 г/л ОИБ-ІІ, $[ПК]=5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5 — 222 г/л ОИБ-ІІ, $[ПК]=0$. Опыты проведены в атмосфере азота при 118° в присутствии 0,39 моль/л гидроперекиси кумила в хлорбензоле

Рис. 4. Кинетические кривые накопления карбоксильных групп в олигомере в реакции его сопряженного окисления с кумолом:

1, 2 — 206 и 34 г/л ОИБ-І соответственно; 3 — 206 г/л ОИБ-ІІ. Условия реакции: смесь равных объемов хлорбензола и кумола, $118\text{--}120^\circ$, $[ПК]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 5. Изменение числа разрывов С—С-связей в ОИБ-І при его окислительной деструкции при 118° . Растворитель — хлорбензол, концентрация ОИБ-І 74,4 г/л, $[ПК]=3,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л

скорость деструкции w_s связана через скорость инициирования w_i следующей зависимостью:

$$\frac{w_s}{\sqrt{w_i}} = \frac{k_{s1}}{\sqrt{k_b}} + \frac{k_{s2}}{k_b} \sqrt{w_i}$$

В опытах, проведенных с разной концентрацией инициатора, было вычислено $k_{s1}/\sqrt{k_b} = (3,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$ моль^½/л^½сек^½; k_{s2}/k_b не удалось оценить вследствие большого разброса экспериментальных данных, однако можно констатировать, что основной вклад в окислительную деструкцию ОИБ-І дает реакция мономолекулярного распада его перекисных радика-

лов PO_2^{\cdot} . Отметим, что для реакции инициированной окислительной деструкции полиэтилена в растворе хлорбензола [11] величина параметра $k_{\text{с}}/V k_e$ на порядок ниже, чем для ОИБ-I; по-видимому, устойчивость полиэтилена к деструктивным превращениям является следствием большей прочности С—С-связей в его макромолекулах. Сравнение скорости окисления w_0 , ОИБ-I и скорости его деструкции w_s показывает, что на каждые 13 актов продолжения цепи $\text{PO}_2^{\cdot} + \text{RH}$ приходится один акт распада перекисного радикала.

Уменьшение скорости инициирования приводит к неожиданному эффекту — увеличению количества выделяющихся газов (рис. 3). Отметим, что в отсутствие инициатора образование газов незначительно. С течением времени удельная скорость газовыделения v_0 уменьшается до величины v_∞ , которая приближается к скорости декарбоксилирования, рассчитанной для данной w_s и константы k (табл. 2). Естественно было связать это явление с быстрым стимулирующим декарбоксилирование радикальным распадом имеющихся в ОИБ гидроперекисных групп. Рост скорости инициирования приводит к увеличению скорости индуцированного радикалами разложения ООН-групп. Интенсивный выброс газов происходит за время, меньшее времени прогревания реакционного сосуда (6–8 мин.), и вследствие этого реакция не наблюдается или же фиксируются ее «хвосты». Получены следующие экспериментальные данные, подтверждающие предположение о влиянии ООН-групп на выделение CO_2 : содержание гидроперекисных групп в олигомере ОИБ-II вследствие особенностей реакции его синтеза в 2–3 раза меньше, чем в ОИБ-I (соответственно на первой стадии реакции выделяется в 2–3 раза меньшее количество CO_2); дополнительное прогревание ОИБ при высокой температуре приводит к разрушению ООН-групп и меньшей начальной скорости декарбоксилирования. Однако выделение столь большого объема газов нельзя объяснить только появлением дополнительного источника инициирования при распаде ООН-групп в ОИБ, если предположить, что декарбоксилирование идет в соответствии с константами табл. 2. По количеству образующегося на первой стадии реакции CO_2 было установлено, что декарбоксилированию подвергается 5,1% карбоксильных групп в ОИБ-I и 1,1% в ОИБ-II, что приблизительно соответствует содержанию гидроперекисных групп. По-видимому, ассоциаты гидроперекисных и карбоксильных групп в макромолекуле олигомера при повышенных температурах и действии перекисных радикалов распадаются с выделением углекислого газа, что и обуславливает высокие начальные скорости декарбоксилирования ОИБ.

Поступила в редакцию
26 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Baldwin, G. Burton, G. K. Grisbaum, G. Hanington, *Addition and Condensation Polymerisation Processes*, Washington, 1969, p. 448.
2. W. W. Beresnew, I. N. Saripow, P. A. Kirpitschnikow, *Plaste und Kautschuk*, 22, 397, 1975.
3. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Наука и техника, 1975.
4. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
5. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974, стр. 193.
6. В. Е. Агабеков, Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, Кинетика и катализ, 10, 731, 1969.
7. И. Н. Зарипов, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., A18, 2228, 1976.
8. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 14, 306, 1973.
9. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 866, 1974.
10. В. Е. Агабеков, Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2254.
11. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 1622, 1969.

**THE OXIDATION AND HEREBY CONJUGATED DECARBOXYLATION
OF OLIGOISOBUTYLENES WITH TERMINAL CARBOXYLIC GROUPS**

*Nasybullin Sh. A., Zaripov I. N., Dyuldeva A. V.,
Faizullin I. N.*

S u m m a r y

General regularities noticed for the oxidation of carbochained polymers in solution are peculiar to reaction of the oxidation of oligoisobutylene in a solution of chlorobenzene. The terminal carboxylic groups of oligoisobutylene under the action of peroxide radicals are subjected to decarboxidation and do not depend on a general rate of oxidation reaction. A main quantity of CO₂ is released at the degradation of the intermediate product of the molecular type formed as a result of equally probable attack by peroxide radicals of methylene units in a oligoisobutylene macromolecule. The peroxide groups formed in the reaction of oligoisobutylene synthesis are related by intramolecular hydrogen bonds with the terminal carboxylic groups and because of it, these are thermally unstable. Their radical degradation at the initial moments of reaction causes anomalous high rates of decarboxidation and the intensification of oligoisobutylene oxidative destruction reaction.
