

14. Leynger Y., Erickson D. E. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 8, p. 2311.
15. Дерягин Б. В., Жеребков С. К., Медведева А. М. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, № 3, с. 404.
16. Прытикин Л. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 757.
17. Егоренков Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 83.
18. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
19. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 218.
20. Van Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 402.
21. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.

Днепропетровский завод
химических изделий

Поступила в редакцию
30.VII.1980

УДК 541.64:532.77:546.214

ДЕСТРУКЦИЯ 1,4-цис-ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

*Разумовский С. Д., Аначиков М. П., Кефели А. А.,
Зайков Г. Е.*

Известно, что при действии озона на растворы высокомолекулярных соединений, содержащих двойные связи в главной цепи, наблюдается присоединение озона и уменьшение ММ [1–3]. Образующиеся олигомеры содержат перекисные и концевые функциональные группы [4, 5]. Эти олигомеры находят применение для получения бифункциональных жидких каучуков [5]. В пределе, когда все связи С=С прореагировали с озоном, продукты реакции представляют собой сложную смесь озонидов, которую после разложения используют для изучения строения исходного полимера [6]. Несмотря на большое число публикаций, причины разрушения макромолекул в растворе не известны, элементарные стадии сложного процесса взаимодействия озона с макромолекулой не рассматривалось. Ранее [7] нами было показано, что если связи С=С отсутствуют в главной цепи, но имеются в боковых группах, деструкция макромолекулы не протекает. В настоящем сообщении приведены данные по влиянию концентрации озона и температуры на скорость деструкции 1,4-цис-полибутадиенового каучука в растворе и выявлены основные элементарные стадии, управляющие распадом и спшиванием макромолекул.

Опыты проводили в барботажном реагенте, содержащем 15 мл раствора каучука (1 г в 100 мл октана). Через раствор продували озono-кислородную смесь ($[O_3]_0 = 1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) со скоростью 1,53 см³/с. Реактор имел пористую стеклянную пластинку для диспергирования газа и вискозиметр. Время истечения раствора из вискозиметра составляло ~25 с.

Озон генерировали в электрическом разряде, его концентрацию на входе и выходе из реагатора измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 254$ нм.

В опытах использовали 1,4-цис-полибутадиеновый каучук СКД [8]; низкомолекулярные примеси и антиоксиданты удаляли из него экстракцией метанолом. ММ исходного полимера определяли вискозиметрически в бензоле, значение констант брали из работы [9].

Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ в ходе реакции растворенного каучука с озоном находили двумя способами: 1) в контрольных опытах отбирали пробы и вычисляли $[\eta]$ как $\lim_{\eta_{ud}} \eta_{ud}$ при $[p] \rightarrow 0$ ($[p]$ – количество каучука в растворе); 2) в серийных опытах находили $[\eta]$ по изменению η_{ud} в одной точке в соответствии с работой [10]. Контрольные опыты показали, что расхождение между определениями не превышало 3%.

При пропускании газового потока, содержащего озон, через раствор каучука озон поглощается почти полностью (проскок озона не превышает 2% от исходного), ММ монотонно уменьшается.

На рис. 1 показано изменение $\eta_{\text{отн}}$ во времени при различных температурах. Чтобы количественно связать скорость изменения ММ со скоростью химической реакции, из вискозиметрических данных находили: 1) молекулярную массу по уравнению

$$M_t = K[\eta]^{\alpha} \quad (1)$$

2) число актов распада цепи γ

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_0} - \frac{1}{M_t} \right) \cdot p, \quad (2)$$

где M_0 , M_t — молекулярные массы каучука в начальный момент времени и по ходу озонирования соответственно, p — навеска полимера в растворе; 3) наблюдаемое число актов распада цепи на один акт реакции φ

$$\varphi = \frac{\gamma}{G_{O_3}}, \quad (3)$$

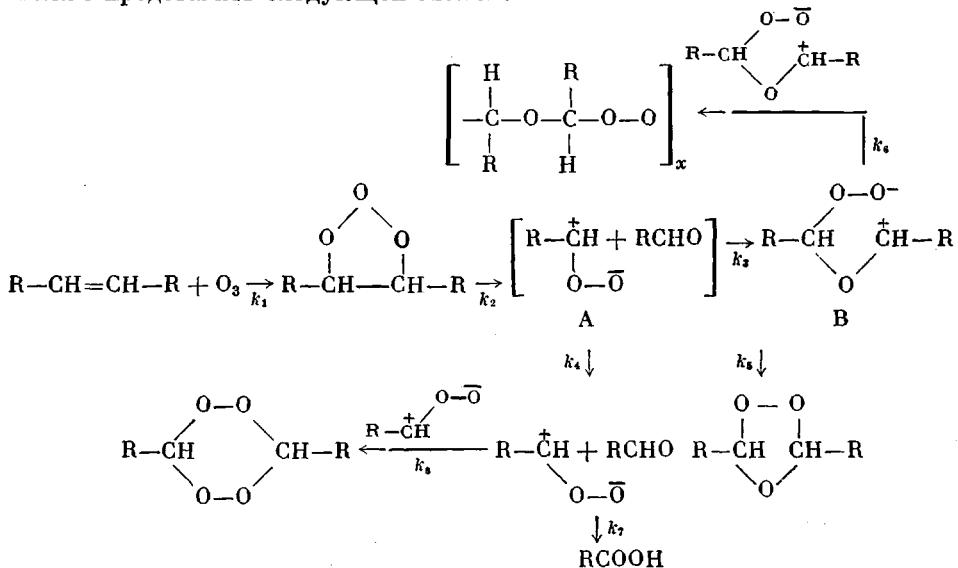
где G_{O_3} — количество прореагировавшего озона в молях, которое находили из выражения

$$G_{O_3} = w([O_3]_0 - [O_3]_{\text{раз}}) \cdot \tau \approx w[O_3]_0 \tau, \quad (4)$$

где w — скорость подачи газовой смеси в реактор, л/с; τ — время, с; $[O_3]_0$ и $[O_3]_{\text{раз}}$ — концентрация озона на входе и выходе из реактора. Обычно $[O_3]_{\text{раз}} \leq 0,01 [O_3]_0$.

На рис. 2 приведены зависимости $\varphi = f(G_{O_3})$ для различных температур, найденные по данным рис. 1.

Исходя из современных представлений о механизме реакции озона с C=C-связями [11], последовательность ключевых элементарных стадий можно представить следующей схемой:



В соответствии с этой схемой основное направление реакции — это образование озонидов. Ответственными за деструкцию являются изомеризация и димеризация амфиона (реакции (7) и (8)). Одновременно следует допустить, что наряду с распадом цепи в системе может идти сшивание (реакция (6)).

Регистрируемое в опытах изменение вязкости является результатом этих противоположно направленных процессов: уменьшение ММ за счет реакций (7) и (8) и ее увеличение за счет реакции (6).

В стационарных условиях, которые выполняются в ходе опыта, скорость образования промежуточных амфионов А равна скорости их расходования, поэтому справедливы следующие соотношения:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_4[C=C][O_3] - k_3[A] - k_7[A] - k_6[A]^2 - k_8[A]^2 = 0 \quad (5)$$

$$\omega [O_3]_0 = k_3[A] + k_7[A] + k_6[A]^2 + k_8[A]^2, \quad (6)$$

где $\omega = w/V$ – удельная скорость подачи газовой смеси на единицу объема раствора V .

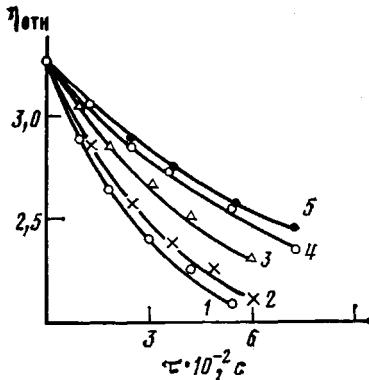


Рис. 1

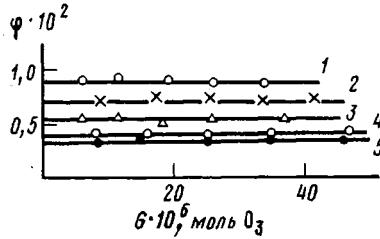


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения относительной вязкости от времени τ при различных температурах. Здесь и на рис. 2: 1 – 48, 2 – 22, 3 – 6, 4 – 18, 5 – -26° . $[O_3]_0 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость наблюдаемого числа актов распада цепи на один акт реакции ϕ от количества прореагировавшего озона G

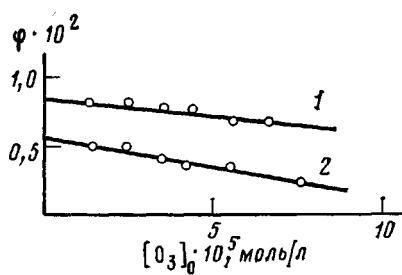


Рис. 3. Зависимость ϕ от $[O_3]_0$: 1 – 25, 2 – -22°

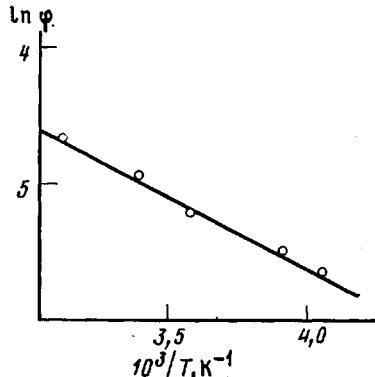


Рис. 4. Зависимость $\ln \phi$ от $1/T$. Значения $\ln \phi$ на оси ординат следует использовать со знаком минус

Из данных рис. 2 и работы [8] следует, что продукты, полученные в результате деструкции и спшивания, составляют небольшую долю в балансе расходования озона. Это означает, что реакции (6), (7) и (8) мало влияют на концентрацию амфиронов А в системе и стационарная концентрация $[A]_{стаци}$ может быть найдена из зависимости

$$[A]_{стаци} \approx \frac{\omega}{k_3} [O_3]_0 \quad (7)$$

Обозначив через ρ , β , Δ число распадов и спивок на акт реакции

$$\rho = \frac{\omega_7}{\omega [O_3]_0} = \frac{k_7}{k_3} \quad (8)$$

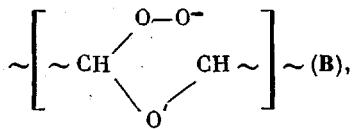
$$\beta = \frac{w_s}{\omega [O_3]_0} = k_s \frac{\omega}{k_s^2}, \quad (9)$$

$$\Delta = \frac{w_s}{\omega [O_3]_0} = k_s \frac{\omega}{k_s^2}, \quad (10)$$

получим связь между найденным из опыта наблюдаемым числом распадов цепи φ и параметрами ρ , β , Δ , следующими из реакционной схемы

$$\varphi = \rho + \beta - \Delta = \frac{k_t}{k_s} - \frac{\omega}{k_s^2} (k_b - k_s) [O_3]_0. \quad (11)$$

На рис. 3 приведены зависимости $\varphi = f([O_3]_0)$ для двух температур (25 и -22°). Видно, что φ линейно уменьшается с ростом $[O_3]_0$, откуда в соответствии с уравнением (11) следует, что $\Delta - \beta > 0$. Экстраполяция зависимости $\varphi = f([O_3]_0)$ на ось ординат дает возможность получить значения для ρ . По данным рис. 3 также можно вычислить критическую концентрацию озона, при которой $\rho = \Delta - \beta$. Образование спшивок является прямым экспериментальным результатом, подтверждающим образование промежуточного незамкнутого цикла



предложенного в работе [12], поскольку другие лабильные частицы обеспечить образование спшивок не могут. При понижении температуры концентрация продукта В должна увеличиться и значение Δ должно возрастать. Данные рис. 3 подтверждают это. Действительно, наклон прямой 2 больше, чем прямой 1. Зависимость φ от температуры в основном определяется вкладом ρ , как это видно из данных рис. 3, и удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса. На рис. 4 приведена зависимость $\ln \varphi = f(1/T)$, по которой найдена энергия активации процесса $9,6 \pm 1,4$ кДж/моль. Полученная величина в 3–3,5 раза ниже опубликованного значения E_a для низкомолекулярных олефинов [12]. Возможно, что эта разница обусловлена уменьшением подвижности фрагментов за счет длины их молекулярной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Delman A. D., Simms B. B., Allison A. R. *Analyt. Chem.*, 1954, v. 26, № 8, p. 1589.
2. Delman A. D., Ruff A. E., Simms B. B., Allison A. R. In: *Ozone. Chemistry and Technology. Advances chem. Ser.* Washington, 1959, v. 21, p. 176.
3. Гордиенко В. И., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Петров Г. Н. Каучук и резина, 1972, № 2, с. 5.
4. Одиноков В. Н., Игнатюк В. К., Толстиков Г. А., Монаков Ю. Б., Берг А. А., Шапирова А. М., Рафиков С. Р., Берлин А. А. *Изв. АН СССР. Серия химич.*, 1976, с. 1552.
5. Кирничников П. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2457.
6. Егорова Г. П., Касаткина Н. Г., Спасскова А. И. В кн.: *Синтезы и химические превращения полимеров*. М.: Химия, 1977, т. 1, с. 22.
7. Разумовский С. Д., Аначиков М. П., Кефели А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, т. 23, № 5, 1981.
8. Бабицкий Б. Д., Кроль В. А. *Синтетический каучук*. Л.: Химия, 1976, с. 186.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 323.
10. Джагарова Е. П., Богосян Т. М., Василев А. И. *Химия и индустрия*, 1973, т. 45, № 5, с. 206.
11. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. *Успехи химии*, 1980, т. 49, вып. 12, с. 2344.
12. Разумовский С. Д. *Изв. АН СССР. Серия химич.*, 1970, с. 335.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.IX.1980