

УДК 541.64:547.315.3:532.77

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОЗОНИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА С ИЗОПРЕНОМ В РАСТВОРЕ

*Береснев В. В., Степанов Е. А., Кирпичников П. А.,
Зверев А. В., Шакирова А. К.*

Исследованы особенности реакции озонирования сополимеров изобутилена с изопреном в растворе. Высказаны предположения о механизме реакции озонирования, изучен состав продуктов, образующихся при озонировании сополимеров изобутилена и изопрена. Показана роль пиридина в реакции озонирования.

Олигоизобутилены с концевыми реакционноспособными группами получают реакцией деструкции сополимеров изобутилена с диенами в растворе под действием озона в контролируемых условиях. Полная насыщенность макромолекулы обеспечивает им высокую химическую стойкость и стабильность к термоокислению, а концевые функциональные группы позволяют формировать вулканизационную сетку с заданными молекулярными параметрами, придают улучшенные адгезионные свойства композициям, полученным на их основе, создают широкие возможности для различных химических превращений [1]. Исследования последних лет показали, что взаимодействие двойной углерод-углеродной связи с озоном — сложный, многостадийный процесс, в котором определены [2] лишь ключевые реакции: образование комплекса озона с двойной связью олефина, превращение его в молозонид, который распадается на амфион и карбонил. Возникшая в результате распада молозонида пара способна вновь быстро соединиться, образуя озонид в «клетке», либо по выходе из «клетки» дать стабильные карбоксильные, альдегидные или кетонные группы. Следовало ожидать, что и в случае озонирования бутилкаучука будут аналогичные процессы, однако при изучении характера распределения концевых групп [1] было выявлено отклонение от теоретической функциональности по карбоксильным группам. В этой связи представляло интерес изучить особенности реакции озонирования бутилкаучука в растворе.

В работе использовали образцы сополимеров изобутилена с изопреном марок РВ-100, 301, 400, 600 фирмы «Polysar». Перед озонированием образцы переосаждали из гексана этанолом и сушили в вакууме до постоянного веса. Озонирование проводили в додекане, свободном от озонируемых примесей, которые контролировали по прибору АДС-4. Раствор помещали в барботажный реагент и озонировали до проскака озона на выходе из реактора, температура озонирования 20°, исходная концентрация сополимеров 10 вес.%, концентрация озона $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·газа, расход озоновоздушной смеси 6 л/час.

В ходе опыта отбирали пробы, в которых после немедленной продувки аргоном определяли содержание двойных связей на приборе АДС-4. Карбоксильные группы определяли химическим методом, озониды — по содержанию активного кислорода [3]. Изменение вязкости при распаде озонидов и в ходе озонирования изучали в модифицированном вискозиметре Уббелоде при 25° в додекане, проводя озонирование непосредственно в вискозиметре. ИК-спектры записывали на приборе UR-20 в микрослое или в растворе тетрахлорметана в кювете толщиной 0,4 мм.

Известно, что при озонировании бутилкаучука конечным продуктом является олигомер, содержащий концевые карбоксильную и кетонную группы [1]. При взаимодействии каждого изопренового звена с озоном следует ожидать образования эквимольного отношения карбоксильных и кетонных групп. Однако представленные на рис. 1 экспериментальные данные указывают на отклонение от теоретической зависимости, обнаруживаемое по содержанию карбоксильных групп; при этом возможность протекания реакции декарбоксилирования [4] исключалась условиями

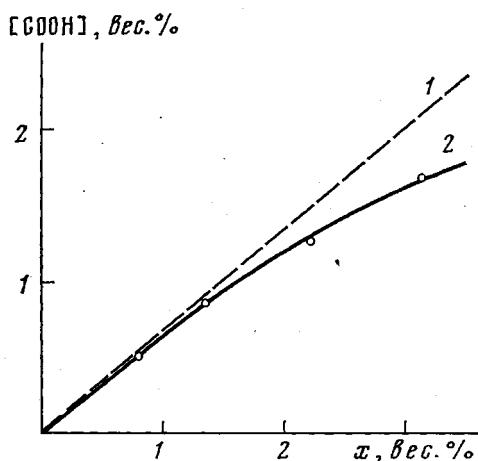


Рис. 1

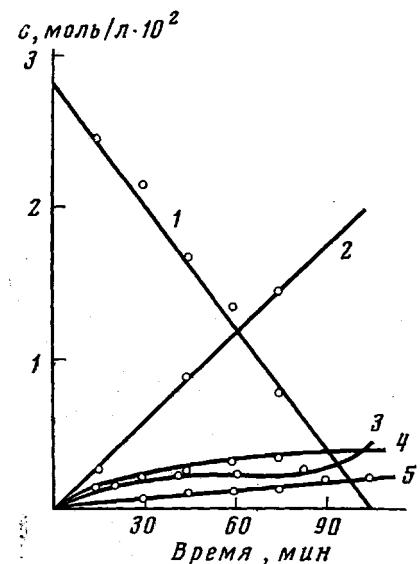


Рис. 2

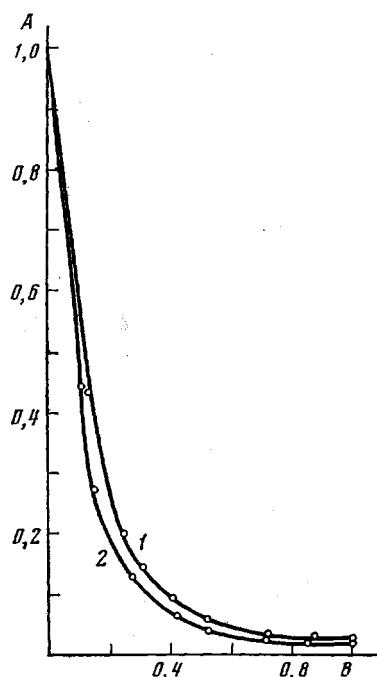


Рис. 3

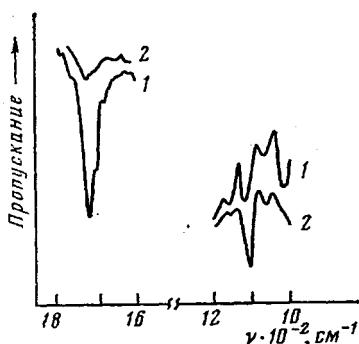


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость содержания карбоксильных групп в олигомере от содержания изопреновых звеньев x в бутилкаучуке согласно расчетным (1) и экспериментальным данным (2)

Рис. 2. Зависимость содержания промежуточных и конечных продуктов в ходе озонирования бутилкаучука: 1 – непрореагировавшие изопреновые звенья; 2 – карбоксильные группы (в присутствии пиридина); 3 – карбоксильные группы (без добавок); 4 – озониды (в присутствии метилбутилкетона); 5 – озониды (без добавок)

Рис. 3. Изменение отношения приведенной вязкости раствора бутилкаучука при озонировании в координатах $(\eta_{ud}/c)/(\eta_{ud}/c)_0$ (A), $1 - y/y_0$ (B), где y , y_0 – текущая и исходная концентрация двойных связей. 1 – озонирование без добавки, 2 – в присутствии амилового спирта (1 : 10)

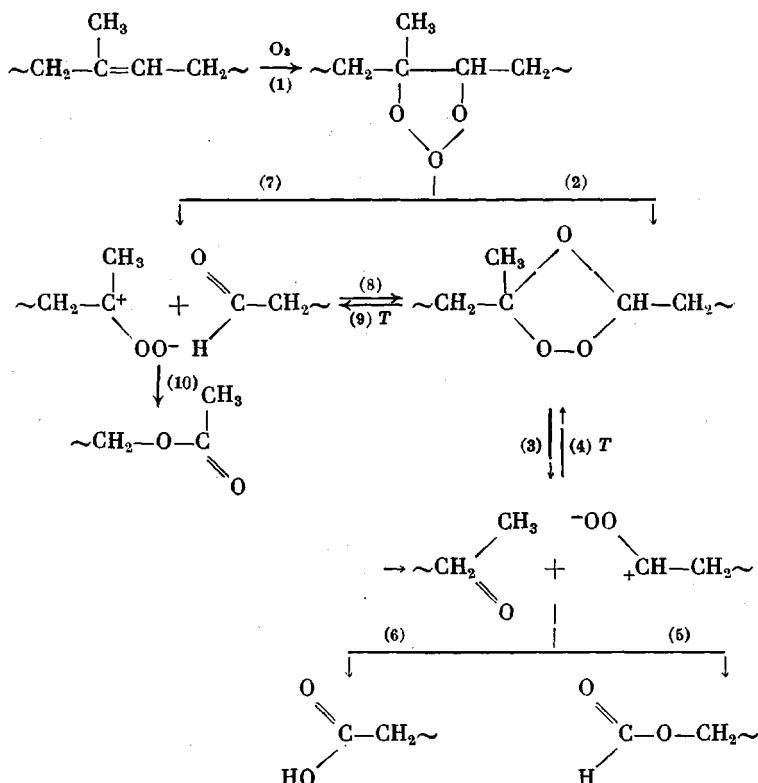
Рис. 4. ИК-спектры продуктов озонирования бутилкаучука (1) и гептена-1 (2)

эксперимента. Для изучения причин этого отклонения в ходе озонирования сополимеров РВ-600 в растворе додекана фиксировали изменение ненасыщенности, вязкости, образование карбоксильных групп и озонидов (рис. 2 и 3). Одновременно записывали ИК-спектры продуктов озонирования (рис. 4). Появление и увеличение интенсивности поглощения в области $1115, 1065$ и 980 см^{-1} можно отнести к нормальным озонидам [5]. Задокументировано появление полос в области $1720-1700 \text{ см}^{-1}$, относящихся к карбонильным соединениям. Контрольное озонирование гептена-1 в аналогичных условиях показало отсутствие поглощения в этой области.

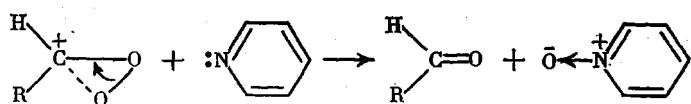
Как видно из полученных данных, образование карбоксильных групп и уменьшение вязкости начинается непосредственно после подачи озона, при этом увеличение концентрации озонидов незначительно. Следовательно, в отличие от озонирования олефинов при распаде молозонида бутилкаучука два фрагмента (карбонильное соединение и биполярный ион) выходят из «клетки» под влиянием релаксации макромолекулы, что подтверждается мгновенным снижением вязкости, и лишь незначительное количество продуктов распада успевает соединиться в «клетке», образуя нормальный озонид.

Известно [6, 7], что биполярный ион имеет высокую реакционную способность и может взаимодействовать с протонодонорными соединениями, образуя оксигидроперекиси. При реакции биполярного иона с карбонильными соединениями образуется нормальный озонид или происходит изомеризация в карбоксильную или альдегидную группы. В нашем случае при озонировании бутилкаучука в присутствии амилового спирта ускоряется падение вязкости (рис. 3), что может быть объяснено снижением содержания образующихся озонидов. Проводя озонирование в присутствии метилбутилкетона (рис. 2), который сolvатирует образующийся свободный биполярный ион, удается зафиксировать увеличение концентрации озонидов.

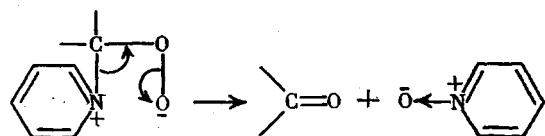
Таким образом, основная реакция, приводящая при озонировании бутилкаучука к образованию карбоксильных и кетонных групп, осложняется побочными реакциями. Схема озонирования изопренового звена бутилкаучука выглядит, вероятно, следующим образом:



Нами была изучена возможность регулирования необходимой функциональности в ходе озонирования. В литературе [8, 9] имеются сведения о влиянии пиридинина на озонирование олефинов. Было показано, что пиридин взаимодействует с биполярным ионом, образуя окись пиридинина и альдегид. Эта реакция может происходить при атаке пиридином кислорода в биполярном ионе

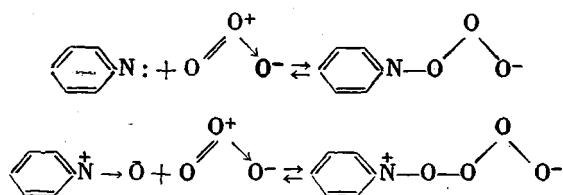


или за счет присоединения к биполярному иону с последующей реорганизацией промежуточного соединения



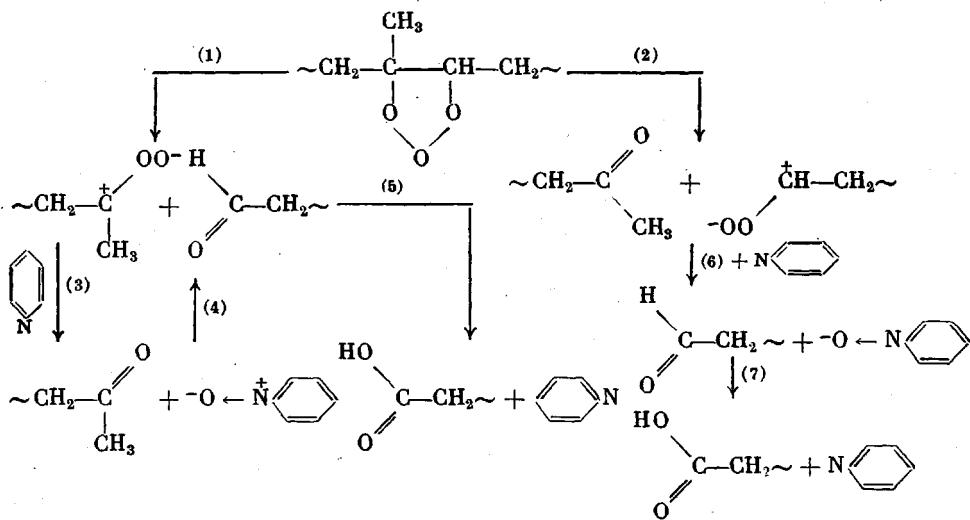
Реакцию проводили при температуре сухого льда и эквимольном отношении пиридина и двойных связей. Уже при комнатной температуре окись пиридина взаимодействует с альдегидом, окисляя его до карбоксильной группы.

Пиридин и его окись могут взаимодействовать с озоном [8]



Эти комплексы будут иметь меньшую электрофильную и повышенную нуклеофильную активность, достаточную для нуклеофильной атаки на альдегидный карбонил, что может привести к миграции иона водорода и образованию карбоксильной группы, т. е. к повышению необходимой функциональности.

Для подтверждения этого предположения проводили озонирование бутылкаучука в присутствии десятикратного по отношению к двойной связи пиридина при комнатной температуре. Как и предполагалось, в ходе расходования двойных связей происходит образование карбоксильных групп, близкое к теоретическому (рис. 2). При этом в ИК-спектрах конечных продуктов отсутствуют полосы, характерные для озонидов, т. е. в присутствии пиридина молозонид распадается на карбонильное соединение и биполярный ион, который под влиянием пиридина очень быстро изомеризуется по следующей схеме:



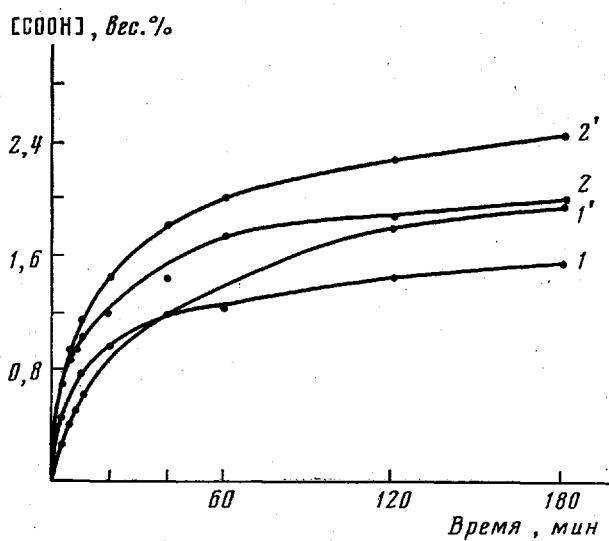
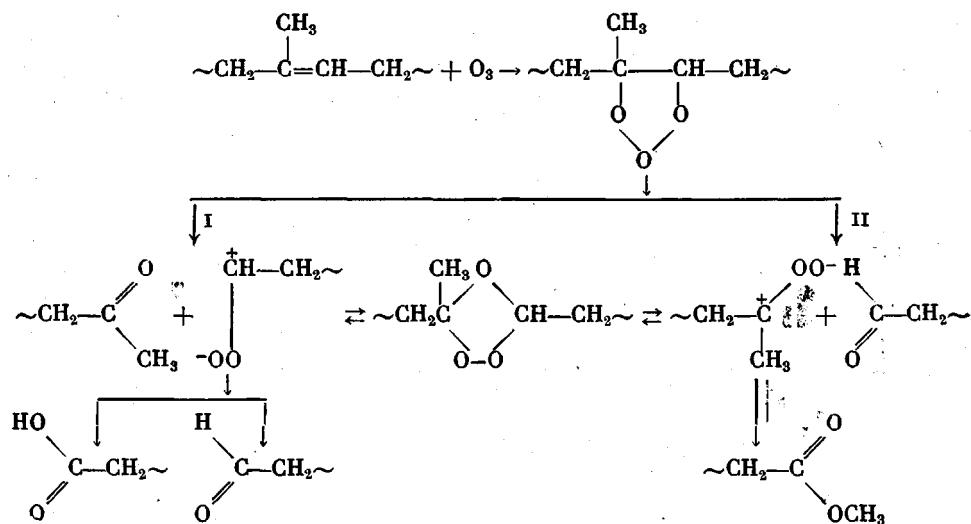


Рис. 5. Накопление карбоксильных групп при нагревании озонированного бутилкаучука при 80 (1, 1') и 120° (2, 2') без добавок (1, 2) и в присутствии пиридина (1:10) (1', 2')

Следует отметить, что после полного исчерпания двойных связей резко увеличивается скорость образования карбоксильных групп, вероятно, за счет образования озонопиридиновых комплексов. Пиридин оказывает влияние на термораспад озонидов, причем в начальной стадии увеличение содержания карбоксильных групп замедляется, однако в конечном продукте распада озонида при всех температурах содержание карбоксильных групп приближается к теоретическому, т. е. выше, чем при распаде озонидов в отсутствие пиридинина (рис. 5). Это можно объяснить следующим образом:



В случае I пиридин взаимодействует с биполярным ионом и направляет его изомеризацию в сторону образования карбоксильных групп, исключая реакцию образования альдегидов. В случае II пиридин также взаимодействует с биполярным ионом, образуя окись пиридинина, которая окисляет получающийся альдегид в кислоту, исключая при этом образование дефектных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирпичников П. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2457.
2. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2345.
3. Юрьев Ю. Н., Разумовский С. Д. Ж. орган. химии, 1974, т. 10, № 6, с. 1145.
4. Насыбуллин Ш. А., Зарипов И. Н., Дюльдева А. В., Файзуллин И. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1688.
5. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 115.
6. Поспелов М. В., Меняйло А. Т., Калико О. Р., Бортин Т. А., Беляева Е. С., Карапетян Ю. З. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 2, с. 247.
7. Юрьев Ю. Н. Использование озона в органическом синтезе. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1976, с. 14.
8. Stomp G., Jr., Jonson J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 4, p. 915.
9. Меняйло А. Т., Поспелов М. В. Успехи химии, 1967, т. 36, № 4, с. 677.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
15.I.1982

SOME FEATURES OF OZONIZATION OF COPOLYMERS OF ISOBUTYLENE WITH ISOPRENE IN SOLUTION

Beresnev V. V., Stepanov Ye. A., Kirpichnikov P. A.,
Zverev A. V., Shakirova A. K.

Summary

The features of ozonization of copolymers of isobutylene with isoprene in solution have been studied. The mechanism of the ozonization reaction was proposed. The composition of ozonization products was studied. The role of pyridine in this reaction was shown.