

УДК 541.64:542.943

ОЗОНОЛИЗ ТРОЙНОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА В РАСТВОРЕ

© 2001 г. Е. А. Хазова, Н. Н. Шугурова, Е. И. Григорьев,
И. С. Докучаева, А. Г. Лиакумович, Я. Д. Самуилов

*Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68*

Поступила в редакцию 01.12.2000 г.
Принята в печать 12.04.2001 г.

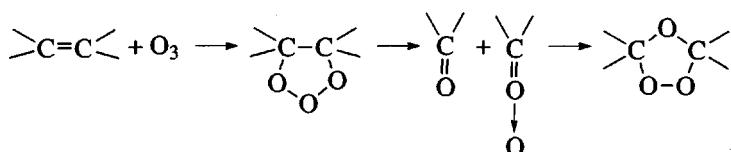
Тройной этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ), полученный с использованием дициклопентадиена, при озонолизе в гексане образует гель, устойчивый ко многим агрессивным воздействиям. Озонолиз каучука СКЭПТ в гексане в присутствии пиридина не позволяет избежать образования межмолекулярных сшивок. При озонолизе в присутствии таких уловителей карбонилоксидов, как этиловый спирт, ацетон, характеристическая вязкость растворов каучука не меняется. Каучуки с 1,2,4-триоксолановыми структурами более устойчивы к процессам дальнейшего озонирования, по сравнению с каучуками с аллоксигидроперекисными группами.

Физико-механические свойства полимеров существенно зависят от наличия в их структуре полярных групп. Полярные группы позволяют увеличить адгезионные, когезионные свойства полимеров, их наличие создает предпосылки для осуществления дальнейших процессов химической модификации. Тем самым появляется возможность качественного изменения свойств первоначальных полимеров.

Промышленные каучуки общего назначения, получаемые в России, как правило, путем полимеризации мономеров с использованием катализаторов Циглера–Натта, в своем составе обычно содержат лишь двойные углерод–углеродные связи и насыщенные атомы углерода. Возможности улучшения свойств этих каучуков методами хи-

мической модификации основаны на введении в их структуру полярных групп [1–3].

Одним из привлекательных методов функционализации непредельных каучуков кислородсодержащими группами является их озонолиз, который протекает в мягких условиях, поэтому он легко реализуем. Взаимодействие озона с алкенами включает ряд стадий: первоначально по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения образуется 1,2,3-триоксолан, который претерпевает ретро-1,3-диполярный распад с образованием карбонильных соединений и оксидов карбонилов. Получившиеся продукты вновь вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием вторичного озонида – 1,2,4-триоксолана [4, 5]



Синтетическая ценность реакции озонолиза заключается в том, что образующиеся промежуточные соединения – карбонилоксиды и карбонильные

соединения – могут быть “перехвачены” различными реагентами, что позволяет целенаправленно превращать углерод–углеродную двойную связь в сложные функциональные группы.

Озонолиз каучуков с двойными связями в основной цепи сопровождается понижением их ММ

E-mail: hzv@mail.ru, oms@kstu.ru (Хазова Елена Александровна).

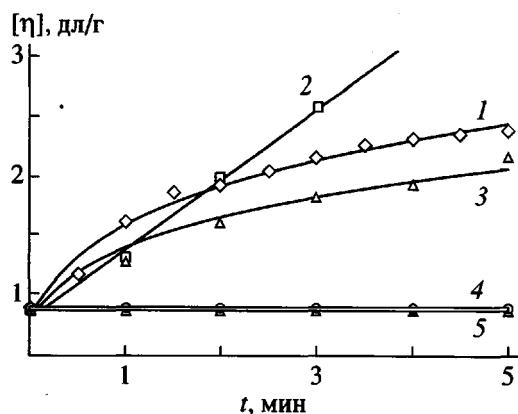


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ раствора каучука СКЭПТ в гексане в зависимости от продолжительности времени озонирования t его 1%-ного раствора без добавок (1); с добавкой эквимольного количества пиридина по отношению к кратным связям (2); с добавкой этианола при мольном соотношении $C=C$: этианол = 1 : 0.5 (3) и 1 : 1 (4); с добавкой ацетона при мольном соотношении $C=C$: ацетон = 1 : 2 (5).

[6], хотя при этом решается задача функционализации каучуков, в целом факт уменьшения их ММ неблагоприятен.

В связи с этим вызывают интерес тройные этиленпропиленовые каучуки (СКЭПТ). Особенность строения их макромолекул заключается в том, что основная цепь содержит только насыщенные атомы углерода, а двойные углерод-углеродные связи находятся в боковых фрагментах. Поскольку активность связей $C-H$ в реакциях с озоном значительно ниже, чем связей $C=C$ [4–7], появляется возможность провести химические изменения только в боковых фрагментах, строение же основной цепи можно сохранить неизменным.

Озонолиз каучука СКЭПТ, полученного с использованием этилиденнорборнена, был исследован ранее [8]. Результаты свидетельствуют о том, что его озонолиз сопровождается увеличением характеристической вязкости. Авторы работы [8] объясняют это тем, что возникающие в ходе озонолиза карбонильные и карбонилоксидные группы, связанные с основной цепью полимера, реагируют друг с другом частично межмолекулярно. Такая, инициированная озоном, вулканизация каучука СКЭПТ делает проблематичной возможность рассматривать озонолиз как способ модификации этого полимера. Нами были предприняты попытки нахождения таких условий озонолиза каучука СКЭПТ, при которых межмолекулярное взаимодействие макромолекул было бы минимальным. Основное внимание при этом уделили реакци-

ям, позволяющим связывать карбонилоксиды в относительно химически малоактивные соединения, поскольку за факт озонной вулканизации, как на то указывают данные работы [8], в первую очередь ответственна высокая реакционная способность карбонилоксидных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СКЭПТ производства АО "Нижнекамскнефтехим", содержащий 35% пропилена и 5.8% ДЦПД. Низкомолекулярные примеси и антиоксиданты удаляли переосаждением в ацетоне.

Озонолиз проводили в стеклянном барботажном реакторе с пористым дном, в который помещали раствор каучука. В качестве растворителя применяли гексан, CCl_4 . Температура $-15^{\circ}C$. Через реактор продували озоновоздушную смесь $[O_3] = 1.5-2.4 \times 10^{-5}$ моль/л со скоростью 14 л/ч.

За ходом реакции следили по изменению вязкости системы. Озонолиз проводили непосредственно в резервуаре видоизмененного вискозиметра Уббелоде, в который была впаяна трубка для подвода озоновоздушной смеси. Характеристическую вязкость рассчитывали по уравнению Шульца-Блашке [9]

$$[\eta] = (\eta_{уд}/c)/(1 + 0.28\eta_{уд});$$

в контрольных точках отбирали пробы и вычисляли $[\eta]$ обычным способом. Контрольные опыты показали, что расхождение между определениями не превышало 1%.

Изменение кислотного числа определяли титрованием раствора каучука щелочью [10].

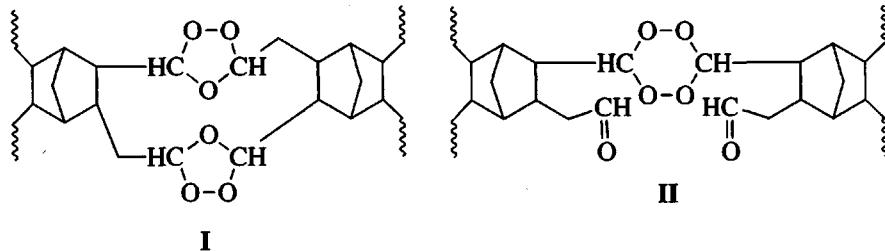
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии озона с 1%-ным раствором каучука СКЭПТ в гексане происходит увеличение характеристической вязкости раствора (рис. 1), и со временем в нем образуется гель.

Таким образом, каучуки СКЭПТ, полученные как с использованием этилиденнорборнена, так и дициклопентадиена, ведут себя сходно: процесс озонолиза сопровождается образованием межмолекулярных сшивок. Выделенный гель, как, оказалось, обладает уникальной химической стойкостью: он остается неизменным при контакте в течение 6 месяцев с такими растворителями, как гексан, четыреххlorистый углерод, толуол, вода, концентрированные серная и азотная кислоты. Высокая стойкость озонных вулканизаторов в кислых средах позволяет предполагать, что связи

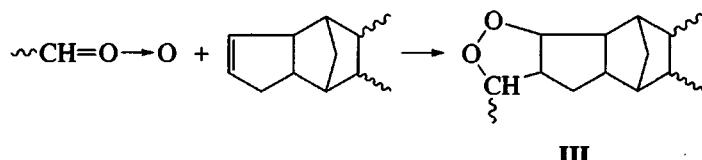
между макромолекулами имеют не только структуру вторичных озонидов (I) или димеров оксидов

карбонилов (II), поскольку перекиси [10] и ацетали [11] неустойчивы в этих условиях.

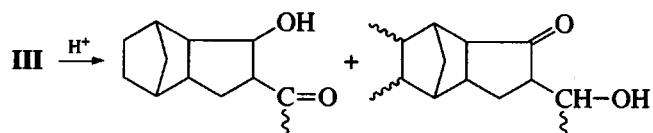


По всей видимости, идет также 1,3-диполярное циклоприсоединение карбонилоксидной группы, связанной с норборнановым циклом одной мак-

ромолекулы с циклопентеновым кольцом второй макромолекулы, приводящее к получению производных 1,2-диоксолана

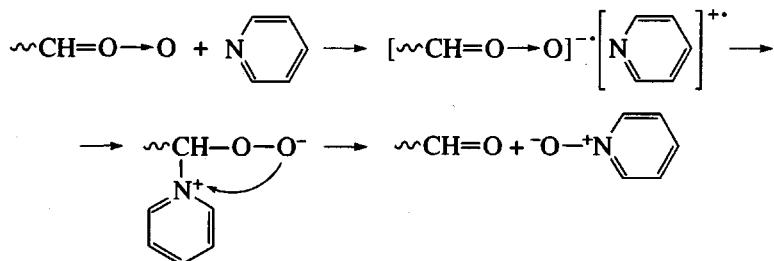


Их образованием можно объяснить повышенную стойкость озонных вулканизатов в кислых средах. Кислотно-катализируемое разложение фрагментов III может приводить к образованию кетоспиртов при сохранении связи между отдельными макромолекулами.



Поскольку причиной гелеобразования при озонолизе каучука СКЭПТ являлось, по нашему мнению, взаимодействие карбонилоксидных групп од-

ной макромолекулы с двойными связями другой макромолекулы, с целью предотвращения этой побочной реакции была предпринята попытка перехвата карбонилоксидов пиридином. Известно [4, 5], что пиридин реагирует с карбонилоксидами, образуя карбонильные соединения и N-оксид пиридина. Имеются указания на то, что при взаимодействии карбонилоксидов с донорами электронов на первой стадии образуются ион-радикалы [12]. В соответствии с этими данными можно предполагать, что пиридин реагирует с карбонилоксидами, образуя на промежуточных стадиях бетаин, который распадается впоследствии на N-оксид пиридина и альдегид

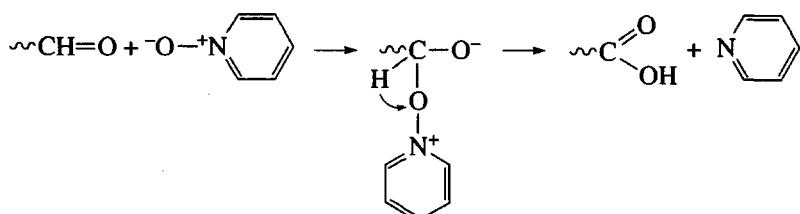


Однако использование пиридина не дало ожидаемого результата. Более того, оказалось, что в

присутствии пиридина вязкость системы нарастает даже быстрее, чем при его отсутствии (рис. 1).

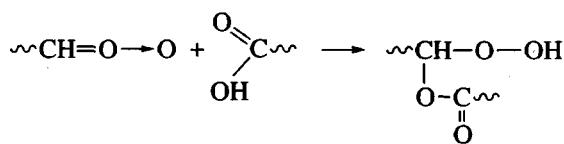
При этом было отмечено, что в течение первых 5 мин озонолиза в присутствии пиридина происходит возрастание кислотного числа. Содержание карбоксильных групп достигает 2.2% от массы каучука, и затем эти карбоксильные группы

постепенно исчезают. Наблюдаемое явление согласуется с тем, что в рассматриваемом случае N-оксид пиридина, по всей видимости, окисляет образовавшиеся альдегидные группы до карбоксильных



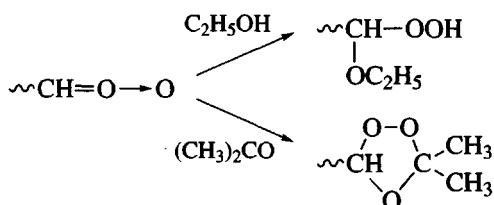
Факторами, способствующими этому превращению, являются как высокая нуклеофильность N-оксида пиридина, который способен замещать различные группы у атома углерода [13, 14], гетероатомов [15], так и повышенная электрофильность системы замещенного глутарового диальдегида, образующегося на первой стадии при взаимодействии альдегидокарбонилоксида с пиридином.

Появление карбоксильных групп на макромолекулах каучука СКЭПТ обусловливает возможность их взаимодействия с карбонилоксидными группами, локализованными на других макромолекулах, что приводит к постепенному гелеобразованию в системе



Таким образом, пиридин не позволяет избежать макромолекулярных сшивок при озонолизе

каучука СКЭПТ, полученного с использованием дициклопентадиена. Подходящими реагентами для этих целей оказались этиловый спирт и ацетон, реагирующие с карбонилоксидами с образованием этоксигидроперекиси и производных 5,5-диметил-1,2,4-триоксоланов [4, 5].



При этом оказалось, что мольное количество вводимых добавок должно быть не меньше, чем мольное количество двойных связей в озонированном каучуке. При несоблюдении этого условия вязкость реакционной смеси из-за образования межмолекулярных сшивок в случае применения этилового спирта непрерывно возрастает (рис. 1). При использовании ацетона эффект увеличения ММ отсутствует при двухкратном мольном избытке ацетона по отношению к двойным связям.

Улавливание карбонилоксидов путем взаимодействия с целенаправленно вводимыми дополнительными реагентами принципиально позволяет избежать гелеобразования в реакционной системе. Однако возможность практического использования того или иного метода перевода карбонилоксидных групп в относительно устойчивые соединения определяется тем, насколько вторичные продукты стабильны к действию озона. Если продукты улавливания карбонилоксидов сами легко реагируют с озоном, то появляется возможность их исчезновения в ходе озонолиза и тем самым становится невозможной процедура модификации каучука, основанная на химических превращениях перекисных групп. Поэтому дополнительно исследовали стабильность к действию озона озинированных каучуков, в которых карбонилоксидные группы были уловлены спиртом и ацетоном (рис. 2).

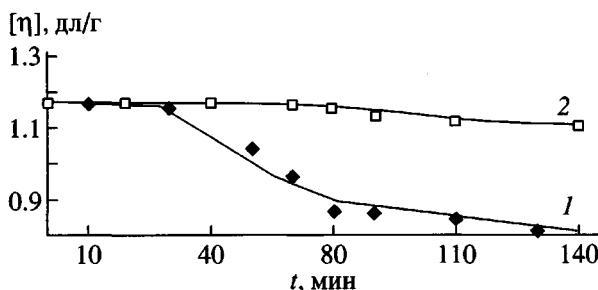
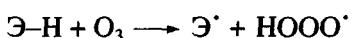


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ раствора каучука СКЭПТ в четыреххлористом углерода в зависимости от продолжительности времени озонирования t его 1%-ного раствора в присутствии этанола при мольном соотношении $\text{C}=\text{C}$: этанол = 1 : 1 (1) и в присутствии ацетона при мольном соотношении $\text{C}=\text{C}$: ацетон = 1 : 2 (2).

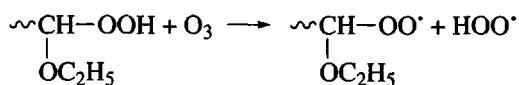
Оказалось, что каучуки с α -этоксигидроперекисными группами менее стойки к действию озона, чем озонированные каучуки, где карбонилоксидные группы уловлены ацетоном.

В обоих случаях дальнейшее озонирование сопровождается уменьшением вязкости систем, что указывает на понижение ММ полимера. Однако когда в каучуке содержатся гидроперекисные группы, этот процесс выражен намного резче.

Имеющиеся данные указывают на то, что взаимодействие озона с элемент-водородными связями развивается по радикальному пути [7, 16]



Прочность связей элемент-водород определяет реакционную способность таких соединений в этих реакциях [7, 16, 17]. Поскольку прочность связи водород-кислород в алкилгидроперекисях [18] существенно меньше прочности связей углерод-водород [7, 16], становится понятной пониженная устойчивость каучука с аллоксигидроперекисными группами к действию озона. Можно предполагать, что первичным актом в этом случае является реакция



И гидротриоксидный, и пероксидный радикалы могут вызвать образование радикальных центров на цепи макромолекулы каучука (межмолекулярный и внутримолекулярный радикальный отрыв водорода). Последующий β -распад макромолекул с радикальными центрами в основной цепи приводит к понижению ММ и, как следствие, к понижению вязкости системы. Последнее обстоятельство обнаруживается экспериментально. Так как при улавливании карбонилоксидов ацетоном не образуется гидроперекисных групп, устойчивость такого каучука в реакциях озонирования оказывается выше.

В ИК-спектрах прооzoneированного в присутствии спирта каучука СКЭПТ проявляются широкая полоса поглощения в области 3350–3550 cm^{-1} , соответствующая ассоциированным группам OH; полоса поглощения при 1718 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), полосы поглощения при 1005, 1040, 1069, 1100 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям связи O–O. ИК-спектры каучука СКЭПТ, прооzoneированного в присутствии ацетона, сходны со спектрами образцов, озонированных в присутствии спирта, но отсутствуют валентные полосы поглощения гидроперекисных групп. Эти данные под-

тверждают протекание реакций по обсуждаемым схемам.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что наиболее предпочтительным для введения полярных групп в макромолекулы каучука СКЭПТ, полученного с использованием дициклопентадиена, является озонолиз в присутствии перехватчиков карбонилоксидов – кетонов, в частности в присутствии ацетона. Пере-кисные связи в 1,2,4-триоксоланах, возникающих в качестве боковых фрагментов в каучуке СКЭПТ, при этом могут служить реакционными центрами, позволяющими в дальнейшем проводить реакции с их участием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартемьянова И.М., Коробова Л.М. Химическая модификация этилен-пропиленовых каучуков. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1975.
2. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972.
3. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2344.
6. Григорьев Е.И., Береснев В.В. // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 35.
7. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 51.
8. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 336.
9. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. // Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Пер. с нем. под ред. Зубова В.П. М.: Химия, 1976.
10. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л.: Химия, 1972.
11. Защитные группы в органической химии / Под ред. МакОми Дж. М.: Мир, 1976.
12. Назаров А.М., Ямилова Г.А., Комиссаров В.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 4. С. 650.

13. Fife W.K., Xin Y. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 4. P. 1278.
14. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Прокопьев Т.М. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. № 4. С. 671.
15. Bassindale A.R., Stout T. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. № 28. P. 3403.
16. Богуславская Л.С., Карташов А.В., Чувакин Н.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 6. С. 865.
17. Рахманкулов Д.Л., Курамшин Э.М., Злотский С.С. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 923.
18. Lay T.H., Bozzelli J.W. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 49. P. 9505.

Ozonolysis of Ethylene–Propylene Terpolymer in Solution

E. A. Khazova, N. N. Shugurova, E. I. Grigor'ev, I. S. Dokuchaeva,
A. G. Liakumovich, and Ya. D. Samuilov

Kazan State Technological University,
ul. Karla Marksа 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract—It was shown that an ethylene–propylene terpolymer (EPDM) synthesized using dicyclopentadiene undergoes ozonolysis in hexane to yield a gel that is stable to many aggressive media. The ozonolysis of EPDM in hexane in the presence of pyridine does not allow one to prevent the formation of intermolecular crosslinks. When the ozonolysis is carried out in the presence of such catchers of carbonyl oxides as ethyl alcohol and acetone, the intrinsic viscosity of rubber solutions remains unchanged. Ozonized rubbers containing 1,2,4-trioxolane units are more stable to subsequent ozonolysis compared to the corresponding polymers bearing alkoxyhydroperoxide moieties.