

УДК 541.64:678.744

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ
ОЗОНИДОВ

С. Д. Разумовский, Г. А. Ницаивили, И. А. Титорский
Ю. Н. Юрьев

Реакция озона с олефинами обычно приводит к образованию мономерных и полимерных озонидов. Мономерные озониды являются объектом многочисленных исследований [1], и их физические и химические свойства довольно хорошо изучены, в то же время полимерные озониды описаны преимущественно как побочные продукты синтеза [2, 3]. До настоящего времени отсутствуют сведения об их физико-химических свойствах, строении и путях образования при действии озона на олефины.

Экспериментальная часть

Озон получали пропусканием струи кислорода через зону тлеющего разряда при 6—9 кВ. Концентрацию его изменяли в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л путем изменения напряжения на электродах разрядника. Полимерные озониды синтезировали пропусканием смеси озон—кислород ($0,9$ — $4,0$ см³/сек) через раствор олефина (5—15 г) в ССl₄, гексане или СН₂Cl₂ (30—100 мл) при —80—0°. Поскольку озон при этом поглощался количественно, после появления следов озона на выходе из реактора реакцию считали оконченной. В ряде случаев во избежание переокисления реакцию прерывали по достижении 90—95%-ной конверсии в расчете на поглощенный озон.

При озонировании циклоолефинов, полибутадиена и других полимеров, а также ароматических углеводородов, полимерные озониды выпадали в осадок и их отделение не представляло труда. Выделение полимерных озонидов из продуктов озонирования олефинов с открытой цепью производили после отгонки растворителя путем вакуумной ректификации на колонке при подогревании куба до 50—60°. Мономерные озониды при этом отгоняли, а олигомеры и полимерные озониды отбирали в виде кубового остатка. У синтезированных озонидов определяли состав и способность к участию в нижеописанных реакциях, характерных для мономерных озонидов.

Реакция со щелочью. К 0,4 г мелкоизмельченного озонида, смоченного спиртом, прибавляли спиртовой раствор КОН в присутствии фенолфталеина на холоду до появления устойчивого окрашивания. Расход щелочи близок к стехиометрическому или меньше его.

Реакция с NI. К 0,1 г мелкоизмельченного озонида приливали 10 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл насыщенного раствора KI. Реакционную колбу продували инертным газом и ставили в темное место на 18—30 час. Выделившийся под оттитровывали Na₂S₂O₃. Количество выделившегося иода составляло 80—100% от стехиометрии. Наличие осадка указывало на неполноту реакции.

Реакция с гидроксиламином. 0,4 г мелкоизмельченного озонида смешивали со спиртовым раствором солянокислого гидроксилamina, выдерживали при 18—22° 3 суток и затем еще 40 мин. при 50°. О протекании реакции судили по выделению HCl и образованию оксима, присутствие которого доказывали по ИК-спектрам (полоса 1680 см⁻¹) и хроматографическому анализу некоторых оксимов (например оксима валерианового альдегида).

Реакция с солями железа. 0,4 г мелкоизмельченного озонида эмульгировали в 10 мл 2%-ного водного раствора эмульгатора ОП-7 и смешивали с насыщенным раствором FeSO₄, подкисленного H₂SO₄. Смесь взбалтывали 18 час. Протекание реакции фиксировали по убыли активного кислорода и переходу Fe⁺⁺ в Fe⁺⁺⁺.

Восстановление озонидов. К 0,1—0,3 г мелкоизмельченного озонида, смоченного изопропиловым спиртом, приливали раствор изопропилата Al в изопро-

пиловом спирте, выдерживали при 18–22° 18–30 час. и затем 3 часа при 50–60°. Непрореагировавший изопропилат разлагали водой, изопропиловый спирт отгоняли, продукты реакции экстрагировали эфиром. О протекании реакции восстановления судили по уменьшению содержания активного кислорода и отсутствию кислот и в ряде случаев по составу продуктов.

Термическое разложение проводили по методике, описанной ранее [4]. ИК-спектры полимерных озонидов снимали на приборе UR-10. Спектры озонида *n*-гексена и других растворимых продуктов снимали в растворе в CCl_4 (кювета КВг, толщина 0,26 мм). Образцы для снятия спектров озонида циклогексена готовили нанесением тонкого слоя набухшего в CCl_4 продукта на пластину КВг, либо прессованием 13–15 мг образца между двумя пластинками КВг. Образцы порошкообразных озонидов готовили прессованием таблеток с КВг. Диэлектрические свойства озонидов исследовали в интервале от –60 до +50° на частотах 100, 400, 1000 и 10 000 гц с помощью моста для измерения емкости и потерь ТМ-351. Образцы готовили прессованием между листами алюминиевой фольги, которые служили электродами при измерениях. Размеры образца 50 × 50 × 0,3 мм. Рентгенограммы снимали на приборе УРС-70 с излучением CuK_α . Образцы предварительно подпрессовывали.

Результаты и их обсуждение

В зависимости от строения исходного олефина и условий проведения реакции полученные полимерные озониды были либо вязкими, вазелиноподобными (полимерные озониды бутена, гексена, октена), либо каучукоподобными (озониды циклогексена, циклооктена и др.), либо сыпучими (озониды нафталина, фенантрена). В ряде случаев реакция озона с непредельным соединением (октен-1, октен-2) сопровождается образованием как мономерного, так и полимерных озонидов. Некоторые непредельные соединения образуют только полимерные озониды. К их числу относится большинство циклических олефинов (циклооктен, циклододекатриен-1,5,9 и др.) и диеновые полимеры (полибутадиен и др.).

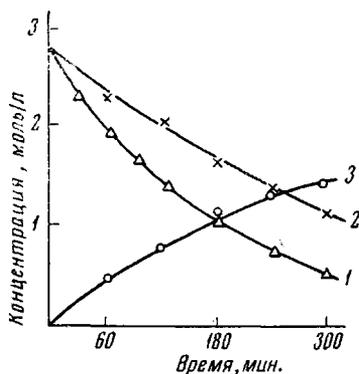


Рис. 1

Рис. 1. Термическое разложение мономерного (1) и полимерного (2) озонидов гексена-1 и накопление валериановой кислоты (3) при разложении полимерного озонида, 80°

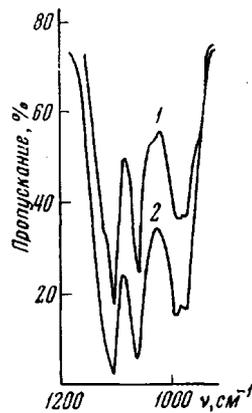


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры мономерного (1) и полимерного (2) озонидов гексена-1

Сравнение свойств полимерных озонидов со свойствами хорошо изученного мономерного озонида гексена-1 [1, 4, 5] показало, что полимерные озониды, так же, как и мономерный, вступают в реакции с NaOH , HI , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, F^{++} , смесью уксусной кислоты и цинка, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Al}$. Одной из наиболее характерных реакций озонидов является термическое разложение, которое в отличие от разложения большинства других перекисных соединений протекает не по радикальному, а по ионному механизму [4]. Исследование термического разложения полимерного озонида гексена пока-

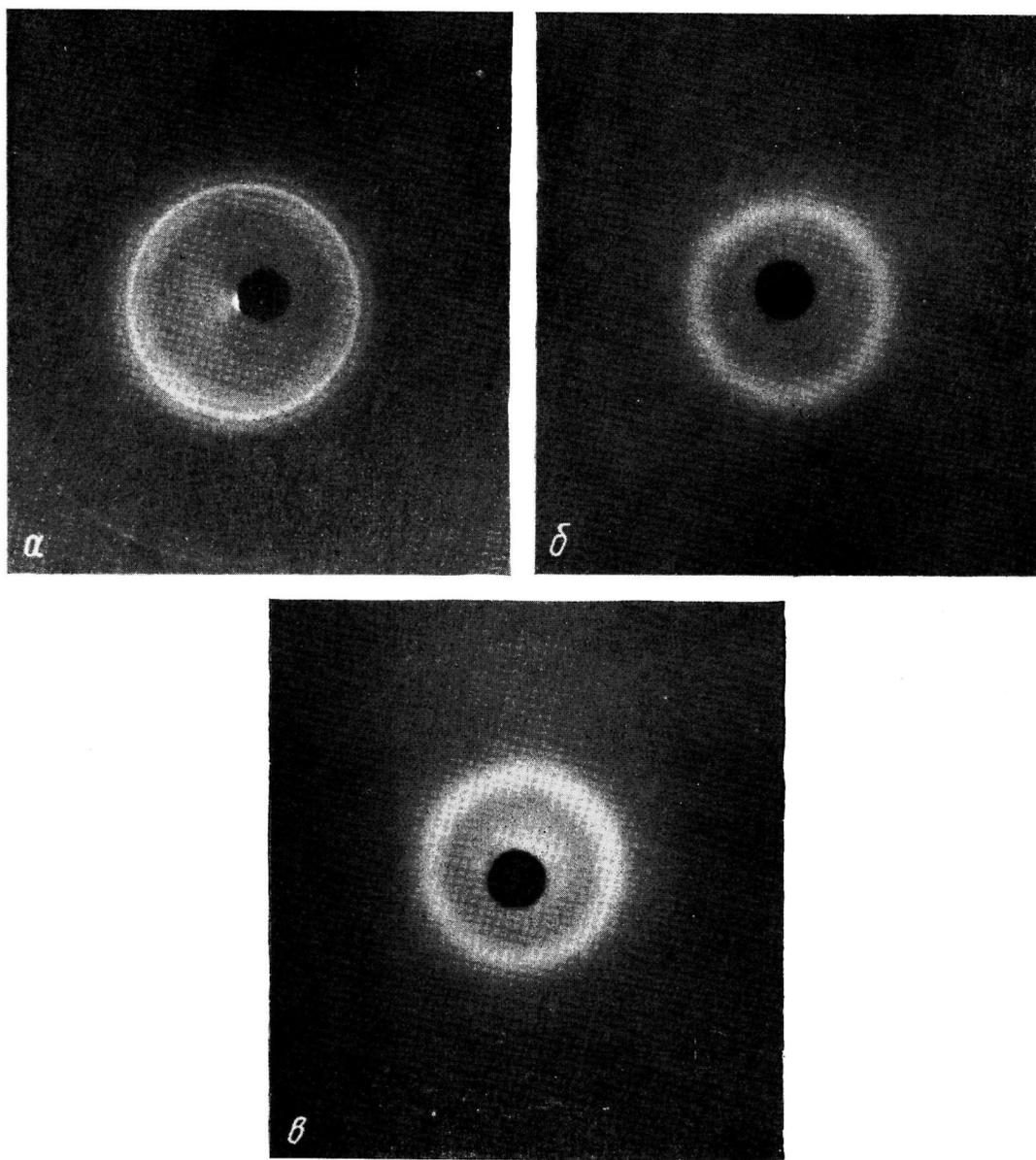


Рис. 3. Рентгенограммы полимерных озонидов на основе циклогексена (*a*), полибу-
тадиена (*b*) и сополимера бутадиена со стиролом (*c*)

зывает, что оно описывается аналогичными кинетическими закономерностями (рис. 1), хотя и протекает несколько медленнее. В табл. 1 приведены данные по составу продуктов разложения, полученные методом газожидкостной хроматографии (жидкие продукты, ИНЗ-600, жидкая фаза диоктилсебацат (10%) + себациновая кислота (2%) при 135°, на колонке длиной 1,8 м и диаметром 6 мм).

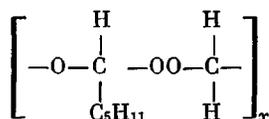
Молекулярный вес полимерного озонида гексена-1, определенный криоскопическим методом в диоксане или методом обратной эбуллиоскопии в ацетоне, дает совпадающие значения 410—420, что соответствует 3—

Таблица 1

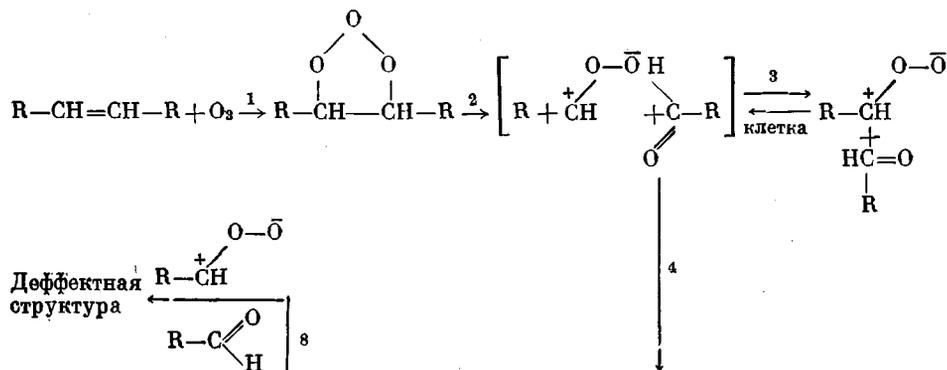
Состав продуктов термического разложения озонидов

Озонид	Продукты разложения, вес. %							Идентифицированные продукты
	Формальдегид	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	HC=OH	C ₃ H ₇ C=O	C ₅ H ₉ C=O	
Мономерный	11	1,5	2,0	22,6	19,6	2,3	38,2	1,8
Полимерный	9	3	2,0	21,0	21,7	2,3	38,6	2,4

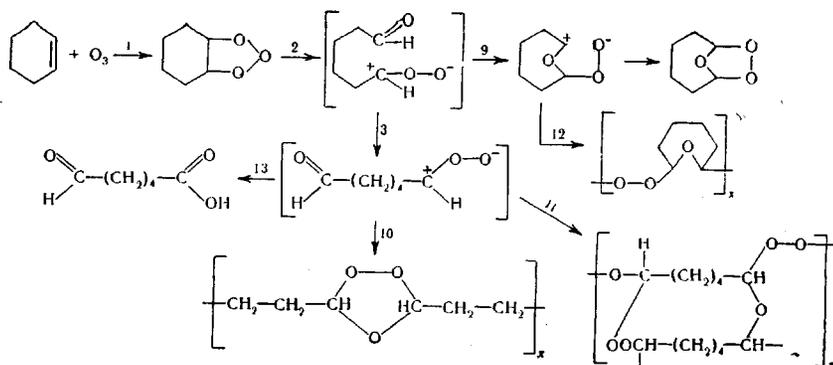
4 мономерным единицам. ИК-спектры мономерного и полимерного озонидов (рис. 2) идентичны. Характеристическими полосами для озонидов являются 1060 и 1140 см⁻¹ [5]. Поскольку концевыми группами полимерного озонида могут быть только карбоксильная или карбонильная, их наличие в молекуле должно было бы характеризоваться полосой 1710 см⁻¹, которая весьма интенсивна и отчетливо видна в спектре при разложении озонидов, начиная с 2—3%-ного разложения. Отсутствие этой полосы в ИК-спектре свежеприготовленного озонида позволяет принять для него циклическую структуру



Димерные озониды аналогичного строения были синтезированы из диоксиперекисей $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{R} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ в присутствии водоотнимающих агентов (P₂O₅) или хлора [6, 7]. Кинетическое исследование промежуточных стадий реакции присоединения озона к >C=< связи позволяет принять следующий механизм образования полимерных озонидов



приводит к образованию двух изолированных частиц



Образовавшийся на стадии (2) биполярный ион может изменить свою конформацию на более выгодную в момент распада валентной связи С—С монозоноида по реакции 3, причем время изменения конформации ($\sim 10^{-12}$ сек.) должно существенно превышать время образования С—О—С-связи по реакции 9 ($\sim 10^{-9}$ сек.). Этим следует объяснить тот факт, что при озонировании циклоолефинов C_5 и C_6 удается получить мо-

Таблица 2

Физико-химические свойства мономерного и полимерного озонидов циклогексена

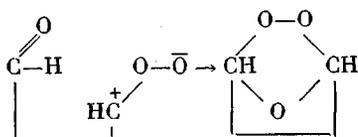
Озонид	Строение	Внешний вид	Температура пл., °С	Температура кип., °С/мм.ж	Содержание активного O_2 , %	Характеристическая пологая в ИК-спектре, см ⁻¹	Состав продуктов термического распада * вес. %
Мономерный		Бесцветная жидкость	38	32/10	12,3	1110	$\begin{matrix} O & & O \\ & & \\ H-C-R-C-H & & (24,0) \\ & & \\ H & & OH \\ O=C-R-C=O & & (36,0) \\ & & \\ HO & & O \\ O=C-R-C=O & & (24,0) \\ & & \\ O & & OH \end{matrix}$
Полимерный		Эластичное вещество белого цвета	72	не перегоняется	12,3 (в расчете на мономерное звено)	1110	$\begin{matrix} O & & O \\ & & \\ H-C-R-C-H & & (19,0) \\ & & \\ H & & H \\ O=C-R-C=O & & (20,4) \\ & & \\ H & & OH \\ O=C-R-C=O & & (24,0) \\ & & \\ HO & & OH \end{matrix}$

* R = —(CH₂)₄—.

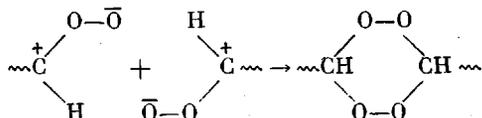
номерные озониды ($\sim 60\%$ для C_5 и 15% для C_6), в то время как для C_4 , C_7 , C_8 и др. мономерные озониды в продуктах реакции отсутствуют. Сопоставляя свойства мономерного и полимерного озонидов циклогексена (табл. 2), нетрудно убедиться в аналогии большинства их химических свойств (участие в реакциях, характерных для озонидов, сходные ИК-спектры и состав продуктов термического разложения).

Как следует из схемы, полимерный озонид может представлять набор трех структур, образующихся по реакциям 10—12. По аналогии с составом продуктов реакции озона с *n*-олефинами можно полагать, что доля продукта реакции 12 в общем балансе мала, поскольку она не должна превышать 1/3 от доли мономерного озонида. Доля продукта реакции 11, вероятно, составляет от 10 до 30% продукта реакции 10, которую следует считать преобладающей. Наличие вещества, образующегося по реакции 11, приводит к образованию поперечных связей и появлению пространственной сетки, наличие которой объясняет обычно наблюдаемое выпадение полимерных озонидов из раствора при образовании и их нерастворимость. Прекращение роста макромолекул может происходить следующими путями.

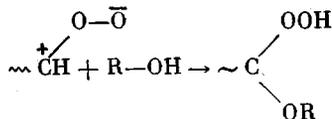
Взаимодействием концов макромолекулы с образованием макроцикла



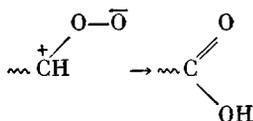
Рекомбинацией двух биполярных ионов в димерную перекись



При взаимодействии биполярного иона с аминами, кетонами, спиртами, кислотами



В результате изомеризации биполярного иона (реакция 13)



Молекулярный вес полученных продуктов вследствие их нерастворимости определить прямыми методами не удалось. По-видимому, молекулярный вес будет больше в тех случаях, когда исходный олефин имеет конформацию, препятствующую образованию пяти- или шестичленных структур. Для получения озонидов с высоким молекулярным весом из раствора должны быть удалены примеси, способные реагировать с биполярным ионом, а реакция должна проводиться при возможно более низкой температуре для уменьшения скорости изомеризации биполярного иона. Полученные с соблюдением этих условий из циклооктадиена-1,5 и из циклододекатриена-1,5,9 полимерные озониды содержали менее одной концевой группы на 100 атомов углерода (по данным ИК-спектров).

Характер рентгенограмм полимерных озонидов циклогексена, полибутиадина и сополимера бутиадина со стиролом (рис. 3) указывает на их различную структуру. Озонид циклогексена дает рентгенограмму, характерную для поликристаллического образца, тогда как рентгенограммы озонидов полибутиадина и сополимера бутиадина со стиролом свидетельствуют об их аморфной структуре (рис. 3 см. вклейку к стр. 103).

При озонировании циклогексена малая вязкость среды и отсутствие реакций, приводящих к образованию дефектных структур, способствуют получению полимерного озонида регулярной структуры, который хорошо кристаллизуется. При озонировании полимеров эти условия не соблюдаются и получаются некристаллизующиеся озониды нерегулярного строения.

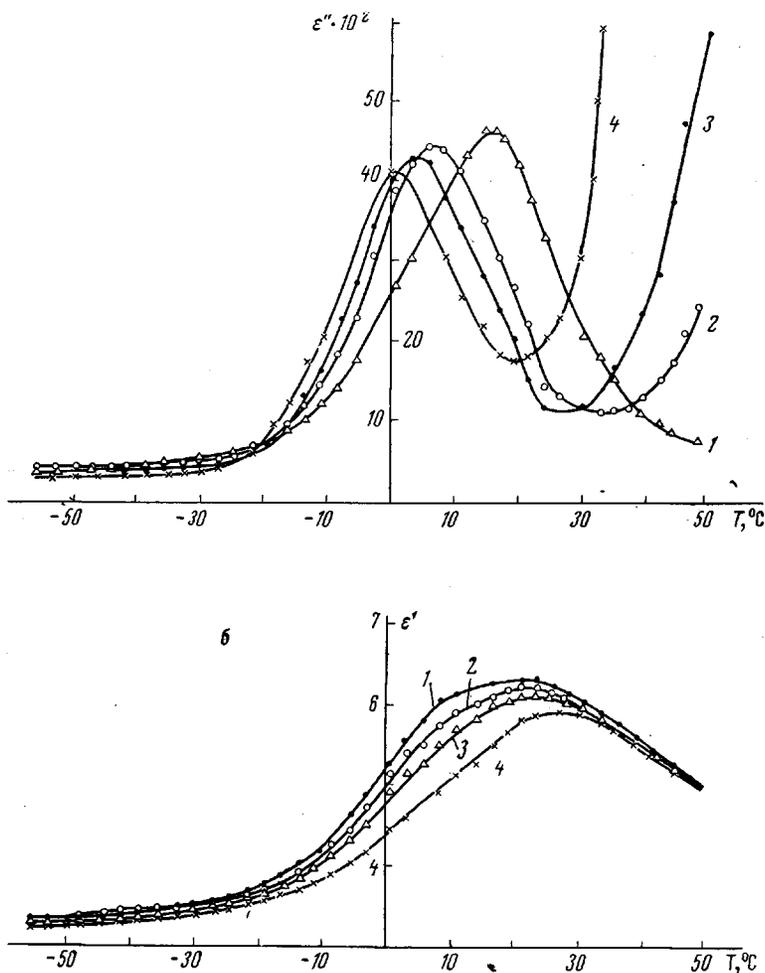


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диэлектрических потерь (а) и диэлектрической проницаемости (б) при различных частотах:

1 — 1, 2 — 10, 3 — 100, 4 — 400 кГц

Диэлектрические свойства полимерных озонидов были исследованы на примере озонида циклогексена.

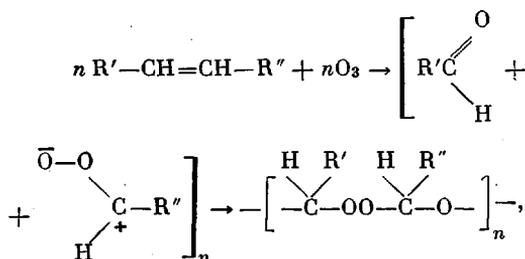
Результаты испытаний представлены на рис. 4. Максимум на кривой $\epsilon'' = f(t)$ смещается в сторону высоких температур с увеличением частоты, что указывает на релаксационный характер потерь. Увеличение потерь выше 25° обусловлено проводимостью. Диэлектрическая проницаемость в области максимума потерь резко возрастает. По наклону прямой зависимости логарифма частоты $\lg f_m$ от обратной температуры (рис. 5) определена эффективная энергия активации процесса диэлектрической релаксации ($66,5$ ккал/моль). Такие же значения обычно характерны для дипольно-

сегментальной релаксации полярных полимеров [9]. Температура стеклования, определенная как минимальная температура подвижности полярных групп (получена экстраполяцией $\lg f_m = \frac{1}{T_m}$ до $f_m = 0,16$ гц), ока-

залась равной -13° ; выше этой температуры озонид циклогексена обнаруживает высокоэластические свойства. Особенностью исследуемого продукта является зависимость величины $\epsilon''_{\text{макс}}$ от термической предыстории образца. Данные рис. 4, а получены непосредственно после прессования образца. При повторном измерении через 24 часа хранения при $20-22^\circ$ высоты максимумов уменьшились в 2 раза. Наблюдаемый эффект, по-видимому, можно объяснить протеканием медленных структурных изменений образца, например ориентацией или кристаллизацией, которые уменьшают сегментальную подвижность в образце. Температура плавления озонида, определенная капиллярным методом, равна 60° .

Полимерные озониды в зависимости от природы исходных ненасыщенных продуктов можно разделить на несколько групп.

1. Олигомерные моноацетали:



где $3 < n < 12$. Последние образуются как побочные продукты при реакции озона с олефинами с открытой цепью и имеют циклическое строение.

2. Полимерные моноозониды, которые образуются при действии озона на высокомолекулярные моноолефины (сополимеры этилена с пропиленом, полипропилен и т. д.).

3. Полимерные циклические пероксиэфиры, получаемые при реакции озона с полиеновыми соединениями (полибутадиен и др.), циклоолефинами и ароматическими углеводородами:

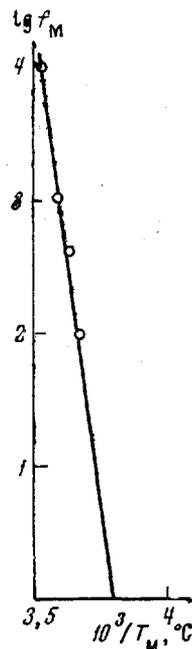
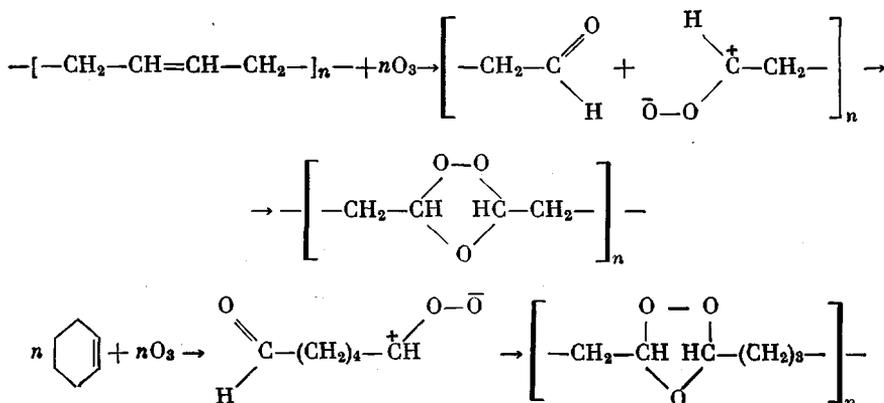
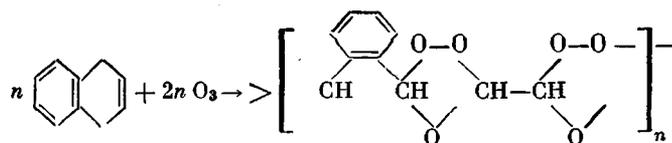
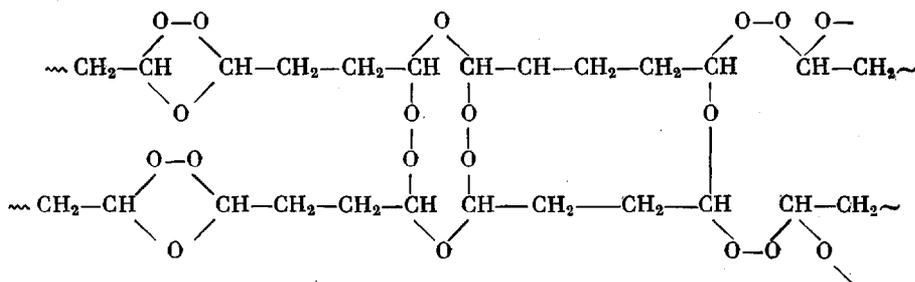


Рис. 5. Зависимость частоты максимальных потерь от $1/T_m^0$. T_m — температура максимальных потерь



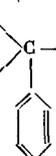
4. Смешанные полимерные пероксиэфиры, представляющие комбинацию олигомерных монопероацеталей с полимерными циклическими пероксиэфирами:



Наличие заместителей у двойной связи и различные особенности состава и строения исходных соединений позволяют существенно расширить возможности синтеза различных групп полимерных озонидов (табл. 3).

Таблица 3

Полимерные озониды, полученные при действии озона на различные ненасыщенные соединения

Исходное соединение	Строение звена полимерного озонида	Свойства
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_2 \end{array}$	$\left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{O-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \right]_n$	Белый кристаллический продукт с т. разл. 150°
Полифенилацетилен	$\left[\text{---} \begin{array}{c} \text{O-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \right]_n$ 	Слабо-желтый порошок; быстро разлагается при 20–30°
Полихлоропрен	$\left[\text{---} \begin{array}{c} \text{O-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right]_x$	Вязкая полужидкая масса
Циклогексенитрил	$\left[\text{---} \begin{array}{c} \text{O-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \right]_n$	Слегка окрашенный порошок
Циклодекатриен-1,5,9	$\left[\text{---} \begin{array}{c} \text{O-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right]_x$	Порошок белого цвета; т. пл. > т. разл.

Выражаем благодарность Б. Н. Анфимову за проведение диэлектрических измерений и А. Л. Зайдес за снятие рентгенограмм.

Выводы

1. Синтезирован ряд полимерных озонидов и исследованы их физико-химические свойства.
2. По ИК-спектрам и диэлектрическим характеристикам показано, что исследованные вещества обладают высоким молекулярным весом, а в ряде случаев — сетчатой структурой.
3. По химическим превращениям, ИК-спектрам и составу продуктов термического разложения показано, что полимерные и мономерные озониды имеют одинаковое строение.
4. Предложены возможные схемы роста и обрыва цепи при образовании полимерных озонидов и проведена их классификация.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
19 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. S. Bailey, Chem. Revs., 58, 925, 1958; А. Т. Меняйло, М. В. Поспелов, Успехи химии, 36, 662, 1967; R. W. Murray, Accounts Chem. Res., 1, 313, 1968.
2. C. Haggies, A. Tank, Ber., 41, 1703, 1908; H. Wagner, Liebigs. Ann. Chem., 410, 2931, 1915; Bellstein Handbuch Viert. Erl., v. I, 109; с. V, 29; Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., А11, 306, 1969.
3. Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, 1952, p. 8.
4. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 3, 251, 1967.
5. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, Н. Д. Гильченко, О. М. Оранская, В. К. Цисковский, Ж. органич. химии, 2, 1942, 1966.
6. A. Rieche, R. Meister, Ber., 65, 1274, 1932.
7. Е. М. Козлов, Н. В. Елсаков, А. П. Хардин, В. И. Ермарченко, А. И. Шрейберт, А. А. Попова, Ж. органич. химии, 4, 1190, 1968.
8. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 4, 1916, 1968.
9. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.

THE SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMERIC OZONIDES

S. D. Razumovsky, G. A. Niazashvili, I. A. Tutorsky, Yu. N. Yuriev

Summary

Polymeric ozonides of hexene, cyclohexene, 1,5,9-cyclododecatriene, polybutadiene, a block copolymer of butadiene and styrene etc. were prepared and their physical and chemical properties were studied. Data obtained from their behaviour during chemical reactions, their infrared spectra and the composition of the thermal decomposition products showed that both the monomeric and polymeric ozonides have the same structure. It was shown that polymeric polybutadiene ozonide is crystalline and that of the copolymer of butadiene and styrene is amorphous. The dielectric properties of the polymeric ozonide were studied, the activation energy of dielectric relaxation was found to be 66.5 kcal/mole, the glass transition temperature was -13°C . The polymeric ozonides were classified on the basis of the initial compounds and method of preparation. Possible mechanisms of chain addition and termination of the formation of polymeric ozonides were suggested.