

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, полимеры, полученные из алифатических и жирноароматических диаминов, являются сравнительно высокомолекулярными. Более низкий молекулярный вес полиамидоимидов на основе ароматических диаминов можно объяснить тем, что при проведении поликонденсации в растворе в *m*-крезоле образующийся полимер выпадал в осадок, что препятствовало дальнейшему протеканию процесса.

Следует также отметить, что полимеры на основе алифатических и жирноароматических диаминов имеют определенные температуры плавления, в то время как полиамидоимиды на основе ароматических диаминов плавятся с разложением.

В ИК-спектре полиамидоимидов на основе АГК и бензидина (рисунок) наблюдается появление в области  $1780$  и  $725\text{ см}^{-1}$  полос поглощения, характерных для колебаний  $\text{C}=\text{O}$ -связей в имидном цикле. Наряду с этим видно уменьшение интенсивности полос поглощения в области  $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об исчезновении карбоксильных групп в ходе реакции поликонденсации, сопровождающейся одновременно процессами имидизации.

Данные элементарного анализа также подтверждают высказанные предположения о структуре полиамидоимидов. Так, полимер на основе АГК и *m*-фенилендиамина содержит  $10,60\%$  азота (вычислено  $10,83\% \text{ N}$ ).

### Выводы

Взаимодействием ангидрида гемимеллитовой кислоты с различными диаминами получены мономерные аминокислоты, поликонденсацией которых синтезированы полиамидоимиды и исследованы их некоторые свойства.

Казахский государственный университет  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
15 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Week, 1965, № 15, 37.
2. Англ. пат. 1032649; Chem. Abstr., 65, 13904, 1966.
3. S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc., 1968, 1565.
4. D. F. Longrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
5. Пат. США 3355427; РЖХим, 8С349, 1969.
6. Пат. США 3377321; РЖХим, 13С373, 1969.
7. Пат. США 3325540; Chem. Abstrs, 67, 64913, 1967.

УДК 541.64:678.762:546.214

### СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ И С 3-*транс*-1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОМ

Г. А. Ницашвили, С. Д. Разумовский, И. А. Тутэрский

Механизм реакции озона с двойными связями изучали главным образом на низкомолекулярных олефинах. Озонирование же полимеров проводили в основном с целью установления строения макромолекул [1] и механизм реакции принимали по аналогии с низкомолекулярными соединениями, однако получающиеся полимерные озониды изучены недостаточно. В ИК-спектрах озонидов олефинов имеются полосы поглощения при  $1062$  и  $1110\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к связям  $\text{C}-\text{O}$  озонида [2]. Кроме того, отмечено наличие полос  $830$  и  $1110\text{ см}^{-1}$  у *цис*-изомера метилOLEАТА и  $1320\text{ см}^{-1}$  у *транс*-изомера [3]. В спектрах озонида бутена-2 при-

существуют полосы при 1080 и 1110  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к озонидной группе [4].

Цель настоящей работы — изучение состава и строения продуктов озонирования полибутадиена и низкомолекулярного аналога 3-*транс*-1,5,9-циклододекатриена в различных условиях и выяснение механизма их озонирования.

### Экспериментальная часть

Использовали *цис*-1,4-полибутадиен марки «Карифлекс-ВР», содержащий 95% *цис*-1,4-структуры. Полибутадиен трижды пересаждали из 1%-ного бензольного раствора метанолом при  $-50$ — $60^\circ$ . Озонолиз проводили смесью озона с кислородом (5—6% озона), полученной в озонаторе, описанном ранее [5].

1,5 г полибутадиена или 3-*транс*-1,5,9-циклододекатриена растворяли в 75 мл растворителя (хлороформа, четыреххлористого углерода,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , бензола или циклогексана). Полученный раствор подвергали озонированию в барботажном реакторе с пористой стеклянной пластинкой при  $-20$ ,  $-60$  и  $-70^\circ$ . Озонирование проводилось до появления озона на выходе из реактора. Проскок озона контролировали спектрофотометрически по полосе поглощения 254  $\text{ммк}$ .

Образующуюся при озонлизе полибутадиена и циклододекатриена нерастворимую часть отфильтровывали и высушивали в вакууме. Полученный из полибутадиена продукт представляет собой белую каучукоподобную массу с т. разл.  $\sim 95$ — $100^\circ$ , а из циклододекатриена — белый порошок с т. пл.  $107$ — $123^\circ$ . Их свойства описаны нами ранее [6].

Термическое разложение озонидов проводили в вакууме в стеклянных ампулах при постепенном повышении температуры: 5 час. при  $80^\circ$ , 2 часа при  $90^\circ$  и 30 мин. при  $135^\circ$ .

ИК-спектры озонидов и продуктов их разложения снимали на спектрофотометре UR-10. Образцы для снятия спектров готовили в виде пленок, отлитых из раствора на пластинках KBr, таблеток, спрессованных из KBr, пленок, полученных между пластинками KBr, или растворов.

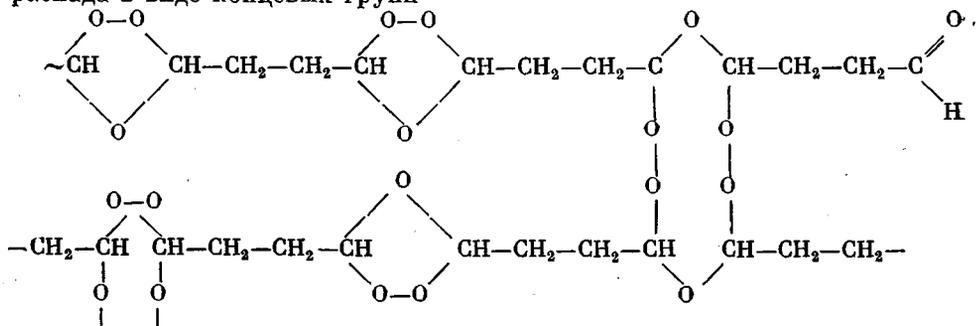
Озонирование в присутствии метанола, ацетона и уксусного альдегида проводили следующим образом. В колбе с 75 мл четыреххлористого углерода растворяли 1,5 г полибутадиена или циклододекатриена и добавляли 20 мл метанола, ацетона или уксусного альдегида. Частично выпавший в осадок полимер при добавлении метанола и ацетона снова растворяли при встряхивании и подвергали озонированию в условиях, описанных выше.

### Результаты и их обсуждение

Положение полос поглощения в ИК-спектрах полибутадиена, циклододекатриена и продуктов их реакции с озоном приведено в таблице.

После реакции озона с полибутадиеном, как и следовало ожидать, уменьшается интенсивность полос поглощения при 743 и 780  $\text{см}^{-1}$  (неплоские деформационные колебания связи C—H), 967  $\text{см}^{-1}$  (*транс*-1,4-звенья), 993  $\text{см}^{-1}$  (концевые —  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 1403  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}$  в плоскости  $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ ), 1650  $\text{см}^{-1}$  (*цис*-1,4-звенья) и 3000—3070  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}$  в  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). В конце реакции полосы, соответствующие двойным связям, исчезают полностью.

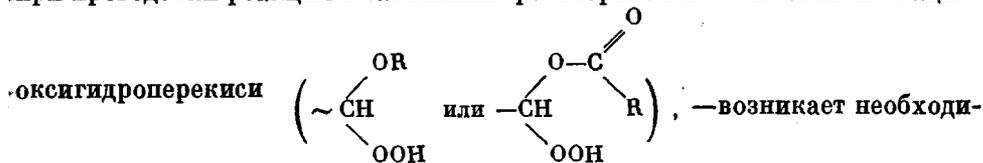
В спектрах продуктов реакции озона с полибутадиеном, полученных в  $\text{CHCl}_3$  при  $-60^\circ$ , появляется ряд новых полос поглощения (830, 980, 1065, 1115, 1360 и 1380  $\text{см}^{-1}$ ). В ИК-спектре озонида циклододекатриена, кроме отмеченных полос поглощения, появляются две новые полосы 1180 и 1620  $\text{см}^{-1}$ . Реакция в этих условиях приводит к образованию полимерных озонидов, в которых содержится некоторое количество продуктов распада в виде концевых групп



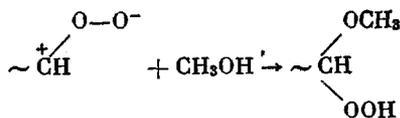
Положение и интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах продуктов озонирования полибутадиена,  $см^{-1}$

Исходный чис- 1,4-полибута- диен	3-транс-1,5,9- циклододекат- риен	Продукт озони- лиза 3-транс-1, 5,9-циклододек- атриена в $CCl_4$	Озонированный полибутадиен						
			в хлорофор- ме	прогретый после озони- лиза при 80° (6 час.)	предваря- тельно изо- меризован- ный	озонированный с добавками			
						метанола	уксусно- го алде- гида	ацетона	
743 с	—	—	—	810 сл.	—	—	845 сл	—	850 сл
780 сл	860 сл	—	830 сл	820 сл	—	—	855 сл	850 сл	960 с
915 сл	—	—	—	890 ср.	—	—	—	920 сл	1000 с
967 сл	960 с	980 с	980 с	930 ср	980 с	950 с	950 с	965 с	1035 с
993 сл	980 с	1065 с	1065 с	—	1065 с	1000 с	1000 с	—	1065 с
—	1020 ср	1115 с	1115 с	1180 ср	1115 с	1035 с	1035 с	1065 ср	1115 с
1240 сл	—	1180 сл	—	1200 с	1180 с	1105 с	1105 с	1115 с	—
1265 сл	1200 сл	1210 сл	1210 сл	—	1210 сл	1185 сл	1185 сл	1160 с	1210 ср
1310 сл	1275 сл	—	—	1310 с	—	—	—	1180 сл	1355 с
—	1300 сл	1360 ср	1360 ср	1330 с	1360 ср	1230 сл	1230 сл	—	—
1403 сл	1345 сл	1380 ср	1380 ср	—	—	1350 сл	1350 сл	1210 сл	1420 сл
1430 ср	—	—	—	1420 с	1450 сл	1450 сл	1450 сл	1345 ср	1450 сл
1450 сл	1440 с	1445 ср	1445 ср	—	—	—	—	1380 ср	—
1650 сл	2845 с	—	—	1680 с	1620 сл	1705 сл	1705 сл	—	1720 ср
—	2880 ср	1720 с	1705 с	1705 с	—	2830 сл	2830 сл	1450 сл	—
2845 с	2905 с	—	—	—	1705 с	—	—	1705 сл	2940 ср
2930 с	2930 с	2850 сл	2860 с	2600—	—	2930 ср	2930 ср	—	—
3000 с	2960 ср	—	—	3400 разм	—	3200—	3200—	2840 сл	3200—
3070 сл	2985 с	2925 с	—	—	—	—3600	—3600	2920 сл	3600
—	3025 сл	—	—	—	—	разм	разм	—	разм
—	—	—	—	—	—	—	—	2980 сл	—

Последние вызывают появление полосы поглощения при 1705—1710  $см^{-1}$ , аналогичной описанной для озонидов низкомолекулярных олефинов [2]. Однако в связи с тем, что продукты озонирования могут содержать различные соединения — димерные перекиси, циклы разных размеров, а при проведении реакции в «активных» растворителях — метокси- или ацил-



мость более точного отнесения полос поглощения. Известно, что при нагревании все перекисные продукты озонлиза, включая озониды, разрушаются. Это позволило по исчезновению пиков при прогреве образцов установить, что полосы поглощения при 830, 980, 1065, 1115, 1360, 1380 и 1620  $см^{-1}$  соответствуют колебаниям тех групп атомов, в состав которых входят перекисные связи. Для доказательства того, что эти полосы связаны с озонидным циклом, а не с перекисными или иными группами, было проведено озонирование полибутадиена и циклододекатриена в присутствии метанола. Как известно, при этом образуются метоксигидроперекиси [7].



В ИК-спектрах полученных метоксигидроперекисей перечисленные полосы отсутствуют (таблица). Оставшиеся полосы поглощения соответствуют перекисным, гидроксильным и метоксигруппам [8]. Это позволяет отнести вышеперечисленные полосы поглощения к озонидным группам. Из них наибольшей интенсивностью обладают полосы при 980, 1065 и

1415  $\text{см}^{-1}$ , причем в зависимости от применяемого растворителя интенсивность этих полос различна.

Характер полосы 1710  $\text{см}^{-1}$  также существенно изменяется в зависимости от вида применяемого растворителя и от температуры озонлиза. В ИК-спектре полимерных озонидов полибутадиена и циклододекатриена, полученных в циклогексане при  $-70^\circ$ , полоса 1710  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая концевые карбонильные группы, имеет незначительную интенсивность, в то время как в хлорированных углеводородах и при проведении

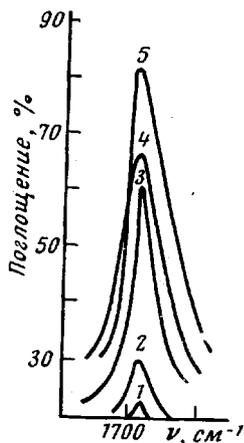


Рис. 1

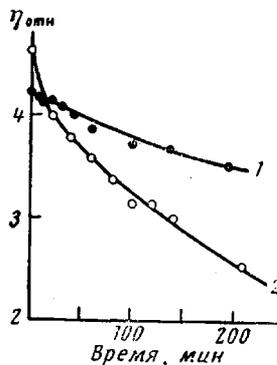


Рис. 2

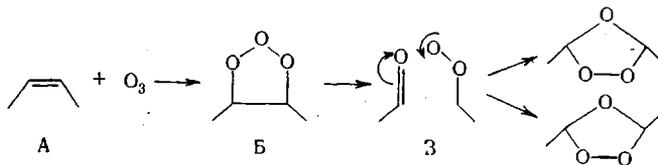
Рис. 1. Изменение интенсивности полосы поглощения  $\text{C}=\text{O}$ -группы в полимерных озонидах полибутадиена и 3-*транс*-1,5,9-циклододекатриена в зависимости от применяемого растворителя и температуры озонлиза

Полибутадиен в циклогексане: 1 —  $-70^\circ$ , 2 —  $-55^\circ$ ; 3 — в хлороформе,  $-58^\circ$ ; 4 — в  $\text{CCl}_4$ ,  $-20^\circ$ ; 5 — 3-*транс*-1,5,9-циклододекатриен в  $\text{CCl}_4$ ,  $-15^\circ$

Рис. 2. Изменение относительной вязкости полибутадиена в процессе озонлиза с метанолом (1) и без метанола (2)

реакции при более высокой температуре ( $-40$  —  $-20$ ,  $-5^\circ$ ) интенсивность этой полосы резко возрастает (рис. 1). При более низких температурах ( $-80^\circ$ ) полоса 1710  $\text{см}^{-1}$  исчезает. Подобную зависимость можно объяснить благоприятным условием при повышении температуры для изомеризации цвиттер-иона, в то время как при пониженных температурах она затруднена.

Сопоставление ИК-спектров озонидов, полученных из *цис*-полибутадиена и полибутадиена, содержащего около 30% *транс*-изомера, показывает, что у последнего появляются две новые полосы при 1180 и 1620  $\text{см}^{-1}$ , которые, по-видимому, следует приписать *транс*-озониду. Эти же полосы поглощения наблюдаются в ИК-спектре озонида 3-*транс*-1,5,9-циклододекатриена. Из литературы известно, что при озонировании низкомолекулярных *цис*-олефинов в озонидах присутствует 30—70% *транс*-изомера [9]. Можно было ожидать, что и при реакции озона с *цис*-полибутадиеном будет образовываться заметное количество *транс*-озонида. Такую перегруппировку при образовании озонида можно представить следующим образом:



Нестойкий молозонид (Б) распадается на карбонильное соединение и биполярный ион, которые должны повернуться в пространстве на  $180^\circ$  друг относительно друга. При этом образуется *цис*-озонид (изоозонид). Процесс протекает быстро ( $k = 1 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ ) [10]. Однако при этом углеводородные фрагменты низкомолекулярного олефина успевают также изменить свое положение, в результате чего и образуются *транс*-озониды. Изменение ориентации полимерных фрагментов затруднено, и они дольше сохраняют изомерный скелет молекулы, чем низкомолекулярные олефи-



В продуктах с ацетоном кроме полос, характерных для полимерных озонидов полибутадиена и циклододекатриена, появляются новые полосы поглощения при 1180, 960 и 850  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 1042 смещена до 1035  $\text{см}^{-1}$ , а полосы при 1115, 1065, 980, 960  $\text{см}^{-1}$  имеют одинаковую интенсивность.

### Выводы

1. Исследовано строение полимерных озонидов из полибутадиена и циклододекатриена. В ИК-спектре полимерных озонидов наблюдаемые полосы поглощения при 980, 1065, 1115, 1360 и 1380  $\text{см}^{-1}$  связаны с колебаниями озонидного цикла. В ИК-спектре продуктов озонолиза полибутадиена и циклододекатриена в растворителе, содержащем метанол, указанные выше полосы поглощения отсутствуют.

2. В спектре озонированного полибутадиена, содержащего 30% *транс*-звеньев, имеются полосы поглощения при 1180 и 1620  $\text{см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре озонированного *цис*-полибутадиена.

3. Соотношение интенсивностей полос поглощения, соответствующих озонидам, зависит от типа растворителя, температуры и способа приготовления образца.

4. Введение метильных групп при углеродном атоме озонидного цикла приводит к смещению полос поглощения при 980, 1042  $\text{см}^{-1}$  в область 960 и 1035  $\text{см}^{-1}$  соответственно и к появлению новых полос при 1180, 1155, 960 и 850  $\text{см}^{-1}$ .

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Якубчик, А. И. Спасскова, А. Г. Зак, И. Д. Шостацкая, Ж. общ. химии, 28, 3090, 1958.
2. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Ж. общ. химии, 27, 1487, 1952.
3. R. Griegee, A. Kerekow, H. Zinke, Chem. Ber., 88, 1879, 1955.
4. G. Riesebois, Recueil. Trav. Chim. 82, 1234, 1963.
5. L. Loap, R. Murgau, P. Storgu, J. Amer. Chem. Soc., 87, 737, 1965.
6. Губен-Вейль, Методы органической химии, изд-во «Химия», 1967.
7. С. Д. Разумовский, Г. А. Ниазашвили, И. А. Титорский, Ю. Н. Юрьев, Высокомолек. соед. А13, 195, 1971.
8. R. Griegee, App. Chem. 583, 6, 1953.
9. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Нефтехимия, 6, 737, 1966.
10. R. Murgau, Accounts. Chem. Res., 1, 313, 1968.
11. С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 335.

УДК 541.64:678.743:620.183

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ СТРУКТУР ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОРИЕНТИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ

Н. Х. Файзи, А. И. Куриленко

Основной проблемой при разработке способов модифицирования свойств полимерных ориентированных материалов (волокон и пленок) методами привитой сополимеризации является выяснение изменений структуры материала на молекулярном уровне, происходящих в результате синтеза привитых цепей.