

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И
СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ФЕРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Выпускник 07.427-группы направления химии

Мирзаев Муродилжон Гайратович

На тему:

«Озонирование перфторолифинов при низких
температурах»

**ВЫПУСКНАЯ
КВАЛИФИКАЦИОННАЯ
РАБОТА**

Научный руководитель

К.Х.Н доцент

И.Л. Исмоилов.

Фергана 2012

Квалификационная дипломная работа обсуждена и рекомендована к защите на _____ собрание кафедры в 2012 _____

Зав. кафедры _____ к.х.н. доцент М.Ф.Нишонов

Рецензенты : _____ 1. доцент И.Рахматуллаев

_____ 2. доцент ФерГУ Р. Матякубов

**ТЕМА: ОЗОНИРОВАНИЕ ПЕРФТОРОЛИФИНОВ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ
ПЛАН РАБОТЫ:**

Введение

1. Обзор литературы.

- 1.1. Некоторые физико-химические свойства озона и способы его получения.
- 1.2. Реакция озона с органическими соединениями
- 1.3. Особенности озонлиза галогеноалкенов
- 1.4 Озон в качестве инициатора полимеризации.
- 1.5. Особенности низких температур.
- 1.6. Колориметрия

II. Реагенты и методы эксперимента.

- 2.1. Синтез озона и его применение.
- 2.2. Описание используемых реагентов и приготовление образцов.
- 2.3. Приготовление образцов
- 2.4. Колориметрический метод измерений.
- 2.5. ЭПР измерения
- 2.6. ИК-спектрокопия
- 2.7. Гравиметрические
- 2.8. Методика исследования структуры и некоторых физико-химических свойств синтезированных полимеров и сополимеров
- 2.9. Низкотемпературный! Озонолиз димера ГФП (ДФП – перфтор 4-метил-пентана-2) .
 - 2.9.1 Система озон тетрафторэтилен
 - 2.9.2. Озониды перфторалканов – инициаторы полимеризации виниловых мономеров.

Выводы

Литература

ВВЕДЕНИЕ

Важным условием развития Узбекистана является формирование совершенной системы подготовки кадров на основе богатого интеллектуального наследия народа и общечеловеческих ценностей, достижений современной культуры, экономики, науки, техники и технологий.

Национальная программа по подготовке кадров соответствует положениям Закона Республики Узбекистан "Об образовании", разработана на основе анализа национального опыта, исходя из мировых достижений в системе образования и ориентирована на формирование нового поколения кадров с высокой общей и профессиональной культурой, творческой и социальной активностью, умением самостоятельно ориентироваться в общественно-политической жизни, способных ставить и решать задачи на перспективу.

Программа предусматривает реализацию национальной модели подготовки кадров, создание социально-экономических, правовых, психолого-педагогических и иных условий для формирования всесторонне развитой личности, адаптации к жизни в современном изменяющемся обществе, осознанного выбора и последующего освоения образовательных и профессиональных программ, воспитание граждан, сознающих свою ответственность перед обществом, государством и семьей.

Одной из быстро развивающихся отраслей индустрии полимеров является производство фторопластов. Уникальные эксплуатационные характеристики материалов на основе этих полимеров делают незаменимыми их применение в ряде областей новой техники. Однако, основным сдерживающим фактором распространения фторопластов в народном хозяйстве является их высокая стоимость. Существенной проблемой является также улучшение экологических характеристик производства. Таким образом, естественно связать дальнейший прогресс в

этой области с кардинальными изменениями существующей технологии. Наиболее актуальным в этой области является переход на непрерывную технологию синтеза полимера, отказ от водной среды к эмульгаторов (переход на газофазный процесс), снижение рабочего давления синтеза и уменьшение взрывоопасности процесса. Решение этих проблем во многом определяется созданием новых инициаторов.[1]

Как известно, при химическом иницировании в цепи полимера остаются «осколки» инициатора. Это существенно влияет на физико-химические свойства полимера.

В связи с этим, для синтеза перфторированных полимеров требуется перфторированные инициаторы.

Применение озона в качестве инициатора может оказаться весьма перспективным для промышленности, т.к. при своем действии он не образует мешающих производству веществ.

Кроме того, большая скорость озонирования, высокая селективность и конверсия реагентов, характерные для этой реакции, позволяют рассматривать метод озонлиза в качестве перспективного способа синтеза ценных соединений, отвечающих требованиям современной технологии органического синтеза.

Для эффективного применения озона на практике необходимо знать механизм его реакции с органическими соединениями. В настоящее время кинетика и механизм реакции озона с олефинами, а также продукты получающиеся в результате этой реакции, исследованы достаточно подробно. Значительно меньше работ посвящено изучению реакции озона с перфторолефинами. Большая часть этих исследований проведена при относительно высоких температурах и в присутствии растворителей.

1. Целью настоящего исследования явилось получение перфторированных инициаторов с помощью криохимического озонирования тетрафторэтилена, гексафторпропилена и димер-

гексафторпропилена, исследование кинетики озонолиза перфторолефинов в отсутствие растворителя, в области низких температур, полученный с помощью калометрической методики позволяющей наблюдать процесс непосредственно в ходе его протекания, синтез фторполимеров с их использованием и сравнение свойств полученных полимеров с имеющимися промышленными продуктами, а также выдачи рекомендаций об областях применения созданных инициаторов.

2.Актуальность темы, Фторсодержащие полимеры представляют одну из наиболее интересных и быстроразвивающихся групп высокомолекулярных соединений. Усиленное внимание исследователей к фторсодержащим полимерам объясняется тем уникальным комплексом свойств, которые характерны для этих полимеров, Высокая термостойкость, исключительная химическая устойчивость делает фторорганические полимеры незаменимыми конструкционными материалами, позволяющими решать многие важные задачи современной техники. Современная промышленность при синтезе фторполимеров в качестве инициаторов использует перфторацильные перекиси. Необходимость их использования обусловлена требованием создания перфторированных концевых групп в конечном, полимерном продукте.

Подчеркнем основные недостатки этих инициаторов - невозможность длительного хранения, взрывоопасность и высокая стоимость, Поэтому вопросы поиска и синтеза эффективных инициаторов полимеризации являются актуальными.

3.Объекты исследование; фторолефины, озон, колориметр.

4.Значения изучения темы: проведения исследования по этой теме позволяет глубоко и все сторонне исследовать процесса получения материала на их основе.

Цель работы:

1. Разработка новых инициаторов - перфторозонидов, не обладающих перечисленными выше недостатками, с помощью криохимического озонирования тетрафторэтилена (ТФЭ), гексофторпропилина (ГШ) и перфтор-4-метилпентен-2 (ДГЙК)
2. Синтез фторполимеров с их использованием.
3. Сравнение свойств полученных полимеров сополимеров с имеющимися продуктами.

Научная новизна, С помощью калориметрической методики. исследованы кинетические закономерности низкотемпературного озонирования ряда перфторолефинов:

- впервые осуществлено криохимическое присоединение чистого озона к перфторолефинам, определены тепловые эффекты реакций, найдены эффективные энергии активации протекания реакции;
- синтезированы и охарактеризованы новые перфторированные инициаторы и инициаторы в полупромышленных условиях;
- предложена схема реакций, объясняющая спектр озонирования;
- получены новые фторсодержащие полимеры акрилонитрила и метилметакрилата.

Практическая ценность Разработана методика синтеза стабильных перфторозонидов для использования их в качестве инициаторов полимеризации. Полученные инициаторы опробованы в опытных условиях в ОНПО "Пластполимер", Проведено соответствующее испытание свойств и показано, что по основным физикомеханическим свойствам они не уступают полимерам, полученным с использованием известных инициаторов

5. Структура работ:

1. Введение.

2. Литературный обзор.

3. Экспериментальная часть, полученные результаты и их обсуждения.

4. Выводы.

5. Список литературы.

6. Содержание.

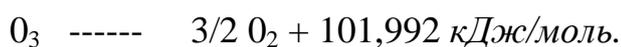
6. Степень изученности темы: получения исследование фторолефинов изучается в течение несколько 10 –летий, но до конца ещё не исследовано. Несмотря на это были получены положительные результаты.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1. Некоторые физико-химические свойства озона и способы его получения.

Озон был открыт Шенбейном в 1840 г. , который дал ему название (греч. озон - пахнущий).

Являясь аллотропной модификации кислорода, озон, сильно от него отличается, например, он интенсивно окрашен, деамагнитен, ядовит и взрывоопасен. Известно, что его молекула имеет большую избыточную энергию.



Благодаря этому озон является исключительно взрывоопасным веществом. Его высокая реакционная способность давно привлекла внимание химиков. Почти все крупные химики своего времени интересовались озоном. Вюрц исследовал свойства неорганических озонидов. Фишер и Тропил в своих работах изучали способы получения озона и его растворимость. Строение молекулы озона исследовали Миликен и Дьюар. Вейсс исследовал влияние металлов переменной валентности на стабильность водных растворов озона. Вудворт использовал озон в качестве расчистки при синтезе стрихнина. Термическое разложение озона исследовали Бехсон и Кондратьев. Эмануэль с сотрудниками использовали озон в качестве инициатора окисления углеводородов. Систематическое исследование свойства озона началось после разработки методов низкотемпературной.

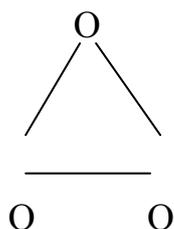
Ректификации газовых смесей. Дело в том, что обычно при синтезе озона образуются газовые смеси ($O_3 \text{ --- } O_2$). Долгое время не удавалось разделить эту смесь и выделить чистый озон, что препятствовало исследованию его свойств. [2]

Благодаря низкотемпературной ректификации удалось получить 100% озон, после чего началось широкое использование его свойств и свойств его смесей с кислородом.

Имеется ряд публикаций, где исследованы спектральные характеристики озона.

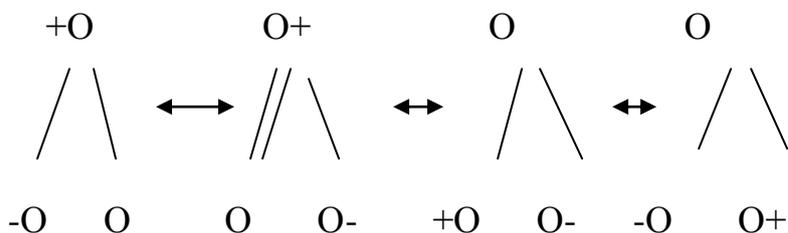
Интерес к спектральным свойствам озона был связан главным образом с желанием получить сведения о молекулярном строении озона. В литературе опубликовано большое число работ, содержащих противоречивые данные о длинах O – O связей и величине угла

В настоящее время является общей принятой тупоугольная модель с углом в вершине, равным $116,49^{\circ}$.



Длина связи σ в молекуле O_3 несколько больше, чем в $O_2(1,21\text{Å})$, но меньше чем в молекуле H_2O_2 , где $\sigma = 1.49 \text{ Å}$.

Согласно современным представлениям, молекулярное строение озона описывается четырьмя изомерическими формами.

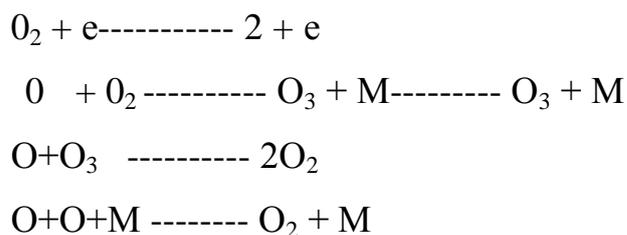


Эти структуры позволяют предположить, что озон вступает в реакции как диполь, электрофильный и нуклеофильный реактив.

Озон может быть получен различными методами: с помощью химических реакций, в результате ультрафиолетового излучения, при электрическом

разряде. В промышленном масштабе приемлем лишь последний метод, где поставщиком озона является воздух или кислород.

В электрическом разряде молекулы кислорода частично диссоциируют:



где M - любая третья частица. [3]

Электрическая теория озонаторов сложна, и многие вопросы недостаточно разработаны и до настоящего времени. Решающий вклад для решения этих проблем, внесен отечественной школой электро химиков, в основном работами Филиппова, Емельянова и др.

Озон при нормальной температуре и давлении представляет собой газ бледно-фиолетого цвета, физико химические свойства которого характеризуются следующими величинами:

Молекулярный вес	47.988
Плотность (при 273 К и 0.1МПа)	2.154
Температура, К	
-сжижения	161
-плавления	81
Теплота образования, кДж/моль	143.64
Коэффициент растворимости в воде	
при 273 К	0.49
при 293 К	0.29
Окислительно-восстановительный потенциал В	2.07
Длина волны максимума, адсорбции	
ультрофиолетового излучения, м	$2.537 \cdot 10^{-7}$

1.2 Реакция озона с органическими соединениями

Взаимодействия озона с алкенами.

Озонолиз олефинов стал не только признанным аналитическим методом установления структуры ненасыщенных соединений но и методом высокоселективного введения кислородсодержащих функциональных групп в органическую молекулу по месту двойной связи. Развитие техники генерирования озона и самого процесса озонолиза достигло такого уровня что эта реакция приобретает все большее значение для технологии .[4]

После открытия озона Шенбейном [2-3] была обнаружена способность озона эффективно присоединяться к двойным связям. Механизм этой реакции тщательно изучался и изучается. В своих исследованиях Гаррис. Штаудингер и Рихс [5] предполагали что реакции идёт с образованием циклической перекиси Криге в своих работах предложит схемы катори лучше согласующеися со всей суммой накопленных сведений о механизме озонирования

Согласно этой схеме при атаке озоном двойной связи образуется интермедиат – молозонид (А) который быстро распадается образуя биполярный ион и карбонильное соединение быстро соединяется вноий в иной последовательности образуя устойчивый нормальный озонид. С помощью ряда химических реакций экспериментално была доказана существование молозонида

Прямыми и косвенными экспериментами была подтверждено образование биполярного иона и карбонильное соединения при распаде молозонида

- 1) При введении альдегидов в систему где озонерируются алкен наблюдается образование озонидов содержащих введенный альдегид.
- 2) В присутствии веществ способных реагировать с биполярным ионом вместо озонидов наблюдается образование перекисных продуктов иной природы. [4-5]

3) Из несимметрических алкенов образуются так называемые «перекрастные» озониды.

Одновременно со схемой Криге была предложена Майлсом схема реакции где образование озонида происходило без распада молекулы.

Однако эта схема не нашла пока признания среди исследователей работающих в этой области.

В настоящее время с помощью физико-химических методов более детально исследован механизм присоединения озона к двойной связи.

Установлено что образование молозонида протекает по механизму электрофильного 1-3 биполярного циклоприсоединения 36-37 через переходное состояние в котором электрофильный кислород в молекуле озона связан с атомом углерода двойной связи прочнее чем нуклеофильный атом кислорода.

Взаимодействующие молекулы озона и алкена могут достичь семиполярного переходного состояния либо путём одноступенчатого согласованного циклоприсоединения 37 либо через дополнительную обратимую стадию образования – комплекса [6]

Имеются работы где с помощью ПМР – спектроскопии при -150 - -155° зафиксирован – комплекс озона с ароматическими соединениями и арилзамещенными этиленами. Подобные комплексы наблюдались также в случае обычных алкенов

Образование молозонида протекает с выделением 37 - 39 ккал/моль тепла 44° , это свидетельствует о необратимости этого процесса. Методом ПМР при -110° удалось наблюдать первичный озонид транс-1,2 –трет-бутилэтилена и его превращение в нормальный озонид при повышении температуры .

Первичные озониды других алкенов менее устойчивы. Более высокая стабильность первичных озонидов транс-алкенов была подтверждена квантомеханическими расчетами и микроволновой спектроскопией

Из-за низкой стабильности молозонидов трудно детально исследовать их конформации. Богатая энергией связь O-O-O и значительное напряжение цикла, вызванное стерическими затруднениями трех соседних атомов кислорода является причиной малой стабильности молозонида в нормальный озонид хорошо объясняет трехстадийную схему Криге.

Согласно этой схеме в случае не симметричного алкена возможны два направления расщепления молозонида с образованием разных биполярных ионов. [7]

На многих примерах было показано, что главную роль, в направлении распада молозонида, играет индуктивный эффект заместителей, а мезомерный эффект играют второстепенную роль.

Анализируя продукты реакции биполярных ионов с метанолом, протекающей количественно, можно установить направление расщепления молозонидов. Образующиеся, при этом, - метоксигидропероксиды соответствует исходным биполярным ионам .

Установлено, что электродонорные группы при двойной связи способствует образованию биполярного иона с соседним углеродным атомом вследствие понижения на нём локального положительного заряда, соответственно электроакцепторные заместители дестабилизируют биполярный ион и облегчают образование карбонильного соединения . Если влияние заместителей совпадает, то одно из направлений распада молозонида становится преобладающим .

Группы, стабилизирующие биполярный ион можно расставить в следующей последовательности:



Стабилизирующее влияние кетогруппы объясняется возможностью её участия в делокализации заряда. Карбоксильная группа стабилизирует биполярный ион за счет образования водородной связи.

Имеются работы где механизм превращения молозонида в нормальный озонид исследовался методом изотопной метки, подтверждается существование биполярного иона.

Таким образом, механизм превращения молозонида в нормальный озонид через биполярный ион следует признать единственно правильным.

Вместе с тем первоначальный механизм Криге [1-2] не мог объяснить зависимость соотношения продуктов озонолиза (озонидов, альдегидов, пероксидов) от стереохимии исходных алкенов .

Согласно теории Криге, геометрия исходного алкена не должна влиять на состав продукта озонолиза.

Больд и Бейла [4-5] а также Латтимер и Кукзновский [6-7] в своих работах развивали теорию Криге. Они постулировали существование цветтер иона (биполярный ион) в син- и анти конфигурациях, что позволило объяснить стереоспецифичность образования озонидов

На образование син- либо анти- биполярного иона существенное влияние оказывает не только конфигурация алкена, но также объём заместителей при двойной связи. Соотношение цис/транс озонидов в каждом конкретном примере зависит от относительной стабильности двух возможных переходных состояний процесса распада первичного озонида. При оценки относительной стабильности переходного состояния, необходимо учитывать взаимодействия заместителя с кольцом и другими заместителями при соседнем углеродном атоме. [8]

Латтимер и сотр.[9] Развивая эту теорию, рассмотрели процессы циклораспада первичного озонида (молозонида) и циклоприсоединения биполярного иона к карбонилу с позиции теории Вудварда-Гоффмана.[7-8]

Согласно этой теории, озон и биполярный ион являются изоэлектронными и имеют – систему из четырех электронов.

Соответственно, - системы алкена и карбонильного соединения обладают двумя электронами. Проведенные расчеты показали что как озон, так и карбонилксид в основном состоянии являются синглетными бирадикалами. Однако, экспериментально зафиксировать образование продуктов реакции синглетного бирадикального характера не удалось .

При озонировании алкенов в некоторых случаях наблюдается образование аномальных продуктов. Аномальные продукты озонализа обычно образуются, если биполярный ион содержит группировку, склонную к миграции . При проведении реакции в инертных растворителях наряду с озонидами нередко отмечаются образование димерных и олигомерных пероксидов [8-9]

1.3. Особенности озонализа галогеноалкенов

В настоящее время достаточно надежно изучен и установлен механизм реакции озона с алкенами. Бейл и Разумовский [10] в своих книгах детально обсуждали результаты работ в этой области.

Работы посвященные изучению реакций озона галогеноалкенами, немногочисленны, большая часть этих исследований проведена в растворителях при относительно высоких температурах что осложняет установление механизма реакций .

Проведенный анализ литературных данных показал, что до 1970 г, данные по озонализу галогеноалкенов отсутствуют, кроме нескольких работ по озонированию тетрафторэтилена. Систематические исследования в этой области начались с 1972 года.

Исследование в растворе реакции озона с винилфторидом , 1,1-дифторэтиленом , цис-и транс-1,2-дифторэтиленом трифторэтиленом показывают, что конечный озонид и фторальдегид являются основными продуктами .

По сравнению с алкенами, были получены различные продукты: эпоксиды и фторциклопропаны . Результаты ряда исследований

показывают, что образование этих продуктов происходит по 3-ч стадийному механизму Кригее . [1-2]

Имеется ряд сообщений которые указывают на уменьшение реакционной способности, при атаке озона на галогензамещенные двойные связи , по сравнению с простыми этилалкенами. Существуют ряд соединений, имеющих как галогенированные, так и негалогенированные двойные связи.[9-10].

При озонировании таких соединений озон исключительно атакуют на галогенированные двойные связи. Наблюдается образование конечных озонидов. При соотношении $O_3:C_2F_4$ было зафиксировано образование с низким выходом конечного озонида. Разнообразие набора продуктов при озонлизе фторолефинов зависит от применяемого растворителя и условий проведения опытов. В случае несимметричных алкенов наблюдается образование «крестных» озонидов как у негалогензамещенных алкенов.

В случае винилфторида были идентифицированы незначительные количества (1 %) других продуктов, которые иллюстрируют о протекании побочных реакций между промежуточными соединениями и исходными мономерами .[11]

Как видно при озонлизе 2,3 – дихлор – 2 бутена 90 конечный озонид не образуется. По – видимому, два продукта, содержащие перекисное звено, образуются из нормального озонида.

Механизм реакции: анализ полученных продуктов показывает, что при озонировании фторалкенов и галогенсодержащих бутенов с полным расщеплением двойной связи образуются, как главные продукты, озониды, фторальдегиды, а так же эпоксиды и циклопропан. Последние два продукта образуются при воздействии промежуточного «аддукта» с исходными галогеноалкенами. Сделано много попыток, где главное внимание уделялось подобной оценке путей образования этих продуктов с успешным сочетанием механизма образования озонида. Общепринятый

механизм озонолиза, который предлагал Кригее, можно разделить на 3 стадии: циклизации, ациклизации и циклизации

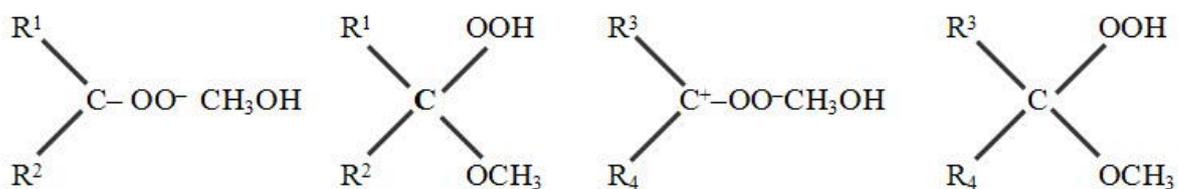
Этот механизм более успешно можно применять при озонолизе галогеноалкенов. Нижеследующая схема иллюстрирует пути превращения и конечные продукты при озонолизе смеси винилфторида с некоторыми алкенами и альдегидами, которые содержат меченный атом. Прямых доказательств образования первичного озонида в начальной стадии реакции мало. Существуют некоторые ИК – спектральные доказательства образования первичного озонида винилхлорида и 1, 2 дихлорацетилэтилена, которые были и их удается получить в достаточном количестве. По видимому, первичные озониды, также нестабильны, и их можно наблюдать только при низких температурах, с помощью ЯМР и ИК – спектроскопии [10-11].

Имеется несколько работ, где были выделены даже кристаллы первичных озонидов. Превращение первичного озонида на нормальный озонид, через стадии распада его с образованием соответствующего альдегида и биполярного иона. С помощью изотопного метода было доказано образование H_2COO и/или FHCOO при распаде первичного озонида.

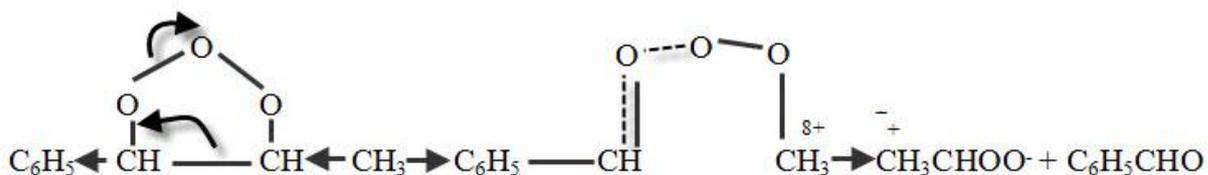
Продукты образовавшегося при реакции так же утверждают образование H_2COO и FHCOO в растворах.

Расщепление первичного озонида по двум каналам приводит к образованию перекрестных озонидов, это превращение так же является дополнительным доказательством об образовании H_2COO и FHCOO . Однако, эти две реакции являются не эквивалентными по составу образовавшегося перекрестного озонида. Основываясь на экспериментальных данных можно сделать вывод, что 75 – 90% идет реакция.

В случае монохлоралкенов, таких как винилхлорид в метане главным продуктом распада первичного озонида является нехлорированный биполярный ион [12]



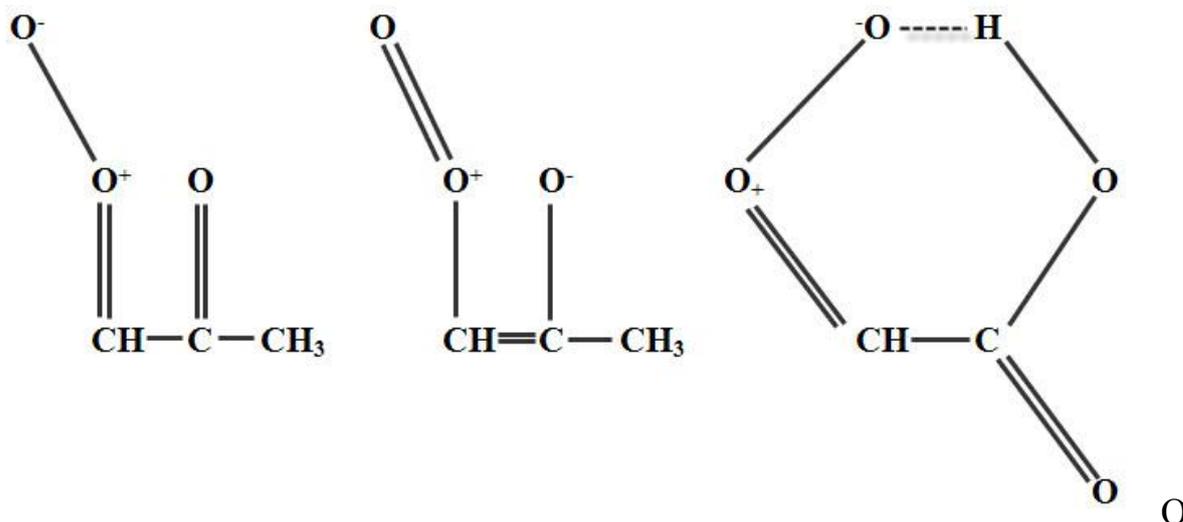
При экспериментах с изомерами 1, 2 – дифторэтиленов с добавлением H_2CO или H_2CO_3 . Наблюдалось образование соответствующих озонидов, взаимодействием $HCFOO$ с добавленными альдегидами 85. Наиболее интересный результат был получен в случае H_2CO и $HFC = CF$, который иллюстрирован схемой – 4.



Наличие меченного ^{18}O в составе озонидов хорошо соглашается с высказыванием о циклическом строении первичного озонида в механизме Кригее, но трудно согласиться с предположением об образовании циклического пероксида.

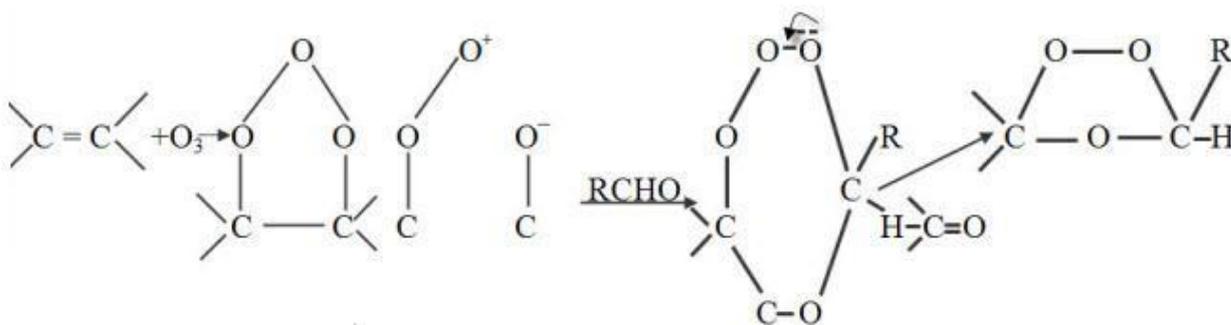
Если в самом деле образуется циклический пероксид, то ^{18}O должно находится в перекисной связи озонида как это показано на схеме – 4.

Образование CF_2OO наблюдается при озонировании C_2F_4



тсутствие перфторозонида и низкий выход фтора озонида связано, по – видимому, с меньшей способностью фторированного карбонилоксида, которые объясняются с большей степенью фторирования. С этим же объясняется закономерное снижение активности в ряде H_2CO , $HFCO$, F_2CO У фторалкенов интересным аспектом является стереохимия, реакции, так как среди продуктов обнаруживается цис- и транс- дифторэтилен озонид. Из C_2H_3F , $C_2H_2F_2$ и C_2H_3F может быть получен как нормальный озонид, так и перекрестные озониды (схема 5). У всех четырех исходных алкенов соотношения цис\транс – дифторозонидов является постоянным примерно до ($\pm 2\%$) [12-13]

Сtereохимический контроль может осуществляться путем стереоцифического присоединения O_3 на стадии I, преимущественный распад на син или анти карбонил, оксида на стадии 2 с дальнейшей стереоселективности в рекомбинации на стадии 3.

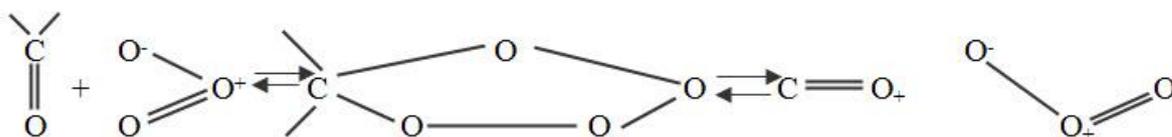


Цистранс = Ю.90

Схема 5

Согласно аргументам в случае алкил этиленов, син карбонилксид образуется из транс алкенов, а анти изомер из цис- алкенов, более того син- карбонильный оксид приводит к образованию трансозонидов в то время, как анти- изомер дает цис – озонид

Эти представления могут быть модифицированы для ряда фторалкенов, поскольку транс- изомер является преобладающим во всех реакциях. Один из наиболее возможных вариантов распада первичного озонида наблюдается при повторной циклизации, которая располагает в оксиальном положении, сограсуется с аномерическим эффектом



Исходя из этого можно сделать вывод, что преимущественно образуется син карбонилксиды и транс- озониды. Другой возможностью образования транс – озонида можно объяснить тем, что карбонил оксид $FNCOO$ реагирует с $HCFO$ преимущественно в транс положение на стадии 3, благодаря взаимным отталкиваниям атомов F.

Расчеты энергии реакции показывают, что оба эти объяснения применимы. Стереохимические и изотопные методы исследования дают возможность объяснить механизм образования дополнительных продуктов, таких как эпоксидов и циклопропанов.

Реакция озона со смесью $\text{CHF} = \text{CHF} + \text{CF} = \text{CF}$ показывает, что при эпексидировании углерод – углеродная связь остается не поврежденной. Так как $\text{C} - \text{C}$ связь остается неповрежденной не возможно образование эпексидов при распаде озонида или в других случаях, как показано на схеме – 6

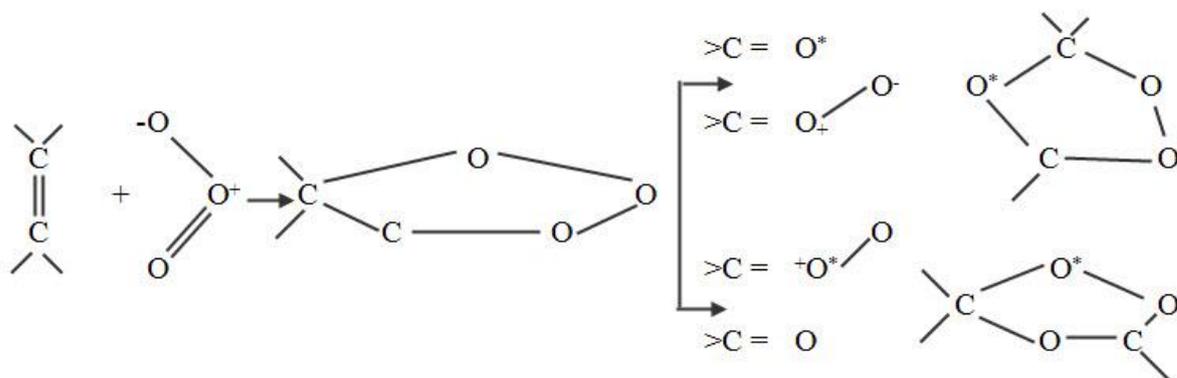


Схема 6

Образование эпексидов из цис- и транс- $\text{CHF} = \text{CHF}$ происходит с высокой стереоспецифичностью, в растворе CH_3Cl , цис- и транс- эпексиды образуются в соотношении 97/3 и 5/95 из цис- и транс – алкенов соответственно. [14]

Небольшие изменения в конфигурации не так сильно сказываются на изомеризации алкенов и эпексидов. В случае цис – $\text{HCF} = \text{CHF}$ процесс эпексидирования можно описать по схеме 7.

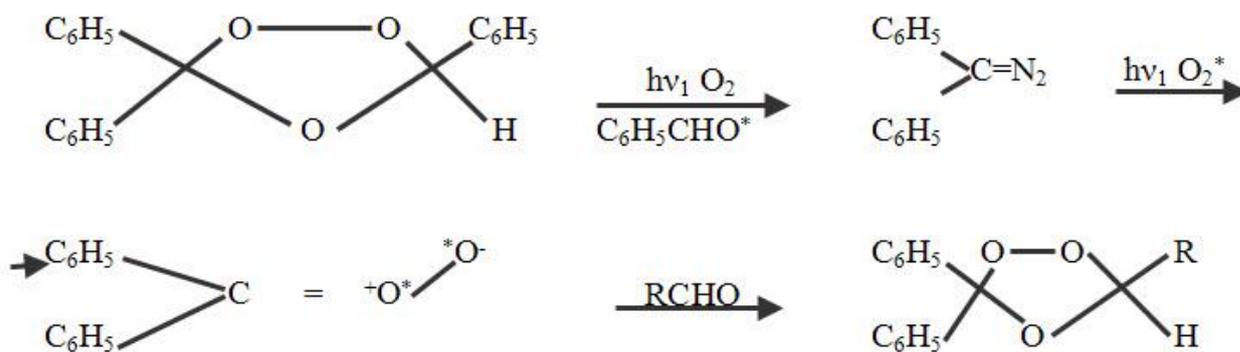
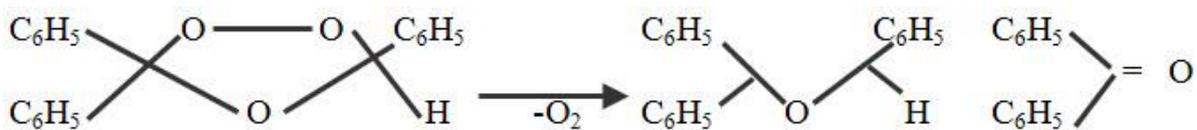


Схема 7

Требуются более детальные исследования для объяснения механизма реакции озонирования ТФЭ при эквимольном соотношении исходных реагентов, где в результате образуются 1 моль эпоксид и 1 моль O_2 [96].

Таким образом, образование эпоксидов при озонировании $C_2H_2F_2$, C_2HF_3 и C_2F_4 детально не изучено. Образование циклопропанов можно объяснить присоединением фторкарбена или фторкарбеноида к соответствующим алкенам. Основываясь на результатах стереохимических и изотопных методов, образование циклопропанов можно описать следующим уравнением: [15]



Непосредственный источник образования карбена и карбеноида не совсем уточнено. Тем не менее имеется работа, где подтверждается, что разложение эпоксидов не является источником образования карбенов и карбеноидов. В работе определено, что взаимодействие озона с цис-1,2-дифторэтиленом, транс-1,2-дифторэтиленом и ТФЭ сопровождается излучением света, с максимумом интенсивности при 425 нм. Показано, что эти реакции достаточно экзотермичны для образования FCO и CF_2 .

В случае ТФЭ предполагается, что окись карбонила и CF_2OO разлагается, образуя CF_2 и O_2 .

Механизм реакции озонирования и Cl_2 бутенов более менее отличается от фторированных аналогов. Так как, в случае и Cl_2 бутенов не исключено включение различных реакций, приводящих к образованию разнообразных продуктов. Образование каждого продукта не возможно детально характеризовать, так как есть возможность образования их через промежуточные реакции. Другими словами, при 1 и 2 стадии механизма Кригее, происходит с расщепление неустойчивых продуктов реакции, которая приводит к образованию наиболее сложных продуктов.

Таким образом в заключение следует заметить, что образование озонидов фторалкенов из соответствующих алкенов протекает по механизму Кригее [1-4]. При распаде первичных озонидов этих алкенов образуется карбонил оксида как галогенированных, так негалогенированных. В дальнейшем эти окиси превращаются в конечные озониды. Однако, выход озонидов уменьшается с увеличением фторирования, который приводит к уменьшению реакционной способности продуктов распада первичного озонида. [16]

Таким образом, стреселективность от галогеналкенов к озониду отличается от простых этилен алкенов, которые требуют дополнительную поправку стереохимическим уравнениям Кригее.

1.4. Озон в качестве инициатора полимеризации.

Развитие атомной энергетики химической технологии, радиоэлектроники, высотной и космической авиации и других важных отраслей техники требует создания новых полимерных материалов, эксплуатируемых в весьма жестких условиях.

Эти материалы должны выдерживать контакт с различными агрессивными средами и сохранять комплекс физико – химических характеристик в этих средах в широком интервале высоких и низких температур.

Эти проблемы диктуют специалистам необходимость создания новых методов синтеза полимерных материалов, которые дают возможность синтезировать полимеры с заранее заданными свойствами. Одним из возможных путей синтеза полимерных материалов с заданными свойствами является полимеризация с участием озона.

Пионерские исследования полимеризации с участием озона провели Гоццо и Камиджи . Исследуя взаимодействие тетрафторэтилена с озоном в отсутствие кислорода, они зафиксировали образование полимера наряду с продуктами окисления, однако специально скорость образования и строение этого полимера не исследовались. [17]

Позднее Гоццо и Камаджи [17-18] подробно изучали процесс окисления тетрафторэтилена кислородом в присутствии озона в качестве инициатора. Окисление олефина проводилось в газовой фазе, в проточной системе при комнатной температуре и атмосферном давлении или в растворе $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при 288 К. Молекулярный вес образующегося полимера зависел в основном от молярного соотношения $\text{C}_2\text{F}_2:\text{O}_3$, концентрация перекисных групп определялась в известной мере начальным парциальным давлением кислорода.

Количество полиэфирных звеньев – $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ – возрастало с увеличением первоначального парциального давления C_2F_4 , хотя зависело так же и от концентрации озона. В работе 30 получены твердые полимеры этилена в реакторе высокого давления при соответствующей температуре в присутствии небольшого количества озонида органических веществ с этиленовыми связями. [17-19]

Смесь (в вес. ч.) 25 трифторхлорэтилена, 25 I,I – дихлорэтилена, 10 насыщенная озонем CHCl_3 полимеризовалась в ампуле в течении 3 суток при 323 К. С помощью калориметрической техники было показано, что реакция между озонем и тетрафторэтиленом происходит при 146 – 160 К, при более высоких температурах протекает интенсивная полимеризация ТФЭ. Однако, механизм присоединения озона к ТФЭ, а также механизм иницирования полимеризации остался неизученным.

1.5. Особенности низких температур.

Как уже упомянулось, значительно меньше работ посвящено реакции озона с перфторолефинами. Эти исследования, проводимые, как правило, при относительно высоких температурах в присутствии растворителей и смеси озона с кислородом свидетельствуют о сложном характере процесса, приводящего к образованию большого спектра конечных продуктов.

Переход к низким температурам позволяет существенно упростить сложную картину химических превращений, поскольку происходит эффективная селекция химических реакций по энергиям активации (с понижением температуры определяющими становятся реакции наименьшей энергией активации).

На примере реакций присоединения озона по двойной связи перфторолефинов показано, что отбор реакций по энергиям активации позволяет осуществить при низких температурах ряд химических процессов селективно и с количественным выходом продукта. Таким образом, применение низких температур открывает новые возможности в препаративной химии и химической технологии. Метод не дает побочных продуктов, осложняющих механизм реакции.

В ряде случаев возможно получение вещества, синтез которого иными путями сложен или невозможен.

1.6. Колориметрия.

Измерение тепловых эффектов представляет для широких кругов химиков, так как ни одно явление химической системы не может происходить без выделения или поглощения тепла и поэтому калориметрия как метод измерения энтальпии может явиться универсальным, а в ряде случаев и единственным возможным методом исследования кинетики химических реакций. Очевидным преимуществом калориметрии перед другими кинетическими методами является возможность измерения скоростей реакции вязких твердых и непрозрачных средах и большим интервалом температур. Кроме кинетических измерений калориметрия незаменима и в измерениях теплот фазовых превращений исследовании адсорбции и термодинамическом анализе.

Калориметрических анализ – удобный метод определения состава образующихся комплексов изучения кинетики их образования и

температурных пределов их устойчивости. Применение калориметра в анализах такого типа позволило количественно охарактеризовать динамику образования комплекса и теплоту его распада.

С использованием калориметрических измерений были определены константы роста цепи при постполимеризации твердого акрилонитрила (метакрилонитрила, фенилмольмида и ацетальдегида. [18]

Известно применение калориметрической методики для определения констант элементарных актов полимеризации формальдегида в поле излучения в температурном интервале 5 – 140 К.

Таким образом, калориметрический метод является удобным для определения констант роста и обрыва даже в таких экспериментально сложных случаях, как низкотемпературная полимеризация твердых мономеров. Калориметрическую методику с успехом применяли для определения констант роста и обрыва цепи также и для жидкофазной полимеризации и для исследования кинетики, таких «быстрых процессов» как взаимодействие озона с перфторолефинами, которые нуждаются в специальных методах исследования, поскольку они завершаются в течении очень коротких отрезков времени, недоступных прямому наблюдению.

Надежность измерений, большой объем информации, возможность проведения их в любом диапазоне, отсутствие специальных требований к исследуемой системе, все эти факты позволяют считать калориметрический метод исследования одним из самых прогрессивных.

II. РЕАГЕНТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.

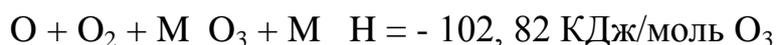
2.1. Синтез озона и его применение.

Как известно, при подведении переменного тока высокого напряжения к электродам, разделенным пластинками из диэлектрика и газовым промежутком, в последнем возникает так называемый барьерный разряд. Прототипом прибора, в котором используется такой разряд, является озонатор, использованный в настоящей работе.

Тщательно вакуумированный озонатор, с помощью вакуумного крана – 1, заполняли чистым кислородом, после чего подавали напряжение на электроды. По – видимому, под воздействием барьерного разряда происходит обратимая эндотермическая реакция.



Этот процесс протекает в разряде слева направо в две стадии. Первая стадия эндотермическая и сводится к диссоциации молекулы кислорода на атомах .



Наилучшие результаты получаются при проведении реакции в цельностеклянных озонаторах, если зазор между барьерами равен примерно 1 – 2 мм. При температуре охлаждения жидкости, близкой к комнатной, стационарная концентрация озона достигает 10,5 % (объем). При снижении температуры до – 40° стационарная концентрация повышается до 16 %. Увеличение выхода O₃ с понижением температуры, по - видимому, связано с тем, что с понижением температуры. Скорость обратной реакции, т.е. распада озона падает и при 77 К достигает до минимума . В связи с этим, мы при синтезе озона использовали метод «сжижения в ловушке» т.е. нижнюю часть озонатора охлаждали до 77 К с помощью жидкого азота. Периодически в озонатор добавляли кислород. После прекращения синтеза, для получения концен. O₃ при 77 К немедленно отгоняли кислород.

Чистый озон $M = 47,988$, бесцветный газ, в толстом слое синий с характерным неприятным запахом. В жидком состоянии – цвета индиго, в кристаллическом темно – фиолетовый. С кислородом не образует озеотропа. При температуре ниже – 115 К ограниченно смешивается с ним.

$$t_{\text{кип}} = -162 \text{ К}$$

$$t_{\text{пл}} = -81 \text{ К}$$

$$t_{\text{крит}} = -261 \text{ К}$$

$$P_{\text{крит}} = 55,3 \text{ бар} = 1,5727 (91 \text{ К}), 1,615 (78 \text{ К})$$

$$\rho_{\text{газ}} = 2,144 \text{ г/л} (273 \text{ К}, 01 \text{ МПа})$$

Озон, как известно, очень ядовит и легко взрывается. Максимальная концентрация озона при 8 – часовой работе с ним не должна превышать $10^{-4} \%$ [123]. Смертельную дозу человек получает, если работает в течение 1 часа при концентрации $5 \cdot 10^{-3} \%$. В воздухе озон ощущается при концентрации менее $10^{-5} \%$ и замечено, что как правило, при работе с ним запах его перестает ощущаться человеком через некоторое время. [19]

Газообразный, жидкий, и твердый озон надо беречь от воздействия тепла, света с соответствующей длиной волны, удара, так как озон взрывается при всех агрегатных состояниях. Особенно взрывается жидкий озон вблизи точки кипения (- 162 К).

По окончании эксперимента всю посуду и соединительные трубки продували чистым кислородом, так как следы O_3 могут долгое время являться причиной неожиданного взрыва. В связи с этим, перед началом нового эксперимента все части прибора, соприкасающиеся с разбавленными или концентрированными смесями озона, тщательно очищали от пыли и от легкоокисляющихся веществ. Стекланную аппаратуру промывали хромовой смесью, после чего тщательно промывали водой.

В качестве смазки применяли фторированные углеводороды, как гель F. При синтезе озона в барьерном разряде убедились в том, что чистота кислорода, используемого для получения озона, существенно

влияет на выход и устойчивость продукта. Даже ничтожные примеси посторонних газов, и особенно пары воды, существенно снижают выход озона.

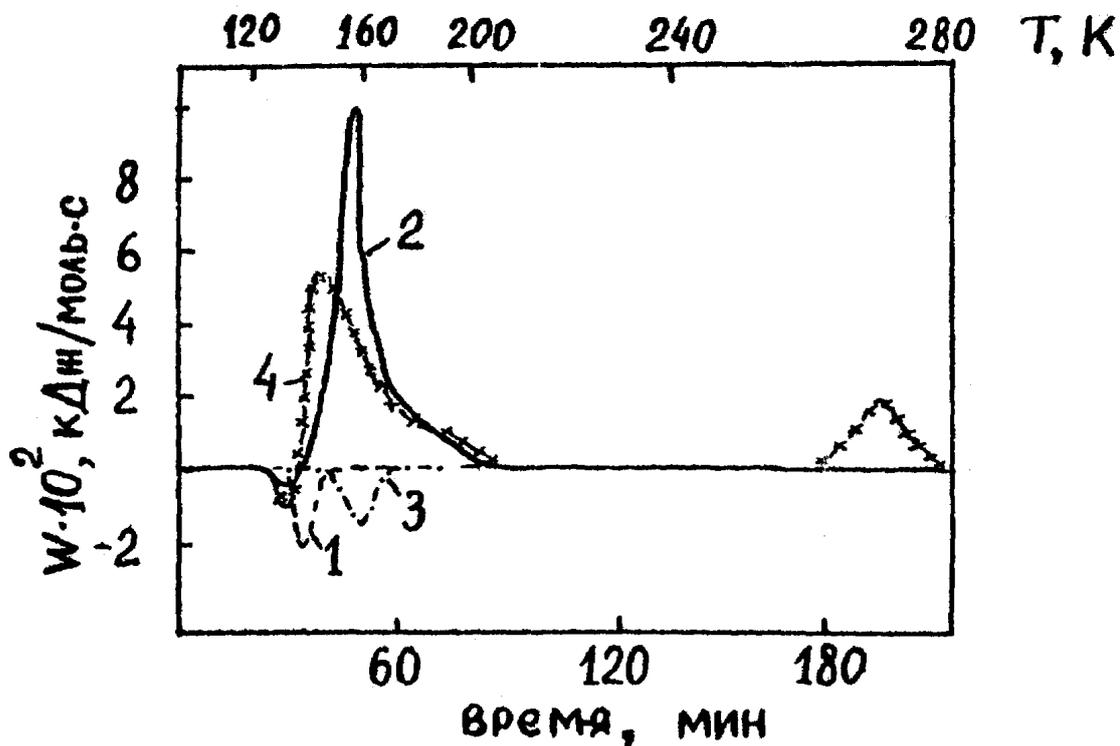


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания:

1–ТФЭ; 2–система ТФЭ+O₃ в мольном соотношении 1: 1; 3 – продукт озонирования ТФЭ (1: 1) ; 4 – система ТФЭ + O₃ в мольном соотношении 10 : 1

2.2. Описание используемых реагентов.

В экспериментах использовали следующие фторэтилены: винил фторид (ВФ), винилинденфторид (ВДФ), тетрафторэтилен (ТФЭ), гексафторпропилен (ГФП), димер – гексафторпропилен (ДГФП), триммер – гексафторпропилен (ТГФП), и виниловые мономеры: акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), этилен (ЭТ).

Большинство из них в обычных условиях представляют собой газообразные вещества. Газообразные мономеры очищали пропусканием через склянки с концентрированной серной кислотой, сушили над прокаленным хлористым калием и пропускали через колонки с активированным углем. Перед использованием мономеры обезгаживали многократно] замораживанием и размораживанием жидким азотом и откачкой до остаточного давления 0,1 Па. Жидкий мономеры очищали от примесей о помощью неоднократной перегонки.

2.3. Приготовление образцов

Образцы для исследования реакции между озоном и фторолефинами готовили двумя различными способами. Во 1-способе в кювету намораживали определенное количество озона и тщательно вакуумировали при 77 К до остаточного давления 0,1 Па, затем в кювету очень медленно намораживали нужное коли* чество мономера, тщательно вакуушровали содержимое кюветы при 77 К и запаивали.

Во 2-способе в кювету сначала намораживали определенное ко» личество мономера и после тщательного вакуумирования при 77 К в кювету намораживали нужное количество озона и снова вакуумирова-ли систему при 77 К до остаточного давления 0,1 Па и запаивали.

Следует отметить» что при приготовлении образцов по 2-спо-собу часто наблюдались неожиданные взрывы во время озона. Когда образцы готовили по 1-способу, такого взрыва не наблюдалось, если мономер намораживали с очень медленное скоростью, а в случае намораживания мономера с большой скоростью также наблюдались взрывы. По-видимому, в наших условиях выделяемое тепло при кристаллизации газообразного мономера или озона является "толчком" для начала реакции, которые в дальнейшем о автоускорением доходят до взрыва. [20-21]

Все измерения проводили в стеклянных калориметрических кюветах. В экспериментах, где исследовалась иницирующая способность озонидов

перфторолефинов, использовали специальную калориметрическую ампулу с краном

2.4. Калориметрический метод измерений.

Низкотемпературная калориметрия является одним из наиболее эффективных методов для детального исследования кинетики реакции между озоном и перфторалкенами. Поскольку в настоящей работе калориметрия явилась одним из основных методов исследования» в этой главе дано краткое описание теории и практики калориметрической методики. А также даны основные характеристики и конструкционные особенности использованного калориметра.

Калориметрические исследования выполнены на дифференциальном диатермическом калориметре типа Кальве, разработанном в лаборатории радиационной химии низких температур Института химической физики. Установка позволяет проводить серийные измерения в области температур 77-350 К. Калориметр представляет собой алюминиевый блок с симметрично расположенными в нем двумя отверстиями, в которых смонтированы ячейки с термобатареями. Одна из ячеек калориметра является рабочей, а другая - ячейкой сравнения, в которые на скользящей посадке помещаются кюветы с исследуемым объектом и инертным веществом сравнения. Диатермическая оболочка ячейки, на которой смонтированы мед-константановые термобатареи представляет собой цилиндр, набранный из шести колец текстолита.[21-22]

Термобатареи изготавливались следующим образом: на текстолитовые кольца диатермической оболочки наматывали 50 витков константановую проволоку 0,06 мм и электролитически наносили медь так, чтобы в каждой ячейке спаи всех последовательно соединенных термопар 300 штук были расположены на внешней и внутренней поверхностях диатермической оболочки. Внешняя поверхность диатермической оболочки имеет тепловой контакт с блоком калориметра, а

внутренняя поверхность с калориметрической кюветой. Кюветы цилиндрической формы выполнены из стекла (объем их 5 см^3).

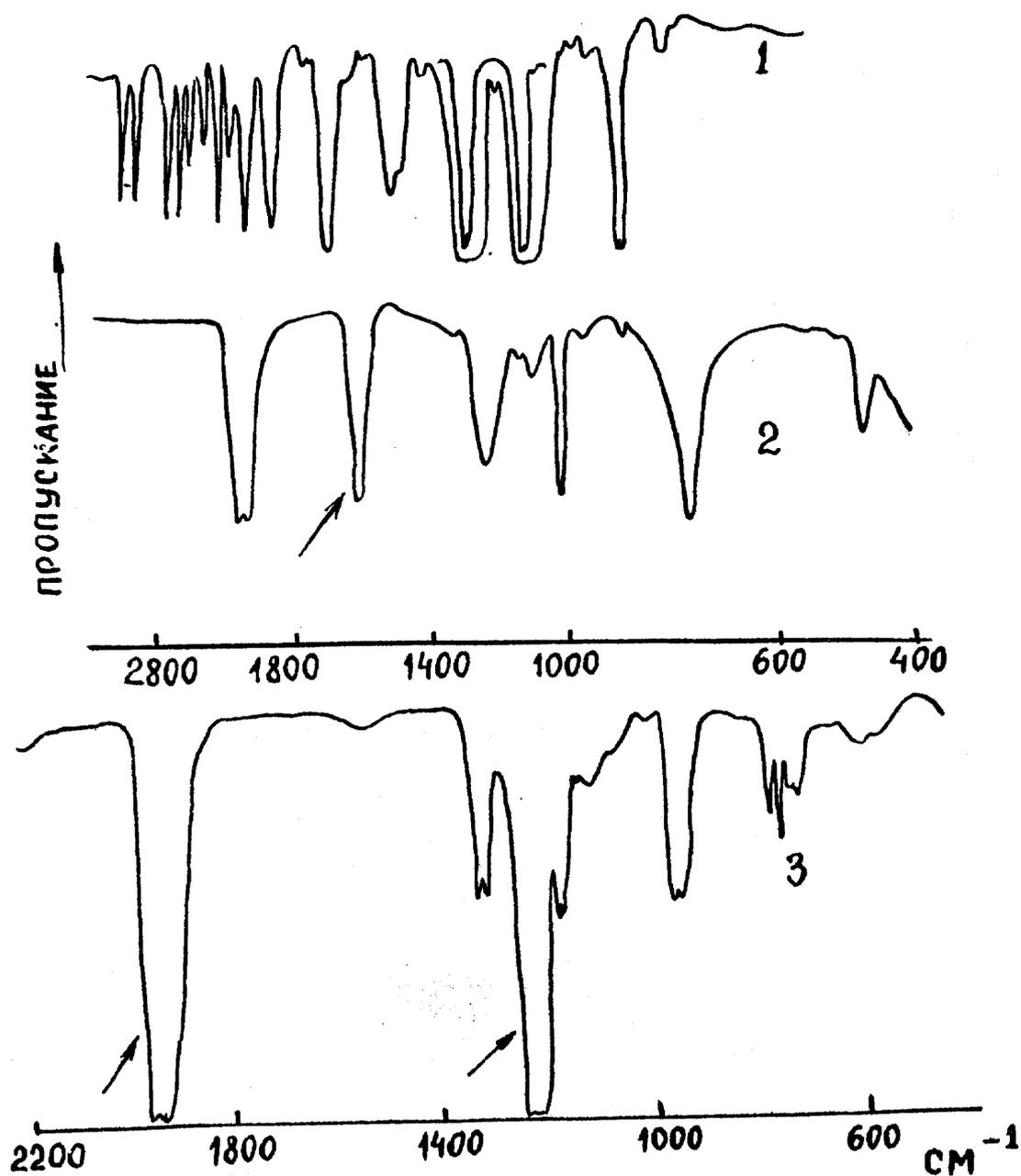


Рис. 2. ИК- спектры систем:

1 – чистый ТФЭ; 2 – продукт озонирования ТФЭ (2; 1); 3 – продукт озонирования ТФЭ (1:1)

Термобатарей рабочей ячейки и ячейки сравнения включены навстречу друг другу (дифференциальная схема).

Такой способ включения позволяет исключить случайные тепловые флуктуации (тепловые шумы), возникающие в блоке калориметра в процессе проведения эксперимента. При отсутствии какого-либо тепловыделения или поглощения тепла в калориметрических кюветах, регистрирующий самописец записывает прямую линию - экспериментальный нуль. Тепловые потоки, проходя через диатермическую оболочку из рабочей ячейки или в нее создают разность температур на ее внутренне и внешней поверхности (около 0,5~0,05 К). ЭТО разность температур T на диатермической оболочке пропорциональна тепловой мощности, проходящей через оболочку $A-T$ (где A -зависящая от температуры постоянная калориметра, определяемая при калибровке калориметра) и регистрируется термобатареей. Таким образом, в эксперименте производится запись изменения во времени тепловой мощности, проходящей через диатермическую оболочку, т.е. используется квазиизотермический режим. Едок калориметра крепится на тонкостенной трубке из нержавеющей стали, внутри которой выводятся провода от термобатарей, от нагревателя и абсолютной калиброванной термопары, фиксирующей температуру образца. Измерения абсолютной температуры проводились с точностью $\pm 0,3$ К медь-константановой термопарой в диапазоне 80-350 К.

Располагая блок калориметра с помощью зажимной гайки на определенном расстоянии от уровня жидкого азота в сосуде дьюара, а также используя нагреватель, расположенный на блоке калориметра, можно охлаждать или разогревать калориметр с различными скоростями.

Электрический сигнал от термобатарей калориметра подавался на фотоусилитель Ф/116/1, а затем для записи на самописец ЭШ-09 Калибровка калориметра проводилась по джоулеву теплу, выделяемому калибровочным нагревателем, помещенным в рабочую кювету калориметра. При выделении в калориметрической кювете постоянной тепловой мощности $P = \text{Дж/сек}$, наблюдается отклонение пера самописца

от нулевой линии, которое при установившемся тепловом режиме достигает постоянного и устойчивого значения

При калибровке калориметра определяется его инерционность являющаяся важной характеристикой при проведении кинетических измерений, для реакций, характерное время которых значительно больше инерционности калориметра процесс протекает в квазиизотермическом режиме. В этом случае скорость процесса определяли следующим образом

Калибровочная постоянная калориметра при коэффициенте усиления схемы, равном 10

- навеска образца;
- сигнал калориметра высота отклонения пера самописца;
- рабочее усиление коэффициент схемы.

Если же , вводится поправка на инертность калориметра.

D_j _ кг.сек

(сек) - временная константа прибора (инерционность калориметра).

Площадь, заключенная между калориметрической кривой и экспериментальным нулем, соответствует тепловому эффекту реакции за время .

D_j , где m^2 - площадь

под калориметрической кривой за время (м/сек) - скорость движения ленты самописца. Существует несколько приемов определений этих площадей: [23]

- а - измерения с помощью планшетов или интеграторов;
- б - графические методы;
- в - метод взвешивания.

Определяемая площадь под калориметрической кривой каким-либо из этих методов можно определить теплоты фазовых переходов и глубины превращения в химических реакциях. Скорость тепловыделения дает сведения о скорости химической реакции.

В настоящей работе применяли весовой метод определения площадей:

P. 100

P₁

где P - вес кальки, вырезанной по площади пика на рабочем усилении

P₁ - вес кальки размером 1.10⁴ м².

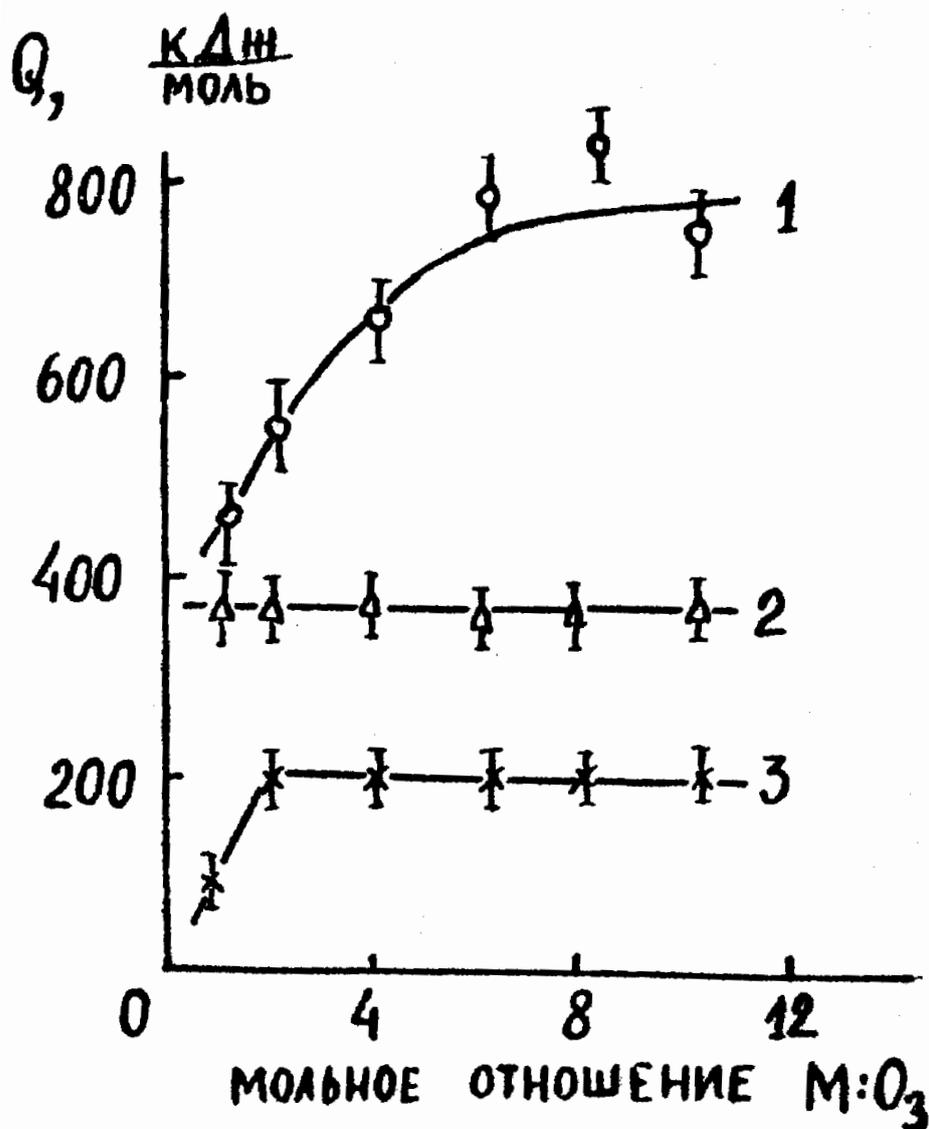


Рис. 3. Зависимость величины теплового эффекта реакций от исходного

соотношения реагентов для $O_3 + ГФЭ$ (1), $O_3 + ГФП$ при 160-230К (2), $O_3 + ГФП$ при 250-270К (3).

На данной калориметрической установке решались следующие задачи:

1. Проведение фазового анализа различных мономеров, т.е. определение температуры и теплоты фазовых переходов.
2. Изучение низкотемпературной реакции озона с перфтороле-финами.
3. Исследование кинетики полимеризации виниловых мономеров, инициированной озонидаш перфтородефинов.
4. Определение теплот полимеризации мономеров.

2.5. ЭПР измерения

Радикалы могут возникать при разложении озонидов и в ходе радикальных реакций, инициированных озонидаш (например, полимеризации). Вероятность образования радикалов при разложении озонидов сделает этот процесс объектом для ЭПР измерений.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрметре ЭПР-21 при температуре 77 К. Термоотатирование образцов проводили в струе паров жидкого азота в течение 10 минут при каждой фиксированной температуре от 77 до 300 К. Температура образца измерялась ыедь-конотантановой термопарой с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. В работе использовали ампулы $S = 5,10^3$ м, $15 \cdot 10$ т) из кварцевого стекла.

Концентрации парамагнитных центров в исследуемой системе определяли путем сравнения сигналов, полученных для этой системы и

калибровочного эталона, содержащего определенное количество неспаряющих электронов [22-23]:

2.6. ИК-спектроскопия

ИК-спектры чистых мономеров, продуктов и полимеров снимала на инфракрасном спектрофотометре Н-800 фирма в области $400-4000\text{ см}^{-1}$. В случае исследования газообразных веществ использовали стандартные газовые кюветы. Пленки получали из растворов полимеров (в ацетоне или метил-этиловом кетоне) на пластинке с толщиной 50-500

Интерпретацию новых полос поглощения в спектрах продуктов, полимеров и сополимеров проводили путем сравнения их с ИК-спектрами чистых мономеров и полимеров [23-24]

2.7. Гравиметрические

Гравиметрическое определение выхода полимеров и сополимеров проводили путем взвешивания высушенных полимеров и сополимеров в вакууме. Причем, после проведения гравиметрических измерений процесс полимеризации или сополимеризации, кювету охлаждали до 77 К и сразу вскрывали, не прореагировавшие мономеры скачивали на вакуумной установке до 0,1 Па.

2.8 Методика исследования структуры и некоторых физико-химических свойств синтезированных полимеров и сополимеров

1. Рентгеновские дифрактограммы полимеров и сополимеров получали на дифрактометре УРС-50 ИМ с использованием монохроматического излучения при ускоряющем напряжении 85 кВ и силе тока 20 мА по схеме на отражение. Степень кристалличности полимеров и сополимеров рассчитывали их дифрактограмм по методу Аггарвады-Тидля/

2. Оценку растворимости полимеров и сополимеров проводили по количеству гель-фракции, определенное кипячением их в бензоле в течение 6 часов.

3. Термостабильность полимеров и сополимеров изучили на деравтографе марки ДД-Ю2-568/С системы Ф.Паулик, Я.Паулик и А.Эрден. позволяющем одновременно регистрировать температуру, изменение веса образца и тепловые процессы. Нагревание проводилось со скоростью 5-10 град/мин в температурном интервале 293-1273 К при слабой откачке выделяющихся веществ водоструйным насосом на воздухе.

4. Механические свойства изучали при 293 К на испытательной машине типа 63060,205/5 ГДР по ГОСТ 11262-76 со скоростью взаимного перемещения захватов 10-500 мм/мин. Расчет разрывной прочности образцов проводили по формуле: где P - нагрузка, при которой образец разрушился, Мпа; S_0 - площадь исходного поперечного сечения образца, m^2 . Относительное удлинение образцов в процентах вычисляли по формуле: Где L_0 - исходная длина базы образца, M - длина базы образца при разрыве

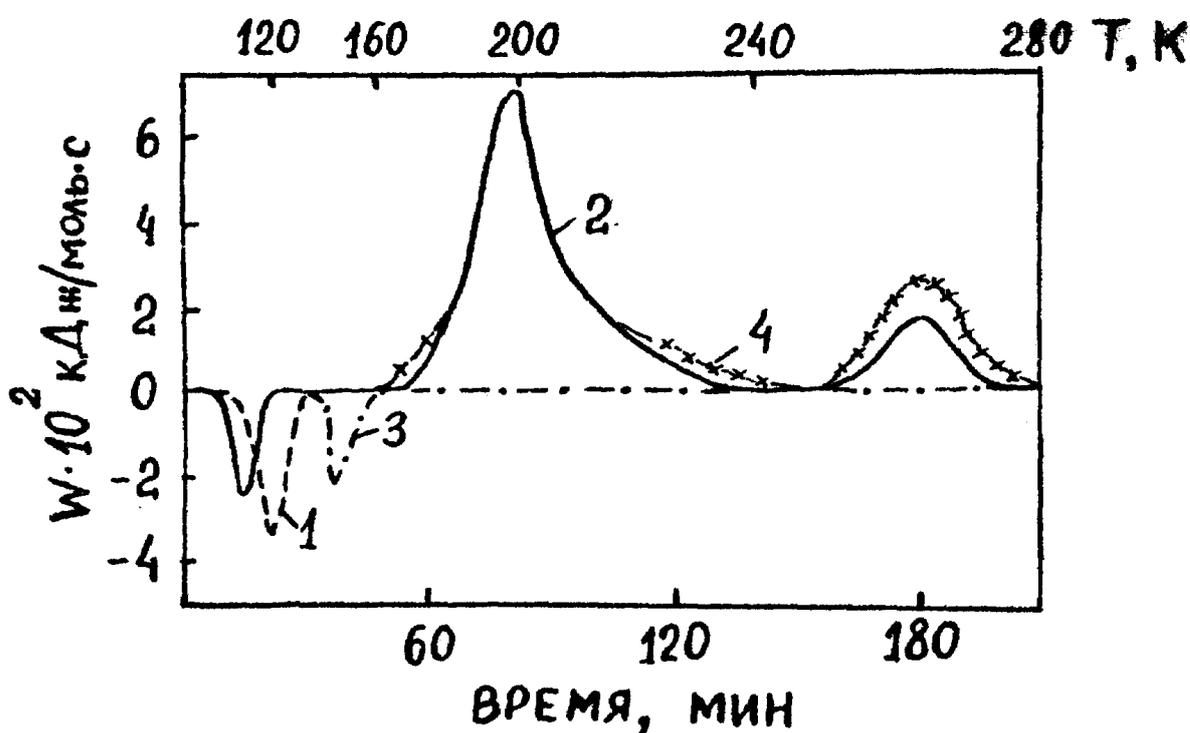


Рис. 4. Калориметрические кривые нагревания:

1 – чистый ГФП; 2 – система ГФП+O₃ в мольном соотношении (1:1);
3 – продукт озонирования ГФП (1:1); 4 – система ГФП+O₃ (2:1)

Таблица I.

Физико –химические параметры использованных мономеров

	ВФ	ВДФ	ТФЭ	ГФП	ДФП	ТГФП	Эт.	Ац	Ан	ММА			
I. Молекулярная масса	46,2	64,04	100,02	150	300	450	28,05	26,4	53,06	100			
2. Температура кипения, К	" 200,8	187,3	195	244	323	355	170	190	290	373			
3. Плотность ,кг .м ³	853(200,81К)	943	675(299К)	197	233	173	293	293	519	583	569	620	806
4. Показатель преломления	1,27	1,16	1,11	1,33	1,38	1,11	1,41	1,46					
5. Критическое давление, Мпа	5,25	4,575	4,071	3,254		5,05	6,16	атм,					
6. Критическая температура, К	328,4	303,1	283					339					
7. Критическая плотность, кг.м ³	318	417	580	600	227	231							
8. Упругость насыщенного пара Мпа	0.101(164К)								2.371(303 К)				

2.9. Низкотемпературный! озонолиз димера гфп (дгфп –перфтор-4-метил-пентана-2)

Процедура приготовления образцов состояла из следующей последовательности операций в стеклянную калориметрическую кювету в вакууме намораживали определенное количество ДГФП. Мономер обезгаживали многократным замораживанием и размораживанием азотом к откачкой до остаточного давления 0,1 Па к

запаивали. Охлажденные до 77 К образцы помещали в калориметр и регистрирует их размораживание. При глубоком охлаждении ДОШ переходят в стеклообразное состояние (независимо от скорости охлаждения). При разогреве такого образца калориметр регистрирует характерное изменение теплоемкости, связанное с переходом из стеклообразного состояния в вязкоэластическое – растекловывавше [24] 107 К. В ходе дальнейшего разогрева переохлажденная жидкость закристаллизовывается в интервале температур 122-138 К (экзотермический пик на калориметрической кривой)* При 161 К начинается теплопоглощение, связанное с плавлением закристаллизовавшегося мономера (экзотермической пик на калориметрической кривой). Из серия аналогичных экспериментов была определена теплота плавления ДГФП. Она составляет $11,76 \pm 0,5$ кДж/моль. Для изучения кинетики низкотемпературной реакции озона с ДГФП в калориметрическую кювету помещали определенную навеску мономера, тщательно вакуумировали и после этого на вакуумной установке в кювету при 77 К намораживали известное количество озона. Далее кювету переносили в охлажденный до 77 К калориметр и регистрировали все процессы, связанные с изменением энтальпии системы от 77 до 300 К. При нагревании образца, содержащего эквивалентные количества O_3 и ДГФП после плавления в растворения компонент (эндотермический пик при 160 К) при 212 К наблюдается экзотермический процесс взаимодействия озона с ДГФП. При 247 К

скорость тепловыделения начинает падать и в 260 К заканчивается в связи с израсходованным реагентом. [24-25]

температуры образца до 300 К тепловые эффекты не регистрируются. Общий тепловой эффект реакции, определенный из калориметрических измерений, составляет 515.75 КДж моль. Если после этого эксперимента кювету вновь охладить до 77 К и повторно записать калориметрическую кривую разогрева, то никаких тепловых эффектов не регистрируется. По-видимому, образовавшийся продукт при низкотемпературном озонировании ДГФП, находится в жидком состоянии даже при 80-85 К.

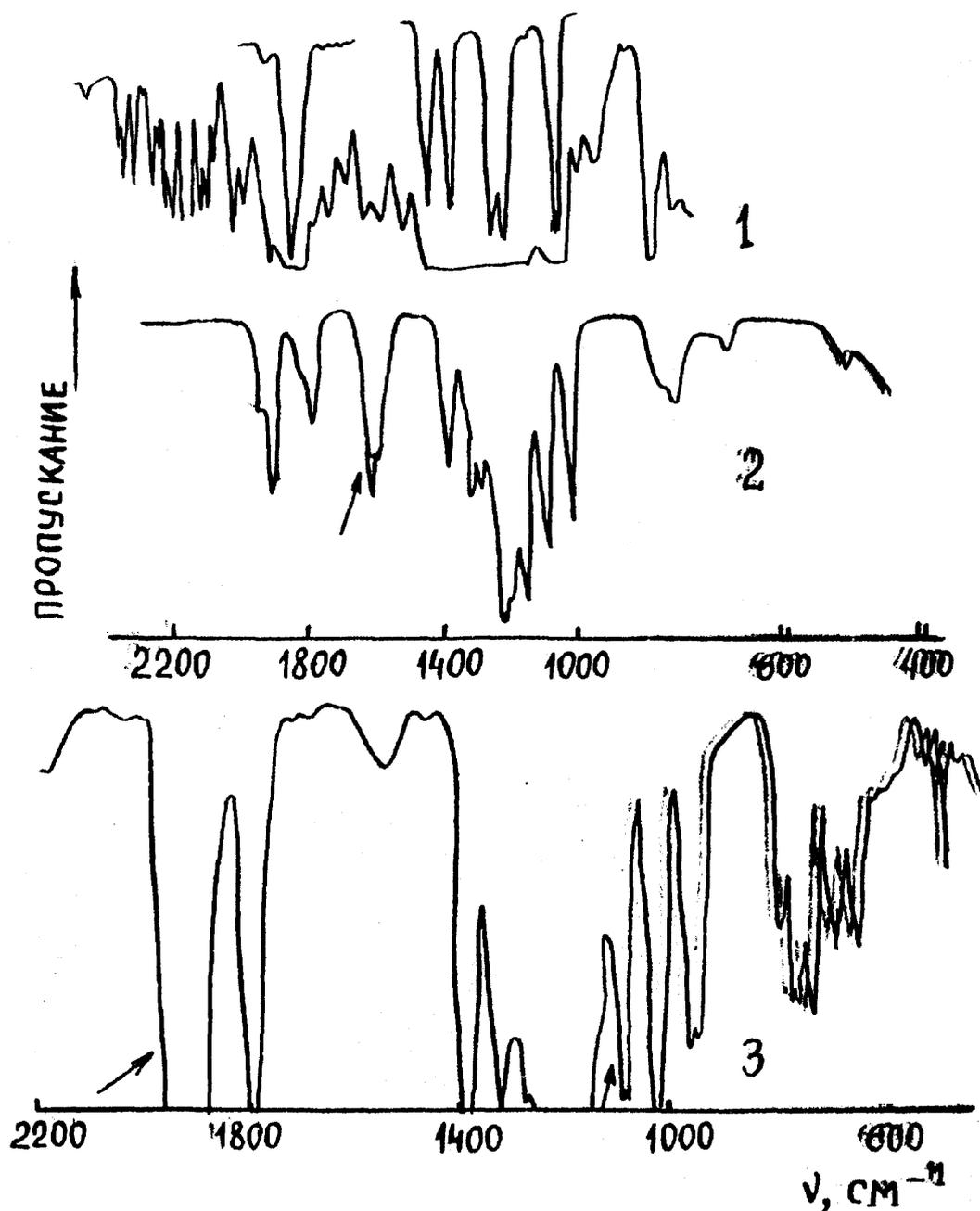


Рис. 5. ИК-спектры систем:

1 – чистый ГФП; 2 – продукт озонирования ГФП (2:1); 3 – продукт озонирования ГФП (1:1)

В ИК-спектре продуктов озонлиза этой системы по сравнению с частью ДГФП имеются дополнительные области поглощения при 1850 cm^{-1} характерные для связи 1 в при 1100 cm^{-1} , характерные для пятичленного

цикла озонида 2. Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что в результате озонлиза ДГФП при низких температурах в отсутствие растворителей в кислороде, образуются соответствующие фторангидриды в устойчивый озонид ДГФП (А)

Известно, что образование этих продуктов происходит по 3^x стадийному механизму Кригее [1-3]. Образование конечных озонидов, которые являются основными продуктами реакции, происходит в последних стадиях. Первичным продуктом реакции озона с ДГФП является так называемый молозонид. Образование молозонида является необратимым процессом, протекающим с выделением 340 кДж моль тепла. Образовавшийся **молозонид** неустоек и быстро расщепляется образуя биполимерный ион и карбонильное соединение [25]

Образовавшиеся промежуточные соединения способны быстро соединиться вновь в иной последовательности, образуя конечный озонид. Причиной малой стабильности молозонида является богатая энергией и значительное напряжение прикла, вызванное стерическими затруднениями! трех соседних атомов кислорода. Возможна два направления расщепления молозонида с образованием разных биполярных ионов и карбонильных соединений. В результате присоединения этих соединений образуются смесь и "перекрестных"¹ озонидов

В результате реакция . по каналу I образуется нормальный озонид, а I и II каналами образуются "перекрестные" озониды.

Идентифицированные фторангидриды образуются в двух случаях: при термическом распаде озонидов, а также . при изомеризации биполярного иона. Результаты проведенных экспериментов показывают, что фторангидриды в основном образуются по первому пути. Дело в том, что в ИК спектрах свежесинтезированных озонидов интенсивность полосы при 1850 см⁻¹ очень незначительна. При длительном хранении озонидов, при более высоких температурах (300 К),

интенсивность этой полосы увеличивается пропорционально времени хранения. Одновременно интенсивность полосы при 1100 см^{-1} падает. Заслуживает внимания и тот факт, что при длительном хранении озонида ДГФП его иницирующая способность, т.е. активность в реакции полимеризации заметно падает в связи с уменьшением концентрации озонида (инициатора).[25-26]

Таким образом, озонид ДГФП термически более устойчив, чем озонид ГФП при высоких температурах ($30-40 \text{ }^\circ\text{C}$) разлагается, образуя соответствующие перфторангидриды

Скорость реакции между озоном и *ДГФП* в температурном интервале $212-235 \text{ K}$ возрастает с температурой, согласно закону Арренцуса. Общая энергия активации реакции в этой температурной области составляет $90,8 \pm 5 \text{ кДж/моль}$

Следует отметить, что если откачать на вакуумной установке продукты озонирования ДГФП после длительного хранения, на дне ампулы остается каучукоподобный продукт (8-13% на общ. навеске). По-видимому, это полимерный озонид, который образуется при медленном разложении озонида, за счет рекомбинации биполярного иона с ангидридом видимо по следующей схеме.

ИК-спектры полимерного озонида идентичны спектрам мономерного озонида. Основываясь на экспериментальных фактах, можно предположить по следующей схеме-3 реакции озона с ДГФПом, которые отражают все предполагаемые стадии процесса.

Низкотемпературный озонолиз тримера-ГФП

(ТГФП- 2.4-диметил-3-этил-пентан-2).

При замораживании до 77 К ТГФП переходит в стеклообразное состояние. В ходе разогрева такого образца калориметр регистрирует лишь характерное изменение теплоемкости, связанное с переходом из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость при 145 К

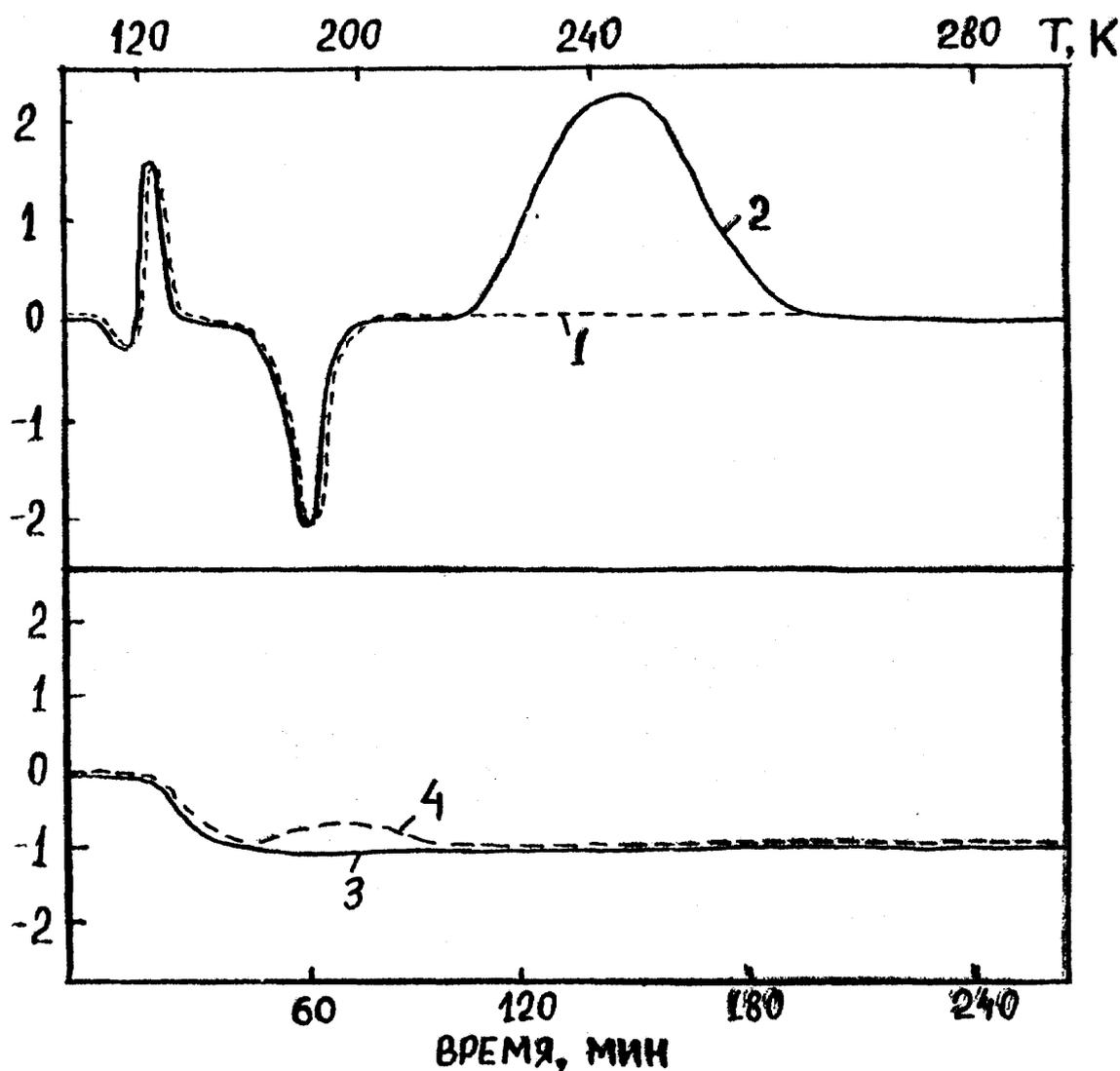


Рис.6. Калориметрические кривые нагревания:

1 – чистый ДГФП; 2 – система ДГФП+O₃ (1:1); 3 – чистый ТГФП; 4 – система ТГФП+O₃ (1:1)

При нагревании системы O_3 +ТТФП после растекловывания ТТФП, в температурном интервале 150-200 К, наблюдается тепловыделение, связанное с присоединением озона к перфтололефину (экзотермический пик на калориметрической кривой), Тепловыделение заканчивается при 210 К в связи с израсходованием реагентов, Экспериментально рассчитанный тепловой эффект этого процесса равен 3,8 кДж-моль. Если после этого эксперимента ковету вновь охладить до 77 К и повторно записать калориметрическую кривую разогрева, то наблюдается, что ККР продукта никак не отличается от чистого мономера. Озон полностью расходуется, когда соотношение ТТФП: озон к больше. В остальных образцах после реакции озон остается неизрасходованным. [26]

Перечисленные выше факты позволяют сделать вывод, что ТТФП вообще не присоединяет озон. По-видимому, в этом случае решающую роль играет своеобразное строение олефина. Сильная разветленность молекулы затрудняет приближение озона к двойной связи, которая сильно экранирована. Наблюдаемые экзотермический процесс, по-видимому, связан с взаимодействием озона и незначительным количеством имеющихся примесей (ТФП и ДГФП).

Таким образом проведение озонлиза ТФЭ.ТФП.ДГФП при низких температурах в отсутствие растворителей и кислорода (мольное соотношение O_3 мономер-1.1) приводит к количественному присоединению озона по двойной связи с образованием соответствующих озонидов ТФЭ.ГФП и ДГФП.Озоницы ДГФП и ТФЭ более устойчивы чем озонид ГФП.ТТФП из-за своей специфической структуры не взаимодействует с озоном.

Особенности низкотемпературного озонлиза перфторолефинов.

Результаты ряда исследований показывают, что взаимодействие озона с галогеноалкенами происходит по 3х стадийному механизму. Кригее, который хорошо известен химикам-органикам. Однако, при

озонлизе фторэтиленов был идентифицирован несколько иной набор продуктов по сравнению с негалогенированными алкенами.

Имеются данные о том, что во многих реакциях в растворе выход конечных озонидов, в случае фторолефинов заметно уменьшается с увеличением фторирования [27]

При озонировании фторолефинов, кроме озонидов и фторальдегидов было обнаружено образование ряда эпоксидных соединений. Образование фторированных эпоксидов и циклопропанов наблюдается только в том случае, когда атомы фтора находятся у обоих атомов углерода. Такое разнообразие выхода продуктов, по-видимому, связано с осложнениями, которые вносит наличие растворителя. Целью наших исследований явилось изучение низкотемпературного озонлиза некоторых перфторолефинов (ТФЭ, ГФП, ДГФП) в отсутствие растворителей и кислорода.

Проведение процесса при низких температурах без растворителей и практическое отсутствие в системе кислорода существенно упрощает картину протекания процесса.

. 2.9.1 Система озон тетрафторэтилен

Были получены калориметрические кривые нагревания системы $O_3 +$ ТФЭ при различном исходном соотношении компонент. При нагревании образцов происходит взаимное растворение веществ и образование гомогенной реакционной смеси (экзотермический пик в температурном интервале 130-140 К). Дальнейшее нагревание приводит к интенсивному тепловыделению, связанному с озонлизом жидкого ТФЭ (экзотермический процесс при 140-200 К). Ранее было показано, что нагревание образца с мольным соотношением компонент 1:1 через стадии образования молозонидов и биполярного иона приводит к получению фторальдегида и озонида ТФЭ. Озонид ТФЭ достаточно устойчив вплоть до 290 К. При более высоких температурах он медленно распадается с образованием

Было показано, что в ходе разложения озонида ТФЭ при комнатной температуре дополнительное введение в систему ФТЭ приводит к его полимеризации. Добавление в исходную систему при 77 К еще одной молекулы ТФЭ (мольное соотношение O_3 : ТФЭ = 1:2) приводит к увеличению теплового эффекта реакции в температурной области 140-200К. При нагревании такого образца до комнатной температуры никаких дополнительных тепловых эффектов калориметр не регистрирует. Длительное выдерживание такого образца при 300 К в присутствии ТФЭ, в отличие от системы с исходным мольным соотношением компонент 1:1, к образованию полимера не приводит.[28]

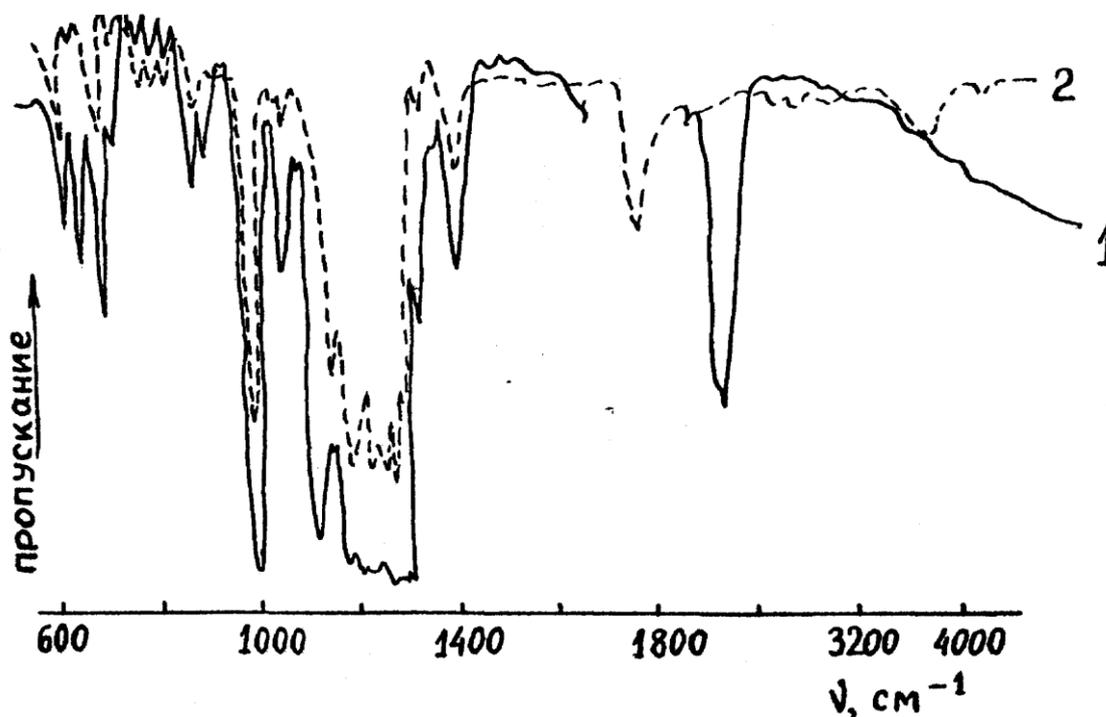


Рис.7. ИК-спектры систем:

1 – продукт озонирования ДГФП (1:1); 2 – чистый ДГФП

Это свидетельствует об отсутствии озонид ТФЭ, разложение которого инициирует полимеризацию мономера. В ИК-спектре продуктов озонлиза этой системы по сравнению с чистым ТФЭ имеются дополнительные области поглощения при 1600 см^{-1} , характерные для

фторированных эпоксидов 104-79 и при 1880-1940 см⁻¹ характерные для связи F₂C=O

Таким образом основными продуктами низкотемпературного озонлиза ТФЭ при мольном соотношении O₃: ТФЭ =1:2 являются окись тетрафторэтилена и F₂C=O . Можно предположить следующий механизм образования окиси тетрафторэтилена.

С увеличением содержания ТФЭ в исходной системе величина теплового эффекта низкотемпературного озонлиза возрастает и достигает 800 кДж/моль O₃ при мольном соотношении O₃: ТФЭ = 1 : 6 + 1 : 10. Это свидетельствует о дополнительном вхождении молекул ТФЭ в реакцию при 140-200К. Можно предположить, что при взаимодействии дифторкарбонилоксида с ТФЭ при низких температурах вступают и следующие молекулы ТФЭ с образованием кислородсодержащего фторированного соединения.[28-29]

Образующийся промежуточный олигомер термически неустойчив и при комнатной температуре медленно (в течение 5-6 часов) превращается в полимер (из за малой скорости реакции калориметр тепловыделение не регистрирует). С увеличением исходного числа молекул ТФЭ (до 5-6) устойчивость олигомерного соединения уменьшается и оно переходит в полимерный продукт с большими скоростями.

Однако, несмотря на увеличение содержания ТФЭ в исходной системе до 10 молекул на 1 молекулу озона, в температурном интервале 140-200 К в реакцию вступают не все молекулы ТФЭ, а лишь 5-6. Действительно, что дальнейшее увеличение содержания ТФЭ в системе не приводит к возрастанию теплового эффекта.

В ходе своего превращения при повышении температуры олигомерные соединения могут инициировать процесс полимеризации.

Так для исходного соотношения O₃:ТФЭ = 1:10 избыток молекул ТФЭ, не прореагировавших при 140-200 К, вступает в реакцию полимеризации при более высоких температурах и при этом соотношении

становится уже заметным тепловой эффект реакции полимеризации при 260-285 К. Расчет по известной теплоте полимеризации ТФЭ (160 кДж/моль) свидетельствует о том что на первом этапе (температурный интервал 140-200К) в реакцию вступает 50% ТФЭ, а оставшаяся часть мономера принимает участие уже в процессе полимеризации при более высоких температурах.

Таким образом, в зависимости от исходного соотношения O_3 :ТФЭ в системе, в результате низкотемпературного озонлиза возможно получение различных продуктов реакции: F_2CO , F_2C , F_2CO , озонид ТФЭ, полимер. Образующийся в результате реакции при низких температурах озонид ТФЭ и возникающий при его распаде биполярный ион не являются непосредственными инициаторами полимеризации ТФЭ. Инициирование полимеризации избыточного ТФЭ происходит благодаря образованию и разложению промежуточного продукта.

Система озон гексафторпропилен.

При нагревании образца, содержащего эквимолярные количества O_3 и ГФП, на калориметрической кривой наблюдается две области превращения реагентов (экзотермические стадии при 160-230 К и 250-270 К). В было показано, что в температурном интервале 160-230 К происходит образование молозонида с последующим превращением в озонид. Образовавшийся озонид ГФП термически менее устойчив, чем озонид ТФЭ и дальнейшее нагревание образца приводит к разложению озонида в температурном интервале 250-270 К.

Тепловые эффекты на первой и второй стадиях составляют соответственно 370 и 100 кДж/ моль. При увеличении содержания ГФП в исходной системе до мольного соотношения $ГФП/O_3 = 2:1$ тепловой эффект в интервале 160-230 К остается без изменений а в интервале 250-270 К возрастает до 200 кДж/моль. Дальнейшее увеличение количества ГФП в системе к изменениям в величине тепловых эффектов уже не

приводит В Ик-спектре продуктов озониолиза, системы с мольным соотношением $O_3 : ГФП = 1:2$, по сравнению с чистым ГФП и продуктом озониолиза при эквимольном исходном соотношении компонент, появляются дополнительные области поглощения при $1560-1610 \text{ см}^{-1}$, характерные для эпоксидных связей 1,2 и при $1880-1940 \text{ см}^{-1}$, характерные для связей $F_2C=O$,

В отличие от ТФЭ, дальнейшее увеличение содержания ГФП в исходной системе не приводит к дополнительному вхождению молекул ГФП в реакцию.

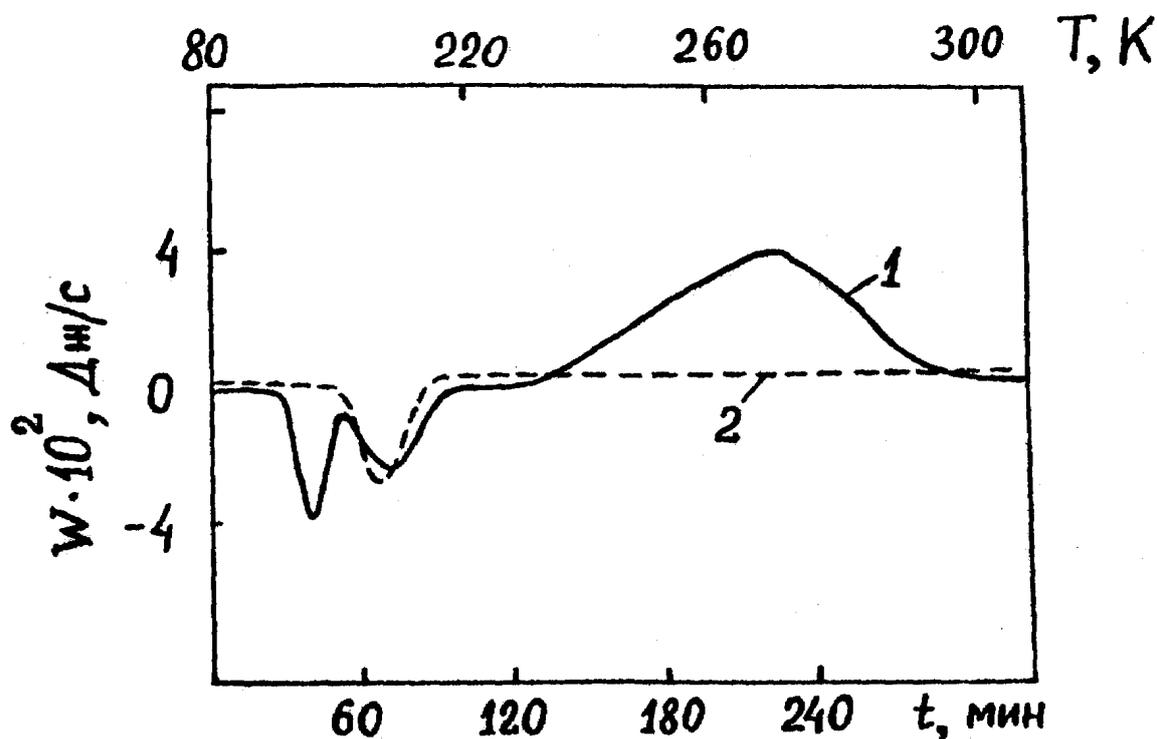


Рис.8. Калориметрические кривые нагревания:

1 – система озон ДГФП+ТФЭ; 2 – та же система после полимеризации ТФЭ.

Известно, что ГФП значительно менее склонен к полимеризации чем ТФЭ. В исследованных системах полимеризации ГФП не

наблюдается. Более того, добавки ТФЭ при 300 К в систему после озонлиза ГФП также не приводит к полимеризации ТФЭ.[30]

Таким образом в системах с мольным содержанием Оз: ГФП= 1:2 в результате низкотемпературного озонлиза образуется окись ГФП, соответствующие фторангидриды и оставшийся избыточный непрорегировавший ГФП.

Система перифтор- 4-метилпентен-2+озон.

В настоящем параграфе рассмотрим результаты озонлиза ДТФП для мольного соотношения O_3 : ДТФП 1:1. При 77 К были приготовлены образцы с мольным соотношением O_3 : ДТФП =1:2-1:6. При нагревании этих образцов от 77 К так же, как и в случае мольного соотношения 1:1, после плавления и растворения компонент (эндотермический пик при 160К), начиная с 210 К наблюдается экзотермический процесс взаимодействия озона с ДТФП. Общий тепловой эффект реакции, определенный из калориметрических измерений, составляет 515 ± 5 кДж/моль. Если после проведения эксперимента кювету вновь охладить до 77 К и повторно записать калориметрическую кривую вновь охладить до 77 К и повторно записать калориметрическую кривую нагревания то в зависимости от исходного соотношения компонент регистрируются различные калориметрические кривые. В отличие от исходного эквимолярного соотношения озона и ДГФП, для соотношения O_3 : ДГФП = 1:2 размягчения, связанного с переходом из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость и ее кристаллизации не наблюдается, а регистрируется лишь эндотермический пик плавления продуктов в интервале 160-180 К. Теплота плавления продукта составляет $5,9 \pm 0,5$ кДж/моль. Т.е. приблизительно вдвое меньше чем для ДГФП. Исходя из этих данных (теплоты плавления ДГФП и реакции озонлиза). Можно сделать вывод, что в случае соотношения реагентов 1:2 в реакцию вступает только 50% ДГФП. Следовательно, дополнительного вхождения молекул

ДГФП в реакцию с озоном по сравнению с исходным соотношением O_3 : ДГФМ = 1:1, не происходит. К такому же выводу мы приходим и для других исходных соотношений озона и ДГФП. Таким образом, в отличие от ТФЭ и ГФМ, в результате низкотемпературного озонлиза ДГФП независимо от исходного соотношения компонент, они вступают в реакцию в мольном соотношении 1:1.

2.9.2. Озониды перфторалканов – инициаторы полимеризации виниловых мономеров.

Фторсодержащие полимеры представляют одну из наиболее интересных и быстро развивающихся групп высокомолекулярных соединений. Усиленное внимание исследователей, объясняется тем уникальным комплексом свойств, которые характерны для этих полимеров.

Высокая термостойкость, исключительная химическая устойчивость к действию окислителей и других химических реагентов наряду с другими положительными характеристиками делают фторорганические полимеры незаменимыми конструкционными материалами, позволяющими решать многие важные задачи современной техники.

Поэтому становится понятным тот неослабный интерес, который вызывает фторорганические полимеры, и тот большой прогресс в химии этого класса полимеров, который привел к возникновению промышленности разнообразных фторорганических высокомолекулярных соединений.

Одним из главных факторов, стимулировавших исследования в этой области полимерной химии, были потребности промышленности, техники, медицины, атомной энергетики и сельского хозяйства в новых материалах, способных работать в условиях, при которых другие полимеры не сохраняют свою работоспособность.

Однако, уязвимым местом, лимитирующим термостабильность фторполимеров, являются концевые группы. Для повышения

термостабильности, промышленность вынуждена использовать чрезвычайно дорогие нестабильные, взрывоопасные перфторпеекиси в качестве инициаторов. В связи с этим, применение озонидов перфторалкенов в качестве инициаторов полимеризации и сополимеризации, ряд виниловых мономеров в ближайшем будущем найдут, по-видимому, практическое применение.

3.1. Инициирование полимеризации озонидом тетрафторэтилена.

Ранее было показано что нагревание образца с мольным соотношением компонент $O_3 : TФЭ = 1:1$ через стадии образования молозонида и биполярного иона приводит к получению фторангидрида и озонида TФЭ.

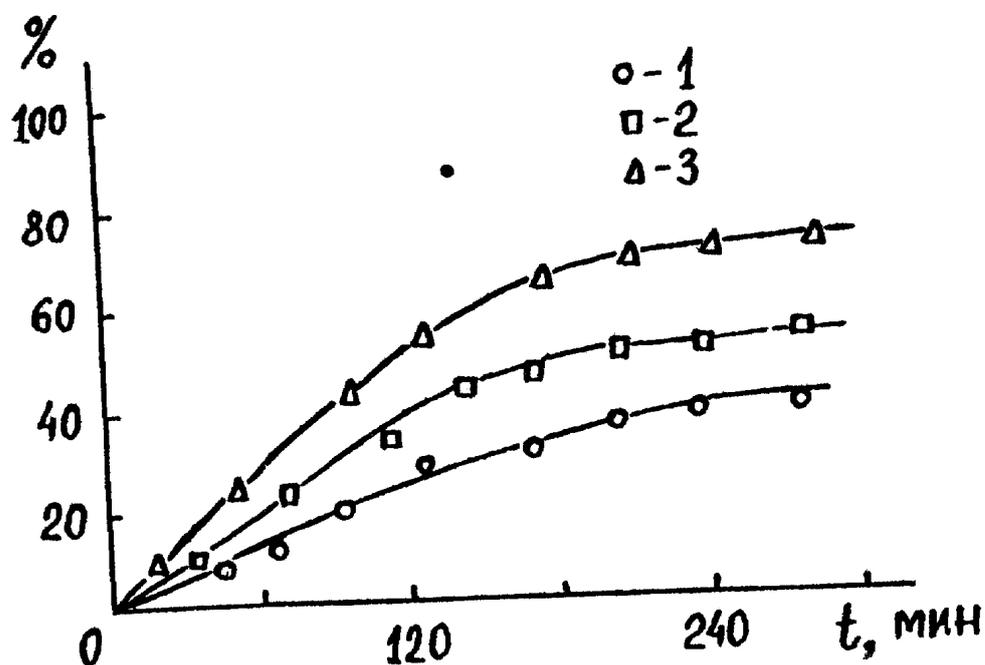


Рис. 9. Кинетические кривые полимеризации TФЭ при различных исходных давлениях TФЭ при различных давлениях, мм рт. ст.: 1-250; 2-500; 3-750

Были получены калориметрические кривые нагревания системы $O_3+TФЭ$ при различном исходном соотношении компонентов.

При нагревании образцов происходит взаимное растворение веществ и образование гомогенной реакционной смеси (эндотермический ЦИК в температурном интервале 130-140 К). Дальнейшее нагревание приводит к интенсивному тепловыделению, связанному с озонолизом жидкого ТФЭ (экзотермический процесс при 140-200 К).

С увеличением содержания ТФЭ в исходной системе величина теплового эффекта низкотемпературного озонолиза возрастает и достигает 800 кДж/моль O_3 при мольном соотношении $O_3 : \text{ТФЭ} = 1:6 = 1:10$. Можно предполагать, что с увеличением содержания ТФЭ в исходной системе происходит дальнейшее вхождение молекул ТФЭ в реакцию образования олигомерных растущих центров.

Активные центры возникают в результате взаимодействия биполярного иона с мономером на стадии распада молозонидов.[30-31]

Образовавшиеся олигомерные центры при повышении температуры могут инициировать процесс молимеризации. Так для исходного мольного соотношения $O_3 : \text{ТФЭ} = 1:50$ избыток молекул ТФЭ, не прореагировавших в реакцию низкотемпературного озонолиза, вступают в реакцию полимеризации при более высоких температурах. Процесс полимеризации происходит в несколько стадий.

С помощью серии экспериментов было уточнено, что многостадийность полимеризации обусловлена следующими факторами:

1. Временем выдерживания приготовленного образца при 77 К. Если образец после приготовления сразу поместить в калоиметр и провести его нагревание, то процесс полимеризации происходит многостадийный – наблюдается несколько пиков на калориметрической кривой. Если же образец выдержать длительное время (в течение 10-15 часов) при 77 К а затем провести его нагревание, то калориметрическая кривая имеет плавный вид. Видимо при выдерживании образца при 77 К происходит диффузия озона в объеме системы, и реакция при нагревании образца протекает равномерно по всему объему.[32]

2. скоростью нагревания образца. Если образец размораживать очень медленно (со скоростью 5 К/мин). То «Ступенька» на калориметрической кривой не наблюдается. Когда образец размораживается с большей скоростью (20 К/мин). число «ступенек» увеличивается а иногда реакция происходит со взрывом ампулы. Это можно объяснить следующим образом: при медленном нагревании выделяемое тепло за счет реакции полимеризации успевает удаляться из реакционной ячейки и перегрев образца не происходит. Если же размораживание образца происходит с достаточно большой скоростью то выделяемое тепло не успевает отводиться из реакционной ячейки, что приводит к автоускорению процесса и в конечном итоге к взрыву.

Если после прекращения полимеризации образец охладить до 77 К и записать повторно калориметрическую кривую, то никаких тепловых эффектов уже не регистрируется, что свидетельствует о полном завершении процесса. Гравометрическое определение показывает, что мономер израсходован на 100%.

Естественно возникает вопрос: протекают ли процессы озонирования и полимеризации одновременно или же в различных температурных областях. Для того, чтобы получить ответ на этот вопрос, провели следующий эксперимент. В специальную калориметрическую ампулу с краном наморозили O_3 и ТФЭ в мольном соотношении 1:6, и проводили нагревание образца в калориметре. После озонирования ТФЭ при 180-200 К. Нагрев прекращали и образец быстро охлаждали до 77 К. При этой температуре образец откачивали до остаточного давления 10 тор, а затем намораживали определенное количество ТФЭ и ампулу запаивали. Приготовленную таким образом ампулу помещали в калориметр и снова разогревали от 77 до 300 К.

Как видно . При 140-150 К происходит плавление ТФЭ и продукта озонлиза ТФЭ. В ходе дальнейшего разогрева при 247 К начинается тепловыделение, связанное с полимеризацией ТФЭ. При 310 К

тепловыделение заканчивается в связи с израсходованием мономера. Повторная запись охлажденного до 77 К образца показывает, что весь мономер израсходовался. Таким образом, проведенный опыт показывает, что процесс озонирования и полимеризации протекают в различных температурных интервалах.

Инициирование полимеризации тфэ озонидом гексафторпропилена.

В показано, что нагревание системы ГФП+O₃ (мольное соотношение в температурном интервале 160-230 К происходит образование молозонидда ГФП с последующим превращением в озонид ифторангидриды. Дальнейшее нагревание приводит к разложению озонида в температурном интервале 250-270 К через образование реакционноспособного биполярного иона.

Для исследования иницирующей способности озонида ГФП проводили следующие эксперименты. В калориметрическую кювету с вакуумным краном при 77 К намораживали O₃ и ГФП в мольном соотношении приводили медленное нагревание в калориметре до 200К при этом происходило образование озонида и соответствующих фторальдегидов.

После получения ГФП кювету охлаждали до 77 К и в вакууме намораживали определенное количество ТФЭ. При нагревании такой системы на калориметрической кривой регистрируется сначала эндотермический пик. Связанный с плавлением ТФЭ и перемешиванием веществ, а затем в температурном интервале 240-286 К интенсивное тепловыделение, связанное с полимеризацией ТФЭ. Общий тепловой эффект реакции, определенный из калориметрических измерений, составляет 140 кДж/моль. Для мольного соотношения озонид ГФП :ГФЭ = 1:50 конверсия мономера составляет 100%. Именно в этом температурном интервале происходит распад озонида ГФП с образованием весьма реакционноспособного биполярного иона. Таким образом, продукты

распада озонида ГФП, а также как и в случае озонида ТФЭ, эффективно инициирует полимеризацию ТФЭ.

Действительно, если ТЭФ ввести в кювету после нагревания системы ГФП+O₃ до 300 К, когда распад озонида уже завершен и в кювете имеются лишь стабильные продукты распада то образование полимера не происходит.

Распад озонида ГФП инициирует и процесс сополимеризации ТФЭ и ГФП. Кювету, содержащую озонид ГФП, при 77 К намораживали смесь ТФЭ и ГФП в мольном соотношении. На калориметрической кривой нагревания такого образца в температурном интервале 240-290 К регистрируется тепловыделение, связанное с процессом сополимеризации. Гравиметрический анализ показал, что полученный полимер ТФЭ и ГФП содержат до 25% ГФП. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 155 кДж/моль. В ИК-спектре продукта присутствуют полосы поглощения, характерные для сополимера ТФЭ с ГФП.

Дальнейшее увеличение содержания ГФП в исходной системе (мольное соотношение ГФП:ТФЭ = 1:3) т.е. при достаточно больших концентрациях ГФП ингибирует процесс сополимеризации.

Таким образом, продукты распада озонида ГФП в ходе своего образования инициирует процесс полимеризации ТФЭ и его сополимеризации с ГФП. Озонид ГФП инициирует процесс полимеризации низкотемпературную полимеризацию и других мономеров (акрилонитрил, метилметакрилат), однако скорость полимеризации этих мономеров не велика.

Инициирование полимеризации тфэ озонидом дгфп (-перфтор-4-метил-пентена-2)

Известно, что при нагревании образца, содержащего эквимольное количество 03 ДГФП, озонлиз протекает после плавления ДГФП в температурном интервале 210-270 К. В результате озонлиза ДГФП при низких температурах образуются соответствующие фторальдегиды и озонид ДГФП находится в динамическом равновесии с биполярным ионом и фторальдегидом. Причем, при низких температурах (293К) равновесие сминуто в сторону образования озонида, а при более высоких температурах (313-323 К) он необратимо разлагается с образование перфторальдегидов.

Дело в том, что образовавшийся при озонлизе ДГФП продукт, так же как и в случае ТФЭ и ГФП инициирует процесс полимеризации ряда мономеров, который, как было показано ранее обусловлен распадом озонида. Несмотря на длительное хранение продукта при комнатной температуре, он инициирует процесс полимеризации ТФЭ, начиная с 240 К и выше.

Для исследования инициирующей способности озонида ДГФП проводили следующие эксперименты: в калориметрическую кювету с вакуумным краном при 77 К намораживали 03 ДГФП в мольном соотношении проводили медленное нагревание в калориметре до 280 К / После получения озонида ДГФП кювету охлаждали до 77 К, затем в вакууме намораживали определенное количество ТФЭ и после тщательного вакуумирования образец отпаивали. При нагревании такой системы на калориметрической кривой при температуре регистрируется эндотермический пик, связанный с плавлением ТФЭ и смеси озонида ДГФП с избытком ДГФП, стрированы на примере жидкофазной полимеризации акрилонитрила (АН). При размораживании в калориметре навески АН с добавкой инициатора- озонида ДГФП, экзотермический процесс полимеризации АН наблюдается начиная с 290 К и к достижению

комнатной температуры процесс завершается. Конверсия мономера при этом составила 56%. Сопоставление ИК –Спектров полученного полимера и полимера промышленного приведены . Так же как и в случае полиметилметакрилата в состав полученного полиакрилонитрила входят перфторированные фрагменты, что четко видно на полученных ИК-спектрах.

Проведенные эксперименты показывают, что полученные нами озониды ДГФП могут также использоваться для инициирования полимеризации ряда широко распространенных промышленных мономеров. Этот инициатор эффективно работает в температурном диапазоне 273-323 К, что может оказаться удобным для реализации низкотемпературных процессов.

С целью исследования природы активных центров озонирования и полимеризации ТФЭ, инициированной продуктами разложения озонида, были проведены ЭПР-измерения образцов в ходе этих процессов.

Однако спектр ЭПР- образцов зарегистрирован не был, что свидетельствует о крайне малой концентрации парамагнитных центров (10^{12} шт/г) в исследуемых системах.

ВЫВОДЫ

1. С использованием низкотемпературной калориметрической техники измерений разработана методика исследования кинетики реакции озонлиза различных перфторолефинов при различном мольном соотношении компонентов в отсутствии растворителей и кислорода в широком температурном диапазоне (77-400 К).

2. Впервые синтезирован и охарактеризован озонид ДГФП. Показана возможность применения его в качестве инициатора полимеризации ТФЭ и некоторых виниловых мономеров. Проведено сравнение относительной устойчивости полученных озонидов при комнатной температуре. Показано, что озониды ДГФП и ТФЭ более устойчивы, чем озонид ГФП.

3. Показано что синтезированные озониды являются эффективными инициаторами полимеризации перфторолефинов. Выявлен механизм иницирования и исследована кинетика низкотемпературной полимеризации ТФЭ в конденсированной фазе и полимеризация ТФЭ в газовой фазе при комнатной температуре и малых исходных давлениях мономера. Новые инициаторы испытаны в полупромышленных установках. Основными преимуществами использования новых инициаторов по сравнению с существующими являются простота синтеза, взрывобезопасность их применения и получение высокочистых полимеров и сополимеров. Основные физико-механические свойства полимеров при использовании перфторозонидов. в качестве инициаторов полимеризации не уступают свойствам полимеров полученных при использовании ранее известных инициаторов»

4. Исследована кинетика полимеризации виниловых мономеров (стирол, метилметакрилат, акрилонитрил) иницированная синтезированными озонидами. Показано, что в качестве инициатора полимеризации наиболее удобно использовать озонид ДГФП, представляющий из себя взрывобезопасную жидкость, которая может храниться длительное время при комнатной температуре.

5 Разработана методика низкотемпературного синтеза устойчивых при комнатной температуре перфторозонидов для использования их в качестве инициаторов полимеризации. Методика включает прямое криохимическое присоединение озона, по двойной связи перфторолефинов.

6. Исследованы особенности низкотемпературного озонлиза перфторолефинов (ТФЭ, ГФП ДГФП ТГФП) при различном соотношении компонентов. Определены тепловые эффекты и эффективные энергии активации процессов. Проведение реакции при низких температурах позволит осуществить селективное взаимодействие озона с перфторолефинами с количественным (стехиометрическим) выходом продуктов в зависимости от мольного соотношения в исходной смеси происходит преимущественное образование озонида ТФЭ (мольное соотношение O_3 ТФЭ= 1.1), окиси ГФП (1.2) полимера (1.3) озонида ГФП (1.1) окиси ГФП (1.2) соответствующих фторальдегидов. Дальнейшее увеличение содержания ГФП в системе в отличие от ТЭФ не приводит к увеличению экзотермического теплового эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Президент И.А.Каримов «Великая духовность непобедимая сила» Ташкент 2009.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями М.: Наука, 1974 .200стр
3. Huguet I., Brown R.S.J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, p. 7572-7574.
4. Agorowich J.W., Gillius C.W. J. Amer. Chem. Soc., 1983, 105, p. 5047-5053.
5. Gillius C.W., Kuczkowski R.L., Israel I.J, of Chemistry, 1983, 23, p. 446-450
6. Gozzo F., Camaggi G. Chim. Ind. (Milan), 1968, 50, No 2, p. 197-199
7. Heicklen J.J. Phys. Chem., 1966, 77, No 2, p. 477-480
8. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. Высокомолекул. соединения, 1980, А22, № 5, с. 723
9. Criegee R. Angew. Chemie, Int. Ed. Engl. 1975, 14, p. 745-751.
10. Оудиан Дж Основы химии полимеров М.Мир.1974 г 614 ст
10. Сополимеры этилена с пропиленом. Химии 1985 г 154 ст.
11. Х эм Д Сополимеризация М.Химии 1971 616 ст.
12. Полиэтилен низкого давления Л Химии 1980 г.240 ст
13. Мазурек В.В Полимеризации под действием соединений переходных металлов Л Науке 1984 г 252 ст.
14. Захаров В.А. Букатов Д.Ермаков Ю.И. Успехи Химии 1980 г т 496 11.с.2213
15. Дук тов Ф.И. Гебауер М-Пласти массы 1979 N 8 с.7
16. Помагайло А.Д Лисицкал А.Т и др. В к.н Комплексных органический катализаторы полимеризации этилена Черноголовке 1977 сб.6 сВ.
17. Строрихоев А.А «Основы химии высокомолекулярных соединения
18. Деревницкая В.А. Учебное способ. Москва. Химия. 1976.

19. Тагер А.А. «Физико-химия полимеров». Учебное пособ. Москва. Химия. 1978.
- 20 Шур А.М. «Высокомолекулярные соединения». Учебник. Москва. «Высшая школа». 1980.
- 21.Фирсов Л.П Мишкова И.Н и др Высокомол соедин 1984 8 с 1860
- 22 .Тертерен Р.А Хрестов В.С и др Высоккомол соедин 1983 г 15 с 2263.
- 23.Васелевская Д.В Северово Ф.И и др Сополимеры этилена Химия
24. И.Л.Исмоилов, Ш.Б.Атакулов, М.Р.Муудинов, Д.П.Кирюхин, И.М.Барсаков Исследование низкотемпературного озонлиза тетрофторэтилена и гексофторпропирилена колориметрическим методом. 1987, т.295, №5, с 1159-63.
25. Исмоилов И.Л., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Тешабоев С.Т. Особенности криохимической реакции озона с перфторолефинами. Химическая физика, 1989, т.8.№ 1,
26. Исмоилов И.Л., Баркалов И.М., Хамидов Б.Н., Кирюхин Д.П., Исследование инициирование тетрофторэтилена озонидом гексофторпропирилена колориметрическим методом. Узб.хим. журнал. 1988 №5 с.65-67.
27. Исмоилов И.Л., Кирюхин Д.П., Колориметрические исследование низкотемпературного озонлиза тетрофторэтиленом гексофторпропирилена. Тезисы докладов ферганской научно-практической конференции. Г.Фергана 14-15 апрель 1988 г.
28. Исмоилов И.Л., Тешабоев С.Т. Особенности низкотемпературного озонлиза перыторолифинов. Тезисы доклад областной научно-практической конференции, г. Фераган 15,04,1988 г.
29. Schonbein Ch.F. Beobachtungen uber den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausstromel der gewohnlichen Elektroci+a+ sich entwickelnden Geruch.// Pogg. Annal. L.-1840.-P.616-635.
30. Ozone. Chemistry and technology.// Adv. Chem. Ser. Washington. - 1959.-.V.21.-P.28.29.

31. Wustz H. Dictionary de chimie pure et appliqué. // 1868.-S2.-721.
32. Fischer F.,Tropsch H. The molecular structure ozone.// Chem. Ber.-1907.-V.50.-P.765-770

СОДЕРЖЕНИЕ

Введение.....	2-7
I. Обзор литературы.....	7-26
1.1. Некоторые физико-химические свойства озона и способы его получения.....	7
1.2. Реакция озона с органическими соединениями.....	10
1.3. Особенности изонолиза галогеноалкенов.....	14
1.4. Озон в качестве инициатора полимеризации.....	22
1.5. Особенности низких температур.....	23
1.6. Калориметрия.....	24
II. Реагенты и методы эксперимента.....	26-60
2.1. Синтез озона и его применение.....	26
2.2. Описание используемых реагентов и приготовление образцов.....	28
2.3. Приготовление образцов.....	29
2.4. Калориметрический метод измерений.....	30
2.5. ЭПР измерения.....	35
2.6.ИК-спектрокопия.....	36
2.7.Гравиметрические.....	36
2.8.Методика исследования структуры и некоторых физико-химических свойств синтезированных полимеров и сополимеров...	36
2.9. Низкотемпературный! Озонолиз димера ГФП (ДФП –перфтор-4-метил-пентана-2).....	39
2.9.1 Система озон тетрафторэтилен.....	49
2.9.2. Озониды перфторалканов – инициаторы полимеризации виниловых мономеров.	52
Выводы.....	60-62
Литература.....	62