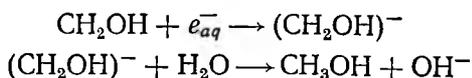


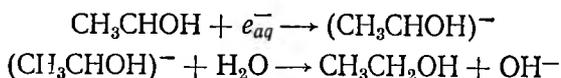
щей, и объясняется, по-видимому, тем, что в концентрированных растворах находящийся в треках спирт препятствует рекомбинации продуктов радиолитического распада воды. Концентрация спирта, вероятно, такова, что скорость реакции радикальных продуктов радиолитического распада воды ( $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $e_{aq}^-$ ) со спиртом значительно превышает скорость реакции рекомбинации этих радикалов.

При увеличении ЛПЭ свыше 0,7 эв/А рост локальной концентрации промежуточных продуктов радиолитического распада приводит к увеличению скорости реакции радикальных частиц друг с другом в треке ионизирующей частицы. Одной из таких реакций является реакция сольватированного электрона с радикалами  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ :

для метилового спирта



для этилового спирта



Таким образом, изменения в радиационно-химических выходах этиленгликоля и 2,3-бутандиола в зависимости от ЛПЭ (см. рисунок) можно связать только со значением линейной передачи энергии излучения, так как присутствие борной кислоты (0,2 М) не влияет на выход гликолей. Тот факт, что при ЛПЭ=2 эв/А радиационно-химический выход этиленгликоля по сравнению с его выходом при ЛПЭ=0,02 эв/А падает почти в два раза, в то время как выход 2,3-бутандиола в этом же интервале значений линейной передачи энергии снижается лишь на одну треть, очевидно, связан с тем, что эффективность реакций этанола с радикалами  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  существенно выше, чем у метанола [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петряев Е. П., Калязин Е. П., Ковалева Е. П.—В сб.: Дозиметрия и радиационные процессы в дозиметрических системах. Ташкент, 1972, с. 170.
2. Афанасьев А. М., Калязин Е. П., Панферова А. Т., Стабникова Т. Б.—Ж. аналит. химии, 1976, т. 26, с. 189.
3. Кильчицкая С. Л., Калязин Е. П., Петряев Е. П.—Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук, 1976, № 1, с. 36.
4. Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов.—М., 1963.
5. Schwarz H. A.—Proceeding of the 5 informal conference on the radiation chemistry of water, Notre Dame, USA, 1966, p. 51.
6. Anbar M., Neta P.—Int. J. appl. Radiat. Isotopes 1967, v. 18, p. 493.

Поступила в редакцию  
28.12.78.

НИИ ФХП, МГУ имени М. В. Ломоносова

УДК 547:661.729+541.459:547.461.582.3

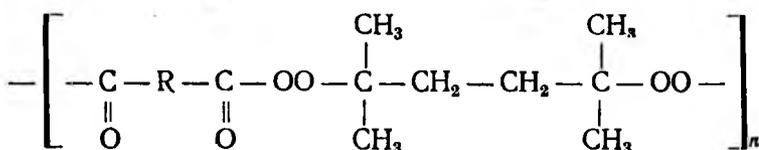
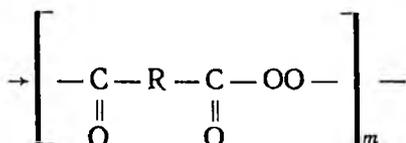
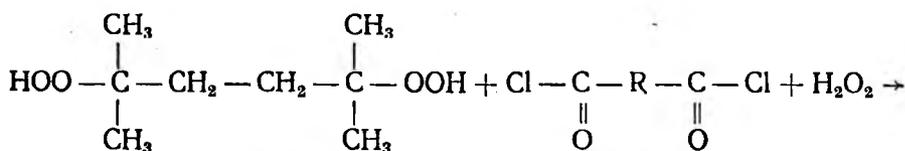
Л. Р. УВАРОВА, М. С. МАТВЕЕНЦЕВА,  
И. П. ЗЯТЬКОВ, М. М. ЗУБАРЕВА, А. Ф. АБРАМОВ

### ОЛИГОМЕРНЫЕ ПЕРЕКИСИ С РАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ ПО ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕКИСНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

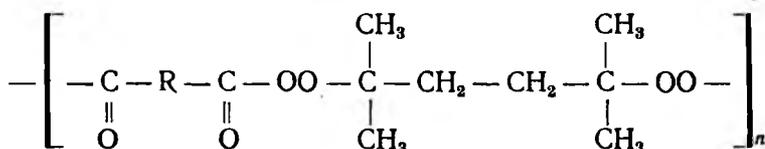
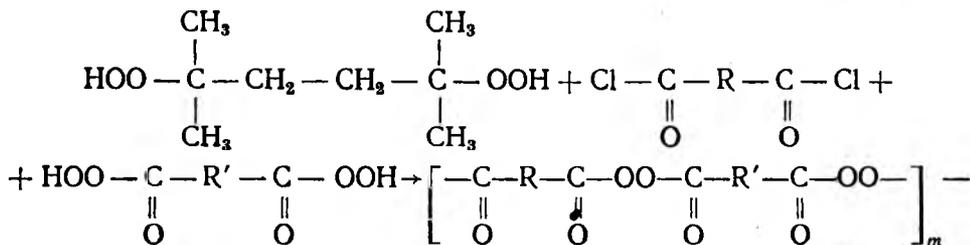
В ряду олигомерных перекисей известно относительно немного соединений, содержащих перекисные группировки различной термической устойчивости [1—3]. Между тем использование таких соединений в качестве инициаторов полимеризации весьма перспективно для получения гомополимеров с большой молекулярной массой при высокой скорости процесса и блок-сополимеров [4, 5].

В настоящей работе описаны синтез, физико-химические и спектральные свойства новых статистических олигомерных перекисных соедине-

ний (СОПС), содержащих значительно отличающиеся по термоустойчивости перекисные группировки — диацильные и перэфирные. Указанные перекиси получены путем проведения реакции межфазной поликонденсации смеси двух бифункциональных перекисных соединений — 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексана (ДГП) и перекиси водорода (или органической диперкислоты) в водном растворе щелочного агента и соответствующего дихлорангидрида карбоновой кислоты (ДХА) в инертном растворителе:



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (I), (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (II), (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (III), o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IV) или



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> и R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (V).

Изучено влияние различных факторов (концентрация щелочного агента, температура и продолжительность опыта, реакционная среда, объемное соотношение фаз, молярное соотношение реагентов) на выход, чистоту и молекулярную массу СОПС. Установлено, что оптимальные условия получения СОПС обеспечиваются при проведении реакции поликонденсации смеси ДГП и перекиси водорода (или диперкислоты) в 10%-ном водном растворе КОН и соответствующего ДХА в хлористом метиле или бензоле при соотношении фаз (вода — органическая фаза) 1 : 5 и молярном соотношении ДГП : Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (или диперкислота) : ДХА : КОН 1 : 1 : 2,1 — 2,2 : 8 при 0—5°С в течение 4—5 ч. Реакцию проводили до исчезновения исходных перекисных компонентов на ТСХ. Выход СОПС составляет 70—98%.

Методом ТСХ показано, что наряду с олигоперекисями в незначительном количестве (2—3%) образуются циклические перекиси аналогично [6].

СОПС были отделены от циклических перекисей высаждением из раствора реакционной смеси в хлористом метиле петролейным эфиром. Перекиси I—III и V представляют собой прозрачные вязкие масла, IV —

белое кристаллическое вещество. Все СОПС хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и в винильных мономерах, взрывобезопасны и устойчивы при хранении при 3—5° С.

Для всех СОПС определены среднечисловая молекулярная масса ( $\bar{M}_n$ ) и содержание активного диацильного ( $O_2$  акт. диац.) и перэфирного ( $O_2$  акт. перэф.) кислорода. Молекулярные массы определены методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [7]. На основании найденных значений  $\bar{M}_n$  и  $O_2$  акт. диац. и  $O_2$  акт. перэф. рассчитано среднее количество звеньев  $m$  и  $n$  в молекуле олигоперекиси, содержащих диацильные и перэфирные группировки соответственно. Значения  $\bar{M}_n$ ,  $O_2$  акт. диац.,  $O_2$  акт. перэф.,  $m$ ,  $n$  и данные элементного анализа приведены в табл. 1. Заниженные значения  $O_2$  акт. диац. связаны, очевидно, с гидролизом диацильных перекисных связей целевого продукта в ходе реакции.

С целью подтверждения структуры СОПС изучены их ИК, КР и ПМР спектры. Характерной особенностью ИК спектров соединений I—V (рис. 1) является наличие широкой, интенсивной и сложной полосы поглощения  $\tilde{\nu}(C=O)$ . Контур этой полосы, как следует из сопоставления исследуемых спектров со спектрами ди- и триперекисей [8], а также олигоперекисей с чередующимся расположением диацильных и перэфирных группировок [9], является результатом наложения двух полос  $\tilde{\nu}(C=O)$  диацильных перекисных группировок и одной полосы  $\tilde{\nu}(C=O)$  перэфирных. Расстояние между максимумами  $1807 \pm 5$  и  $1767 \pm 5$   $cm^{-1}$ , принадлежащими колебаниям  $\tilde{\nu}(C=O)$  диацильной группировки, составляет 32—40  $cm^{-1}$ .

Полоса валентных колебаний перэфирных карбониллов накладывается на низкочастотную полосу  $\tilde{\nu}(C=O)$  диацильной группировки. Более

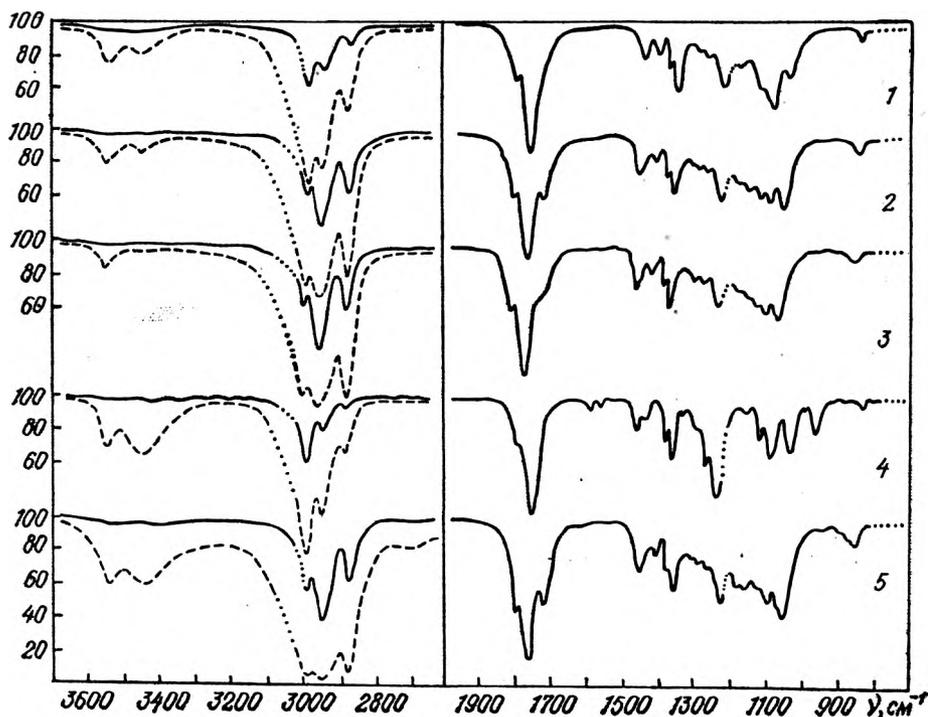


Рис. 1. ИК спектры 0,1 моль/л растворов олигоперекисных соединений в хлороформе (— толщина поглощающего слоя  $d=0,07$  мм; — — —  $d=0,404$  мм, ..... — область сильного поглощения растворителя); 1—5 — СОПС I—V

Физико-химические характеристики статистических олигомерных перекисных соединений

Номер соединения	Название перекисей	Выход, %	$\bar{M}_n$	Найдено, %						Вычислено*, %			
				<i>m</i>	<i>n</i>	O <sub>2</sub> акт. диац.	O <sub>2</sub> акт. перэф.	C	H	O <sub>2</sub> акт. диац.	O <sub>2</sub> акт. перэф.	C	H
I	Олиго-(пероксиадипиноил-со-2,5-диметилгексан-2,5-диперадипинат)	88	1320	2	4	2,45	7,38	56,39	7,70	3,70	7,41	56,07	7,63
II	Олиго-(пероксиазелаиноил-со-2,5-диметилгексан-2,5-диперазелаинат)	97	1070	2	3	2,32	5,98	59,76	8,60	3,16	6,33	60,67	8,61
III	Олиго-(пероксисебациноил-со-2,5-диметилгексан-2,5-диперсебацинат)	91	2420	4	5	2,18	5,13	62,58	8,87	2,94	5,88	61,86	8,86
IV	Олиго-(пероксифталоил-со-2,5-диметилгексан-2,5-диперфталат)	70	1240	2	3	1,83	6,76	60,34	6,01	3,38	6,78	61,48	5,58
V	Олиго-(адипиноилдипероксиазелаиноил-со-2,5-диметилгексан-2,5-диперазелаинат)	91	2700	4	4	3,95	4,41	58,79	8,48	4,85	4,85	58,39	7,94

\* Вычислено в расчете на основные звенья *m* и *n*

менее выраженный максимум на крыле этой полосы в интервале частот 1718—1730 см<sup>-1</sup> обусловлен колебаниями С=О-связей концевых карбоксильных групп олигомерных молекул.

Валентные колебания свободных ОН-связей концевых карбоксильных групп проявляются в области 3532—3545 см<sup>-1</sup> (см. рис. 1). Интенсивность этой полосы очень мала и, как показано в работе [10], обусловлена также вкладом  $\tilde{\nu}(\text{O—H})$  свободных концевых гидроперекисных групп и первого обертона  $\tilde{\nu}(\text{C=O})$  перэфирных группировок. Полоса с максимумом в интервале 3440—3445 см<sup>-1</sup> принадлежит валентным колебаниям связанных гидроперекисных групп.

В области поглощения валентных колебаний перекисной связи О—О наблюдается достаточно свободная полоса с максимумом в интервале 845—863 см<sup>-1</sup>. Как следует из теоретического расчета [11], поглощение в этой области обусловлено:  $\tilde{\nu}(\text{C—C})$  (до 50%),  $\delta\text{C—H}$  (13—20%),  $\delta\text{O—C—C}$  (11—15%); вклад валентных колебаний О—О-связи не превышает 7—13%.

На рис. 2 изображены спектры КР исследуемых соединений. Наблю-

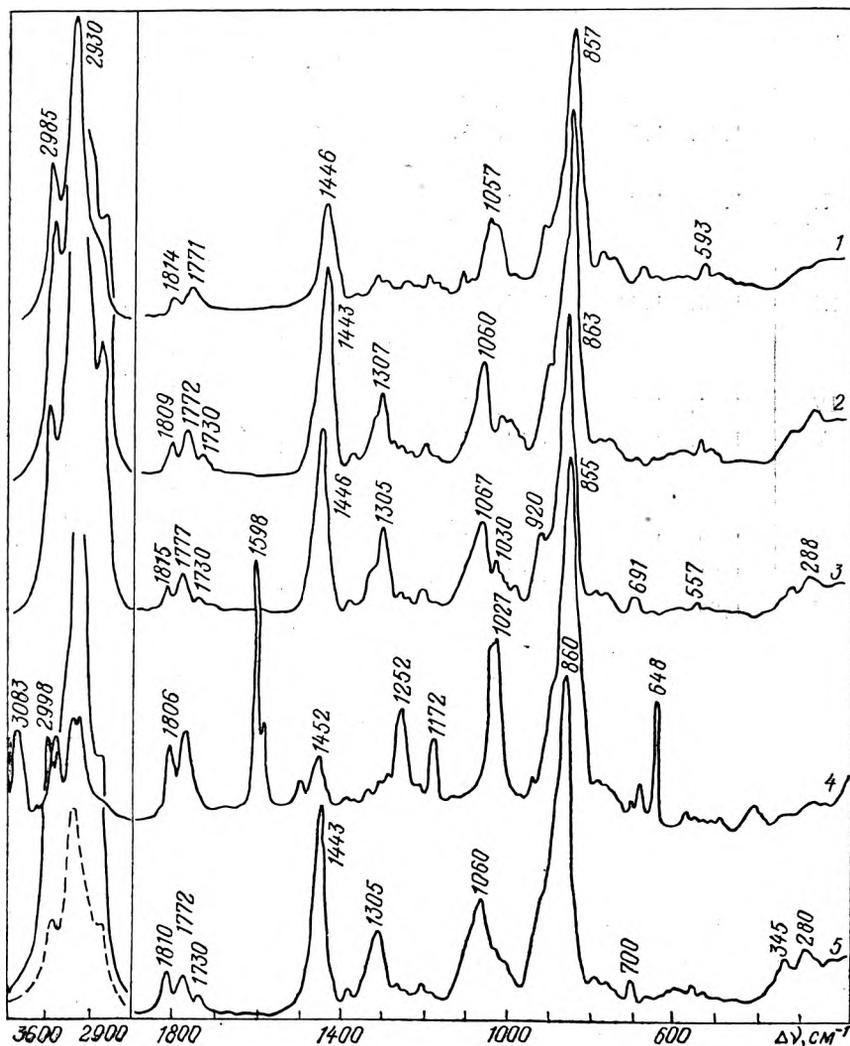


Рис. 2. Спектры КР олигоперекисных соединений:  
1—5 — СОПС I—V

дается отчетливая корреляция между положением линий в спектрах КР и полос поглощения в соответствующих ИК спектрах наряду с сильным изменением их интенсивностей.

В табл. 2 приведены значения химических сдвигов в спектрах ПМР полученных СОПС I—V и модельных соединений: олиго—2,5-диметилгексан-2,5-диперфталата (VI), 2,5-диметилгексан-2,5-бис (кислого перфталата) (VII) и ДГП (VIII).

Сопоставление спектров модельных соединений позволяет установить смещение сигналов протонов метиленовых и метильных групп в область более слабого поля при замене гидроперекисной группы на перэфирную и идентифицировать эти сигналы в спектрах СОПС.

Из анализа спектра арахидиновой олигоперекиси IV можно оценить соотношение фрагментов фталевой кислоты и ДГП. Найденное значение этого соотношения коррелирует со значениями *m* и *n*, рассчитанными из содержания активного диацильного и перэфирного кислорода и величины молекулярной массы олигоперекиси.

Таблица 2

Спектры ПМР перекисных соединений

Номер соединения	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.					
	$2(\text{CH}_2)_a$	$(\text{CH}_2)_b$	остатки дикарбоновых кислот			
			$(\text{CH}_2)_c$	$(\text{CH}_2)_d$	$(\text{CH}_2)_e$	$o-\text{C}_6\text{H}_4$
I	1,20, 1,30	1,64, 1,68	1,74 2,38	—	—	—
II	1,20, 1,28	1,64, 1,68	—	1,38 1,78 2,34	—	—
III	1,22, 1,30	1,64, 1,66	—	—	1,30 1,70 2,34	—
IV	1,24, 1,38	1,72, 1,82	—	—	—	7,62
V	1,20, 1,30	1,64, 1,68	1,74 2,40	1,40 1,74 2,40	—	—
VI	1,20, 1,36	1,70, 1,80	—	—	—	7,56
VII	1,34	1,84	—	—	—	7,84
VIII	1,20	1,62	—	—	—	—

Исследование реакционной способности полученных олигоперекисей в реакции термического распада в хлорбензоле показало, что разложение перекисей, как и следовало ожидать, происходит ступенчато. Найденные константы скорости распада перэфирных и диацильных перекисных групп различаются между собой более, чем на порядок, и превышают соответствующие константы для ди- и триперекисных соединений [12]. Значительное различие в термической устойчивости перэфирных и диацильных перекисных групп синтезированных СОПС позволило использовать их в реакции полимеризации стирола в переменном температурном режиме (80—110° С) и получить полимеры с большими молекулярными массами (25—32·10<sup>4</sup>) и небольшим содержанием остаточного мономера.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры 0,1 моль/л растворов синтезированных олигоперекисей в хлороформе регистрировались на спектрофотометре UR—20 при

работе по шелевой программе 4 в области 700—3700 см<sup>-1</sup>, спектры КР чистых СОПС — на спектрометре Spex Ramalog в области 100—3700 см<sup>-1</sup> при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda_{\text{в}}=514,5$  нм,  $W=60$ —100 мВт). Положение линий КР и полос ИК поглощения отсчитывалось с точностью  $\pm 1,5$  см<sup>-1</sup>.

Спектры ПМР 10%-ных растворов СОПС в дейтерохлороформе записывались на спектрометре Jeol PS — 100 (внутренний стандарт ТМС).

ТСХ проводили на пластинках Silufol в системе бензол—ацетон 9 : 1.

Дихлорангидриды адипиновой, азелаиновой, себаценовой и фталевой кислот очищали вакуумной перегонкой; константы их соответствовали литературным данным.

2,5-Диметил-2,5 дигидропероксигексан получали по методике [13], диперадипиновую кислоту — по [14]; чистота их 99,8—100,0% и 96—97% соответственно (йодометрия).

**Олиго- (пероксисебаценоил- со- 2,5-диметилгексан- 2,5-диперсебаценоил) (III).** 1,78 г (0,01 моль) 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексана растворяли в течение 30 мин при 0—5° С в 40 мл 10% — КОН и добавляли 1,13 г (0,01 моль) 30%-ной перекиси водорода. Затем при энергичном перемешивании прикапывали в течение 0,5 ч охлажденный раствор 5,26 г (0,022 моль) дихлорангидрида себаценовой кислоты в 200 мл хлористого метилена. Интенсивное перемешивание реакционной смеси продолжали 3 ч при 0—5° С и 2 ч при комнатной температуре до исчезновения исходных перекисных соединений на ТСХ, после чего реакционную смесь разбавляли 100 мл ледяной воды, отделяли органический слой, промывали его последовательно 5%-ным раствором NaHCO<sub>3</sub>, 5%-ным раствором HCl, водой и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя в вакууме при 20—25° С до 1/3 первоначального объема петролейным эфиром высаждали олигомерную перекись в виде вязкого масла. Получено 4,95 г (91%) олигоперекиси (III), свободной от циклических продуктов, с  $M_n=2420$ .

Другие СОПС получали по аналогичной методике, используя диперкислоту вместо перекиси водорода для синтеза V.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С., Галибей В. И.—ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1660.
2. Былина Г. С., Уварова Л. Р.—ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 2503.
3. Галибей В. И., Архипова-Каленченко Е. Г.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 277.
4. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л.—Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А16, с. 829.
5. Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С., Домарева Н. М.—Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А16, с. 893.
6. Былина Г. С., Семенова В. А.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1842.
7. Новое в методах исследования полимеров. Под ред. З. А. Роговина.—М., 1968, с. 55.
8. Зятыков И. П., Зубарева М. М., Булойчик Ж. И., Матвеевцева М. С.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, мат., физ., мех., 1971, № 3, с. 38.
9. Зятыков И. П., Зубарева М. М., Сагайдак Д. И., Уварова Л. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, мат., физ., мех., 1977, № 2, с. 29.
10. Зятыков И. П., Зубарева М. М., Сагайдак Д. И., Семенова В. А.—ЖПС, 1977, т. 27, с. 717.
11. Зятыков И. П., Гоголинский В. И., Сивчик В. В., Сагайдак Д. И.—ЖПС, 1978, т. 29, с. 652.
12. Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С., Кузнецов В. И., Галибей В. И.—ЖОХ, 1974, т. 44, с. 1630.
13. Criegee R., Paulig G.—Chem. Ber., 1955, v. 88, p. 712.
14. Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С.—ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 41.

Поступила в редакцию  
25.12.79.

НИИ ПФП, Ин-т физики АН БССР