

УДК 541.64+661.729+678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
ПЕРЕКИСНЫХ ИНИЦИATORОВ

Г. С. Колесников, Л. К. Яралов

Известно, что макромолекулярные инициаторы, представляющие собой перекисные производные различных высокомолекулярных соединений, могут быть использованы для синтеза привитых и блок-сополимеров. При термическом распаде перекисных групп, входящих в основную цепь макромолекул, образуются макрорадикалы, способные инициировать полимеризацию винильных мономеров с образованием блок-сополимеров. В зависимости от расположения перекисных групп в основной цепи макромолекулы при ее распаде могут образоваться один или несколько макрорадикалов.

В настоящее время описано в основном два типа полимерных инициаторов, представляющих собой карбоцепные макромолекулы с концевыми гидроперекисными [1—4] или перекисными [5—8] группами, и макромолекулы, в которых перекисные группы входят в основную цепь полимера [9, 10]. Такие макромолекулярные инициаторы используются исключительно для синтеза карбоцепных полимеров, так как в силу их карбоцепного строения синтез карбогетероцепных блок-сополимеров с их помощью не представляется возможным.

Очевидно, что карбогетероцепные блок-сополимеры можно синтезировать методом радикальной полимеризации, инициируя полимеризацию винильных мономеров гетероцепными полимерными инициаторами. Изучение такого процесса представляет несомненный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Целью настоящей работы и явилось исследование условий синтеза таких инициаторов [11], изучение кинетики их гомолитического распада и выявление принципиальной возможности синтеза карбогетероцепных блок-сополимеров на их основе. Подробное описание условий синтеза таких карбогетероцепных блок-сополимеров, а также их химические и физические свойства будут описаны в последующих сообщениях.

При синтезе гетероцепных перекисных инициаторов в качестве полимерных составляющих мы использовали гетероцепные полизэфиры с концевыми хлорангидридными группами, способными на поверхности раздела фаз в присутствии едкого натра вступать во взаимодействие с перекисью водорода с образованием перекисных соединений. Исходными полизэфирными были продукты конденсации  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты молекулярного веса 6000—8000. Было найдено, что в относительно мягких условиях синтеза (инертная атмосфера, температура не выше 60—90°) деструкция этих полизэфиров не происходит, а конечный продукт реакции содержит перекисные группы, наличие которых было установлено качественной реакцией на активный кислород [12].

Использованный в настоящей работе полизнанат содержал свободные концевые гидроксильные и карбоксильные группы. Во избежание побочных реакций гидроксильную группу полизнаната этирифицировали действием хлористого ацетила. Для синтеза перекиси полимерного ацила (ППА) карбоксильную группу полизнаната обработкой хлористым тионилом переводили в хлорангидридную. В результате взаимодействия раствора полизфира с концевой хлорангидридной группой в толуольно-бензольной смеси с водным раствором перекиси водорода в присутствии NaOH на

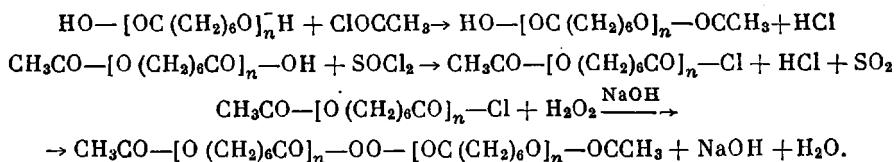
Таблица 1

Производные полизнаната \*

Полимер	Мол. вес., определяемый по концевым OH-группам	Мол. вес., определяемый по концевым карбоксильным, хлорангидридным или пероксигруппам	Содержание (среднее), %	
			C	H
Полизфир $\omega$ -оксиэнантовой кислоты, переосажденный 1 раз	6000—8000	6000—8000	65,21	9,75
Полизфир $\omega$ -оксиэнантовой кислоты, переосажденный 2 раза	6000—8000	6000—8000	65,06	9,36
Полизфир $\omega$ -оксиэнантовой кислоты с концевой ацетильной группой	—	6000—8000	65,04	9,40
Полизфир $\omega$ -оксиэнантовой кислоты с концевыми ацетильной и хлорангидридной группами	—	6000—8000	65,32	9,23
Перекись ацила полизфира $\omega$ -оксиэнантовой кислоты	—	6000—8000	64,39	9,29

\* По данным рентгеноструктурного анализа, все перечисленные в таблице полимеры полностью упорядочены. Методом ИК-спектроскопии концевые группы не обнаружены, так как чувствительность метода составляет ~3% и при данном молекулярном весе концевые группы полизнаната обнаружены быть не могут. В случае деструкции полимерной цепи полизнаната концентрация концевых групп резко возрастала бы и превысила 3%, что было бы обнаружено.

границе раздела фаз была получена ППА. Схематически синтез перекиси полимерного ацила можно изобразить следующим образом:



На каждом этапе синтеза ППА соответствующие производные полизнаната выделяли и исследовали. В табл. 1 приведены данные, характеризующие каждый из этих продуктов, а на рис. 1 — их термомеханические кривые.

Распад полученной ППА в растворе был изучен при различных температурах. Концентрацию нераславшейся ППА определяли титрованием тиосульфатом натрия свободного йода, выделяемого перекисью в неводной среде. Так как для каждой перекиси время ее полного распада при взаимодействии с KJ различно, то на первой стадии исследования было определено время полного разложения ППА при температуре титрования. Изменяя продолжительность взаимодействия ППА с раствором KJ, мы нашли, что реакция полностью заканчивается в течение 30 мин. (рис. 2).

Был определен порядок реакции разложения при различных температурах. Используя уравнение:

$$n = 1 + (\lg \tau_{1/2}' - \lg \tau_{1/2}'') / (\lg C_0'' - \lg C_0'),$$

где  $C_0'$  и  $C_0''$  — начальные концентрации ППА в растворе,  $\tau_{1/2}'$  и  $\tau_{1/2}''$  —

время полураспада ППА при  $C_0'$  и  $C_0''$  соответственно (см. рис. 3), мы нашли, что порядок реакции равен единице. Для определения констант скоростей реакций разложения ППА при различных температурах были взяты навески ППА ( $0,02893 \text{ г/мл}$ ) и выдержаны при  $80^\circ$  в течение 360 мин. и при  $95^\circ$ ,  $105,5$  и  $120^\circ$  в течение 120 мин. Экспериментальные данные были нанесены на графики, представленные на рис. 4 и 5. Были вычислены константы скорости реакции, которые оказались следующими: при  $80^\circ k = 2,55 \cdot 10^{-3}$ , при  $95^\circ k = 4,80 \cdot 10^{-3}$ , при  $105,5^\circ k = 7,48 \cdot 10^{-3}$  и при  $120^\circ k = 1,69 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ . Энергия активации была найдена равной  $12,5 \text{ ккал/моль}$ .

### Экспериментальная часть

$\omega$ -Хлорэнантовая кислота. Получают, как описано [13—15], из тетрахлоргептана (т. кип.  $105$ — $110^\circ/5 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,4827$ ) с выходом  $94,5\%$  от теоретич.; т. кип.  $138$ — $143^\circ/5 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,4552$ .

Олигомеры  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты. Для получения олигомеров  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты смесь, состоящую из 0,1 моля  $\omega$ -хлорэнантовой кислоты, 2 молей воды и 0,35 моля  $\text{KOH}$ , кипятят с обратным холодильником в течение 7 час. Реакционную массу обрабатывают 3%-ным раствором  $\text{HCl}$ , при этом выделяется один из продуктов реакции (OK-1). После отделения OK-1 от исходного раствора фильтрованием маточник упаривают до образования обильного осадка  $\text{KCl}$ , отделяют масло, выделяющееся при охлаждении упаренного раствора, отфильтровывают  $\text{KCl}$  и процесс повторяют до полного удаления летучих из маточника. Выделенное масло после трехдневного стояния в холодильнике застывает в желтоватую массу, которую очищают перекристаллизацией из

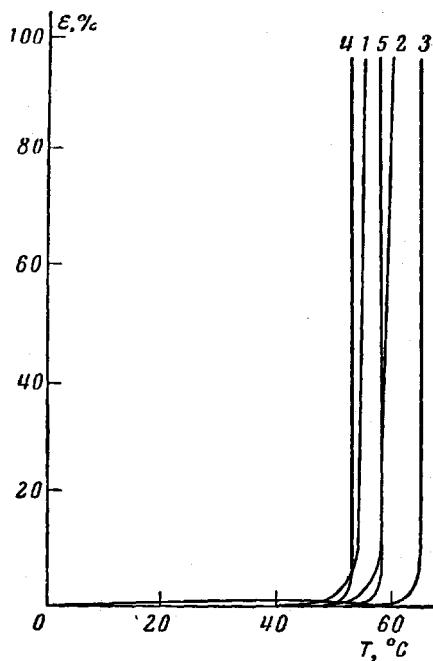


Рис. 1. Термомеханические кривые:  
1 — полизиннат, переосажденный 1 раз;  
2 — полизиннат, переосажденный 2 раза;  
3 — полизиннат с концевой ацетильной группой;  
4 — полизиннат с концевыми ацетильной и хлорангидридиновой группами;  
5 — ППА

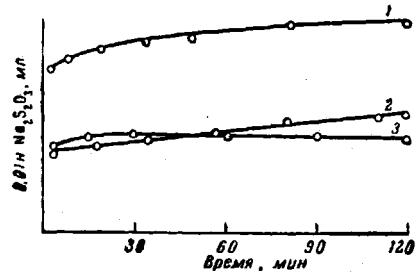


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость полноты разложения ППА от времени взаимодействия с раствором КJ:

1 — титрование навесок ППА + КJ; 2 — титрование холостого опыта; 3 — титрование ППА + КJ с поправкой на холостой опыт

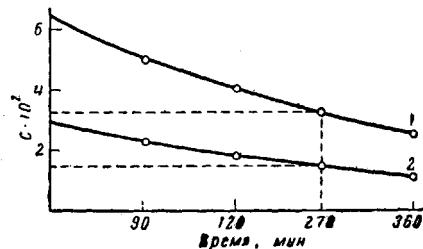


Рис. 3

спирта (OK-2). Маточный спиртовый раствор обрабатывают водой со льдом и выделяют третий продукт реакции OK-3. Анализ полученных продуктов показал, что OK-2 и OK-3 представляют собой олигомеры  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты, а OK-1, по всей

вероятности, является  $\omega, \omega'$ -дикарбокси- $\kappa$ -гексиловым эфиром. Свойства ОК-1, ОК-2 и ОК-3 представлены в табл. 2.

Полиэфиры  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты. Все три производных (ОК-1, ОК-2 и ОК-3)  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты были использованы для синтеза полиэфира.

Поликонденсацию проводили в конденсационных пробирках в токе аргона с использованием в качестве катализатора 1 вес.%  $n$ -толуолсульфокислоты. Температурный режим процесса поликонденсации выдерживали сле-

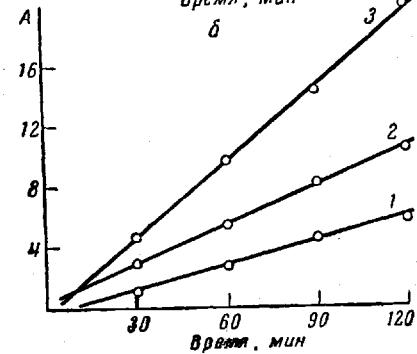
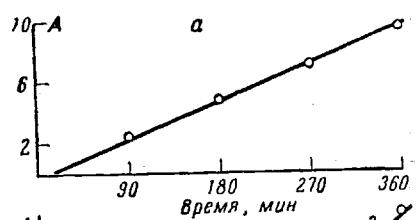


Рис. 4. Зависимость  $\ln = (C_0 - C_x) \cdot 10^4 (A)$  от времени:  
а — при  $80^\circ$ ; б — 1 — при  $95^\circ$ ; 2 — при  $105,5^\circ$ ; 3 — при  $120^\circ$ .

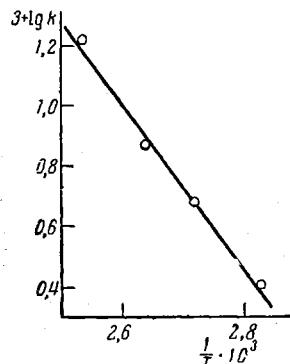


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции разложения ППА от  $1/T$

дующий: 10 час. при  $160^\circ$ , 2 часа при  $180^\circ$ , 4 часа при  $190^\circ$  и в вакууме при остаточном давлении 0,5 мм — 3 часа при  $190^\circ$  и 2 часа при  $210^\circ$ . Полученный полиэфир пересаждали из 3%-ного раствора в хлороформе  $\kappa$ -гептаном (объемное соотношение растворитель : осадитель = 1 : 10). Молекулярный вес полученных образцов полиэфира определяли по концевым карбоксильным и гидроксильным группам, как описано в [16]. При этом было обнаружено, что ОК-1 полиэфира не образует (молекулярный

Таблица 2  
Свойства ОК-1, ОК-2 и ОК-3

Продукт	Внешний вид	T, пл., °C	Мол. вес, определенный прямым титрованием 0,05 н. спиртовым КОН	Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>
OK-1	Белый кристаллический порошок	79,5	155—165	1120, 1210, 1420, 1720, 2650
OK-2	Белая твердая маслянистая на ощупь масса	44,45	900—950	1190, 1730, 1465, 3430
OK-3	То же	39,5	850—880	1190, 1740, 1475, 3440

вес продукта поликонденсации, определенный прямым титрованием концевых карбоксильных групп, составил 180—190), а ОК-2 и ОК-3 образуют полиэфир примерно одного и того же молекулярного веса (6500—7500 и 8000 соответственно).

Полиэфир с концевой ацетильной группой. В трехгорловую колбу, снабженную механической мешалкой, барботером для аргона и термометром, помещают полиэфир, полученный описанным выше способом, в виде 5%-ного раствора в смеси толуол-бензол, взятых в соотношении 1 : 2 (толуол и бензол перед использованием необходимо тщательно высушивать, как описано в [17]). Затем реакционную колбу нагревают на водяной бане и начинают отгонять бензол до тех пор, пока

дистиллят не станет прозрачным. В процессе отгонки бензола в реакционную смесь периодически вводят свежие порции сухого бензола для сохранения первоначального объема реакционной смеси. Окончив отгонять бензол, смесь охлаждают до 20—25° и вводят свежеперегнанный хлористый ацетил в количестве, составляющем 50-кратный избыток от теоретического. Через 2 часа температуру реакционной смеси повышают до 40°, а еще через 10 час. до 50—55° и начинают отгонять избыток непрореагированного хлористого ацетила вместе с бензолом. По мере отгонки бензола, в колбу вводят свежие порции сухого бензола и продолжают отгонять хлористый ацетил до тех пор, пока дистиллят не даст отрицательную реакцию на хлор. Полученное описанным способом ацетильное производное полизананата может быть выделено осаждением *n*-гептаном.

Полизаннат с концевыми ацетильной и хлорангидридной группами. В раствор полизанната с концевой ацетильной группой, полученный описанным выше способом, вводят хлористый тионил, очищенный, как описано в [18], в количестве, составляющем 50-кратный избыток от расчетного. После этого температуру реакционной массы повышают сначала до 50°, через 2 часа — до 65—70°, а через 10 час. — до 80—85° и начинают отгонять избыток непрореагированного хлористого тионила вместе с бензолом до тех пор, пока дистиллят не даст отрицательную реакцию на хлор. Для полного удаления хлористого тионила в реакционную массу необходимо периодически вводить сухой бензол по мере его отгонки. Синтезированный таким способом полизаннат с концевой хлорангидридной группой может быть выделен осаждением его из реакционной среды сухим *n*-гептаном. Во избежание омыления хлорангидридных групп осажденный продукт необходимо сушить в вакууме, а при хранении тщательно предохранять от влаги.

Перекись полимерного ацила. Толуольно-бензольный раствор полизанната с концевыми ацетильной и хлорангидридной группами переносят в сосуд для поликонденсации на поверхности раздела фаз, охлаждают до —5—0° и при интенсивном перемешивании вводят по каплям раствор NaOH в перигидроле, который готовят растворением 8,6 г NaOH в 100 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Избыток перекиси, используемой в реакции, составляет 40—60% от расчетного.

Через 1—1,5 часа после введения в реакционную массу всей перекиси содержащее колбы переливают в делительную воронку, отделяют водный слой, а органический слой, содержащий перекись полимерного ацила, по каплям при перемешивании вводят в *n*-гептан (объемное соотношение органическая фаза : *n*-гептан 1 : 10). Высажившийся полимер отфильтровывают и последовательно тщательно промывают водой, спиртом и эфиром, после чего высушивают в вакууме при температуре не выше 30°. Полученную перекись полиацила необходимо хранить в темноте при температуре, не превышающей 30—35°.

Методика изучения кинетики распада перекиси полиацила. В ампулу емкостью 50 мл заливают 20 мл раствора перекиси полиацила в толуоле известной концентрации. Стенки ампулы смывают еще 5 мл толуола, после чего содержимое ампулы освобождают от растворенных газов вакуумированием при замораживании и оттаивании (остаточное давление 10<sup>-4</sup> мм). Ампулы запаивают и выдерживают при соответствующих температурах в течение различных промежутков времени, после чего ампулы вскрывают и их содержимое выливают в колбы Эрленмейера с притертymi пробками. Ампулы промывают 25 мл толуола, который присоединяют к основным растворам; прибавляют 20 мл свежеперегнанного этилацетата, 5 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл насыщенного водного раствора KJ (перед приготовлением раствора KJ его предварительно выдерживают при 114° в течение 2—2,5 часов, как описано в [19]), насыщают полученный раствор CO<sub>2</sub> и выдерживают в темноте в течение 0,5 часа, после чего выделившийся йод отфильтровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

## Выводы

1. Синтезирована полимерная перекись гетероцепенного полиэфира (полизанната).
2. Изучена кинетика распада полученной перекиси в растворе и найдены константы скорости и энергия активации распада перекиси.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР  
Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
22 VI 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Orr, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3137, 1961.
2. P. E. M. Allen, J. M. Downer, G. W. Hastings, H. W. Melville, P. Molynieux, J. R. Urwin, Nature, **177**, 910, 1956.
3. J. R. Orr, H. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3273, 1956.
4. P. Molynieux, Makromolek. Chem., **37**, 165, 1956.
5. G. Smets, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **14**, 126, 1954.
6. G. Smets, L. Convent, X. Vandeborght, Makromolek. Chem. **23**, 162, 1957.
7. G. Smets, A. Poort, M. Mullier, J. Bex, J. Polymer Sci., **34**, 287, 1959.
8. J. Brepoels, G. Smets, J. Polymer Sci., **56**, 359, 1962.
9. J. Waltcher, J. Polymer Sci., **14**, 411, 1954.
10. R. J. Ceresa, Polymer, **1**, 411, 1954.
11. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Авт. заявка 845626/23—4.
12. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд. ин. лит., 1961, стр. 113.
13. R. Joyce, W. Hanford, J. Harton, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2529, 1948.
14. W. Hanford, R. Joyce, Пат. США 2440800; Chem. Abstrs., **42**, 6374, 1948.
15. R. Joyce, Пат. США 2398430; Chem. Abstrs., **40**, 3768, 1946.
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958, стр. 154.
17. А. Вайсбергер, Э. Прокопаэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд. ин. лит., 1958, стр. 286.
18. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc., **55**, 179, 1959.
19. P. Molynieux, J. Polymer Sci., **37**, 182, 1960.

---

## SYNTHESIS AND STUDY OF HETEROCHAIN POLYMERIC PEROXIDE CATALYSTS

*H. S. Kolesnikov, L. K. Yaralov*

### Summary

By polycondensation of  $\omega$ -hydroxyenanthic acid a polyester was synthesized whose OH end groups were esterified by  $\text{CH}_3\text{COCl}$  and carboxyl end groups converted to  $\text{COCl}$  by thionylchloride. By reaction of the  $\text{COCl}$  end group-containing polyester with hydrogen peroxide in the presence of  $\text{NaOH}$  the peroxide of the polymeric acyl has been obtained. The decomposition of the peroxide in water has been investigated and the rate constants and activation energy of the decomposition reaction have been determined.

---