

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

1978

№ 9

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:374.24

**ПО ПОВОДУ СТАТЬИ ГЛАЗОМИЦКОГО К. А., ПОЛЯКОВА Ю. Н., СМИРНОВА Р. Ф.,
ЮРЧЕНКОВОЙ Т. Н., ЧЕГОЛЯ А. С., РОСКИНА Е. С.
«ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ
С ПЕРЕКИСНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ»
(Высокомолек. соед., A 19, 2483, 1977)**

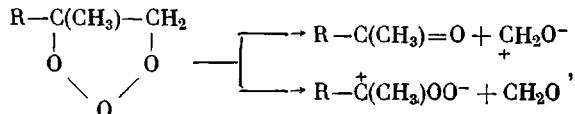
*Иванчев С. С., Сыров А. А., Кузнецова Т. А.,
Примаченко О. Н.*

Обсуждается механизм образования олигомеров с перекисными концевыми группами при озонировании олигоэфиракрилатов. Показано, что рассматриваемый метод приводит к образованию изомеров положения, а не индивидуального олигомерного продукта. Рассмотрены ошибки, допущенные авторами в статье, касающиеся условий синтеза и изучения свойств олигомеров.

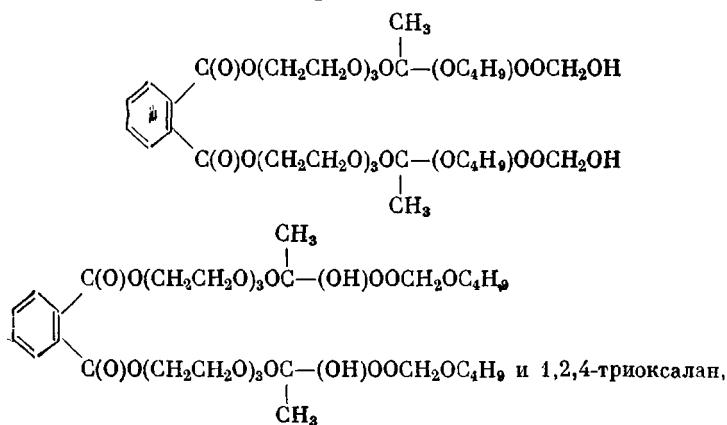
В указанной статье допущен ряд неточностей и неправильных трактовок принципиального характера, уточнение которых, с нашей точки зрения, является необходимым для специалистов, использующих реакционноспособные олигомеры.

Авторы неточно указали условия проведения синтеза олигомера с перекисными концевыми группами. Как показано нами ранее [1–5], непременным условием получения олигомера с перекисными группами при озонировании является наличие значительных количеств (не менее 30%) спирта (*n*-бутилового спирта в данном случае). Озонирование олигоэфиракрилата в хлороформе приводит к образованию в основном 1, 2, 4-триоксалана по месту двойной связи.

Нельзя согласиться с авторами относительно структуры образующегося олигомера и механизма его образования. Реакция озонирования олефинов по Криге [6] в присутствии алифатического спирта в соответствии с нашими работами [7] предполагает распад 1,2,3-триоксалана с образованием промежуточных продуктов четырех типов



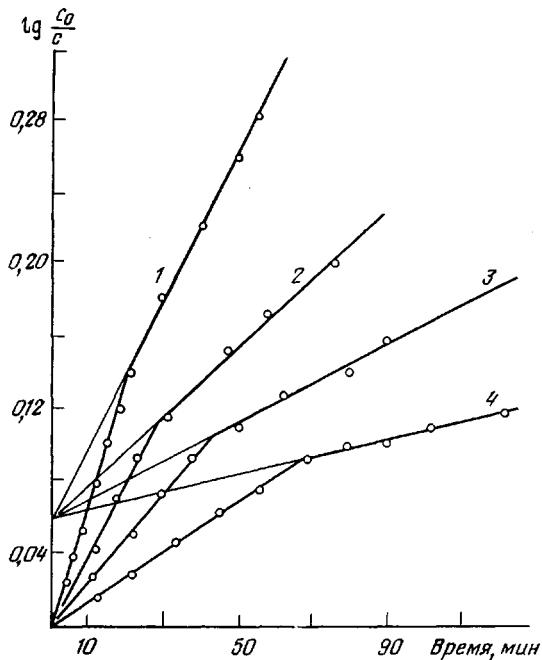
которые, реагируя со спиртом, превращаются в α, α' -оксиалкооксиперекиси. Нетрудно видеть, что в этом случае образующаяся перекись не может быть индивидуальным продуктом, так как получаются изомеры положения



разделение которых невозможно. Естественно, что приведенная авторами однозначная структура получаемого олигомера является не только не доказанной, но и ошибочной.

В связи с этим использование значений MR и некоторых полос в ИК-спектрах для доказательства структуры является некорректным.

Отсюда, уже как следствие, кинетические данные по исследованию термического разложения перекисных групп синтезированного олигомера представляются также некорректными. Нами исследовано термическое разложение целого класса олигомеров с перекисными концевыми группами, синтезированными на основе олигоэфиракрилатов методом озонирования [3], в том числе и α,ω -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталата. Полулогарифмические анаморфозы кривых термического



Полулогарифмические анаморфозы кривых термического разложения α,ω -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталата при температурах 110 (1), 100 (2), 95 (3) и 90° (4)

разложения, как показано на рисунке, имеют сложный характер, указывающий на неиндивидуальность получаемого продукта. Константы скорости разложения двух типов перекисей соответственно равны $k_1=5,1 \cdot 10^{-4}$, $k_2=2,5 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ (90°). Значения констант скоростей, определенные авторами, также являются не вполне точными из-за недостатков используемой авторами методики определения перекиси. В ИК-спектрах синтезированного олигомера нет достаточно интенсивных полос перекисных групп, которые могли бы быть использованы для количественного анализа [3].

К сожалению, следует констатировать наличие в статье и других ошибок. Так, значение константы скорости реакции озонирования по озону приведено 1,0–1,4· 10^{-4} сек $^{-1}$, в то время как в опубликованной литературе [4] константы скорости реакции озона с метилметакрилатом имеют значение 7,0–7,8·10 3 л·моль/сек и др.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Иванчев, А. А. Сыров, Т. А. Кузнецова, О. П. Примаченко, Ж. общ. химии, 47, 2038, 1977.
- А. А. Сыров, Т. А. Кузнецова, С. С. Иванчев, А. А. Берлин, Авт. свид. 451688, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 44.
- Т. А. Кузнецова, Кандидатская диссертация, Ленинград, ОНПО «Пластполимер», 1975.
- С. С. Иванчев, А. А. Сыров, Т. А. Кузнецова, О. Н. Примаченко, Тезисы докладов. VI конференции по химии перекисных соединений, Донецк, 1976, стр. 139.

5. С. С. Иванчев, Сб. докладов I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ч. 2, 1977, стр. 339.
6. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974.
7. А. А. Сыров, Е. С. Зеликман, Т. Л. Юфа, Нефтехимия, 11, 739, 1971.

DISCUSSIONS

CONCERNING THE PAPER OF GLAZOMITZKY K. A., POLYAKOV Yu. N.,
SMIRNOV R. F., YURCHENKOVA T. N., CHEGOLYA A. S., ROSKIN E. S.:
«STUDY OF THE REACTIVITY OF OLIGOMERS WITH PEROXIDE TERMINAL
GROUPS IN RADICAL REACTIONS» (Vysokomolek. Soyed., A19, 2483, 1977)

*Ivanchev S. S., Syrov A. A., Kuznetzova T. A.,
Primachenko O. N.*

Summary

The mechanism of the formation of oligomers with peroxide terminal groups during the ozonization of oligoester acrylates is discussed. It has been shown that the method being considered results in the formation of the isomers of state, but not the individual oligomeric product. The mistakes of the authors of this paper concerning the conditions of a synthesis and the study of oligomeric features have been considered.