

УДК 541.64:543.422.4

Гидроксильные группы в олигоизопрене, полученном радикальной полимеризацией в спиртах под действием пероксида водорода

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, С.М. Остапюк, Г.А. Козлова, А.Б. Грузевич

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48

Методом Фурье ИК-спектроскопии изучены гидроксильные группы в олигомерах, полученных радикальной полимеризацией изопрена в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ОРД). Для идентификации гидроксильных групп использована реакция ацетилирования. Установлено, что спектры олигомеров, полученных в различных спиртах, близки между собой, за исключением области валентных колебаний O–H 3000–3500 см⁻¹, где форма и частота полос отличаются между собой вследствие различной ассоциации гидроксильных групп в массе олигомера. Ассоциаты не разрушаются даже при предельных разбавлениях как в инертных, так и в активных растворителях. Микроструктура олигомеров типична для каучуков радикальной полимеризации и не зависит от природы спирта.

Ключевые слова: гидроксильные группы, олигодиены, радикальная полимеризация, пероксид водорода, Фурье ИК-спектроскопия.

Олигодиены ОРД, получаемые радикальной полимеризацией диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ПВ), являются коммерчески наиболее привлекательными среди аналогичных продуктов, получаемых с другими инициаторами. Олигобутadiены этого типа производятся в промышленном масштабе [1], однако некоторые вопросы полимеризации остаются недостаточно ясными. В первую очередь это касается механизма иницирования. Информация о природе гидроксильных групп в

олигомерах имеет первостепенное значение для выяснения механизмов иницирования этого процесса [2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования гидроксильных групп в олигоизопренах ОРД, полученных под действием ПВ в растворах различных спиртов, методом Фурье ИК-спектроскопии.

ИК-спектроскопию использовали достаточно широко для исследования олигобутadiенов с концевыми функциональными группами. Первая работа, посвященная этому вопросу, была опубликована в 1972 г. [3].

Таблица 1. Характеристика олигодиенов

№	Инициатор	Растворитель	Содержание OH, %	Эквивалентная масса	Концентрация [OH], экв/л
Гомоолигомеры					
1	ПВ	Метиловый	1,82	935	0,963
2	ПВ	Этиловый	1,60	1060	0,847
3	ПВ	Изопропиловый	1,47	1160	0,778
4	ПВ	<i>n</i> -Бутиловый	2,84	590	1,503
5	ПВ	Изобутиловый	3,80	448	2,010
6	ПВ	<i>втор</i> -Бутиловый	3,59	474	1,899
7	ПВ	<i>трет</i> -Бутиловый	1,69	1006	0,894
8	ПВ	Бензиловый	4,12	413	2,180
9	АЦП	Ацетон	1,85	919	0,979
10	АИБН	Ацетон	–	–	–
Соолигомеры					
11	ПВ	Аллиловый	3,27	520	1,730
12	ПВ (сополимер с АН)	Изопропиловый	1,99	855	1,053

Таблица 2. Отнесение полос в спектрах олигоизопрена ОРД

Полоса, см ⁻¹	Звено	Группа	Тип колебаний
835 пл	1,4- <i>цис</i>	-C(CH ₃)=CH-	С-Н деформ. внеплоскостное
845	1,4- <i>транс</i>		
890	3,4-	-C(CH ₃)=CH ₂	С-Н деформ. внеплоскостное
912	1,2-	-CH=CH ₂	С-Н деформ. внеплоскостное
1005			
1036			
1047			
1077		>CO-H	
1099			
1151			
1165	1,4- <i>транс</i>		
1377	1,4- <i>цис</i> + 1,4- <i>транс</i> + 3,4-	-CH ₃	деформ. симм.
1449		-CH ₃	деформ. асимм.
1644		-CH=CH-	валентное
1666	1,4- <i>цис</i>	-C(CH ₃)=CH ₂	
1714		>C=O	валентное
2856	-	-CH ₂ -	валентное симм.
2928	-	-CH ₂ -	валентное асимм.
2962	-	-CH ₃	валентное симм.
3469	-	-OH	валентное

Впоследствии природа гидроксильных групп олигодиенов в разных аспектах описана в работах [4–12]. Метод ИК-спектроскопии не позволяет дифференцировать гидроксильные группы по структуре и реакционной способности, но весьма полезен при сравнительном исследовании гидроксилсодержащих олигодиенов.

Экспериментальная часть.

Синтез олигоизопренов под действием ПВ в различных спиртах выполнен по стандартной методике, описанной в работе [13]. Содержание гидроксильных групп составляло 1,01–4,12 %, а их концентрация в массе – 0,534–2,180 экв/л. Для сравнения использовали олигоизопрен без гидроксильных групп, полученный с инициатором *азо-бис-изобутиронитрилом* АИБН (порофор ЧХЗ-57) (СКИ-П), а также гидроксилсодержащий олигобутадиев, полученный с 4,4'-*азо-бис*-(4-цианпентанол)ом АЦП (СКД-ГТР). Характеристика олигодиенов приведена в табл. 1.

Спектры записывали на ИК-спектрометре "Tensor-37" фирмы Bruker (Германия) при толщине слоя 0,1 мм между стеклами NaCl.

Результаты исследования и их обсуждение.

Гидроксильные группы поглощают в областях 3200–3650 см⁻¹ (валентные колебания O–H), 1200–1450 см⁻¹ (деформационные колебания плоскостные) и 650–750 см⁻¹ (деформационные колебания внеплоскостные; практического значения не имеют) [14]. Валентные колебания связи C–OH при 970–1260 см⁻¹ редко используются для анализа гидроксильных

групп. В первичных спиртах поглощение по этой связи наблюдается при 1000–1075 см⁻¹, во вторичных – при 1000–1125 см⁻¹, в третичных – при 1100–1275 см⁻¹.

В области валентных колебаний O–H поглощает и вода, поэтому важны тщательная осушка образца и растворителя и недопущение абсорбции влаги воздуха [7]. Гидроксильные группы в спиртах обычно ассоциированы по водородным связям, вследствие чего в области 3200–3650 см⁻¹ наблюдается широкая полоса, являющаяся суперпозицией полос поглощения отдельных ассоциатов различного строения. Свободные гидроксилы поглощают в узкой области 3650 см⁻¹, димеры ориентировочно при 3520–3550 см⁻¹, полимеры (степень ассоциации 3 и 4) – при 3450 и даже 3200 см⁻¹ [15]. В последнее время Тигер развивает положение о цепочечных псевдополимерных ассоциатах спиртов [16]. Изменение ассоциации гидроксильных групп отражается в ИК-спектрах через изменение частоты и интенсивности полос, ответственных за поглощение гидроксильных групп разного типа [17].

В неполярных растворителях (углеводороды, CCl₄) ассоциаты весьма устойчивы и распадаются на мономеры лишь при разбавлениях ≤ 0,005 моль/л [18]. В полярных растворителях, являющихся акцепторами протонов, гидроксильные группы связаны с растворителями. Для полного связывания гидроксильных групп в комплексы входят амины и ТГФ [7, 8, 15]. Такие комплексы в зависимости от природы гидроксильной группы поглощают при разных частотах, и используются для их аналитического определения

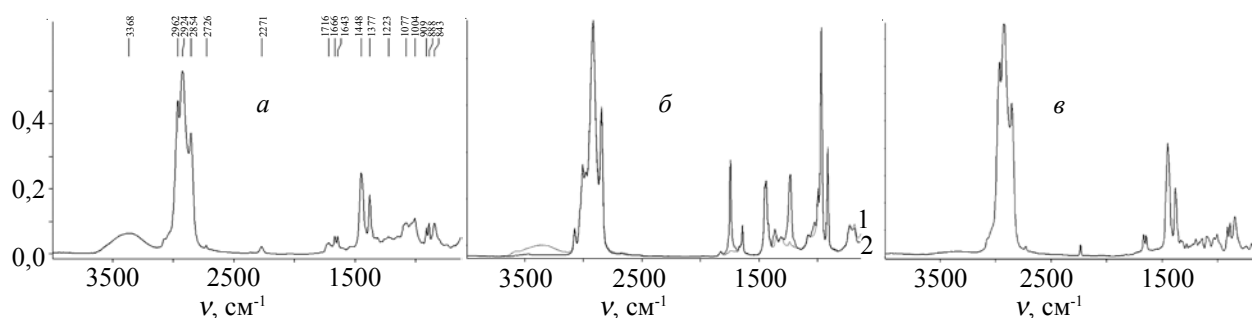


Рис. 1. ИК-спектры олигобутадиена СКД-ГТР и его ацетилированного производного (а); ОРД-нБ, полученного в растворе *n*-бутилового спирта и его ацетилированного производного (б) и олигоизопрена СКИ-П (в)

методом ИК-спектроскопии [8].

Основные полосы ИК-спектра олигоизопрена, полученного в ИПС, приведены в табл. 2.

Характеристику полос поглощения гидроксильных групп в олигодиенах ОРД удобно проводить путем сравнения спектра олигоизопренов, полученных с ПВ, и их производных, в которых гидроксильные группы превращены в другие группы полимер-аналогичными реакциями (ацетилирование, карбоксилирование, уретанообразование). Для этой цели также использован образец без гидроксильных групп СКИ-П (рис. 1).

Сравним ИК-спектры олигобутадиена СКД-ГТР с двумя одинаковыми гидроксильными группами на концах молекул, и его уксусного эфира. Их спектры отличаются в нескольких областях (табл. 3). Эти изменения объясняются исчезновением гидроксильных групп и образованием сложного эфира при ацетилировании гидроксильных групп.

Олигомер СКД-ГТР содержит первичные гидроксильные группы в концевом фрагменте $\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2-$

$(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. В олигоизопрене ОРД гидроксильные группы разные вследствие иницирования гидроксильным радикалом и возможной передачи цепи на растворитель, радикал которого иницирует полимеризацию. Кроме того, возможно вхождение в олигомер гидроксильных групп другими путями [2, 19]. Поэтому спектр олигоизопрена ОРД, полученного в *n*-бутаноле, отличается от спектра олигобутадиена СКД-ГТР, но разница между спектрами ацетилированных образцов незначительна. Главное отличие заключается в том, что полоса 1377 см^{-1} в ацетилированном образце олигомера ОРД, которая очень слабая в СКД-ГТР (1364 см^{-1}), увеличивает интенсивность и превосходит полосу 1447 см^{-1} (деформационные асимметрические колебания C–H в CH_2). Это вызвано введением дополнительных метильных групп при ацетилировании уксусным ангидридом. Другое отличие – замена полосы 1047 см^{-1} на 1026 см^{-1} (как и в СКД-ГТР $1063\text{ см}^{-1} \rightarrow 1044\text{ см}^{-1}$, отнесение неясное).

На рис. 2 приведены ИК-спектры олигомеров, полученных в разных спиртах.

Таблица 3. Изменения в спектрах олигодиенов и их ацетилированных производных

Изменения	Причина
полоса валентных колебаний гидроксильных групп с максимумом при 3453 см^{-1} исчезает	превращение гидроксильных групп в сложноэфирные
очень слабая полоса карбонильных групп при 1714 см^{-1} в исходном олигомере становится очень сильной в ацетилированном 1741 см^{-1}	появление карбонильной группы сложного эфира (валентные колебания)
в ацетилированном олигомере появляется слабая полоса 1364 см^{-1} с небольшим плечом 1384 см^{-1}	возможно, проявляется поглощение группы $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в фрагменте азоинициатора, усиленное введением метильной группы
очень слабая полоса карбонильных групп при 1237 см^{-1} в исходном олигомере становится очень сильной в ацетилированном	валентное колебание C–O в сложном эфире C–(C=O)–O
наблюдается слабый сдвиг в сторону низких частот в ацетилированном олигомере ($1063\text{ см}^{-1} \rightarrow 1044\text{ см}^{-1}$)	происхождение неясное; возможно, замена первичной гидроксильной группы на сложноэфирную – валентное колебание C–O в сложном эфире O–C–C, но в этом случае сдвиг полосы гидроксильной группы происходит к высоким частотам
происходит перераспределение интенсивностей валентных колебаний связей C–H в метильных и метиленовых группах при $2846\text{--}3074\text{ см}^{-1}$	перераспределение полос вызвано введением метильной группы при образовании сложного эфира

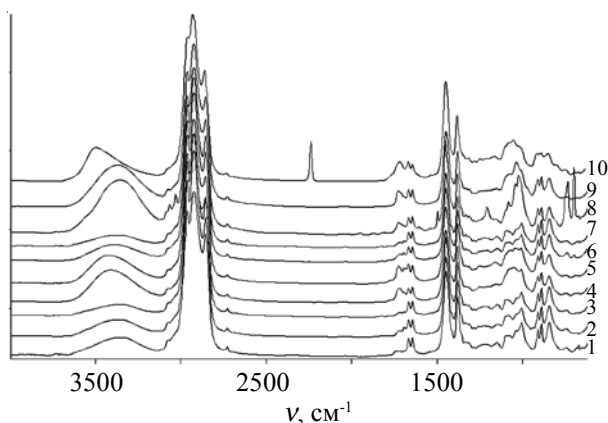


Рис. 2. ИК-спектры олигоизопренов ОРД в массе, полученных в разных спиртах: 1 – метиловый; 2 – этиловый; 3 – изопропиловый; 4 – *n*-бутиловый; 5 – изобутиловый; 6 – *втор*-бутиловый; 7 – *трет*-бутиловый; 8 – бензиловый; 9 – аллиловый и 10 – соолигомер изопрена с акрилонитрилом

На рис. 2 приведены ИК-спектры олигоизопренов ОРД в массе, полученных в различных спиртах. По положению полос в ИК-спектрах и распределению интенсивности, можно судить об одинаковом механизме синтеза. Только в ИК-спектрах (9, 10 рис. 2) различия более существенны. ИК-спектр олигомера 8, полученного в растворе бензинового спирта, подтверждает присутствие спирта в составе олигомера: две интенсивных полосы 698 и 734 см^{-1} монозамещенного бензола (неплоские деформационные колебания связи С–Н), 1496 см^{-1} (полоса валентных колебаний связи С=C бензольного ядра), 3030 и 3065 см^{-1} (валентные колебания С–Н в бензольном ядре). В соолигомере с акрилонитрилом появился пик поглощения нитрильной группы при 2237 см^{-1} .

Форма полос поглощения в областях 1000–1150, 1720–1740 и 3200–3600 см^{-1} несколько отличается в разных олигомерах. В первой области заметны слабые колебания при 1005, 1036, 1075, 1099 и 1151 см^{-1} (в СКД-ГТР в этой области присутствует одна полоса 1063 см^{-1} , которая после ацетилирования преобразуется в полосу 1044 см^{-1}); частоты полос практически одинаковы, а их соотношение незначительно меняется (без трех последних образцов). Здесь поглощают кислородсодержащие группы – спирты, простые и сложные эфиры. Ввиду перекрытия этих полос и слабого поглощения говорить о присутствии двух последних групп нет оснований. Идентификация же спиртовых групп невозможна, так как первичные и вторичные гидроксильные группы поглощают в одном диапазоне. Наличие других кислородсодержащих групп (карбокислые, эпоксидные, пероксидные), незначительные количества которых определяются химическим анализом [2, 20], ИК-спектроскопическим методом также не установлено ввиду

невозможности четкого отнесения слабых полос.

В области поглощения карбонильных групп также наблюдаются некоторые отличия в интенсивности, однако они невелики. Наличие этой полосы свидетельствует о наличии незначительного количества карбонильных групп в олигомерах ОРД, возможно, в составе альдегидов [21].

Наибольший интерес для нас представляет поглощение в области 3200–3700 см^{-1} (рис. 2). Из рисунка видно, что максимум поглощения изменяется в достаточно широких пределах – от 3348 см^{-1} в образце 1, полученном в метиловом спирте, до 3497 см^{-1} – в соолигомере изопрена с акрилонитрилом (10). Это значит, что гидроксильные группы наиболее ассоциированы в массе образца (1), и меньше ассоциированы в массе образца (10). Таким образом, ассоциация гидроксильных групп в разных олигомерах значительно отличается. Так как углеводородная матрица не оказывает влияния на вязкость и термические свойства олигомеров [22], отличия в спектрах в этой области объясняются только природой гидроксильных групп. Механизм иницирования полимеризации ПВ одинаков, о чем свидетельствует и близкая микроструктура олигомеров [23]. Следовательно, отличия в ассоциации гидроксильных групп можно объяснить наличием гидроксилсодержащих фрагментов спиртов разного строения, которые входят в состав олигомеров на стадии иницирования [24]. По-видимому, именно пространственное строение этих звеньев определяет структуру ассоциатов. Ранее [25] нами было показано, что реакционная способность гидроксильных групп в реакции уретанообразования сильно отличается в олигомерах, полученных в различных спиртах. Мы связали этот факт с особенностями ассоциации гидроксильных групп.

Атовмян с сотрудниками [9–11] исследовали олигобутадиендиол с высокой степенью бифункциональности. Они показали, что электроноакцепторные свойства гидроксильных групп аналогичны таковым в алифатических спиртах. В растворе четыреххлористого углерода обнаружены полосы свободных ГГ (3635 см^{-1}), димеров (3520 см^{-1}), автоассоциированных ГГ (3200–3550 см^{-1}), связей ОН... π -электроны двойных связей (3585 см^{-1}). Автоассоциация ГГ не зависит ни от молекулярной массы, ни от функциональности олигомеров, а только от концентрации ГГ. При нагревании образцов полосы поглощения ГГ сдвигаются в высокочастотную область. При этом происходит диссоциация автоассоциированных групп и образование комплексов ОН... p -электроны. Электронодонорные свойства винильной группы слабее, чем групп, расположенных в цепи. Если принять энтальпию автоассоциированных групп равной таковой в алифатических спиртах ($\Delta H = 21,7$ кДж/моль), то для комплексов ОН... π -электроны в олигомере

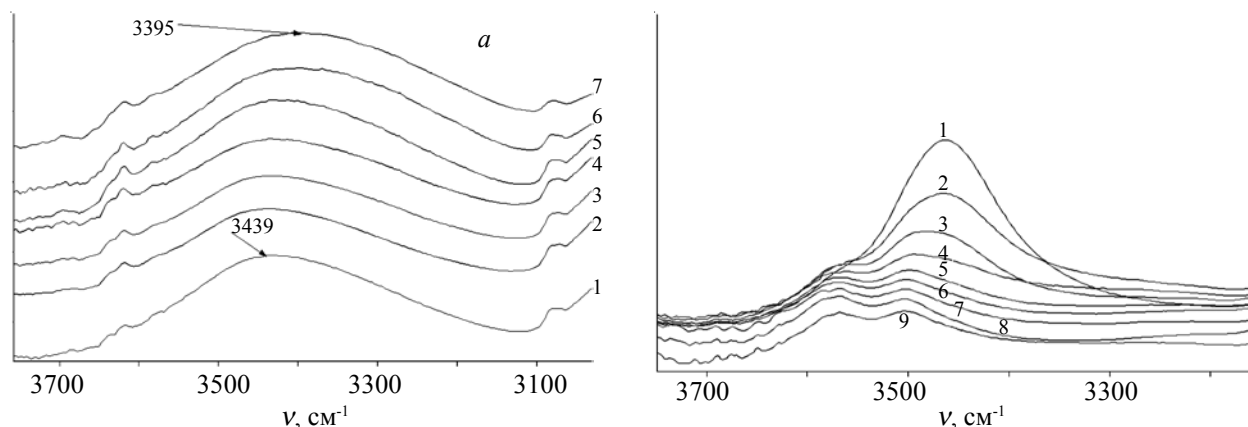


Рис. 3. ИК-спектры олигодиена ОРД-нБ в растворах в области 3200–3600 см⁻¹. Концентрация олигомера, мэкв/л: 1503 – 1 (исходный); в растворах ЧХУ (а): 398 – 2; 199 – 3; 99 – 4; 50 – 5; 25 – 6 и в растворах ТГФ (б): 750 – 2; 375 – 3; 190 – 4; 95 – 5; 48 – 6; 24 – 7 и 12 мэкв/л – 8

$\Delta H = 11,1$ кДж/моль. Равновесие в ассоциатах зависит не только от концентрации и температуры, но и от растворителя. Сильные доноры электронов типа ТГФ разрушают все ассоциаты за счет образования комплексов ТГФ-ГГ (полоса 3450 см⁻¹ [8], 3470 см⁻¹ [7]), что позволяет использовать этот растворитель для количественного ИК-спектроскопического анализа ГГ. Для этого концентрация ГГ не должна превышать 30 мэкв/л.

Исследованный в [9–12] олигобутадиеп является строго бифункциональным с гидроксильными группами одного типа, поэтому вопрос об их дифференциации здесь не стоит. Тем не менее, как видно, гидроксильные группы одного типа могут отличаться в зависимости от их участия в ассоциатах различного типа. В большинстве же олигодиенов радикальной полимеризации гидроксильные группы отличаются по структуре звена, в котором они находятся. Особенно это проявляется в олигодиенах ОРД [26].

Нами была предпринята попытка разделения поглощения гидроксильных групп на отдельные составляющие путем разбавления растворов олигомеров. Для этого были приготовлены растворы олигомера ОРД-нБ в инертном растворителе четыреххлористом углероде (ЧХУ), не взаимодействующем с гидроксильными группами олигомера, и в сильном электронодонорном растворителе тетрагидрофуране (ТГФ), в котором все гидроксильные группы олигомера ассоциированы с растворителем. Этот прием используется для количественного определения гидроксильных групп в олигомерах разного типа благо-

даря образованию единственного комплекса ТГФ-ОН [8].

ИК-спектры олигоизопрена, полученного в *n*-бутаноле, в области 3200–3600 см⁻¹ представлены на рис. 3.

При разбавлении олигомера в ССl₄ свободные гидроксильные группы не обнаружены даже при очень сильных разбавлениях – полоса при 3395 см⁻¹ уменьшается по интенсивности и сдвигается к высоким частотам до 3439 см⁻¹ (рис. 3а). Возможно, это внутримолекулярные водородные связи, которые при разбавлении не разрушаются, но не связи между гидроксильными группами и π -связями, которые поглощают при 3585 см⁻¹.

Спектры олигомера в растворе ТГФ (рис. 3б), показывают, что широкая полоса поглощения олигомера в массе при 3459 см⁻¹ при разбавлении смещается к более высоким частотам до 3496 см⁻¹. Появляется новая полоса при 3566 см⁻¹, которая также немного смещается. Исходя из приведенных выше литературных данных, первую полосу следует отнести к комплексу ОН...ТГФ, а вторую 3566 см⁻¹ – к комплексу ОН... π -электроны. Таким образом, даже при крайне высоких разбавлениях не удается получить свободные гидроксильные группы (3650 см⁻¹).

Дифференциация гидроксильных групп по ИК-спектрам невозможна вследствие того, что первичные и вторичные гидроксильные группы поглощают практически в одной области (1000–1125 см⁻¹), а третичные (1100–1275 см⁻¹) перекрываются другими полосами.

Микроструктура. Молекулы полиизопрена со-

Таблица 4. Типы звеньев молекулы полиизопрена

1,4-транс	1,4-цис	1,2-	3,4-
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 \text{---} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{---CH}_2 \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 \text{---} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---CH}_2 \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 \text{---} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{---CH}_2 \text{---} \end{array}$

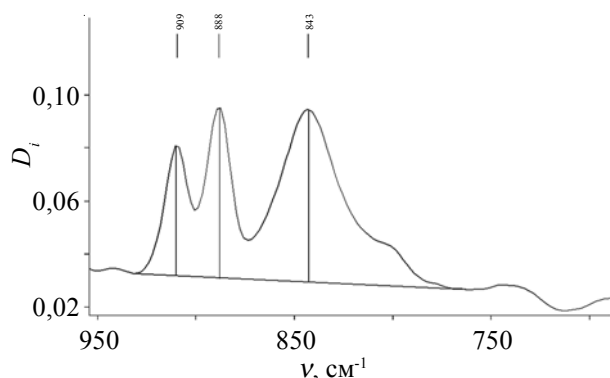


Рис. 4. Участок спектра олигоизопрена, полученного в изопропиловом спирте, в области деформационных колебаний СН-группы

стоят из четырех типов звеньев с различной конфигурацией: 1,4 (*цис* и *транс*), 1,2- (винильных) и 3,4- (изопропенильных) представлены в табл. 4.

Микроструктура является важным показателем свойств каучуков, в первую очередь морозостойкости и эластичности [27].

Установлено [3], что микроструктура радикальных ГОД не отличается в существенных деталях от такой высокой молекулярных аналогов.

Типичное соотношение звеньев 1,4-*цис*:1,4-*транс*:1,2- в цепи бутадиена, полученного радикальной полимеризацией, составляет 60 : 15–20 : 20–25 % мол. [28] и отличается незначительно для олигомеров, полученных с различными инициаторами и в различных растворителях. Для олигоизопрена соотношение звеньев 1,4-:1,2-:3,4- составляет примерно

88:6:6. Распределение звеньев в цепи, как установил Танака [28], статистическое.

Содержание 1,2- и 3,4-звеньев в полиизопрене (рис. 4) легко определяется по полосам 909 и 887 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания водородного атома, присоединенного к олефиновой структуре 1,2- и 3,4-звеньев соответственно).

По полосе 843 см⁻¹ (звено 1,4-*транс*-, в ряде случаев присутствует плечо 835 см⁻¹ (звено 1,4-*цис*-) можно определить суммарное содержание 1,4-структур. Разделению 1,4-структур по ИК-спектрам изопреновых каучуков посвящен специальный обзор [29]. Для каучуков, в которых присутствуют, как в нашем случае, все четыре структуры, для количественного определения 1,4-*цис* и 1,4-*транс* структур можно использовать отношение интенсивностей полос валентных колебаний С–Н 2965 см⁻¹ (D_1) и 2927 см⁻¹ (D_2). Согласно Нельсону [29, с. 203], полоса D_1 более интенсивна в *цис*-каучуках, а D_2 – в *транс*-каучуках. Уже по высоте соответствующих полос можно судить о преобладании одной из структур. Из прямолинейного градуировочного графика зависимости D_1/D_2 от содержания *цис*-формы, приведенного на рис. 13 в работе [29], мы нашли аналитическую зависимость:

$$\% \text{ цис-звеньев} = \frac{D_1 / D_2 - 0,6734}{0,5160}$$

Рассчитанное таким образом содержание всех четырех структур некоторых олигоизопренов приведено в работе [23]. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными спектроскопией ЯМР.

Литература

1. Грищенко В.К., Бойко В.П. // Хім. пром. України // 2004. - № 4. - С. 11-17.
2. Бойко В.П., Дьякова А.Н. // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 4. – С. 220-225.
3. Топра А.С. // Anal. Chem. – 1972. – 44, No. 3. – P. 628-630.
4. Boiko V.P., Grishchenko V.K. // Acta Polym. – 1985. – 36, No. 9. – P. 459-472.
5. Sadeghi M.M., Varikani M., Morshedian M. J., Taromi F.A. // Iran. Polym. J. – 2003. – 12, No. 6. – P. 515-521.
6. Бойко В. П., Дьякова А.Н. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 4. – С. 260-266.
7. Пакуро Н.И., Козлова Н.В., Поляков Д.К. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1985. – 27, № 10. – С. 2196-2200.
8. Kim C.S.Y., Dodge A.L., Lau S.-F., Kawasaki A. // Anal. Chem. – 1982. – 54, No. 1. – P. 232-238.
9. Атовмян Е.Г., Батурич С.М., Лодыгина В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – 24, № 1. – С. 7-11.
10. Атовмян Е.Г., Батурич С.М., Лодыгина В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – 24, № 2. – С. 131-134.
11. Атовмян Е.Г., Батурич С.М., Федотова Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1983. – 25, No. 6. – P. 1259-1263.
12. Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурич С.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – 24, № 4. – С. 858-863.
13. Грищенко В.К., Спирич Ю.Л. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1969. – 11, № 5. – С. 980-988.
14. Преч Э., Бюльманн А., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – С. 269.
15. Oberth A.E., Bruenner R.S. // J. Phys. Chem. – 1968. – 72, No. 3. – P. 845-855.
16. Тугер Р.П. «Мерцающие» псевдополимерные цепи и кластеры в ассоциированных растворах: новый подход к жидкофазной кинетике и учету эффектов среды. – Матер. VIII Межд. конф. «Олигомеры-2002». – Черноголовка, 2002. – 15 с.
17. Langbein G. // Kolloid. Z. und Z. Polymere // 1964. – 200, No. 1. – P. 10-24.

18. Миронов Е.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. – М.: Химия, 1985. – 232 с.
19. Бойко В.П. Межмолекулярные взаимодействия в системе мономер – пероксид водорода – спирт и их влияние на иницирование полимеризации // Полімер. журн. – 2010. – **33**, № 1 – С. 3-10.
20. Murphy J. // AIAA Papers. – 1989. – **82**, No. 2306. – P. 1-8.
21. Королькова М.Д., Баранцевич Е.М., Маслий Л.С. // Синтез и физико-химия полимеров. – 1970. – Вып. 6. – С. 21-22.
22. Shumsky V.P., Boiko V.P., Getmanchuk I.P., Grishchenko V.K., Nistratov A.V., Novakov I.A. // KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe – 2012. – **65**, N. 11-12. – S. 47-50.
23. Grishchenko V., Barantsova A., Boiko V., Busko N. – In: Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications. Chapter 4. Polymeric Materials on the Base of Oligomers with Terminal Functional Groups. – P. 143-188. – Ed. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko. – Iasi, Tehnopress, 2012. – 424 p.
24. Grishchenko V.K., Boiko V.P., Svistova E. I., Yatsimirskaya T.S., Valuev V.I., Dmitrieva T.S. // J. Appl. Polym. Sci. – 1992. – **46**, No. 12. – P. 2081-2087.
25. Бойко В.П., Грищенко В.К., Козлова Г.А., Грузевич А.Б., Остапюк С.М. // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 2 – С. 144-150.
26. Бойко В.П., Грищенко В.К., Грузевич А.Б., Козлова Г.А. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 171-176.
27. Исакова Н.А., Белова Г.А., Фихтенгольц В.С. Контроль производства синтетических каучуков. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
28. Tanaka Y., Sato H. // Polymer. – 1976. – **17**, No. 5. – P. 413-418.
29. Нельсон К.В., Скрипова Л.С., Козлова Н.В. Новые методы изучения *цис*- и *транс*-конфигураций в синтетических полиизопренах по инфракрасным спектрам поглощения // В сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. – М.-Л., 1965. – 150 с.

Поступила в редакцию 21 декабря 2012 г.

Гідроксильні групи в олігоізопрені, отриманому радикальною полімеризацією в спиртах під дією перексиду водню

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, С.М. Остапюк, Г.А. Козлова, Г.Б. Грузевич

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії вивчені гідроксильні групи в олігомерах ОРД, отриманих радикальною полімеризацією ізопрену в розчинах спиртів під дією перексиду водню. Для ідентифікації гідроксильних груп використана реакція ацетилювання. Встановлено, що спектри олігомерів, отриманих у різних спиртах, близькі між собою, за винятком області валентних коливань O–H 3000–3500 см⁻¹, де форма і частота смуг відрізняються між собою внаслідок різної асоціації гідроксильних груп у масі олігомеру. Асоціати не руйнуються навіть при граничних розведеннях як в інертних, так і в активних розчинниках. Мікроструктура олігомерів типова для каучуків радикальної полімеризації і не залежить від природи спирту.

Ключові слова: гідроксильні групи, олігодієни, радикальна полімеризація, перексид водню, Фур'є ІЧ-спектроскопія.

Hydroxyl groups in oligoisoprene obtained by radical polymerization in alcohols under the action of hydrogen peroxide

V.P. Boiko, V.K. Grishchenko, S.M. Ostapuyuk, G.A. Kozlova, A.B. Gruzevich

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The hydroxyl groups in ORD oligomers obtained by radical polymerization in alcohols under the action of hydrogen peroxide have been studied by Fourier IR-spectroscopy method. The acetylation reaction was used to identify the hydroxyl groups. It was found that the spectra of hydroxyl groups of oligomers obtained in various alcohols are close excluding stretching vibrations O-H in the field of 3000-3500 cm⁻¹. In this field, a form and frequencies of bands differ as a result of a different association of hydroxyl groups in bulk. Associates do not destroy even at extreme dilutions both inert and active solvents. Microstructure of oligomers is typical for rubbers of radical polymerization and do not depend of an alcohol nature.

Key words: hydroxyl groups, oligodienes, radical polymerization, hydrogen peroxide, Fourier IR-spectroscopy.