

4. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. - Новосибирск: Наука, 1978. - С.250-253.
5. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. - М.: Химия, 1972.
6. L.Grossi, I.Lusrtyk, K.U.Lugold. Spectroscopic and kinetic characteristic of aroyloxy radicals. 2.Benzoyloxy and ring-substituted aroyoxyl radicals // J.Amer.Chem.Soc.-1988.-Vol.110. № 9. - P.2886-2893.
7. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Турецкая Е.А. и др. Изучение термического распада перекиси ацетилизобутирила // Изв. Акад.наук БССР. Сер.хим.н. -1980. -№ 5. -С.52-57
8. Ламоткин С.А., Скаковский Е.Д., Винарская Ж.В. Химическая поляризация ядер при фотолизе ацетоновых растворов некоторых диацильных пероксидов и эфиров // Труды БГТУ. Вып.V. Химия и химическая технология. -1997. - С.14-19.

УДК 541.459:541.124.

Е. Д. Скаковский, зав. лаб.
ИФОХ НАН РБ

РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

The mechanisms of thermolysis and photolysis of diacyl peroxides in the hydrocarbon solvents and without them have been considered. Elementary stages of chemical reactions and live times of the acyloxyl radicals were discussed. Schemes of the electronic levels of the diacyl peroxides and acyloxyl radicals state were analyzed. The EPR- and optical spectra of the short-lived radicals formed by the peroxides decomposition in different forms have been carried out.

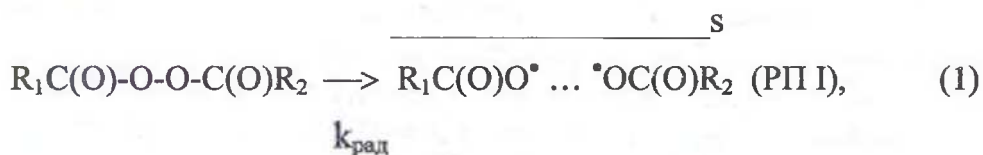
Диацильные пероксиды являются наиболее известными и распространенными источниками радикалов и широко используются во многих отраслях народного хозяйства, в том числе в процессе синтеза и переработки полимеров в качестве инициаторов полимеризации и теломеризации, вулканизирующих агентов, отбеливателей тканей и пищевых продуктов, добавок к дизельному топливу. Поэтому вполне закономерен интерес к механизмам разложения пероксидов и характеристикам образующихся радикалов. Написано много монографий и обзоров [1-10] по химии органических пероксидов, в которых при помощи традиционных физико-химических методов на основании ана-

лиза конечных продуктов рассмотрены возможные механизмы протекающих реакций.

После обнаружения в 1967 году эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) [11,12] исследователи стали широко применять их при изучении механизмов термического и фотохимического разложения диацильных пероксидов. В работах [13-19], посвященных изучению эффектов ХПЯ, достаточно подробно анализируются элементарные стадии гомолиза.

Известно, что растворитель играет существенную роль в механизме разложения пероксидов, и эта роль возрастает с увеличением энергии взаимодействия между молекулами растворителя и пероксида. Нам представлялось интересным обобщить имеющийся опыт изучения распада диацильных пероксидов при отсутствии растворителя, а также в растворителях, практически не образующих комплексы с исследуемыми пероксидами. Кроме того, мы посчитали важным проанализировать вопрос, связанный с устойчивостью ацилоксильных радикалов, поскольку до настоящего времени дискутируется существование некоторых из них.

Остановимся сначала на рассмотрении общепризнанных фактов, касающихся механизма разложения диацильных пероксидов. В результате множества исследований было установлено, что первой стадией при термическом разложении диацильных пероксидов является гомолитический разрыв связи O-O с образованием пары ацилоксильных радикалов:



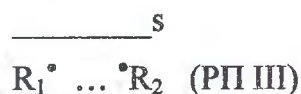
где показатель s означает, что пара находится в синглетном электронном состоянии. Далее ацилоксильные радикалы подвергаются декарбоксилированию с образованием алкильных радикалов и молекул углекислого газа:



Следовательно, в случае несимметричных диацильных пероксидов возможны две вторичные радикальные пары (РП):



После декарбоксилирования более стабильных ацилоксильных радикалов образуется третичная РП, состоящая из алкильных радикалов:



Образующиеся РП дают “клеточные” продукты, т.е. продукты их рекомбинации или диспропорционирования. Непрореагировавшие радикалы могут покинуть “клетку” растворителя и образовать продукты рекомбинации и диспропорционирования с другими радикалами, присутствующими в системе. Кроме того, они могут отрывать атомы от молекул растворителя или других соединений, находящихся в растворе.

Радикалы, образовавшиеся из пероксида, могут присоединяться к непредельным соединениям (реакции полимеризации, теломеризации и т.д.). При проведении термолиза в полярных растворителях диацильные пероксиды могут распадаться по гетеролитическому механизму. Молекулы исходного пероксида также подвергаются атаке различными радикалами, что приводит к индуцированному распаду, вклад которого возрастает с ростом давления.

Итак, внутри “клетки” растворителя первичная РП может только рекомбинировать с образованием исходного диацильного пероксида. Во вторичных РП (РП II и РП II') возможны как рекомбинация, так и диспропорционирование. Продуктами этих реакций являются сложные эфиры, карбоновые кислоты и олефины. Третичная РП (РП III) может дать продукт рекомбинации - парафин и продукты диспропорционирования - парафин и олефин.

Если R является вторичным или третичным алкильным радикалом, то сложный эфир при термолизе пероксидов образуется не только при рекомбинации ацилоксильного и алкильного радикалов, но и в результате инверсии карбоксильной группы в самом пероксиде. При термическом разложении пероксидов данной группы, а именно пероксидов изобутирила, фенилацетила, апокамфоила, циклогексилкарбонила и других, с переходом от неполярного к полярному растворителю

существенно возрастает доля продуктов “полярного” распада (карбоновых кислот, продуктов инверсии карбоксильной группы и др.).

Уоллинг с соавторами [20] считает, что продукты и радикального, и “полярного” распада образуются по реакциям, имеющим одну и ту же общую стадию, определяющую скорость процесса и состоящую в образовании неустойчивого соединения типа внутренней ионной пары - радикальной пары.

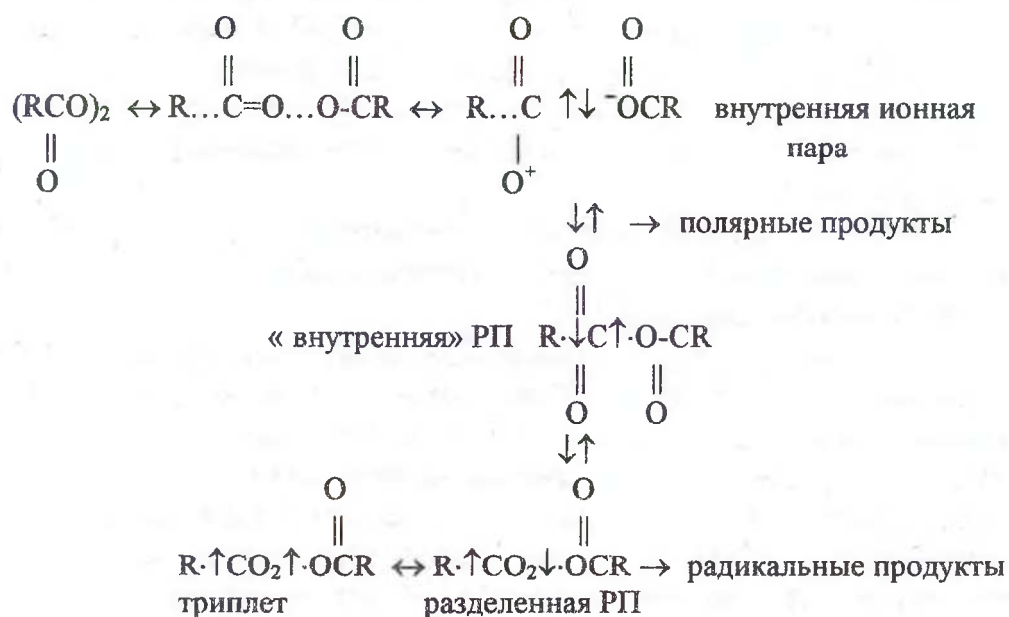


Схема 1.

Стадии, указанные на схеме 1, должны, по мнению авторов, протекать так же быстро, как и процессы, происходящие в “клетке” растворителя. Продукты “полярного” распада образуются на стадии внутренней ионной пары - радикальной пары, так как в относительно симметричных пероксидах следует ожидать, что разделенные растворителем ионные пары менее стабильны, чем два соответствующих радикала.

Однако изучение термоллиза несимметричных диацильных пероксидов, дающих при разложении радикалы с разным временем жизни, показало, что “ионный” и радикальный пути существуют относительно самостоятельно [21-23]. Такое заключение было сделано на основании того, что на “ионных” продуктах (ацилалкилкарбонаты) не была обнаружена ХПЯ, тогда как протоны сложных эфиров были поляризованы.

В ранних работах [1-10] фотолиз диацильных пероксидов детально не анализируется. Показано, что разложение диацильных пероксидов под действием УФ-света приводит к тем же продуктам гомолитического распада, что и термический распад, и является удобным методом генерирования радикалов при низких температурах.

При фотохимическом разложении пероксида α -метил- β -фенилпропионила конфигурация оптического центра сохраняется лишь на 68 %, в то время как при термическом распаде образуется эфир с сохранением конфигурации на 99 % [24]. Фотосенсибилизированное ацетофеноном разложение того же пероксида происходит по механизму, подобному механизму прямого фотолиза этого пероксида, с образованием тех же продуктов, хотя и при несколько отличном их соотношении [25].

Было обнаружено, что скорость фотолиза алифатических диацильных пероксидов, в отличие от скорости их термоллиза, не зависит от длины цепи радикала [26].

В монографии [27] рассматривается фотолиз пероксидов ацетила, бензоила и анизоила. Показано, что при облучении полным светом ртутной лампы пероксида ацетила в чистой жидкости, твердом состоянии и в растворах (растворитель - циклогексан или этанол) преобладает гомолиз с образованием ацетоксильных радикалов, которые распадаются при первом же колебании. Облучение полным светом ртутной лампы с пирексовым светофильтром (около 300 нм) пероксида бензоила в бензольном и стирольном растворах приводит к гомолизу с образованием бензоилоксильных радикалов, которые с вероятностью 30 % декарбоксилируют при температуре 298 - 313 К. При тех же условиях ацилоксильные радикалы, образующиеся при фотолизе пероксида анизоила, декарбоксилируют только на 7 %.

Итак, в монографиях и обзорах [1-10, 27] представлены только наиболее общие черты механизмов термических и фотохимических реакций разложения диацильных пероксидов. Более поздние работы, посвященные этому вопросу, изобилуют рядом особенностей разложения этих объектов, в них анализируются элементарные акты и оцениваются кинетические характеристики образующихся радикалов.

1. Разложение пероксидов при отсутствии растворителей.

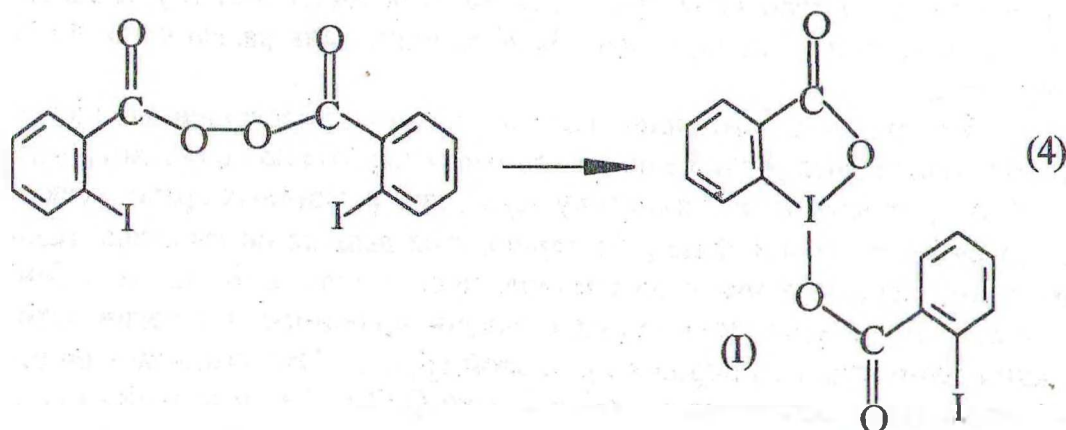
Еще в 1864 году Броди показал [9], что при нагревании пероксида бензоила происходит его разложение со вспышкой, а при нагревании с песком термоллиз при 358 К протекает спокойно с образовани-

ем одного моля углекислого газа на моль пероксида. Позднее термическое разложение пероксидов при отсутствии растворителей было изучено Фихтером [9]. При пирогенном разложении пероксида бензоила в стальной бомбе, сопровождавшемся слабым взрывом, образовывался CO_2 , дифенил, бензойная кислота и следы п-дифенилбензола. Фенилбензоат не был обнаружен. При разложении этого же пероксида в запаянной трубке в высоком вакууме его удалось обнаружить.

При пирогенном разложении других пероксидов главными продуктами также являются углекислый газ и углеводороды. Например, из пероксида ацетила образуется метан и этан, из пероксида пропионила - н.бутан, этан и незначительное количество этилпропионата.

Нагревание в бронзовой бомбе до 573 К (изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$)₂ привело к образованию диизоамилового эфира 1,4-бутандиола, а пероксида диметилфумарата $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}]_2$ - транс-муканового эфира, CO_2 и ацетилена. Пероксид янтарной кислоты при 553 К давал 92 % адипиновой кислоты и 98 % CO_2 . При термическом разложении в бомбе пероксида $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ главным продуктом реакции был диэтиловый эфир себаценовой кислоты, а вторичными - этиловый эфир валеариановой кислоты и этиловый эфир аллилуксусной кислоты. Разложение пероксида п-фторбензоила дает п,п'-дифтордифенил с побочными продуктами.

Пероксид о-йодбензоила при быстром нагревании взрывается, а при медленном нагревании и при хранении в твердом состоянии переходит в соединение (I):



В этом же обзоре [9] показано, что термическое разложение пероксида β -фенилпропионила в песке при 333 - 373 К дает CO_2 , этилбензол, β -фенилпропионовую кислоту, 2-фенилэтиловый эфир β -фенилпропионовой кислоты, 1-4-дифенилбутан и высшие углеводороды.

Пероксид δ -фенилвалерила распадается при 338 К с образованием CO_2 , δ -фенилвалериановой кислоты, ее 4-фенилбутилового эфира, 1-фенилбутана, 4-фенилбутена-1, 1,8-дифенилоктана и тетралина.

Аналогичные превращения претерпевают и несимметричные пероксиды: так, пероксид бензоилгидроциннамоила разлагался при 353 - 373 К с выделением CO_2 , бензойной кислоты, эфира бензойной кислоты, а также этилбензола и, по-видимому, стирола. Пероксид бензоилгексагидробензоила при 373 К распадался на CO_2 , бензойную кислоту, циклогексилбензоат и циклогексен.

Пероксид бензоил-о-хлорбензоила при разложении дает CO_2 , хлордифенил и кислоты с двумя бензольными кольцами, а пероксид бензоил- α -нафтоила – CO_2 , бензойную кислоту и неидентифицированные продукты.

Исследование термолиза пероксидов общей формулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (где $n = 2,3,4,5$) показало, что образуется CO_2 и большое количество сложных эфиров, выход которых незначительно зависит от n . В обзоре [9] приведены выходы этих эфиров.

В работе [28] описан анализ устойчивости полипероксида, полученного взаимодействием 35 %-ного водного раствора H_2O_2 с сополимером полиэтилена, содержащим звенья акриловой кислоты. При хранении этого пероксида при 273 К 90 % пероксидных групп сохранялось в течение 7 дней, а при 333 К за один день разлагалось 80 % пероксида.

Имеется незначительное количество работ, посвященных изучению термического разложения диацильных пероксидов в газовой фазе. В обзоре, описывающем кинетику термолиза различных органических пероксидов в газовой фазе [29], приводятся данные по кинетике газофазного распада пероксидов ацетила, пропионила, н.бутирила и бензоила, которые свидетельствуют о слабой зависимости энергии активации термолиза от природы алкильной группы. Это указывает на отсутствие одновременного разрыва связей О-О и С-О в первой стадии гомолиза, который, следовательно, происходит с образованием двух

ацилоксильных радикалов. Далее эти радикалы легко декарбоксилируют.

Разложение пероксида ацетила при различных температурах в газовой фазе исследовалось также в работе [30]. Было установлено, что под действием температуры, наряду с гомолизом (соответствующая константа - $k_{\text{гом}}$) обогащенного ^{18}O пероксида ацетила, наблюдаются [1,3]- и [3,3]- сигматропные перегруппировки, которые можно изобразить при помощи схемы 2, где заштрихованный символ атома кислорода обозначает его тяжелый изотоп. $k_{\text{рек}}$ обозначает константу скорости рекомбинации двух ацетоксильных радикалов.

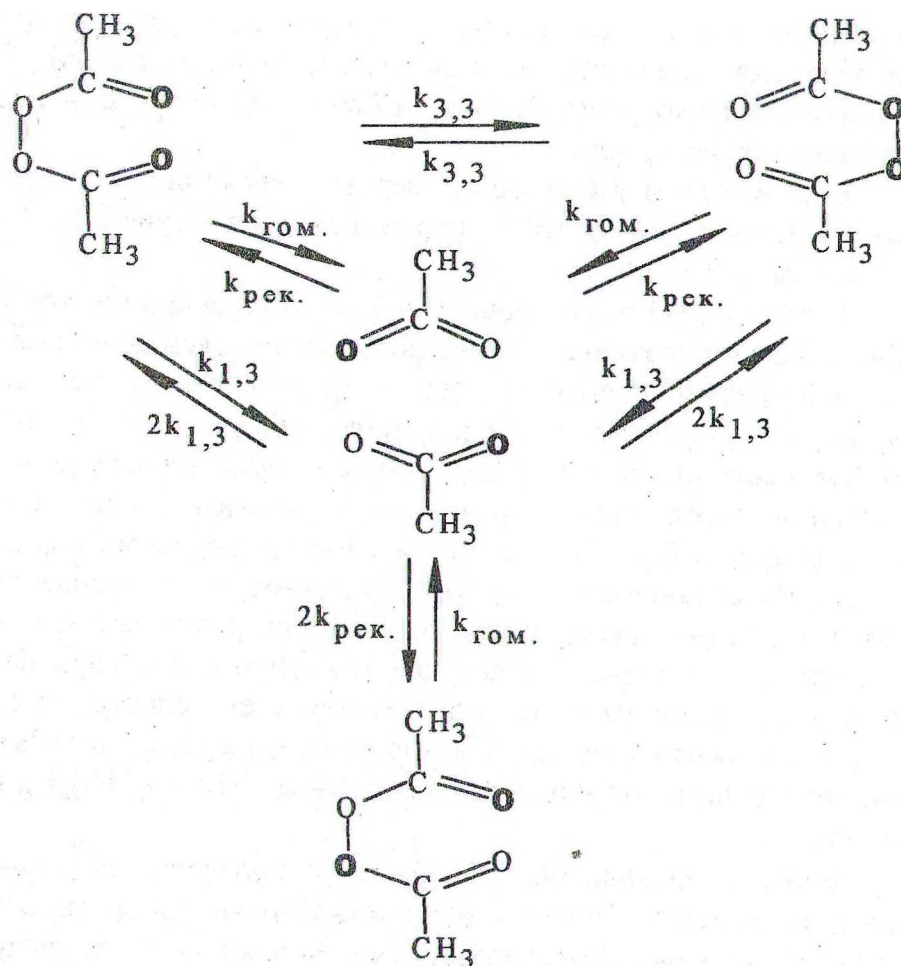


Схема 2.

Экспериментальные результаты показали, что определенные в кумольном и изоктановом растворе константы практически не отличаются от таких же в газовой фазе. На основании этих наблюдений авторы делают заключение, что перераспределение изотопа ^{18}O по молекуле пероксида является результатом сигматропных перегруппировок, а не альтернативного механизма – геминальной рекомбинации ацетоксильных радикалов внутри “клетки” растворителя, причем [3,3]-сигматропная перегруппировка преобладает.

Наряду с изучением термоллиза диацильных пероксидов анализировалось и их фотохимическое разложение [9]. При УФ-облучении пероксида бензоила (в кварцевой трубке) имеет место образование дифенила и CO_2 , а также остатка неидентифицированных продуктов. При облучении пероксида ацетилбензоила выделены метан, CO_2 , толуол, фенилбензоат, метилбензоат и бензойная кислота, а также нейтральная и кислая смолы.

При действии УФ-света на твердый пероксид ацетила получается 67.4 % CO_2 , 0.4 % O_2 , 1.0 % ненасыщенных соединений, 1.3 % CO , 25.0 % C_2H_6 и 5.1 % CH_4 .

В работе [31] было проведено ИК-спектроскопическое исследование низкотемпературного (6 К) фотолиза пероксида ацетилбензоила и его дейтерозамещенных аналогов в аргоновой матрице. Было установлено, что при интенсивном облучении УФ-светом ($\lambda > 290$ нм) этой системы появились полосы CO_2 , метилбензоата, а также полосы, принадлежащие метильному и фенильному радикалам, причем в данной работе фенильный радикал методом ИК-спектроскопии зафиксирован впервые. Нагревание системы до 30 К приводит к исчезновению в течение нескольких секунд полос поглощения радикалов и появлению полос толуола. Авторы утверждают, что наблюдаемый колебательный спектр метильного радикала соответствует его спектру в основном электронном состоянии, так как хорошо согласуется со спектром метильного радикала, полученного пиролизом CH_3I и $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ в неоновом газе.

В более поздней работе [32] было проведено дополнительное исследование фотолиза пероксида ацетилбензоила в аргоновой матрице при 10К методом ИК-спектроскопии. В отличие от предыдущей работы, где была обнаружена только одна полоса, принадлежащая фенильному радикалу, авторы сделали более полное разграничение полос в ИК-спектре облученного пероксида. Так, полосы при 3081, 2927, 1433, 1387, 1222, 1057, 1023, 703 и 406 см^{-1} были отнесены к колеба-

ниям атомов фенильного радикала. На основании неэмпирических расчетов сделано заключение, что основным состоянием бензоилок-сильного радикала является π^2A_2 симметрии C_{2v} , а для формилок-сильного радикала такой определенности нет. Так, в зависимости от используемого приближения основное состояние может быть либо 2A_2 , либо 2B_2 симметрии C_{2v} .

Было установлено, что дополнительное электронное возбуждение фенильного радикала не вызывает химической реакции с CO_2 , хотя она была обнаружена с участием этильных и изопропильных радикалов. В процессе такой реакции образуются ацилоксильные радикалы, которые при рекомбинации дают соответствующие эфиры, а при диспропорционировании – кислоты и олефины.

В 1968 году Зубков, Корицкий и Лебедев [33] наблюдали ЭПР-спектр метил-фенильной РП, образующейся в процессе фотолиза пероксида ацетилбензоила при 77 К. В монографии [34] подробно описаны наблюдающиеся спектры, а также спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при фотолизе пероксидянтарной кислоты, перокси-диглутаровой кислоты и диэтилового эфира пероксидянтарной кислоты. Показано, что в последних двух случаях образуются РП типа $[R-CO_2 \cdot CO_2 \cdot R]$, в отличие от РП, образующихся при фотолизе пероксида ацетилбензоила и имеющих структуру $[C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3]$.

Интересно, что в пероксидикарбоновых кислотах РП образуются при фотолизе не только кристаллических кислот, но и их замороженных спиртовых растворов. Сверхтонкая структура при этом смазана, по-видимому, из-за того, что среднее расстояние между неспаренными электронами менее фиксировано. В кристаллах оно равно 6.2 Å.

Подробный анализ кристаллической структуры пероксида ацетилбензоила и ЭПР-спектров образующихся радикальных пар в процессе фотолиза при 64 К представлен в работе [35]. Наличие изотопной метки показало, что при таких условиях фотолиза атомы кислорода полностью не перераспределяются в метилбензоате. На основании анализа D-тензора исследовано движение метильного радикала в процессе химических реакций. Определены g-тензоры образующихся бензоилок-сильных радикалов ($g_{\text{изо}} = 2.0117$). Расчеты в INDO-базисе явились доказательством того, что основным состоянием бензоилок-сильного радикала является π^2A_2 симметрии C_{2v} , что согласуется с результатами [32]. Для сравнения тем же методом рассчитана относительная энергия для различных геометрий и электронных конфигураций фор-

милоксильных радикалов и изотропные сверхтонкие константы для атомов углерода и водорода обоих радикалов.

Авторами работы [36] был изучен низкотемпературный фотолиз монокристалла (11-броммоиндеканоил)деканойл пероксида.

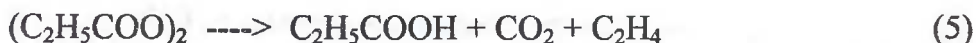
В некоторой степени к этому разделу можно отнести и исследование фотохимического разложения пероксида бензоила в твердой матрице KBr [37]. При облучении указанной матрицы светом с длиной волны 254 нм при комнатной температуре методом ИК-спектроскопии и жидкостной хроматографии было обнаружено, что пероксид эффективно разлагается с образованием фенилбензоата, бензоата калия, бромбензола, дифенила, бензола и CO_2 . Кроме того, фотолизу подвержен и фенилбензоат, дающий о- и р-гидроксибензофеноны. Обнаружено, что ионы Br^- способны захватывать свободные радикалы, возникающие при фотолизе пероксида, но они не влияют на радикальные пары в перегруппировке эфира.

2. Разложение пероксидов в углеводородных растворителях.

В обзоре [9] рассматривается разложение пероксидов ацетила, пропионила, н-бутирила, изобутирила и бензоила в различных углеводородных растворителях.

Показано, что при разложении пероксида ацетила в изооктане и циклогексане образуются CO_2 , метан, этан и незначительные количества уксусной кислоты. Образование метана происходит за счет отрыва водорода от растворителя метильным радикалом. Этан образуется при рекомбинации метильных радикалов в "клетке" растворителя. Индуцированный распад пероксида при концентрациях $<0.01 \text{ M}$ происходит лишь в очень незначительной степени.

Аналогично разлагаются в изооктане и в н-гексане пероксиды пропионила и н-бутирила. Термолиз идет с образованием соответствующих ацилоксильных радикалов, которые быстро декарбоксилируются. Для пероксида пропионила отмечено образование CO_2 , этана, этилена, бутана и пропионовой кислоты. Выход бутана не зависит от присутствия таких ловушек радикалов, как бензофенон и йод. Это свидетельствует о том, что бутан образуется при рекомбинации этильных радикалов в "клетке" растворителя. Этан образуется как за счет отрыва атома водорода этильным радикалом, так и в реакции диспропорционирования этильных радикалов. Предполагается, что $\sim 7 \%$ пероксида распадается по реакции



Выход пропионовой кислоты в изооктане составляет 11 %, что значительно превышает выход уксусной кислоты (1 %) при разложении пероксида ацетила в аналогичных условиях.

Распад пероксида изобутирила в изооктане идет по реакции первого порядка с образованием углеводородов. Отмечается высокая вероятность реакции диспропорционирования изопропильных радикалов в отличие от этильных.

Изучение термоллиза пероксида бензоила в н-октане показало, что образуются CO_2 , бензойная кислота, бензол и октанол-2. Разложение пероксида бензоила в петролейном эфире, состоящем из смеси гептанов и октанов, приводит к образованию CO_2 , бензола, бензойной кислоты и гептилбензоата наряду со значительными количествами смолянистых веществ.

В среде 2,2,4-триметилпентана пероксид бензоила дает бензол, бензойную кислоту и небольшие количества дифенила и п-фенилбензойной кислоты.

Распад пероксида бензоила в циклогексане изучался рядом авторов. В продуктах найдены CO_2 , бензол, бензойная кислота, циклогексилбензоат, фенилциклогексан, фенилбензоат, п-фенилбензойная кислота, о- и п-циклогексилбензойные кислоты и незначительное количество дифенила.

Разложение пероксида бензоила в метилциклогексане дает CO_2 , бензойную кислоту и сложные эфиры. Прочие продукты реакции не исследовались.

При изучении термоллиза пероксида бензоила [38] в растворе циклогексана или диоксана (338 - 353 K) было установлено, что скорость разложения уменьшается в присутствии малых добавок 1,2-нафтола и п-метоксифенола. При увеличении концентрации этих фенолов скорость реакции проходит через минимум (при $\sim 0.001 \text{ M}$) и затем возрастает. п-Диметоксибензол оказывает очень слабое ингибирующее действие. Авторы полагают, что ингибирующее действие малых добавок фенолов (FH) вызвано реакцией $\text{F}^\cdot + \text{S}^\cdot \rightarrow$ неактивные продукты, где $\text{S}^\cdot$ - радикал, образующийся из растворителя (SH) и ведущий цепной распад пероксида.

В работе [39] исследована кинетика термоллиза ди-2-фуроил, ди-5-бром-2-фуроил и ди-2-фурил-β-акрилоил пероксидов в циклогексане, бензоле, дихлорэтано, диоксане, этилацетате, метаноле и уксусной

кислоте. Установлено, что указанные пероксиды распадаются быстрее пероксида бензоила.

Возможность [3,3] сигматропной перегруппировки, обогащенной ^{18}O по карбонилу пероксида ацетила в изооктане и кумоле, была исследована в работе [40]. Пероксид был приготовлен из ацетонитрила и воды, обогащенной на 10 % ^{18}O . После нагревания при 317,4 и 328,1 К анализировался изотопный состав частично разложившегося пероксида. Было установлено, что в условиях эксперимента изменение изотопного состава обусловлено [3,3]-сигматропной перегруппировкой, что противоречит результатам работы [41], авторы которой утверждают, что при нагревании пероксида ацетила при 353 К вероятность [3,3]-сигматропной перегруппировки не превышает 1 %, и работы [42], в которой вообще не обнаружено перераспределения изотопов кислорода.

Подробный анализ термоллиза пероксида ацетила в различных парафинах был проведен в работе [43]. Для изучения вязкости на выход “клеточных” продуктов (метилацетата и этана), а также для определения константы гомоллиза, термоллиз пероксида проводился при 333 К в н-гексане, н-октане, изооктане, н-додекане, н-тетрадекане и н-октадекане. В этом ряду при изменении вязкости от 0.25 до 2.07 сП константа скорости разложения уменьшалась от 3.4 до $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Одновременно наблюдалось увеличение выхода “клеточных” продуктов. Используя экспериментальные значения и ряд оценочных параметров для метильного и ацетоксильного радикалов, авторы при помощи итерационного метода определили константу скорости декарбоксилирования ацетоксильного радикала. Она оказалась равной $1.6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Изучение влияния температуры на выход “клеточных” продуктов при термоллизе пероксида в н-октане позволило определить параметры уравнения Аррениуса для реакции декарбоксилирования ($A = 3.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 6.6 \text{ ккал/моль}$). Исходя из того, что метильная РП образуется при половинном времени жизни ацетоксильного радикала, было определено среднее расстояние между двумя метильными радикалами в процессе термоллиза в н-октане. Эта величина приблизительно равна 50 Å.

Было изучено термическое разложение пероксида ацетила в 3-метилпентане при добавлении различных количеств йода (температура 353 К, давление 1, 2000 и 5000 атм.) [44]. Эффективность геминальной рекомбинации метильных радикалов, определенная по отношению

$2C_2H_6/CO_2$ и откорректированная для образования метилацетата, показала, что начальное расстояние между метильными радикалами и среднее диффузионное смещение уменьшается с увеличением давления.

С применением модельной реакции окисления декана в интервале температур 393 - 413 К определены константы скорости образования свободных радикалов при терморазложении карборансодержащих пероксидов $[m-HCB_{10}H_{10}CC(O)O]_2$ и $m-HCB_{10}H_{10}CC(O)OOC(CH_3)_3$: $lgk_i = (13,64 \pm 0,85) - (134,81 - 6,53)/\theta$ и $lgk_i = (14,42 \pm 0,45) - (149,23 \pm 3,44)/\theta$, соответственно [45]. Значения константы скорости инициирования для пероксида и перэфира, обладающих повышенной термостабильностью, при 393 К соответственно в 3 и 18 раз ниже, чем для бензоилзамещенных аналогов — пероксида бензоила и трет-бутилпербензоата.

Фотохимическому разложению диацильных пероксидов в углеводородных растворителях посвящен ряд работ. Так, в [46] изучался фотолиз пероксида ацетила (0 - 0.2 М) в гептане в присутствии триплетных сенсibilизаторов (ароматических кетонов), имеющих малое различие в энергиях синглетного и триплетного уровней.

Было установлено, что пероксид ацетила обладает низколежащим триплетным диссоциативным уровнем, который спектроскопически не обнаруживается. Изучение зависимости квантового выхода фотосенсибилизированного разложения пероксида от энергии триплетного состояния сенсibilизатора позволило оценить энергию возбуждения диссоциативного состояния пероксида ацетила. Ее величина составила ~ 60 ккал/моль. Измеренная константа скорости безызлучательного переноса энергии для бензофенона составила $k = 9 \cdot 10^8$ л/моль·с, что хорошо согласуется с обычно наблюдаемыми константами скорости протекающего по обменно-резонансному механизму переноса энергии по триплетным уровням.

Деаэрированные растворы пероксида ацетила в гептане облучали фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-500 с добавлением ароматических углеводородов в качестве синглетных сенсibilизаторов [47]. Для флуорена и нафталина использовали спектральную линию 313 нм, для антрацена - 365 нм, для тетрацена - 405 нм. Оценка энергии синглетного возбужденного состояния пероксида ацетила по длинноволновой полосе спектра поглощения дает величину 105 ккал/моль. В работе сделан вывод, что синглет-синглетный перенос энергии от возбужденных молекул использованных сенсibilизаторов

невозможен по энергетическим соображениям. Авторы предполагают, что ароматические углеводороды в возбужденном синглетном состоянии образуют комплекс с пероксидом ацетила типа комплекса переноса заряда, который не наблюдается спектральным методом. В образующемся комплексе происходит диссоциация связи О-О в результате процесса, подобного преддиссоциации.

При изучении прямого фотолиза пероксида бензоила в циклогексане, бензоле, метаноле и изопропанолe [48] было установлено, что спектр поглощения пероксида похож на спектр ацетофенона и имеет максимумы при 232 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 30000 \text{ л·см}^{-1}/\text{моль}$), 275 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 2200 \text{ л·см}^{-1}/\text{моль}$) и 300 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 12 \text{ л·см}^{-1}/\text{моль}$). Первый максимум соответствует переходу с внутримолекулярным переносом заряда, второй - $\pi\pi^*$ -переходу, локализованному на ароматическом ядре, а последний, труднодетектируемый, - $n\pi^*$ -переходу.

Анализ фотолиза пероксида бензоила светом с длиной волны 313 нм и концентрацией пероксида 10^{-2} М показал, что разложение протекает с постоянной скоростью, а квантовый выход разложения пероксида в циклогексане и бензоле возрастает при возрастании концентрации пероксида. Подобные эффекты наблюдались при фотолизе пероксида бензоила в циклогексане при облучении светом с длиной волны 285 нм. Облучение светом с длиной волны 253.7 нм протекает уже с уменьшающейся скоростью по ходу реакции, а образующаяся бензойная кислота также участвует в фотолизе.

Было установлено, что при облучении светом с длиной волны 313 нм кислород не влияет на выход бензойной кислоты в бензоле и циклогексане, а в изопропанолe выход кислоты увеличивается. При фотолизе светом с длиной волны 285 нм кислород влияет на выход бензойной кислоты в циклогексане. Присутствие кислорода при облучении светом 253.7 нм приводит к непостоянству скорости разложения. Фотолиз в изопропанолe отличается от фотолиза в других растворителях. Так, квантовый выход в нем равен ~ 200 , что указывает на цепной характер реакции. Предполагается, что радикал растворителя атакует молекулу пероксида с образованием ацетала $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, который, в свою очередь, разлагается с образованием бензойной кислоты и ацетона. В результате проведенных исследований авторы делают вывод, что мономолекулярный фотолиз пероксида бензоила практически не идет в области концентраций, используемых для спектральных исследований ($> 10^{-4} \text{ М}$).

Прямой фотолиз пероксида бензоила в углеводородном растворителе протекает сложным образом:

- при 313 нм диссоциация возбужденного на нижний синглетный уровень S_1 пероксида происходит через эксимер, который образуется и контролируется диффузией;

- при облучении более короткими длинами волн (285 и 253,7 нм) возбужденный в более высоколежащие синглетные состояния S_2 и S_3 пероксид участвует во многих сложных процессах:

- а) диссоциация на свободные радикалы, которые могут реагировать с невозбужденными молекулами пероксида;

- б) конверсия в синглетное состояние S_1 , на котором могут образоваться эксимеры.

Необходимо отметить, что при фотолизе светом 313 нм образуются главным образом бензоилокисильные радикалы, а в остальных случаях - фенильные.

В дополнение к изучению прямого фотолиза эти же авторы изучили и сенсibilизированный карбонильными соединениями фотолиз пероксида бензоила в циклогексане, бензоле и четыреххлористом углероде [49]. В качестве сенсibilизаторов были использованы: бензофенон, биацетил, тиоксантон, ацетофенон, антрахинон и пропиофенон. Отмечается положительная сенсibilизация бензофеноном, биацетиллом и тиоксантоном. Антрахинон, пропиофенон и ацетофенон не сенсibilизируют разложение пероксида. Облучение проводилось светом с длиной волны 366 нм в тщательно дегазированных растворах.

Результаты исследований показали, что эксперименты по сенсibilизации в большинстве случаев нельзя интерпретировать в рамках триплет-триплетного переноса энергии.

При использовании доноров ароматического характера эффективно образуются эксиплексы, которые, распадаясь, приводят к диссоциации пероксида бензоила. Если используются карбонильные доноры, наиболее низкий триплетный уровень которых имеют nl^* -характер, то сенсibilизация действительно вовлекает триплетные уровни доноров. Однако в этом случае перенос энергии протекает неэффективно, а преобладает реакция между пероксидом бензоила и донором в триплетном состоянии, характеризующимся свойствами радикала.

В работе [50] изучался прямой фотолиз пероксидов ацетилбензоила и бензоила в гептане и бензоле светом с длиной волны 313 нм и 230-250 нм. Было установлено, что квантовый выход фоторазложения пероксидов увеличивается с увеличением начальной концентрации пероксидов, а также с ростом энергии возбуждающего кванта. Однако

при концентрациях пероксидов $< 2 \cdot 10^{-3}$ М в гептане свободнорадикальные процессы распада не вносят существенного вклада в превращения пероксида. Таким образом, увеличение квантового выхода фоторазложения с ростом концентрации пероксидов обусловлено бимолекулярным взаимодействием пероксидов в электронно-возбужденном состоянии. Поскольку квантовый выход фоторазложения для обоих пероксидов одинаков (0.12 - 0.14), в работе сделан вывод, что процесс фотодиссоциации полностью развивается в ароматической части молекулы и мало зависит от структуры остальной части молекулы.

В более поздней работе [51] Малкин и Шепелин продолжили изучение фотодиссоциации пероксидов бензоила и ацетилбензоила в гептане, бензоле и метаноле. Методом лазерного импульсного фотолиза показано, что при фотовозбуждении раствора пероксида ацетилбензоила в гептане (303 К) образуются бензоилокисильные радикалы, гибель которых осуществляется по псевдопервому порядку с константой скорости $(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. При концентрации пероксида $3.5 \cdot 10^{-6}$ М образование бензоилокисильных радикалов происходит «мгновенно» после возбуждающего импульса, а с увеличением концентрации до $1.4 \cdot 10^{-3}$ М после первоначального «всплеска» наблюдается дальнейшее увеличение оптической плотности, обусловленное образованием бензоилокисильного радикала из эксимера, время жизни которого в данных условиях составляет 200 ± 60 нс.

В работе зафиксировали спектр поглощения бензоилокисильных радикалов, образовавшихся при фотолизе пероксидов светом 4-й гармоники лазера на ИАГ-Nd (266 нм, 15 нс). Максимум поглощения соответствовал длине волны 480 нм.

Установлено, что слабая полоса поглощения пероксида ацетилбензоила в области далее 300 нм обусловлена переходом $\pi_{\text{OO}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OO}}$, локализованным на пероксигруппе, а не переходом $n \rightarrow \pi^*$, как полагали авторы [48]. Эта полоса присутствует у всех пероксидов.

В работе приведена схема расположения низших электронно-возбужденных состояний пероксида ацетилбензоила. Для ароматических ацилпероксидов низшим синглетным состоянием является состояние S_1 (π, σ^*) пероксигруппы, которое соответствует антисвязанному терму и обладает весьма малым временем жизни 10^{-10} с. Вследствие этого предполагаемое образование триплетного эксимера может происходить лишь в низшем состоянии T_1 (π, π^*), энергия которого для пероксида ацетилбензоила составляет 71 ккал/моль.

Таким образом, фотодиссоциация пероксидов происходит из состояния S_1 (π, σ^*) и из триплетного эксимера, образованного пероксидом в состоянии T_1 (π, π^*) с молекулой в состоянии S_0 . При этом фотопоглощение в инертном растворителе в длинноволновой полосе поглощения приводит к разрыву связи О-О из состояния S_1 , локализованного на этой связи. При облучении в коротковолновой полосе (короче 300 нм) происходит дополнительно возбуждение карбонильного хромофора и заселение других синглетных и триплетных состояний. С увеличением концентрации пероксидов при фотолизе наряду с прямой диссоциацией происходит распад триплетного эксимера; при концентрациях свыше 10^{-3} М наблюдается цепной распад.

Фотолиз при температурах 143-173 К в циклопропане и CFCl_3 бис[(Е)-4,4-диметилпент-2-еноил]пероксида, бис(4,4-диметилпент-2-иноил)пероксида и дипропилпероксидикарбоната привел к образованию ацилоксильных радикалов: $\text{Me}_3\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}^\bullet$, $\text{Me}_3\text{CC}=\text{CC}(\text{O})\text{O}^\bullet$ и $\text{PrOC}(\text{O})\text{O}^\bullet$, которые идентифицировали при помощи ЭПР-спектроскопии [52]. Карбонилоксильные радикалы не были обнаружены при фотолизе бис(3-метилбут-2-еноил)пероксида, ди[(Е)-циннамоил]пероксида и бис(1-метилпропил) пероксидикарбоната. Кроме названных были найдены s-цис- и s-транс- $\text{Me}_3\text{CCH}=\text{CHC}^\bullet=\text{O}$ и s-транс- $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHC}^\bullet=\text{O}$ радикалы, которые образовались при прямом фотолизе пероксидов. Эти результаты показали, что при фоторазложении диацильных пероксидов, наряду с обычным разрывом связи О-О, имеет место и разрыв связи С-О.

Подводя итог, отметим, что механизмы разложения диацильных пероксидов в углеводородных растворителях и без них изучены достаточно подробно. Появляющиеся в последнее время работы исследуют элементарные стадии термоллиза и фотолиза, анализируют схемы расположения электронных уровней пероксидов и радикалов, образующихся при их разложении, оценивают время жизни короткоживущих радикалов и динамику их превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. - М.: Издательство, 1960.
2. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. - М.: МГУ, 1964.
3. Хавкинс Э. Дж. Э. Органические перекиси, их получение и реакции. - М.: Химия, 1964.
4. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966.
5. Hiatt R. Acyl peroxides // In: Organic peroxides. - New-York: Wiley-Interscience. - 1971. - Vol.2. - P.799-930.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. - М.: Химия, 1972.
7. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. - М.: Химия, 1979.
8. Прайер У. Свободные радикалы. - М.: Атомиздат, 1970.
9. Ольдекоп Ю.А., Майер Н.А. Реакции распада ацильных перекисей // Сборник научных работ. - Минск. - 1961. - N 9. - С. 138-218.
10. Денисов Е.Т. Механизм гомолитического распада молекул в жидкой фазе // Кинетика и катализ (итоги науки и техники). - М.: ВИНТИ, 1981. - Т.9. - С. 158.
11. Bargon J., Fischer H., Johnsen U. Kernresonanz-emissionslinien während rascher radikalreaktionen 1. Aufnahmeverfahren und Beispiele // Z.Naturforsch. - 1967. - Bd. 22a. - S.1551-1555.
12. Ward H. R., Lawler R. G. Nuclear magnetic resonance emission and enhanced absorption in organometallic reactions // J. Amer. Chem. Soc. - 1967. - Vol.89. - P.5518-5519.
13. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. - М.: Наука, 1974.
14. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. - Новосибирск: Наука, 1978.
15. Грагеров И. П., Киприанова Л. А., Левит А. Ф. Химическая поляризация ядер в исследовании механизма реакций органических соединений. - Киев: Наук. думка, 1985.

16. Kaptein R. Thermal and photochemical decomposition of alifatic acyl peroxides and related compounds// In: Chemically induced magnetic polarization. - New-York: Wiley. - 1973. - P.137-196.
17. Fischer H. Aroyl peroxide decompositions// In: Chemically induced magnetic polarization. - New-York: Wiley. - 1973. - P.197-222.
18. Bethell D., Brinkman M. R. Chemically induced dynamic nuclear spin polarization and its applications// Adv. in Phys. Org. Chem. - 1973. - Vol.10. - P.53-128.
19. Lawler R. G. CIDNP exhibited by thermally decomposing diacyl peroxides // In: Chemically induced magnetic polarization. - Dordrecht: Reidel. - 1977. - P. 17-28.
20. Walling C., Waits H. P., Milovanovic J., Pappiaonnou G. G. Polar and radical paths in the decomposition of diacyl peroxides //J. Amer. Chem. Soc. - 1970. - Vol. 92. - № 16. - P.4927-4932.
21. Скаковский Е. Д., Станкевич А. И., Турецкая Е. А., Рыков С. В., Потапович А. К., Майер Н. А., Ольдекоп Ю. А. Изучение термического распада перекиси ацетилизобутирила // Известия АН БССР. Сер. хим. наук. - 1980. - № 5. - С. 52-57.
22. Станкевич А. И., Зятьков И. П., Лазарева А. М., Ельницкий А. П. Соотношение полярных и радикальных процессов при термических превращениях перекисей I. Влияние длины и разветвления цепи алкильного заместителя при α -углеродном атоме ацильной группы // Журнал органической химии. - 1980. - Т.16. - Вып.9. - С. 1823-1829.
23. Станкевич А. И., Зятьков И. П., Ельницкий А. П. Связь между направлением перегруппировки диацилпероксидов и потенциалами ионизации свободных радикалов // Журнал органической химии. - 1985. - Т.21. - Вып.2. - С. 333-336.
24. Kashiwagi T., Kozuka S., Oae S. The decomposition of diacyl peroxides - I. The thermal decomposition of primary and secondary diacyl peroxide // Tetrahedron. - 1970. - Vol.26. - P.3619-3629.
25. Kashiwagi T., Fujimori K., Kozuka S., Oae S. The decomposition of diacyl peroxide - III. The photochemical decomposition of β -phenylisobutyryl peroxide // Tetrahedron. - 1970. - Vol.26. - № 15. - P. 3639-3646.
26. Иванчев С. С., Юрженко А. И., Луковников А. Ф., Передереева С. И., Гак Ю. В. Изучение фотолитического разложения диа-

- цильных перекисей методом ЭПР // ДАН СССР. - 1966. - Т. 171. - С. 894-897.
27. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия - М.: Мир, 1968.
 28. Kubota H. Polymeric peroxides with structures of peracid and diacyl peroxide types derived from acrylic acid-grafted polyethylene and hydrogen peroxide // *React. Polym.* - 1992. - Vol.17. - № 3. - P. 263-271.
 29. Антоновский В. Л. Кинетика термоллиза органических и элементоорганических пероксидов в газовой фазе // *Кинетика и катализ.* - 1995. - Т.36. - № 3. - С.370-378.
 30. Goldstein M. J., Haiby W. A. Competitive dissociation and rearrangements of acetyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1974. - Vol.96. - № 23. - P.7358-7359.
 31. Pacansky J., Bargon J. Low temperature photochemical studies on acetyl benzoyl peroxide. The observation of methyl and phenyl radicals by matrix isolation infrared spectroscopy // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1975. - Vol.97. - №23. - P. 6896-6897.
 32. Pacansky J., Brown D. W. Photolysis of acetyl benzoyl peroxide isolated in an argon matrix: the stability of the benzoyloxy and acetoxy radicals toward decarboxylation // *J. Phys. Chem.* - 1983. - Vol.87. - № 9. - P.1553-1559.
 33. Зубков А. В., Корицкий А. Т., Лебедев Я. С. Образование радикальных пар при радиолизе и фотолизе органических перекисей // *ДАН СССР.* - 1968. - Т. 180. - № 5. - С. 1150-1153.
 34. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов - М.: Химия, 1972.
 35. Karch N. J., Koh E. T., Whitsel B. L., McBride J. M. An X-ray and electron paramagnetic resonance structural investigation of oxygen discrimination during the collapse of methyl-benzoyloxy radical pairs in crystalline acetyl benzoyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1975. - Vol.97. - № 23. - P. 6729-6743.
 36. Biewer M. C., McBride J. M. Low-temperature photolysis mechanism of single-crystal (11-bromoundecanoyl)(decanoyl)peroxide // *Progr. and Abstr.* - Jerusalem. - 1993. - P.139.
 37. Owen D. J., O'Donnell J., Schutt W., Morrow J., Li Y. Photochemical decomposition of dibenzoyl peroxide and phenyl benzoate in solid KBr matrix // *J. Org. Chem.* - 1993. - Vol.58. - № 23. - P. 6203-6207.

38. Batten J. J., Mulcahy M. F. R. Effect of phenols on the rate of decomposition of benzoyl peroxide // *Nature*. - 1953. - Vol.172. - № 4367. - P. 72-73.
39. Molnar S. Kinetics of decomposition of peroxides containing furane cycle // *Period polyhechn. Chem. Eng.* - 1973. - Vol.17. - № 3. - P. 257-269.
40. Goldstein M. J., Judson H. A. The degenerate [3,3] sigmatropic shift of acetyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1970. - Vol.92. - № 13. - P. 4119-4120.
41. Taylor J. W., Martin J. C. Cage reactions in the thermal decomposition of acetyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1967. - Vol.89. - № 26. - P. 6904-6911.
42. Herk L., Feld M., Szwarc M. Studies of "cage" reactions // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1961. - V.83. - № 14. - P. 2998-3005.
43. Braun W., Rajbenbach L., Eirich F. R. Peroxide decomposition and cage effect // *J. Phys. Chem.* - 1962. - Vol.66. - № 9. - P. 1591-1595.
44. Vogt T. C., Hamill W. H. Diffusion kinetics of methyl radical combination in the thermal decomposition of acetyl peroxide at high pressures // *J. Phys. Chem.* - 1963. - Vol.67. - № 2. - P. 292-295.
45. Супиченко Г. Н., Бутовская Г. В., Агабеков В. Е., Зверева Т. Д., Чуркина Л. А. Иницирующая способность карборансодержащих пероксидов в жидкой фазе // *Весці АН Беларусі. Сер. хім. н.* - 1997. - № 1. - С. 58-61.
46. Кузьмин М. Г., Гусева Л. Н. Фотосенсибилизированная гомолитическая диссоциация простых связей // *Химия высоких энергий*. - 1970. - Т.4. - № 1. - С. 24-27.
47. Иванов В. Л., Филимонова Г. В., Кузьмин М. Г. Фотосенсибилизированный распад перекиси ацетила // *Химия высоких энергий*. - 1972. - Т.6. - № 6. - С. 507-509.
48. Lebourgeois P., Arnaud R., Lemaire J. N234.-I.- Photolyse directe du peroxyde de benzoyle en solution // *J. Chim. phys. et phys-chim. biol.* - 1972. - Vol.69. - № 11-12. - P. 1633-1642.
49. Lebourgeois P., Arnaud R., Lemaire J. N235.-II.- Photolyse sensibilisee du peroxyde de benzoyle en solution // *J. Chim. phys. et phys-chim. biol.* - 1972. - V.69. - № 11-12. - P. 1643-1649.

50. Малкин Я. Н., Рыков С. В., Скаковский Е. Д. Прямой фотолиз пероксидов ацетилбензоила и бензоила // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1986. - № 12. - С. 2815-2817.
51. Малкин Я. Н., Шепелин Е. В. Квантовые выходы фотодиссоциации ароматических ацилперекисей // Журнал органической химии. - 1987. - Т.57. - № 5. - С. 1176-1182.
52. Korth H.-G., Luszyk J., Ingold K.U. Electron paramagnetic resonance spectroscopic study of the radicals formed during the photodecomposition of some bis(alkenoyl)peroxides, a bis(alkynoyl)peroxide and some peroxydicarbonates // J. Chem. Soc. Perkin Trans.2. - 1990. - № 11. - P.1997-2007.

УДК.676.2.035:678,5-06-416

Г. М. Горский, профессор

СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

The relationship between structure and properties of paper with chemical fibers and bonding agents was established. The main technological parameters of the production of paper with chemical fibers by wet method were determined. The technology of production of the special types of paper and cardboard with chemical fibers and bonding agents, which are remarkable for high strength isolation and filtering properties was developed.

В странах с ощутимым дефицитом природного сырья в последние годы все большее внимание уделяется производству бумаги с химическими волокнами и связующими. Использование химических волокон, одних или в композиции с растительными, значительно расширяет область применения волокнистых композиционных материалов, отличающихся высокой прочностью, хемо- и термостойкостью, недостижимыми для целлюлозной бумаги.

Бумага из химических волокон обладает совершенно иной структурой, в отличие от обычной целлюлозной. Это обусловлено тем, что синтетические волокна при размоле не расщепляются, не фибриллируются, а следовательно, не гидратируются, подобно растительным волокнам, и не освобождают каких-либо функциональных групп, которые при листообразовании и сушке на бумагоделательной машине могли бы связать волокна между собой.