

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 8

УДК 541.12.034

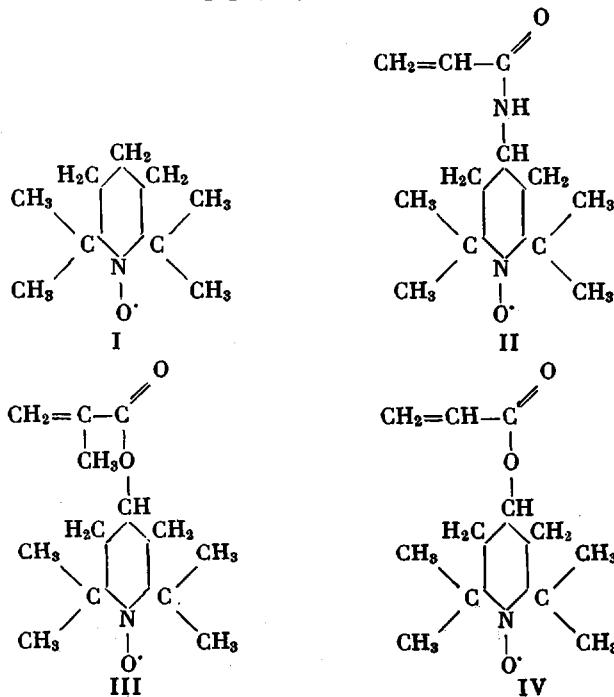
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СТАБИЛЬНЫХ
ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В СОЧЕТАНИИ СО СДВИГОМ**

*И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг,
И. П. Яковлев, В. И. Сускина, Э. Г. Розанцев,
А. Б. Шапиро*

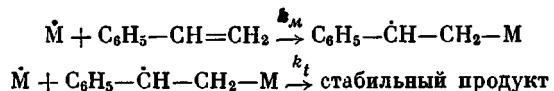
Как было отмечено впервые Бриджменом [1], применение напряжений сдвига позволяет значительно ускорять фазовые и химические превращения в твердой фазе, протекающие при высоком давлении. В последнее время найдено, что в указанных условиях (давления порядка десятков килобар, при комнатной температуре) происходит полимеризация веществ, не полимеризующихся при обычном давлении (полициклические ароматические углеводороды [2], хиноны [3], некоторые винильные соединения [4]).

Представлялось интересным изучить реакционную способность кристаллических стабильных радикалов под давлением со сдвигом, ибо в литературе отсутствуют данные по этому вопросу.

В качестве объектов исследования были выбраны радикалы иминоксильного типа: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил [5] (I), 2,2,6,6-тетраметил-4-акриламидопиперидин-1-оксил [6] (II), 2,2,6,6-тетраметил-4-метакрилоилоксипиперидин-1-оксил [6] (III), 2,2,6,6-тетраметил-4-акрилоилоксипиперидин-1-оксил [6] (IV).



В обычных условиях радикалы подобного типа являются ингибиторами радикальных процессов, в частности, радикальной полимеризации. Так, в работе [7] было показано, что при нагревании стирола в присутствии ряда стабильных азотокислых монорадикалов (\dot{M}) протекают следующие процессы:



При 50° константа скорости рекомбинации (k_t) азотокислых радикалов с алкильными радикалами на 10 порядков превышает константу скорости присоединения их к двойной связи стирола (k_m).

Если бы радикалы II, III и IV оказались способными к полимеризации под высоким давлением со сдвигом, то можно было бы получить некоторые данные о механизме этой реакции. Следовало ожидать, что при полимеризации по радикальному механизму число стабильных радикалов уменьшится в результате их соединения с радикалами, возникающими по месту двойной связи. При полимеризации по ионному механизму* присутствие свободных радикалов, по-видимому, не окажет существенного влияния и число свободно-радикальных центров в процессе полимеризации не изменится.

Представляло интерес также изучить в условиях давления со сдвигом способность к рекомбинации радикала I, не содержащего двойных связей.

Экспериментальная часть

Исследование проводили при комнатной температуре на установке «сдвиг под давлением» (аппаратура типа «наковален Бриджмена» [9]); принцип работы, устройство и градуировка установки описаны в [10]. Сдвиг в образце, находящемся под давлением, осуществлялся поворотом одного из пuhanсонов («наковални») относительно другого на 50° за 9 мин.; пuhanсоны были изготовлены из твердого сплава ВК-8. Количество вещества в одном опыте составляло 2–3 мг. Синтез и очистку исходных радикалов осуществляли так, как описано в [6]. Полученные после наложения сдвига под давлением продукты многократно обрабатывали ацетоном (радикал II) и бензолом (радикалы III и IV) с целью удаления исходных монорадикалов. Оставшееся вещество растворяли в этиловом спирте (радикал II) и диметилформамиде (радикалы III и IV), растворы фильтровали и удаляли растворители в вакууме при нагревании до $\sim 70^\circ$. В отличие от исходных радикалов, которые имеют соответственно красную, розовую и оранжевую окраски, продукты из радикалов II и IV окрашены в светло-желтый цвет, а продукт превращения радикала III — почти бесцветен. Их выходы оказались равными соответственно: 50% (120 кбар), 11% (90 кбар) и 17% (55 кбар).

ИК-спектры твердых образцов, подготовленных прессованием с КВг, снимали на спектрофотометре UR-10. Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром РЭ-1301.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным ИК-спектров и определения т. пл., радикал I не прегорел никаких необратимых изменений при пластической деформации сдвига под давлением до 100 кбар. О химическом превращении радикалов II, III и IV свидетельствуют почти полное исчезновение окраски, некоторые свойства продуктов превращения, ИК-спектры и спектры ЭПР (см. ниже).

При нагревании в запаянном капилляре продукты превращения радикалов II и III начинают разлагаться без плавления при ~ 147 и 135° соответственно. Продукты, образованные из радикалов II, III и IV, растворимы в диметилформамиде, первый растворим также в этиловом спирте

* Существует указание [8] на проведение в нормальных условиях ионной полимеризации радикала III в растворе с участием инициатора; структура полученного парамагнитного полимера с молекулярным весом ~ 1050 не указана. Отмечено лишь исчезновение в ИК-спектре полимера полос поглощения, характерных для двойной связи.

(после набухания). По-видимому, продукты превращения радикалов III и IV обладают большим средним молекулярным весом и более «сшитой» структурой. Об этом свидетельствует также более полное исчезновение двойных связей и парамагнитных центров (см. ниже). Более подробно исследовали продукт превращения радикала II.

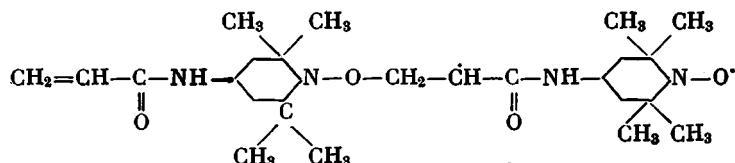
Молекулярный вес продукта, полученного из радикала II (III), определенный методом обратной эбулиоскопии в растворе этилового спирта, составляет 1650 *, что соответствует величине средней степени полимеризации, равной ~ 7.

Спектр ЭПР образца III в твердом состоянии представляет собой синглет, причем количество спинов на 1 г составляет 12—15 % от соответствующей величины для исходного радикала II. Из сопоставления этой величины со средней степенью полимеризации следует, что на каждую молекулу полимера приходится один свободно-радикальный центр. При растворении III в спирте проявляется сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР полимера, которая состоит из трех линий ($a_m = 15,6 \text{ э}$), причем последняя компонента триплета значительно уширена. Анизотропия СТС спектров ЭПР полимерного радикала может быть объяснена затруднением вращательных движений парамагнитного фрагмента, как это имеет место в молекулах биополимеров, меченных свободными иминооксильными радикалами [11].

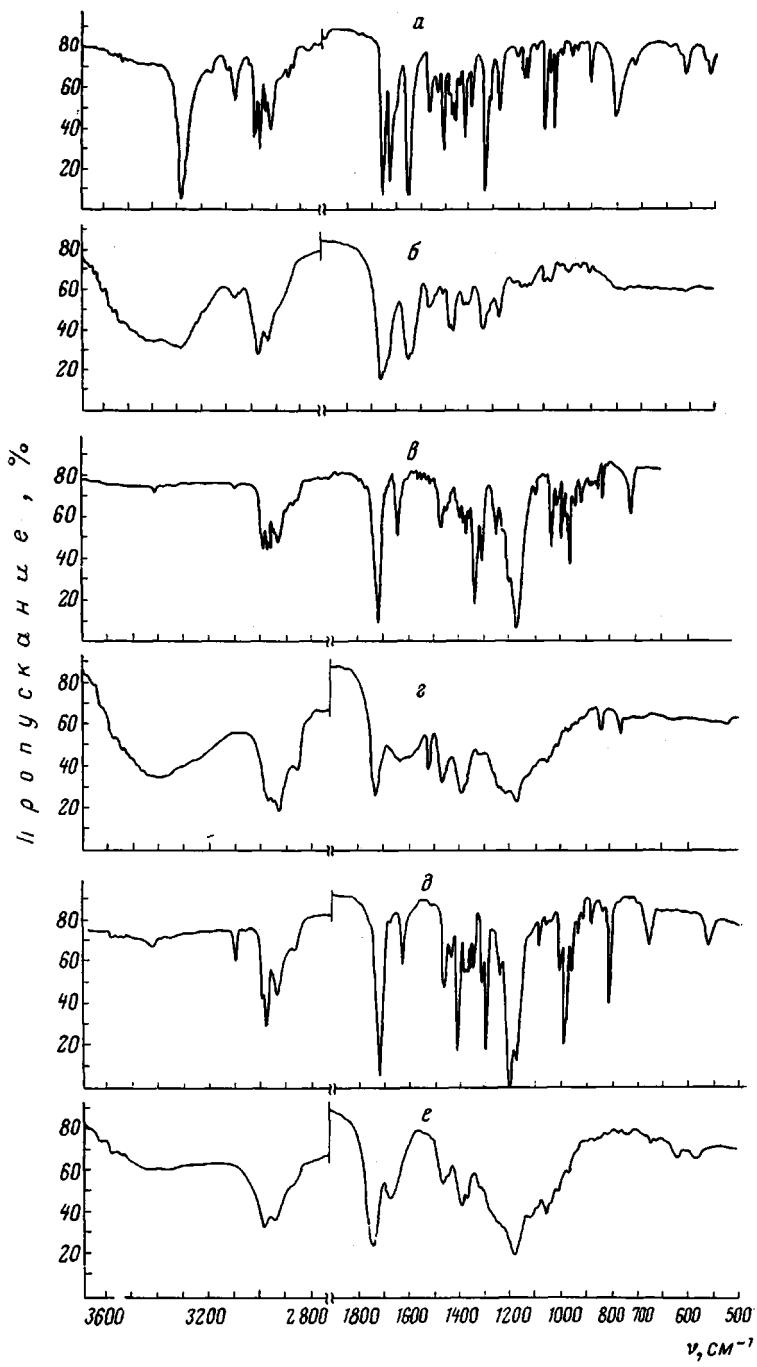
На рисунке представлены ИК-спектры мономера II (a) и продукта его превращения (b) под воздействием давления со сдвигом. Интенсивную полосу 1325 см^{-1} в спектре a, по-видимому, следует отнести к колебаниям группы NO^+ [12]. Эта полоса в спектре b значительно уменьшена по интенсивности. Наиболее характерные полосы для винильной группировки 960, 995 см^{-1} (неплоские деформационные колебания $\text{C}=\text{C}$) и 3080 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{H}$) в спектре b также значительно уменьшаются по интенсивности. Интенсивные полосы 1560 и 1660 см^{-1} , присущие в спектрах a и b, указывают на сохранение амидной группировки. Очень интенсивная полоса 3290 см^{-1} в спектре a (валентные колебания $\text{N}-\text{H}$) маскируется в спектре b широкой полосой поглощения появившихся гидроксильных групп.

На том же рисунке приведены спектры радикалов III и IV (c, d) и продуктов их превращений (g, e). Сравнение этих спектров показывает, что с мономерами III и IV происходят аналогичные, но более глубокие изменения, о чем свидетельствует почти полное исчезновение полос, соответствующих колебаниям NO^+ и винильных групп (особенно для IV). Наличие в спектрах g — e интенсивных полос в областях 1170 и 1730 см^{-1} указывает на сохранение сложноэфирных групп. В результате исчезновения двойной связи вторая полоса в спектрах g и e смещается в область высоких частот (1735 см^{-1}), что соответствует колебаниям несопряженных сложноэфирных групп. В области 3400 см^{-1} появилась широкая полоса поглощения, характерная для гидроксильных групп.

На основании данных ЭПР и ИК-спектров можно предположить следующую общую схему процесса, протекающего в изученных условиях. Стабильный радикал присоединяется по двойной связи другого радикала; для радикала II, в частности, можно предполагать следующее строение продукта превращения:



* Молекулярный вес был определен А. А. Жаровым, которому авторы выражают глубокую благодарность.



ИК-спектры исходных радикалов и продуктов их превращения:

a, c, d — радикалов II, III и IV соответственно; *b, e, f* — продуктов их превращения

Этот алкильный радикал рекомбинирует с иминоксильным радикалом, давая тримерный стабильный радикал. Последний способен присоединяться по двойной связи четвертого иминоксильного радикала, увеличивая таким образом цепь полимера. При таком механизме полимеризации с повышением молекулярного веса должно происходить уменьшение как числа двойных связей, так и количества свободно-радикальных центров; каждая образовавшаяся полимерная частица содержит один свободный иминоксильный радикал. Последнее условие сохраняется также, если учесть при-

соединение радикалов по двойным связям полимерных стабильных радикалов.

Возможность рекомбинации двух иминоксильных радикалов, по-видимому, следует исключить, учитывая отсутствие необратимых изменений в радикале I.

Приведенная схема, несомненно, отражает не все процессы, протекающие в изученных условиях. Появление гидроксильных групп в ИК-спектрах продуктов превращения радикалов, очевидно, так же, как и в [3], свидетельствует о взаимодействии с O_2 воздуха. Процессы осложняются также «сшивкой» образующихся полимеров.

Полученные в настоящей работе данные позволяют сделать заключение о возросшей реакционной способности стабильных радикалов по отношению к двойной связи в условиях высоких давлений, сочетающихся с напряжениями сдвига.

Наблюдавшаяся реакция полимеризации стабильных радикалов при пластической деформации под высоким давлением протекает по радикальному механизму. Этот вывод, по-видимому, может быть распространен и на полимеризацию винильных мономеров в тех же условиях, так как сдвиг под давлением, очевидно, вызывает гомолитический разрыв двойной связи, способствуя образованию из молекул органического мономера радикалов, инициирующих полимеризацию.

Выводы

В условиях высокого давления до 120 кбар в сочетании со сдвигом при комнатной температуре стабильные иминоксильные радикалы, содержащие двойную связь, полимеризуются по радикальному механизму с участием исходных свободно-радикальных центров. Предложена схема процесса полимеризации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 112, 148.
2. М. Г. Гоникберг, А. А. Петров, Дж. Н. Анели, Г. П. Шаховской, И. П. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 486.
3. М. Г. Гоникберг и др., Докл. АН СССР, 185, 828, 1969.
4. В. В. Капустяни и др., Докл. АН СССР, 179, 627, 1968.
5. О. А. Лебедев, С. Н. Казарновский, Труды по химии и технологии, Горький, 1959, № 3, 649.
6. Э. Г. Розанцев, В. И. Сускина, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2106.
7. Л. В. Рубан и др., Высокомолек. соед., А9, 1559, 1967.
8. G. H. Griffith, J. F. W. Keana, S. Pottschaefer, T. A. Warlick, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5072, 1967.
9. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad., Arts and Sci., 71, 387, 1937.
10. М. Г. Гоникберг и др., Ж. физ. химии, 42, 2510, 1966.
11. J. C. A. Boeyens, N. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 56, 22, 1968.
12. Э. Г. Розанцев и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 2250.

INVESTIGATION OF THE BEHAVIOUR OF SOME STABLE IMINOXYLE RADICALS AT CONDITIONS OF HIGH PRESSURES AND SHEAR STRESSES

*I. E. Pakhomova, V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg, I. P. Yakovlev,
V. I. Suskina, E. G. Rozantsev, A. B. Shapiro*

Summary

At conditions of pressures up to 20 kbars, room temperatures and shear stresses some stable iminoxyle radicals containing double bond are polymerized on radical mechanism. It is concluded that initial stable radicals take part in the polymerization process at the conditions studied. The scheme of the polymerization is given.