

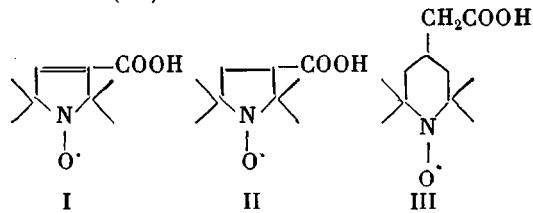
**ПОВЕДЕНИЕ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ  
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

*Жорин В. А., Криницкая Л. А., Соловьева А. Б.,  
Ениколопян Н. С.*

В работе [1] показано, что при совместном воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций непредельные иминоксильные радикалы, содержащие амидные группы, полимеризуются. При этом свободная валентность нитроксилов не затрагивается, а полимерный продукт образуется в результате присоединения амидной группы к электронодефицитной двойной связи. Как правило, вещества полимеризующиеся в условиях высокого давления и сдвиговых деформаций, могут участвовать в реакциях сополимеризации [2]. Это открывает путь к созданию сополимеров с регулируемым содержанием стабильных радикальных центров заранее заданной природы, что важно для исследования конформаций макромолекул. В этой связи интересно изучение поведения стабильных радикалов в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, содержащих в составе молекул другие функциональные группы, например карбоксильные.

В данной работе исследованы превращения иминоксильных радикалов с карбоксильными заместителями в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, а также ряд  $\alpha$ - и  $\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот.

Работу проводили на аппаратуре типа наковалиен Бриджмена при давлении от 3000 до 8000 МПа и комнатной температуре. В качестве объектов исследования были выбраны тетраметилпирролиновая (I), тетраметилпирролидиновая (II) и тетраметилпиперидилуксусная кислоты (III).



Ряд ненасыщенных карбоновых кислот состоял из маляиновой, фумаровой, итаконовой, коричной, кротоновой и сорбиновой кислот, которые после обработки под давлением подвергались очистке, как описано в работе [3].

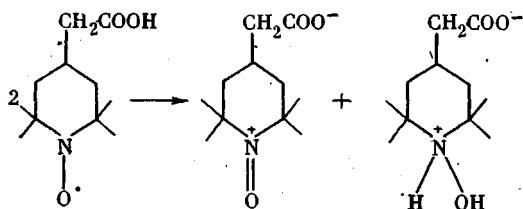
Известно, что карбоновые кислоты-нитроксины стабильны как в твердом виде, так и в растворах [4]. Известно также, что нитроксильные радикалы устойчивы к совместному воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций [5]. Обработка под давлением кислоты I приводила к образованию олигоэфира, который легко идентифицировался методом ИК-спектроскопии. Однако паряду с полосами, характерными для сложно-

эфирной группы ( $1750 \text{ (C=O)}$ ,  $1180 \text{ (\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-)}$  и  $1020 \text{ см}^{-1} (-\text{OR})$ ), в ИК-спектре продукта превращения присутствуют интенсивные полосы при  $1590$  и  $1405 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям карбоксилат-аниона. При этом существенно, что сигнал ЭПР реакционной массы был значительно слабее, чем сигнал исходной кислоты I.

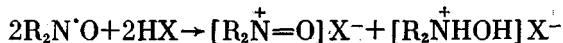
Для выяснения природы изменений, происходящих с кислотой I, обработке под давлением были подвергнуты насыщенные кислоты-нитроксины II и III. Было обнаружено, что продукты превращения кислот II и III диамагнитны и нерастворимы в неполярных органических растворителях в отличие от исходных веществ. Согласно ИК-спектрам, продукты реакции содержат следующие функциональные группы:  $-\text{COO}^-$  ( $1600-1580$  и

1400–1390 см<sup>-1</sup>) и >N<sup>+</sup>H–OH (1840 см<sup>-1</sup>).

Полученные данные позволяют предположить, что в выбранных условиях кислоты-нитроксильные претерпевают диспропорционирование нитроксильной группы под влиянием карбоксильной по схеме



Подобные превращения обычно имеют место при воздействии на нитроксильные сильных кислот [6, 7]



Таким образом, при воздействии на кислоты-нитроксильные высокого давления в сочетании со сдвиговыми деформациями протекают не только

процессы, приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов, но и реакции диспропорционирования. Это означает, что в выбранных условиях кислотные свойства кислот-нитроксилов усиливаются настолько, что они оказываются в состоянии протонировать весьма слабоосновную нитроксильную группу.

В работе [3] было показано, что малениновая и фумаровая кислоты при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций образуют сложные олигоэфиры в результате присоединения карбоксильной группы к электронодефицитной двойной связи. Протекание такого процесса свидетельствует об увеличении подвижности протона карбоксильной группы, а следовательно, об увеличении кислотности. В работах [8, 9] также показано, что водород, участвующий в образовании водородной связи, становится более подвижным.

Для подтверждения сделанного вывода об увеличении силы органических кислот в условиях высокого давления обработке под давлением был подвергнут ряд органических кислот, различных по своей силе. Если при воздействии высокого давления действительно имеет место усиление кислотных свойств, то более сильные кислоты в выбранных условиях будут реагировать легче.

На рисунке показана зависимость выхода продуктов превращения карбоновых кислот при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций от силы кислоты. Видно, что выход продуктов линейно растет с увеличением силы кислоты и давление, при котором начинается химическое превращение, тем ниже, чем больше сила кислоты.

Таким образом, органические кислоты под воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций образуют полимерные продукты. Кроме того, происходит усиление кислотных свойств слабых органических кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. Б., Жорин В. А., Криницкая Л. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 1161.
- 2 Капустян В. М., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 627.
3. Соловьев А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 125.
4. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
5. Пахомова И. Е., Жулин В. М., Гоникберг М. Г., Яковлев И. П., Сускина В. И., Розанцев Э. Г., Шапиро А. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1849.
6. Голубев В. А., Розанцев Э. Г., Нейман М. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 11, с. 1927.
7. Голубев В. А., Жданов Р. И., Гида В. М., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 4, с. 853.
8. Hamm S. D., Linton M. Austral. J. Chem., 1967, v. 28, № 12, p. 2567.
9. Максимычев А. В., Жорин В. А., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 141.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16.VIII.1982

УДК 541.64:532.72

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОГО ПРОЦЕССА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Круль Л. П.*

Известно, что многие физико-химические свойства полимерных материалов, модифицированных методами привитой полимеризации, существенно зависят от распределения привитого полимера по их толщине [1–4]. Основой для теоретического расчета кривой распределения служат уравнения диффузионной кинетики [5], которые применительно к процессам радиационной прививки к полимерным пленкам рассмотрены в работах [6–8]. Как показано в работе [8], искомая кривая аналогична кривой распределения концентрации мономера по толщине пленки и определяется характеристическим параметром процесса  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  зависит от ряда факторов

$$\alpha = (v_0/c_0 \cdot D)^{0.5} \cdot l \cdot 0.5, \quad (1)$$

где  $v_0$  — скорость прививки в слое толщиной  $\Delta x$ , отстоящем от центра пленки на расстоянии  $x$ ;  $c_0$  и  $D$  — величины равновесной сорбции и коэффициента диффузии мономера в пленке;  $l$  — толщина пленки.

Для перехода к экспериментально определяемой средней объемной скорости прививки  $v_n$  используется уравнение

$$v_n = \beta v_0, \quad (2)$$

где  $\beta$  — второй характеристический параметр.

Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  связаны между собой соотношением

$$\beta = th \alpha / \alpha. \quad (3)$$

Обычно предполагают, что привитая полимеризация протекает по радикальному механизму, а обрыв цепи происходит при рекомбинации двух макрорадикалов. В этом случае для расчета  $\alpha$  используется следующее уравнение [8]:

$$\alpha = (k_p/k_0^{0.5}) \cdot (G^{0.5} \cdot I^{0.5} / D)^{0.5} \cdot l \cdot 0.5, \quad (4)$$