

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.
Выходят 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Ի Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Ի Ն

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսահանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան,

Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Вардамян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),

Ф. В. Мирзоян, **А. Б. Налбандян** (глав. редактор),

С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.220

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Р. О. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VI 1986

В результате проведенных систематических исследований по поглощению импульсного лазерного излучения каждым из компонентов полимеризационной системы ВА—АИБН в отдельности определены пределы применимости стимулирующих источников в процессах полимеризации, т. е. области применения классических законов фотохимии и нелинейного поглощения. Показано, что при плотностях потока фотонов до 10^{20} фотон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ импульсные когерентные источники света можно применять для стимулирования процессов полимеризации в присутствии сенсibilизатора—инициатора АИБН, при этом не искажая механизм акта инициирования. При более высоких плотностях потока фотонов имеет место нелинейное поглощение лазерного света АИБН-ом и возбуждение высших синглетных уровней путем двухфотонного поглощения. Определены сечения поглощения с первого возбужденного синглетного состояния и время его жизни.

Предложена математическая модель, описывающая кинетические закономерности при импульсном лазерном стимулировании процесса полимеризации. Впервые показана возможность применения импульсных лазеров для определения соотношения элементарных констант радикально-цепных процессов, аналогично методу прерывистого освещения.

Впервые наблюден эффект нелинейного многофотонного поглощения пикосекундного ИК-лазерного света (1,06 мкм) винилацетатом и другими органическими жидкостями, приводящий к фотолизу с образованием соответствующих продуктов, что можно использовать в целях направленного синтеза. Процесс имеет пороговый характер по плотности энергии излучения, приводящий к «взрывному» поглощению света конденсированными средами с возбуждением высших колебательных уровней молекул, что объясняется на основании положений теории разветвленных радикально-цепных реакций.

Изучение процесса полимеризации привело к выводу, что изменением физических параметров лазерного излучения (мощность, частота следования импульсов) можно регулировать молекулярные свойства образуемых полимеров—молекулярную массу, степень разветвленности макромолекул, ММР.

Области применения интенсивного когерентного излучения на сегодняшний день многочисленны. Они включают научные направления, такие как спектроскопия, атомная и молекулярная физика, нелинейная

и когерентная оптика, и области практического применения—обработка материалов, электроника, связь, метрология, медицина и т. д. Исходя из селективности воздействия лазерного света на химические связи, в частности на ненасыщенные, в последние годы было сделано немало попыток применения лазеров для стимулирования химических реакций, в частности полимеризации. В одной из первых работ [1] при облучении аргонным лазером (488 нм) акриламида в присутствии сенсibilизатора 4,5-дибромфлуоресцеин-N,N,N',N'-тетраметилэтилдиамина выход полимеризации составлял 10^3 молекул мономера на каждый поглощенный фотон [2]. Полимеризацию в отсутствие сенсibilизаторов впервые наблюдали авторы работы [3], облучавшие замороженный (77K) стирол второй гармоникой рубинового лазера (347 нм) мощностью 0,3 МВт. Высказано предположение о двухфотонном механизме. Полимер имел не отличающийся от полистирола спектр, молекулярную массу $3,6 \cdot 10^5$; выход полимера составлял 0,01% на импульс. Полимеризация наблюдалась только в твердой матрице, т. к. стирол имеет слабое поглощение при 347 нм. Другие мономеры, например *n*-изопропилстирол, хлорпроизводные стирола, при указанной длине волны излучения полимеризовались уже при комнатных температурах. Возможность полимеризации стирола под действием гигантского импульса рубинового лазера подтверждена авторами [4], в которой механизм процесса связывается не с двухфотонным возбуждением, а с диссоциацией и ионизацией в результате многофотонного поглощения, вызывающего пробой, который сопровождается излучением с непрерывным спектром в видимой области. Это следует из того, что поглощение начинается резким скачком с одновременным возникновением в фокальной области линзы белого свечения с временем затухания порядка 500 мкс. После достижения пробойной мощности энергия света тратится на образование осколков молекул, на поглощение в образовавшейся плазме и рассеивается на плазменном сгустке. Аналогичный пробойный механизм реакций утверждается и в работах [6—8]. В работе [5] выход полистирола составлял 0,0134%, а в [3]—0,017% на один импульс, что практически совпадает. В работе [9] изучена полимеризация этилена, стимулированная CO₂-лазером (10,6 мкм). В качестве основных продуктов полимеризации были выделены тетрадекан (80%) и октадекан (20%). Более высокомолекулярные продукты не получались, т. к. входное окно кюветы покрывалось черным продуктом. Авторами предлагается радикальный механизм процесса благодаря диссоциации этилена с образованием CH_2 , CH_3 радикалов. В работе [10] исследована кинетика поверхностной полимеризации N-винил-3-метилпиразола и стирола, инициированная излучением ИАГ: Nd³⁺-лазера (266 нм). Пьезокварцевым микровзвешиванием получены зависимости скорости роста полимерной пленки на подложке от давления мономеров, интенсивности излучения, частоты повторения импульсов и температуры. Анализ колебательных спектров функциональных групп полимерных пленок показал, что полимеризация протекает преимущественно за счет раскрытия двойной связи винильной группы. Проведено сравнение вклада поверхностной и объемной полимеризации. Авторами [11—14] изучена полимеризация метилметакрилата в присутствии азонизобутиронит-

рила и диацетила, стимулированная второй гармоникой рубинового лазера. Показано, что зависимость скорости реакции от частоты повторения импульсов имеет логарифмический характер. Выведено кинетическое уравнение скорости при импульсных режимах иницирования, получены теоретические зависимости $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_n$ от межимпульсного времени. Сделан вывод, что концентрация первичных радикалов, создаваемых за импульс, может стать больше $[r_i] > 8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, в результате чего из-за быстрой рекомбинации скорость полимеризации со временем перестает зависеть от концентрации первичных радикалов. Для исключения первичной рекомбинации авторы предлагают в таких случаях использовать высокомолекулярные инициаторы. Несмотря на ценность теоретических выводов авторов, обобщенных на примере полимеризации метилметакрилата, расхождение теории и эксперимента (например, в значениях $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$) составляет 15—20%. Практически важным является вывод, что при импульсном иницировании в процессе образуются более короткие макрорадикалы, чем при термониициировании, благодаря чему гель-эффект будет выражаться слабее. Надо отметить, что указанные работы [11—14] одни из немногих, в которых сделана попытка количественного описания полимеризационных процессов при импульсном стимулировании.

Имеются также работы по сверхбыстрой полимеризации эпоксиакрилатных олигомеров в присутствии фотоинициатора и мономеров акрилатного типа при воздействии различных длин волн лазерного света [15—17]. Показано, что использование N_2 -лазера (337 нм, мощностью до 500 кВт, длительностью импульса 8 нс и частотой повторения $6 \div 20$ Гц) приводит к квантовому выходу на 1 фотон до 450 сшивок, длина кинетической цепи выражается разрывом 4000 двойных связей на 1 радикал инициатора. При использовании аргонового ионного лазера (363,8 нм) выход составляет до 800 сшивок. Указанные работы относятся к области исследования фоторезистов.

В работе [18] при облучении растворов аммонийных солей ненасыщенных карбоновых кислот IV-ой гармоникой ИАГ: Nd^{+3} -лазера (266 нм), при интенсивностях, не превышающих $8 \cdot 10^3$ Вт/см², наблюдается в основном полимеризация акриловой кислоты по C=C связи; при увеличении интенсивности ($3 \cdot 10^9$ Вт/см²) становится вероятным поглощение второго кванта на переходе $S_1 \rightarrow S_n$ и взаимодействие с амином, возбужденным до высших электронных состояний. При этом обнаруживаются аминокислоты: α -аланин с квантовым выходом $\phi = 0,015\%$ и β -аланин с $\phi = 0,75\%$, а также олигомеры, содержащие свободные аминогруппы и отчасти пептидные связи с $\phi = 30\%$. В работе [19] исследовано влияние излучения CO_2 -лазера на акрилонитрил в жидком и газобразном состоянии, метилметакрилат (г, жид., тв.), винилацетат (г, жид.), винилхлорид (г), стирол (ж., тв.), *n*-винилкарбазол (тв.), аценафтиден (тв.). Облучение в течение 30—60 мин (частота 1 Гц) приводит только к незначительной полимеризации *n*-винилкарбазола и аценафтилена. В других случаях превращения не происходит. В газовой фазе образуется диэлектрический пробой, приводящий к разложению без по-

лимеризации. Отсутствие полимеризации объяснено либо недостаточной концентрацией радикалов, получаемых при облучении, либо значительным нагревом в зоне облучения, с потерями радикалов во вторичных процессах.

В работах [20—22] изучена возможность полимеризации хлоропрена на воздухе при стимулировании процесса рубиновым лазером (694,3 нм), а также сополимеризации его с различными мономерами (акрилонитрилом, винилацетатом, фенилглицидиловым эфиром изоциануровой кислоты) с образованием двойных и тройных сополимеров.

В работе [23] описана полимеризация винилацетата (ВА), инициированная гигантским импульсом (347 нм) в присутствии азонизобутиронитрила (АИБН). Вторая гармоника выделялась от рубинового лазера мощностью $P=50$ МВт и длительностью импульса 25 нс. Основной целью [23] было изучение распада азонизобутиронитрила при действии лазерного излучения, а ВА применялся для контроля распада по увеличению вязкости среды. Показано, что полимеризация начинается с 30 импульсов, причем количество радикалов инициатора, получаемых на 1 вспышку в 1 см^2 несфокусированного луча (диаметр пятна 1 см), больше, чем при обычной фотодиссоциации на 3—4 порядка. В этой же работе проводилась прививка стирола на предварительно облученный полиэтилен. Утверждается, что при облучении твердого полиэтилена на поверхности образуются осколочные активные центры, по которым идет прививка стирола.

В цикле работ [24—28], аналогично [23], проведено исследование полимеризации ВА в массе в присутствии инициатора АИБН при стимулировании процесса второй гармоникой рубинового лазера (347 нм), а также сополимеризации ВА с акриламидом, бутилакрилатом в массе и в растворе. Показано, что без инициатора ВА полимеризуется только в замороженном состоянии ($-100,2^\circ\text{C}$) [28]. Изучены зависимости скорости полимеризации от дозы и мощности излучения, молекулярно-массовые распределения образцов поливинилацетата (ПВА), составы сополимеров. Однако надо отметить, что подробное изучение полимерных систем при стимулировании процесса рубиновым лазером осложнено, т. к. невозможно иметь широкий диапазон частот повторения импульсов, излучение нестабильно для исследования микропроцессов, контроль мощности затруднен.

Анализ вышеприведенных литературных данных показывает, что большинство работ, посвященных применению лазеров в полимеризационных системах, имеет фактический, накопительский характер. Ни одна из перечисленных полимеризационных систем не изучена с точки зрения лазерохимических реакций отдельных компонентов, а только потом в комплексе. Попытки теоретических заключений, сделанных в [11—14], несмотря на их немалую значимость для процессов, стимулированных импульсным излучением, основываются на экспериментальных данных, выполненных на недостаточном уровне инструментальной техники и рассмотрении комплекса свойств одной полимеризационной системы. Ниже будет обсуждено, что некоторые заключения, например о ММР, сделанные авторами, не подтверждаются при подробном рас-

смотрении свойств полимеров, полученных при стимулировании процессов полимеризации импульсами лазерного света.

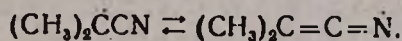
С этой целью в настоящем обзоре рассматривается конкретная полимеризационная система винилацетат—азоизобутиронитрил, подробно рассматриваются лазерохимические особенности реакций отдельных компонентов, после чего—комплекс свойств системы. Примененная нами для стимулирования процессов современная лазерная техника, имеющая широкие возможности вариации частоты повторения импульсов, мощности, длительности импульса, а также высокую стабильность излучения в комплексе с вычислительной техникой, современные методы изучения кинетики реакций, люминесценции, анализа ММР высокомолекулярных продуктов, позволили прийти к определенным заключениям о механизме лазерохимических реакций, протекающих в полимеризационных системах. Эти вопросы рассматриваются ниже.

1. Закономерности термо-, фото- и лазерностимулированного распада АИБН.

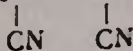
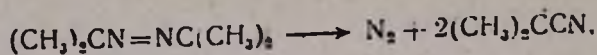
Важное место среди фотохимически активных веществ занимают азосоединения, являющиеся эффективными инициаторами радикальноцепных процессов, в частности радикальной полимеризации. Возможность подбора конкретной структуры и изомерной формы азосоединений позволяет варьировать в определенных пределах область спектрального поглощения, скорость разложения, диффузию образовавшихся радикалов, что и обусловило их широкое применение в практике. Наибольшее распространение в практике получил АИБН благодаря сравнительно низкой энергии активации гомотиза, слабой зависимости скорости распада от среды, практическому отсутствию передачи цепи при процессах полимеризации и т. д. [29, 30].

В ранних работах [31, 32] описан синтез различных азосоединений. В работе [33] изучен термораспад АИБН в бензоле и толуоле в интервале 37—100°C, и экспериментально установлена зависимость $K_d = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/RT)$, причем показано, что она практически не зависит от природы растворителя [41—45]. В работах [39, 40] методом сканирующей калориметрии определены энергия активации, значения ΔG^* , ΔH^* и ΔS^* распада АИБН в различных растворителях, со средними ошибками определения 0,8; 0,1; 0,8 ккал/моль, соответственно, а для $\Delta S^* = 2,1 - 2,4$ ккал/моль·град. Нами также в [41] манометрически определена K_d АИБН в хлорбензоле, равная $K_d = 1,5 \cdot 10^{15} \exp\{(-31170 \pm 500)/RT\}$ мин⁻¹, хорошо совпадающая с значениями, приведенными в [33, 42], подсчитана также вероятность выхода радикалов из клетки ($f_{75^\circ\text{C}} = 0,386$), хорошо укладывающаяся в интервал значений, приведенных в [42, 46—56].

В работах [34, 35] авторы исходя из спектров ЭПР высокого разрешения предполагают, что при распаде АИБН возникают 2 мезомерные формы:

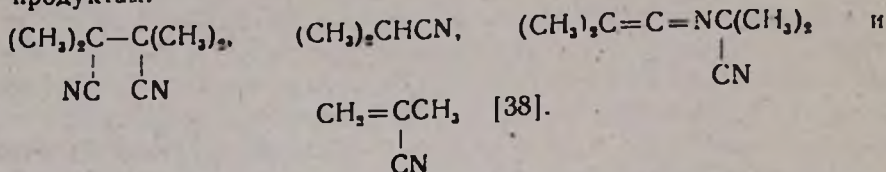


которые, рекомбинируя, образуют замещенный кетенимин (КИ). Согласно представлениям, предложенным в [36—38], схема распада АИБН в растворителях описывается так:



I

и рекомбинация или диспропорционирование радикалов (I) приводит к продуктам:



Фотораспад АИБН исследовался рядом авторов. В одной из первых работ [32] было показано, что при воздействии света ($\lambda=366$ нм) происходит распад АИБН, что приводит к полимеризации ВА и стирола. определен квантовый выход процессов. При УФ облучении твердого поликристаллического АИБН доказано, что получаются радикалы $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$, зарегистрированные на ЭПР [57]. Спектр представляет собой септет с близким к биномиальному расщеплением и наличием дополнительного расщепления каждой из компонент, которые диспропорционируют с образованием $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, что показано ЯМР спектроскопией [58]. При фотолизе же ртутной лампой (366 нм) АИБН в бензоле при 25°C авторы [59] утверждают сходность термо- и фотораспадов АИБН, хотя и наличие некоторых отличных продуктов ими объясняется тем, что при фотовозбуждении происходит селективное воздействие на определенные связи, а при термораспаде идет общий разогрев всей массы.

Известно, что фотооблучение азосоединений приводит к *цис-транс*-изомеризации [65—67], причем *транс*-изомеры термодинамически более устойчивы и имеют поглощение в более коротковолновой области спектра со сравнительно меньшим коэффициентом экстинкции [29, 68]. Энергия активации распада *цис*-азоалканов на 7—8 ккал/моль меньше, чем *транс*-изомеров [68]. *цис*-АИБН поглощает в области 390 нм, а *транс*—341 нм. Соответственно при фотолизе ($\lambda=365$ нм), например азонизопропана [69], квантовый выход *транс-цис*-перехода $\Phi=0,38 \pm 0,03$, а $\Phi^{(\text{транс}) \rightarrow \text{транс}}=0,51 \pm 0,03$. Для *цис-транс*-перехода $\Phi=0,56 \pm 0,03$, т. е. сумма $\Phi^{\text{цис}} + \Phi^{\text{транс}}=1$. Увеличение давления приводит к уменьшению скорости фотолиза и увеличению *цис-транс*-изомеризации. Например, для азометана при больших давлениях квантовый выход фотолиза становится меньше 0,1 [70]. Известно также, что *цис-транс*-изомеризация катализуется парамагнитными частицами, в частности стабильными нитроксильными радикалами типа RNO [71]. Сделано предположение, что *цис-транс*-переход может проходить и из синглетных, и из триплетных состояний, причем вероятность изомеризации в парамагнитном комплексе молекула-радикал на 7 порядков больше, чем свободной молекулы. Как показано нами в [72], в которой изучено каталитическое воздействие стабильных нитроксильных радикалов на фото- и лазерностимулированное разложение АИБН в хлорбензоле, радикалы RNO приводят к ускорению распада АИБН путем *транс-цис*-изо-

ризации. В качестве лазерного источника применялся азотный лазер (337 нм). Таким образом, использование этих радикалов для определения скоростей инициирования при фото- и лазерноиндуцированных процессах нецелесообразно из-за искажения картины.

В работах [13, 23, 24] показано, что АИБН можно использовать в экспериментах со II гармоникой рубинового лазера, причем наносекундный режим импульсного излучения позволяет получать большие концентрации радикалов в объеме, однако не изучена кинетика распада, стимулированного лазером, и не исследована специфика поглощения лазерного света веществом. В работе [41] нами исследована сравнительная кинетика фото- и лазерностимулированного распада АИБН в хлорбензоле при использовании в качестве источников излучения ртутной лампы с комбинированным фильтром УФС-3+10% раствор медного купороса ($\Delta\lambda=45$ нм, максимум пропускания 365 нм) и азотного лазера ($\lambda=337$ нм, $\Delta\lambda=0,1$ нм), длительностью импульса 5 нс, мощностью единичного импульса 140 кВт и вариацией повторения импульсов $\gamma=1\div 50$ Гц. Показано, что поглощение лазерного света АИБН-ом подчиняется закону Ламберта-Бера, кроме того, накопление продукта распада—кетенимина (КИ)—линейно зависит от интенсивности излучения и начальных концентраций АИБН. В [59—62] показано, что при фотолизе АИБН образуется КИ (выход 80%) с квантовым выходом $\Phi=0,47$ моль/Эйнш, имеющий поглощение в области 290—300 нм, и образование его линейно зависит от мощности фотоисточника. При повышении давления [63, 64] скорость фотолиза уменьшается из-за увеличения эффекта клетки. Пределы изменения интенсивности излучения для N_2 -лазера составляют $10^{15\div 16}$ фотон/см²·с, а для использованных в [13, 23, 24] лазерных источников максимум на порядок больше. Как показано в [41], при потоках фотонов до 10^{20} фотон/см²·с не наблюдается явных нелинейных явлений поглощения лазерного излучения АИБН-ом, т. е. можно пользоваться классическими законами фотохимии. Сравнительное определение значений эффективности (β) распада АИБН при фото- и лазерном стимулировании в интервале концентраций АИБН $(1,87\div 4,2)\cdot 10^{-2}$ моль/л [73] показало, что значение $\beta = K_3/(K_1 + K_2[M] + K_3)$, где K_1 , K_2 , K_3 —константы скоростей актов, соответственно, спонтанной дезактивации, концентрационной дезактивации и возбуждения в триплетное состояние, при лазерном стимулировании меньше, чем при фотооблучении. Значения соотношений K_1/K_3 и K_2/K_3 показывают, что при применении лазерных импульсных источников спонтанная и концентрационная дезактивации возбужденных молекул значительно больше, чем для фотоисточника. Следовательно, несмотря на то, что за время лазерного импульса ($\sim 10^{-9}$ с), по сравнению с фотоисточником, концентрация возбужденных молекул на несколько порядков больше [23], большинство из них успевает за темновое межимпульсное время, которое в зависимости от частоты следования импульсов меняется в пределах $10^{-1\div -2}$ с, дезактивироваться в основном концентрационным путем, что приводит к понижению значения $\beta_{\text{лаз}}$. Естественно, что должно происходить уменьшение скорости иницирова-

ния полимеризации при интенсивном лазерном облучении [12]. В работе [73] показано также, что β уменьшается не только с увеличением концентрации АИБН, но и с увеличением интенсивности лазера. Таким образом, при сильных световых потоках уменьшение β и скорости иницирования может быть связано не только с рекомбинацией радикалов, но также и с начальными стадиями распада АИБН, в частности, с нелинейным характером взаимодействия с молекулами [74]. Автором [75] показано, что при фотолизе АИБН (347–366 нм) образуются синглетно-возбужденные молекулы A^* , которые переходят в синглетно-возбужденные B^* , не дающие флуоресценцию, с близкими энергиями. Скорость распада B^* зависит от заместителей при азогруппе. Однако, как показано в [76], возбуждение может приводить и к триплетным состояниям с малым временем жизни до разложения, и к образованию радикалов как с синглетного, так и с триплетного состояний. Противоречивы также мнения относительно способности АИБН к тушению энергии возбужденных молекул [77, 78]. Нами проведено подробное исследование механизма возбуждения АИБН на уровне элементарных актов [79]. Изучение флуоресценции, возбуждаемой при длине волны 310 нм и регистрируемой при 400, 450 и 470 нм, показало, что имеет место концентрационное тушение и удовлетворяется уравнение Штерна-Фольмера. Коэффициент тушения (K_T) АИБН в винилацетате и хлорбензоле оказался равным: $K_{T, \text{ВА}} = (0,26 \pm 0,62) \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1}$, $K_{T, \text{ХБ}} = (0,22 \pm 0,03) \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1}$. Таким образом, происходит эффективное тушение синглетно-возбужденных молекул АИБН невозбужденными, что приводит к концентрационному воздействию на β , т. е. уменьшению ее значений. Исследованы также флуоресценция и нелинейное поглощение АИБН-ом высокоинтенсивного лазерного излучения ($\lambda = 355 \text{ нм}$ —III гармоника ИАГ: Nd^{+3} -лазера, $E_{\text{имп}} = 3 \text{ кДж}$, длительность импульса 15 нс, частота повторения 5 Гц). Плотность потока фотонов варьировалась изменением мощности излучения и жесткой фокусировкой. Сбор и обработка экспериментальных данных, а также сравнение с модельными математическими расчетами и численное решение уравнений, проводились автоматизированной системой на основе диалого-вычислительного комплекса ДВК-2 и аппаратуры сопряжения КАМАК. Показано, что при больших плотностях потока фотонов $\sim 10^{25} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{с}$ поглощение лазерного света АИБН-ом нелинейно, т. е. происходит эффективное обеднение флуоресцентных уровней вследствие $S_1 \rightarrow S_n$ переходов с последующей дезактивацией через верхние синглетные состояния (такая двухквантовая вероятность разложения молекулы по расчетам равна 0,7). Определены экспериментальные значения сечения фоторазложения $\sigma_{2,3\Phi}$ с промежуточного состояния S_1 ($\sigma_{2,3\Phi} = 10^{-17} \text{ см}^2$) и время жизни (τ_1) состояния S_1 при [АИБН] = $0,042 \text{ моль/л}$ ($\tau_1 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ с}$). При интенсивностях $\sim 6 \cdot 10^{25} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{с}$ происходит 4-кратное уменьшение квантового выхода флуоресценции. Такая дезактивация состояния S_1 , подобно концентрационному тушению, приводит к значительному уменьшению одноквантовых фотопроцессов, происходящих с S_1 . Исследовалось также пропускание

АИБН-ом интенсивных импульсов лазерного света, откуда дополнительно независимым способом получены также значения $\tau_{2,3} = (1,5 \pm \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$ см² и $\tau_1 = (4 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ с. То есть методы нелинейной флуориметрии и нелинейной абсорбционной спектроскопии, в пределах ошибки эксперимента, дают близкие значения для спектральных величин, что говорит об адекватности экспериментального подхода и соответствии предложенной в [79] математической модели для описания процессов возбуждения в АИБН.

Обобщая можно сказать, что применение серийных лазерных источников света с небольшими пределами изменения мощности [11—14, 24—28, 41, 73] в пределах 1,5 порядка, без жесткой фокусировки излучения, т. е. при плотностях потока фотонов не более 10^{20} фотон/см², не может приводить к нелинейным явлениям поглощения света веществом. Таким образом, они могут применяться для стимулирования фотопроцессов. Приведенные в [79] данные имеют перспективу для математического моделирования первичных фотопроцессов при стимулированных лазером радикально-цепных реакциях.

2. Особенности поглощения лазерного света винилацетатом

Уникальным возможностям активного воздействия лазерного света на вещество, в частности на конденсированные среды, посвящены работы многих авторов. Действие сфокусированного рубинового излучения ($P_{\text{имп}} = 3,5$ Дж) на различные твердые или замороженные ароматические соединения авторы [80] разделяют на 3 группы. В первой группе (дифенилантрацен, антрацен, фенантрен, бензойная кислота) характерно образование C_2H_2 в больших количествах, чем CH_4 ; во второй (толуол, *n*-ксилол, мезителен) выходы C_2H_2 и CH_4 сравнимы, а для третьей группы (бензол, *N,N*-диметиланилин, *N,N*-диэтиланилин) выход CH_4 значительно больше, чем C_2H_2 . Обнаружены также в малых количествах этилен, винилацетилен, диацетилен, наличие которых исключает чисто термический механизм разложения веществ в фокусе лазерного луча. Предполагается, что в этих условиях образование CH_4 и C_2H_2 связано с горячими, атомами С или с радикалами CH , CH_2 и CH_3 . При облучении жидкого бензола такой же энергией [80, 81] образуются только сажа и H_2 . Таким образом, разница продуктов облучения бензола в твердом и жидком состоянии указывает на специфический характер нетермической реакции, т. к. неясно, почему не удастся обнаружить C_2H_2 —характерный продукт высокотемпературного превращения углеводородов. Вероятнее всего, раскрытие ароматического кольца с промежуточным бирадикальным состоянием приводит к образованию метана. При облучении непредельных углеводородов [82—84] в основном протекают реакции переноса водорода. В работе [83] облучение ИАГ: Nd^{+3} -лазером C_2H_2 приводит к образованию этилена и этана, при этом не обнаруживаются высшие углеводороды, например бензол, являющийся обычным продуктом фотолиза ацетилен. Те же результаты получены в [84] при облучении циклопропана, этилена, этана и бутана. С созданием мощных лазеров стало возможным осуществ-

вление многих нелинейных эффектов взаимодействия интенсивного светового поля с веществом. Наиболее интересные результаты получены при селективном резонансном возбуждении определенных внутримолекулярных колебаний в системе. Например, в [85] показано, что диссоциация BCl_3 под действием мощного CO_2 -лазера протекает каскадным механизмом, т. е. с многофотонным поглощением. Облучение смесей BCl_3 с H_2 приводит к взрыву. Тот же механизм возбуждения предложен в [86—88] для N_2F_4 и его смесей с H_2 , N_2 , CH_4 , для CH_3OH и CD_3OD . Эти работы показывают, что во многих случаях негармоничность колебаний не является непреодолимым препятствием селективного разрыва связей. В работах [6, 7, 89] теоретически рассмотрены возможности и условия многоквантового возбуждения молекулярных колебаний и прямой фотодиссоциации и показано, что для диссоциации двухатомных молекул по рассматриваемому механизму необходимы плотности мощности лазерного излучения порядка $10^{11-13} \text{ Вт/см}^2$, что возможно, например, в случае применения мощных CO_2 -лазеров. Подробный же анализ нелинейных селективных фотопроцессов в молекулах и обобщение теории проведены в [90].

В достаточно сильных световых полях, когда нарушаются правила отбора для колебательно-вращательных переходов, возможны нелинейные эффекты, связанные с поглощением кванта излучения и прямым перебросом через несколько колебательных уровней, появление линий поглощения у гомеополарных молекул в тех участках спектра, где эти молекулы не проявляют оптической активности в световом поле малой интенсивности [89]. В настоящее время имеется лишь несколько работ, в которых указывается, что наблюдаемая химическая реакция инициировалась бы по данному механизму [91, 92]. Интерес представляют исследования нелинейных фотопроцессов в органических соединениях в поле высокоинтенсивного пикосекундного лазерного излучения (ИК область), когда возможно достижение сильно колебательно-возбужденных неравновесных ансамблей молекул, для которых будут характерны совершенно иные кинетические параметры химических реакций ($K_{\text{скор}}$, $E_{\text{ак}}$ и т. д.). Кроме того, т. к. длительность пикосекундного импульса соизмерима с временем релаксации возбужденных колебательных состояний и с $1/K_{\text{скор}}$, то возможно появление новых каналов химических превращений или изменение преимущественного направления реакций. Например, известны пороговые явления в лазерохимических реакциях при наличии в системе тепловой или колебательной неустойчивости, причем в основе колебательной неустойчивости могут лежать и чисто тепловые причины—нагрев среды при переходе в тепло поглощенной лазерной энергии, если поглощение идет не с основного, а из более высоколежащего состояния [93]. В таком случае возможны пороговые явления даже при возбуждении изолированной моды. Анализ механизма поглощения электромагнитного излучения в случае, когда исходный энергетический уровень поглощающего перехода не является основным, приводит к возникновению сложной динамики поглощения: наличие порога по интенсивности излучения, гистерезисных явлений, пульсирующих режимов [94]. Этот механизм имеет нетепловой характер и рас-

смотрен на примере трехуровневых систем. Пусть молекула, находящаяся на уровне $V=1$, под действием света переходит на уровень $V=2$. При большой интенсивности такое состояние должно быть неустойчиво, т. к. возможна релаксация $V-V$ обмена $0+2 \rightarrow 1+1$, в результате чего рождаются две частицы в состоянии 1, которые в свою очередь могут поглощать энергию излучения и т. д. Возникает лавинообразное или «взрывное» поглощение. Такой механизм поглощения сопровождается отрывом колебательной температуры от поступательной, что может использоваться для селективного воздействия на химические системы. Оптическая неустойчивость системы ангармонических осцилляторов в изотермических условиях при накачке резонансным излучением в области слабых линий поглощения проанализирована в [95]. Показано, что осуществление режима сильного взаимодействия излучения со средой, не поглощающей это излучение в обычных условиях, возможно при активации колебательных степеней свободы в молекулярном газе.

Нами исследованы закономерности поглощения лазерного излучения винилацетатом [24, 28, 96]. Из литературы известно, что максимум поглощения ВА лежит при 220 нм, а при освещении его ртутной лампой в интервале 303—313 нм наблюдается полимеризация, причем первичный квантовый выход фотопроцесса составляет 0,01 [30] и 0,3 [97] (254 нм). В работах [24, 28, 96] показано, что свежеперегнанный ВА не полимеризуется в течение нескольких часов (контроль осуществлялся dilatометрически и светорассеянием) при длинах волн лазерного излучения 266, 337, 347, 355, 694 и 1064 нм. В работах [98, 99] показано, что полимеризация ВА в твердом состоянии в интервале $-196 \div 0^\circ\text{C}$ проходит при действии электронных пучков с энергией 1,6 МэВ. Скорость полимеризации при этом больше в стеклообразном состоянии, чем в кристаллическом, и пропорциональна интенсивности излучения, $E_{\text{эк}} = 0$. Авторы считают, что полимеризация нерадикальная, происходит «разрыхление» вещества и образуются короткоживущие возбужденные состояния. Обрыв цепей происходит не на дефектах или примесях, а в результате бесполезного рассеяния энергии в ходе развития энергетических цепей. Возможен также ионный механизм полимеризации. С увеличением скорости размораживания выход полимера и молекулярные массы резко снижаются. Аналогично в [24, 28] была наблюден только полимеризация твердого, замороженного ($-100, 2^\circ\text{C}$) ВА и предположено, что при многократном замораживании и размораживании ВА образуется псевдокристаллическая, упорядоченная структура, в которой за счет уменьшения вероятности релаксационных процессов может происходить полимеризация ВА.

Впервые нами наблюдался эффект нелинейного многофотонного поглощения пикосекундного ИК-лазерного света (1064 нм, $E=50$ мДж, $\tau_{\text{имп}}=30$ нс) винилацетатом и другими органическими жидкостями (ацетон, этилацетат, уксусная кислота, этанол, гексан), приводящий к фотолизу с образованием газовых компонентов, хроматографический анализ которых показал образование в основном CH_4 и следов CO_2 , а в случае гексана также и H_2 [96]. Фотолиз и газообразование не наблюдалось при действии цуга пикосекундных импульсов даже при пяти-

кратном превышении плотности энергии в сравнении с одиночными пикосекундными импульсами. Не наблюдается эффект и при действии сфокусированного луча наносекундного лазера той же энергии ($5 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$). Эффективность газообразования (фотолиза) от плотности энергии падающего пикосекундного излучения имеет пороговый характер, причем пороговые значения плотности энергии различны для вышеуказанных веществ. При превышении порога и наличии газообразования наблюдается сильное поглощение падающего излучения. Зависимость скорости образования газовой компоненты фотолиза от плотности энергии импульсов пикосекундного излучения представляется уравнением $\Delta V_{\text{газ}} \sim KJ^n$, где $n = 1,6 \div 1,9$, т. е. поглощение близко к двухфотонному. Квантовый выход образования одной молекулы газа равен $0,2\text{—}0,25$ и уменьшается при увеличении интенсивности излучения. Анализ ИК спектров облученных веществ показал: для этилацетата появление слабых пиков в областях $890, 990$, плеча при 1650 см^{-1} и широкого пика в полосе $3550\text{—}3650 \text{ см}^{-1}$, а также относительное уменьшение интенсивностей основных колебаний, аналогично и для ацетона. По-видимому, такие изменения связаны с кето-енольным превращением этилацетата и ацетона при облучении. Для ВА, кроме уменьшения интенсивностей колебаний $2950, 3090 \text{ см}^{-1}$, появляется новый пик при 1715 см^{-1} (обертон 760 см^{-1}), характерный новому соединению с карбонильной группой. При фотолизе свежеперегнанного ВА с выделением газовых компонентов не наблюдается полимеризация, т. е. образуются короткоживущие радикалы, скорость рекомбинации которых больше скорости акта $R \cdot + \text{ВА} \rightarrow \text{полимер}$. Показано также, что если в ВА обнаруживаются перекисные формы в концентрациях $10^{-4} \div 10^{-3} \text{ моль/л}$, то, кроме фотолиза, наблюдается и полимеризация. Без наличия нелинейных явлений, приводящих к фотолизу ВА (например, при облучении наносекундным лазером с $J = 10^{9 \div 10} \text{ Вт/см}^2$), полимеризации окисленного ВА не наблюдается. Таким образом, полимеризация окисленного ВА является следствием, индуцированного осколками фотолиза или температурного разогрева смеси, распада перекисных форм ВА. Так как первые полосы поглощения исследуемых молекул лежат в области $180\text{—}220 \text{ нм}$, то потребовалось бы $5\text{—}6$ фотонов лазерного излучения для возбуждения электронных состояний. Однако анализ полученных данных показывает, что происходит поглощение $1 \div 2$ фотонов, следовательно, возбуждаются высокие колебательные состояния молекул. Энергия возбужденного таким образом состояния молекул ($\sim 2 \text{ эВ}$), по-видимому, достаточна для межмодового перераспределения энергии и разрыва определенных связей, приводящего к образованию указанных газовых компонентов. Образованные таким механизмом продукты могут существенно различаться от продуктов реакций, инициированных обычными способами, и исследования фотофизических и фотохимических механизмов таких процессов позволят расширить арсенал методов активного селективного воздействия на химические объекты.

3. Закономерности фото- и лазернотимулированной полимеризации викилацетата, иницированной азоизобутиронитрилом. Возможности регулирования молекулярно-массового распределения поливинилацетата.

Фотониницированной полимеризации ВА посвящено много исследований. В одной из первых работ [100] стимулирование ($\lambda = 299,8$ нм) полимеризации ВА привело к определению среднего времени жизни макрорадикалов, $K_p/K_{ob}^{0.5}$ и константы передачи цепи по мономеру (K_m). В работе [32] полимеризацию ВА в присутствии АИБН проводили ртутной лампой (366 нм). Был определен квантовый выход процесса, равный 360 молекулам мономера на 1 разложившуюся молекулу инициатора при интенсивности облучения 3,94 Эйнштейн. В работах [30, 101] подробно описывается фотополимеризация ВА без применения инициатора, стимулированная фотонисточником (303—313 нм.). Показано, что $W_{пол} \sim I_{пол}^{0.5}$, определены значения $K_p/K_{ob}^{0.5}$ и предположено, что в результате возбуждения образуется бирадикальное состояние мономера, переходящее в триплетное. Эффективность иницирования определяется отношением вероятностей перехода синглетного состояния в триплетное, спонтанной и концентрационной дезактивациями и равна $\beta = 0,01$. В работе [102] также определены значения времен жизни макрорадикалов при фотополимеризации ВА методом вращающегося сектора и значения $K_p/K_{ob}^{0.5}$. В работе [103] при сенсibilизированной полимеризации ВА (366 нм) методом прерывистого освещения показано, что $K_p = 4 \cdot 10^8 \exp(-4900/RT)$, $K_{ob} = 1,6 \cdot 10^8 \exp(-1900/RT)$ и $K_m = 6 \cdot 10^3 \exp(-6400/RT)$. Фотосенсibilизированную рибофлавином и акрофлавином сополимеризацию ВА в присутствии перекиси бензоила наблюдали в [104]. Показано, что ускорение полимеризации связано с первичной реакцией красителя с перекисью, генерирующей перекисные радикалы. Показано также, что применение красителя—эозина с аскорбиновой кислотой при фотосенсibilизированной полимеризации ВА приводит в первичном акте к реакции красителя с восстановительным агентом, а в присутствии кислорода—к образованию H_2O_2 [105, 106]. Процесс инициируется при этом продуктом реакции аскорбиновой кислоты с H_2O_2 , образующей ОН радикалы. В работе [107] изучалась фотополимеризация ВА (300—350 нм) в массе и в растворе этилацетата в интервале конверсий 30—90% в присутствии АИБН. Показано, что $W_{пол} \sim [АИБН]^{0.5}$ и $[M]^{0.75}$, что обусловлено образованием дополнительных количеств радикалов инициатора при взаимодействии продуктов гидролиза этилацетата с ВА. При полимеризации в растворе зависимость скорости линейна до 18—20% превращения, а при полимеризации в массе наблюдается резкое увеличение скорости процесса с конверсией, что объясняется влиянием гелеобразования на акты обрыва цепей. В присутствии АИБН фотополимеризация ВА в растворителях (спирт, кетон, эфиры жирных кислот) изучалась и в [108]. Показано, что без АИБН или какого-либо азо-бис-амида при $\lambda = 300$ нм процесс полимеризации не наблюдается. В работе [109] методом ЭПР определены стационарные концентрации макрорадикалов при фотополимеризации ВА, инициируе-

мой перекисью водорода. Определена скорость образования макрорадикалов и показано, что уравнение скорости описывается вторым порядком. Изучено также сенсibilизирующее влияние аминов различного строения на кинетику фотополимеризации ($\Delta\lambda=290\div313$ нм) ВА в присутствии и в отсутствие АИБН [110—116]. Стимулирование полимеризации ВА проводят также другими типами подачи энергии, например, при действии тихого электрического разряда [117—119] (1260 В) в присутствии АИБН, радикалы образуются из ВА, а также процесс может инициироваться азотом, активированным при тихом разряде. Полимеризация ВА протекает и при действии радиации [120—124]. Показано, что при мощностях дозы облучения вплоть до $0,4 \cdot 10^4$ рад/ч [120] скорость радиационной полимеризации ВА в массе пропорциональна корню квадратному из мощности дозы. Таким образом, и в случае действия радиации (Co^{60}) удовлетворяется классический закон фотохимии $W_{\text{пол}} \sim J^{0,5}$.

Как было сказано выше, в [23] наблюдалась полимеризация ВА при воздействии лазера (347 нм) в присутствии АИБН, однако не изучалась кинетика процесса, а также молекулярные свойства продукта. Работа носила скорее зондировочный характер. То же можно сказать об исследованиях [24, 28], хотя в них и были изучены некоторые макрокинетические особенности системы ВА—АИБН, зависимость степени конверсии, молекулярных масс (ММ) от характеристик лазерного излучения (мощности, дозы облучения). После того, как в [72, 73, 79, 96] нами были подробно изучены закономерности поглощения лазерного света отдельными компонентами полимеризационной системы ВА—АИБН и было установлено, что в определенных областях поглощения и изменения интенсивности излучения явлений нелинейности поглощения для АИБН не наблюдается, а ВА с точки зрения полимеризационной восприимчивости «чист», возникла необходимость и возможность подробного рассмотрения и обобщения данных лазерностимулированного процесса полимеризации в системе ВА—АИБН. Такое рассмотрение важно с точки зрения выяснения пределов применимости классических законов фотохимии при применении лазеров для стимулирования процессов полимеризации. Кроме того, необходимо подробное изучение молекулярно-кинетических особенностей (ММ, ММР, разветвленность и т. д.) продуктов при применении нового типа стимуляторов процесса, т. е. возможно специфическое воздействие.

Дилатометрически изучена кинетика сравнения полимеризации в массе в присутствии АИБН при фото- и лазерном (N_2 -лазер, $\lambda=337$ нм, $P=500$ кВт, частота повторения импульсов $1\div50$ Гц) индуцированного процесса [125]. Показано, что зависимость скорости полимеризации, индуцированной лазером, в определенном интервале зависит от интенсивности согласно закону классической фотохимии $W_{\text{пол}} \sim J_{\text{пол}}^{0,5}$. Однако эта зависимость отклоняется от линейности после определенного значения интенсивности $J=5,5 \cdot 10^{15}$ фотон/с, когда концентрация первичных радикалов резко возрастает, что увеличивает скорость их рекомбинации и снижает $W_{\text{пол}}$. В области нелинейности $W_{\text{пол}}$, по-видимому

можно использовать уравнение, выведенное в [12] для импульсных источников излучения при условии большой частоты следования импульсов. В области линейности $W_{пол.}$ по уравнению Мейо-Багдасарьяна, для C_m определено значение $K_p/K_{00}^{0.5} = 0,117$, которое близко к значению, определенному при фотоиндуцировании процесса ($K_p/K_{00}^{0.5} = 0,115$), и хорошо согласуется с литературными данными. Независимо, используя уравнение для квадратичного квантового выхода полимеризации [30], и зная значения эффективностей разложения инициатора для фото- и лазерноиндуцированных процессов [41], подсчитаны значения $K_p/K_{00}^{0.5}$, $K_{00}^{0.5}_{фот.} = 0,115$ и $K_p/K_{00}^{0.5}_{лазер.} = 0,110$. Как видно из сравнения, оба значения хорошо согласуются. Таким образом, линейный участок зависимости $W_{пол.} \sim I_{пол.}^{0.5}$ при лазерном стимулировании можно использовать для определения кинетических параметров реакции. Для определения K_p/K_{00} и среднего времени жизни макрорадикалов (τ) известны различные методы. Например, метод послесветовой полимеризации [126—128], являющийся довольно грубым, метод кратковременного освещения, вискозиметрический метод [129], применимый в области малых конверсий мономера, метод светорассеяния [130], особенностью которого является то, что для определения K_p/K_{00} не требуется измерения длины полимерных цепей и скорости иницирования, однако должен быть известен механизм обрыва цепей. Наиболее распространен метод прерывистого освещения (ПО), который теоретически детально обсужден в [131], использован для изучения рекомбинации радикалов в [132, 133]. Для жидкофазной полимеризации этот метод был впервые применен в [134—136]. Недостатком метода ПО является, например, применение фотоисточника освещения с высокой степенью стабильности излучения [30]. Важно также сохранение постоянства интервалов освещения и затемнения и, наконец, предполагается мгновенное начало и прекращение освещения всей реакционной кюветы одновременно, тогда как вращающийся диск с вырезанными секторами смазывает участки освещения. Так как лазерные источники обладают высокой стабильностью излучения и монохроматичностью, а включение и выключение света происходят мгновенно, нами предложено использование импульсных лазеров с широким интервалом изменения частоты следования импульсов для определения элементарных констант радикально-цепных процессов [137]. Математическая трансформация известной формулы [30] в случае применения импульсных лазеров учитывает то, что длительность светового времени (импульса) $T = 5 \cdot 10^{-9}$ с значительно меньше темнового — $t' = 1/\nu = 10^{-1.5-2}$ с, в зависимости от частоты повторения импульсов — ν , т. е. $m = t'/T \gg 1$ и $t/\tau \ll 1$, и в конечном счете имеет вид:

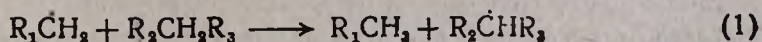
$$W_{пер}/W_{непр} = 1/P \ln(1 + P/\sqrt{2t'}), \quad (1)$$

где $P = t'/\tau$ и $W_{непр}$ — скорость фотополимеризации или скорость полимеризации при наибольшей частоте повторения импульсов, принимаемой за квазинепрерывное излучение. Рассчитанные таким образом значения $K_p/K_{00} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ и $\tau = (5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$ с хорошо со-

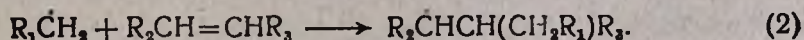
гласуются с литературными [102, 138]. Таким образом, импульсные лазерные источники с широкой вариацией изменения частоты повторения импульсов можно применять для определения элементарных констант радикально-цепных процессов с применением формулы (1).

Для полного понимания механизмов обрыва и передачи цепи и, следовательно, общего механизма полимеризации, важным моментом является изучение физико-механических и реологических свойств полимеров, разветвленности макромолекул, молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений. Соответственно изыскание конкретных возможностей регулирования ММ и ММР полимеров является наиболее актуальной задачей в изучении процессов полимеризации. В ряде работ [139, 140] показано, что введением в полимеризационную систему различных регуляторов можно влиять на ММ продуктов и соответственно на ММР. При эмульсионной полимеризации ВА для регулирования ММ используются такие регуляторы, как CCl_4 , *n*-додецилмеркаптан, ацетальдегид [141]. Хотя и скорость полимеризации снижается в 2 раза, CCl_4 оказывает сильное действие и наряду с регулированием ММ уменьшает разветвленность ПВА. Показано также, что в ряду регуляторов альдегидного типа [142] наибольший эффект снижения ММ осуществляется при применении кротонового альдегида. Для эмульсионных систем предложена математическая модель, описывающая зависимость ММ от условий реакций и позволяющая получать полимеры ПВА с заданной ММ [143]. Соответственно при полимеризации в эмульсиях или проведении ионной полимеризации можно добиться и уменьшения ширины ММР [144]. Существенным является также возможность сшивания макромолекул ПВА в процессе полимеризации. В работе [145] выведено математическое уравнение, описывающее процесс сшивания, доли сшитых макромолекул и их зависимость от различных факторов. Во всех рассмотренных случаях управление элементарными актами полимеризации проводится вещественными добавками, что приводит к загрязнению полимера, а при ионной полимеризации процесс должен проводиться в довольно жестких условиях, причем в обоих случаях ширина ММР изменяется в узких пределах. Анализ данных [25] при стимулировании процесса полимеризации ВА рубиновым лазером показывает, что ширина кривых ММР продуктов и их разветвленность довольно большие, причем они зависят от мощности и дозы облучения. Так как возможности изменения физических характеристик излучения рубинового лазера ограничены, в [146] для стимулирования полимеризации применен N_2 -лазер с целью осуществления регулирования ММ и ММР образцов. Обработка спектров ММР, снятых методом температурного осаждения на «ТОП-1», показывает, что при малых частотах следования импульсов излучения на кривых ММР имеется слабо выраженный горб бимодальности и спектры имеют длинный высокомолекулярный хвост. Анализ кривых ММР показывает, что с увеличением частоты следования импульсов излучения, когда $W_{\text{пол, лэз}} \gg W_{\text{пол, терм}}$ ($W_{\text{пол, терм}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, а $W_{\text{пол, лэз}}, 40 \text{ Гц} = 10 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с), горб бимодальности исчезает и ММР становится узким и сдвинутым в сторону более низкомолекулярных фракций. При фотооблучении так-

же уменьшается ширина ММР, но она больше, чем в случае лазерноиндуцированного процесса при тех же значениях средней мощности излучения, кроме того, ММР унимодально. Это, очевидно, связано с различной плотностью фотонов в единицу времени (за единицу времени принимается среднее время жизни макрорадикалов— τ'). Наличие высокомолекулярного горба связано с тем, что в межимпульсном промежутке $\tau_{\text{и}}$, при $\tau_{\text{и}} > \tau'$ имеет место термополимеризация. В момент импульса большое количество первичных радикалов будет рекомбинировать с имеющимися макрорадикалами, т. е. квадратично, а в темновой период—мономолекулярно, т. е. передачей на мономер. Таким образом, при условии $\tau_{\text{и}} > \tau'$ возможно бимодальное распределение. С увеличением частоты следования импульсов при условии $\tau_{\text{и}} < \tau'$ второй максимум исчезает на кривых ММР, т. к. полимер образуется в основном путем квадратичного обрыва. Отметим также, что увеличение средней мощности при лазерном и фотоиндуцировании приводит к уменьшению ММ и ширины распределения. В отличие от работ [11, 13], в которых утверждается, что увеличение частоты следования импульсов приводит к появлению новых фракций в высокомолекулярной области, наш анализ показывает обратное, т. е. сдвиг ММР в низкомолекулярную область, что теоретически обосновано. Показано также, что параметр Шульца $\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$ изменяется от 2,7 до 1,3 с увеличением частоты следования импульсов. Естественно, с изменением ширины ММР должна меняться и разветвленность образцов ПВА. Определяя ее по методу, описанному в [147—149], было качественно получено, что и степень разветвленности уменьшается с увеличением частоты следования импульсов или энергии излучения. Обобщая приведенные данные можно сказать, что изменением физических характеристик стимулирующего излучения (интенсивность, частота следования импульсов) можно регулировать ММ образцов полимеров, ММР и разветвленность и получать при большой частоте следования импульсов монодисперсные полимеры радикальным механизмом. Однако количественная оценка числа узлов ветвлений, прежде всего, требует корректной оценки значения передачи цепи на мономер. В ранних работах [150, 151] преобладало мнение, что механизм передачи цепи по мономеру осуществляется за счет водородов ацетатной группы. Как показано в последних исследованиях, передача цепи на 95% идет за счет атомов водорода винильной группы [152]. В литературе [153—156] рассмотрены варианты процессов, приводящих к разветвлению цепи: передачи на полимер с отрывом α - или β -водородов винильной группы, или от ацетатной:



или путем присоединения к двойной связи в макромолекуле:



При этом предполагается, что концентрация полимакрорадикалов, имеющих более одной свободной валентности, мала по сравнению с концентрацией мономакрорадикалов, т. е. участием полирадикалов в фор-

по ММ неосажденных ПВА при конверсиях $0,7 \div 7\%$ с данными работы [147] искривление функции $\bar{M}_w \sim f(x)$ исчезает. Таким образом, указанный выше правильный подход к постановке вопроса позволяет вычислить реальные значения S_m .

С увеличением глубины полимеризации эффект увеличения ММ при осаждении уменьшается по причине уменьшения абсолютной концентрации «квазимономеров» и увеличения вклада передачи цепи на полимер. ММ ПВА при осаждении практически не меняются при квадратичном обрыве цепей, откуда можно заключить, что увеличение ММ при осаждении связано с концевыми двойными связями макромолекул.

Есть все основания полагать, что наблюдаемый эффект может быть характерным не только для винилацетата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buddenhagen D. A., Haefl A. V., Oster G. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1962, vol. 49, p. 333.
2. Parks L. — Sci. Res., 1967, vol. 2, p. 46.
3. Pao Yu. H., Rentzepis P. M. — Appl. Phys. Lett., 1963, vol. 6, p. 93.
4. Аплеталин В. Н., Гайдук В. И., Демин В. Е., Кудряшова В. А., Михеев Ю. А., Шли-терис Э. П. — Хим. выс. энергий, 1968, т. 2, № 6, с. 519.
5. Lavalette D. — Chem. Phys. Letters, 1969, vol. 3, p. 67.
6. Бункин Ф. Б., Карапетян Р. В., Прохоров А. М. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 1, с. 212.
7. Минчук В. Е., Черенков В. А. — ЖЭТФ, 1967, т. 6, № 5, с. 627.
8. Аскарьян Г. А. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, № 4, с. 403.
9. Chin S. L. — Can. J. Chem., 1976, vol. 54, p. 234.
10. Шапошник А. В., Григорьева Г. А., Матюк В. М., Потапов В. К. — Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по лазер. химии, Звенигород, 1985, с. 90.
11. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квант. электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
12. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М., Соколов В. В. — ВМС, 1982, б т. 24, № 12, с. 898.
13. Генкин В. Н., Соколов В. В. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 94.
14. Соколов В. В. — Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике, Ереван, 1982, с. 693.
15. Decker Ch. — J. Polymer. Sci., 1983, vol. 21, p-A2, p. 2451.
16. Decker Ch. — Pol. Photochem., 1983, vol. 3, № 1, p. 131.
17. Decker Ch., Bendaikha T. — Proc. IUPAC 28th Macromol. Symp., Amherst, Massachusetts, 1982, p. 290.
18. Кузьмина Н. П., Матвеев Ю. А., Хорошилова Е. В. — Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по лазер. химии, Звенигород, 1985, с. 97.
19. Gandini A. — Can. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 4015.
20. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Зурначян М. Е., Нерсисян К. А. — Межвуз. сб. науч. трудов, ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 23.
21. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Церунян В. В. — Там же, 1983, вып. 2, с. 29.
22. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Гядукян А. А. — Там же, 1982, вып. 1, с. 5.
23. Пат. 3.405 045 (1969), CША/Hoskins H. — С. А., 1969, vol. 70, № 2, 4798].
24. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Пирумян А. П. — Межвуз. сб. науч. трудов, ЕГУ, 1982, вып. 1, с. 62.
25. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Симонян Л. Х., Сафарян Г. Э. — Там же, 1983, вып. 2, с. 35.
26. Чалтыкян Р. О., Пирумян А. П., Бейлерян Н. М. — Там же, 1983, вып. 2, с. 77.
27. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Габриелян С. М., Тер-Минасян Л. Е., Ерицян А. Ш., Апоян С. А. — Там же, 1982, вып. 1, с. 69.

28. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О. — Сб. матер. юбил. сессий к 60-летию ЕГУ, 1981, с. 170.
29. Ельцова А. В. — Органические фотохромы, Л., Химия, 1982, с. 120, 134, 144.
30. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, с. 11, 119, 50, 51, 59—62, 111, 300.
31. Overberger C. G., O'Shaughnessy M. T., Shalit H. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 2, p. 2661.
32. Lewis F. M., Matheson M. S. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 2, p. 747.
33. Van Hook J. P., Tobolsky A. V. — J. Am. Chem. Soc., 1958, vol. 80, № 4, p. 779.
34. Вичутинский А. А., Прокофьев А. И., Шабалкин В. А. — ЖФХ, 1964, т. 38, вып. 4, 983.
35. Bublock A. T., Burnett G. M., Kerr C. M. — Eur. Pol. Sci., 1971, vol. 7, № 7, p. 1011.
36. Roy J. C., Williams R. R., Nash J. R., Hamill W. H. — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, № 3, p. 519.
37. Hammond G. S., Sen J. N., Boozer C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, № 12, p. 3244.
38. Jaffe A. B., Skinner K. J., Mebride J. M. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 8510.
39. Fillatre C., Maillard B., Villenave J. — Thermochim. Acta, 1979, vol. 33, № 1, p. 99.
40. Villenave J., Gardrat C., Fillatre C., Maillard B. — Thermochim. Acta, 1979, vol. 33, № 2, p. 363.
41. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 129.
42. Денисов Е. Т. — Константы скор. гомолит. жидкофаз. реакций, М., Наука, 1971, с. 51, 117.
43. Idage B. B., Verneker S. P., Ghatge N. D. — J. Polym. Sci., 1983, vol. 21, p-A2, p. 2145.
44. Yamamoto Tadahiro, Kobayashi Shin, Yamamoto Tohei — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Soc., 1971, vol. 92, № 12, p. 1169.
45. Андронов Л. М., Заиков Г. Е. — Кин. и кат., 1967, т. 8, вып. 2, с. 270.
46. Хлопьянкина М. С., Бучаченко А. Л., Васильева А. Г., Нейман М. Б. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 7, с. 1296.
47. Александрова А. Л., Сапачева Г. И., Шубалов В. Ф. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 4, с. 955.
48. Александров А. Л., Денисов Е. Т. — Кин. и кат., 1969, т. 10, вып. 4, с. 904.
49. Oshihara Eiichi, Ogo Yoshiaki, Imoto Yatsuya — РЖХ, 1976, vol. 15, p. 1064.
50. Жулин В. М., Старшина Г. А., Розанцев Э. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 5, с. 977.
51. Ayrey G., Evans K. L., Wong B. J. — Eur. Pol. J., 1973, vol. 9, № 12, p. 1347.
52. Vallquette G., Weir N. A. — J. Chem. Soc. Commun., 1972, № 19, p. 1071.
53. Погорелко В. Э., Нустратова Л. Н. — Труды по хим. и хим. техн., Горький, 1974, вып. 2 (37), с. 17.
54. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A., Doraiswamy L. K. — J. Pol. Sci., Pol. Lett. Ed., 1979, vol. 17, p. 713.
55. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A., Doraiswamy L. K. — Chem. Eng. Sci., 1980, vol. 35, p. 883.
56. Dentsov E. T. — Makromol. Chem. Suppl., 1984, vol. 8, p. 63.
57. Morlochi Shuji, Sohma Junkichi — РЖХ, 1972, vol. 22, 5965.
58. Mebride J. M. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, № 23, p. 6302.
59. Smith P., Rosenberg A. M. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, № 5, p. 2037.
60. Hammond G. E., Fox J. R. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 10, p. 1918.
61. Leermakers P. A., Wels L. D., Thomas H. T. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, № 19, p. 4403.
62. Smith P., Sheats J. E., Miller P. E. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 11, p. 4053.

63. Tanaka Fujio, Sasaki Masao, Osugi Jiro — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1971, vol. 92, № 10, p. 883.
64. Tanaka Fujio, Sasaki Masao, Osugi Jiro — Rev. Phys. Chem. Jap., 1971, vol. 41, № 1—2, p. 18.
65. Gruen G., Gilles H., Scott H., Kampmeier F. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 3, p. 1016.
66. Kober E. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, № 18, p. 4810.
67. Lewis G. E. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, № 12, p. 2193.
68. Engel P. S., Bishop D. J. — J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, № 10, p. 6754.
69. Abram J., Milne G., Solomon B. — J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, № 5, p. 1220.
70. Russel B., Edwards L., Raymond F. — J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, № 7, p. 2129.
71. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. — Стабильные радикалы. М., Химия, 1973, с. 381.
72. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М., Тер-Минасян Л. Е. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 619.
73. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2 (159), с. 152.
74. Арутюнян А. Г., Оганесян В. А. — Изв. АН СССР, сер. физ. 1985, № 49, с. 587.
75. Jalo I. — Chem. Phys. Lett., 1968, vol. 2, № 8, p. 643.
76. Fox J. R., Hammond G. S. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 19, p. 4031.
77. Шляхтин В. Я., Карпук О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. — Химия. методы исслед. медл. хим. процессов. М., Наука, 1966, с. 108.
78. Burkhart R. D., Merrill J. C. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, № 8, с. 2699.
79. Сафарян Г. Э. — «Кинетические особенности лазерохимич. реакций в полимеризационной системе винилацетат—азонизобутилонитрил», Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд., хим. наук, Ереван, 1987, с. 20.
80. Willey R. H., Weeraozagi P. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, № 8, p. 2417.
81. Брагин О. В., Куликов О. Ф., Люberman А. Л., Казанский Б. А. — ДАН СССР, 1966, т. 171, № 2, с. 616.
82. Куликов О. Ф., Брагин О. В., Гурьев М. В., Козьменко М. В., Пащенко Г. С. — ДАН СССР, 1969, т. 187, № 7, с. 1060.
83. Wolfgang R. — App. Rev. Phys. Chem., 1965, vol. 16, № 1, p. 15.
84. Ямпольский Ю. П., Максимов Ю. В., Новиков Н. П., Лавровский К. П. — Хим. выс. энергий, 1970, т. 4, № 3, с. 283.
85. Карлов Н. В., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Стельмах О. М. — Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 11, вып. 4, с. 220.
86. Mayer S., Kwok M., Cross R., Spenser D. — Appl. Phys. Lett., 1970, vol. 17, № 3, p. 516.
87. Басов К. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В., Скачков А. Н. — Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, вып. 4, с. 251.
88. Басов К. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. — ДАН СССР, 1971, т. 198, № 7, с. 1043.
89. Аскарьян Г. А. — ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 466.
90. Летохов В. С. — Нелинейные селективные фотопр. в атомах и молекулах. М., Наука, 1983.
91. Eissental K., Pettencolaz W., Rieckhoff K. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, № 18, p. 4492.
92. Прохоров А. М., Шигорин В. Д., Шипуло Г. П. — ДАН СССР, 1967, т. 175, № 4, с. 793.
93. Ораевский А. Н. — Хим. выс. энергий, 1981, т. 15, № 5, с. 462.
94. Васильев Г. К., Макаров Г. Р., Чернышев Ю. А., Якушев В. Г. — Хим. физ., 1985, т. 4, № 10, с. 1434.
95. Шмелев В. М., Марголин А. Д. — Хим. физ., 1983, № 11, с. 1480.
96. Арутюнян А. Г., Оганесян В. А., Саркисян К. А., Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О. — Нелинейные оптические взаимодействия, Сб. научн. трудов НИИФКС, ЕГУ, 1987, с. 164.
97. Хэм Д. — Полимер. вникл. мономеров, М., Химия, 1973, с. 80.

98. Барклов Н. М., Гольданский В. Н., Ениколопян Н. С., Терехова С. Ф., Трофимова Г. М. — ВМС, 1964, т. 6, № 1, с. 98.
99. Гусаковская И. Г., Никольский В. Г., Гольданский В. Н. — Хим. выс. энергий, 1970, т. 4, № 4, с. 434.
100. Swain C. G., Bartlett P. D. — J. Am. Chem. Soc., 1946, vol. 68, № 11, p. 2381.
101. Багдасарьян Х. С. — ЖФХ, 1949, т. 18, вып. 7—8, с. 294.
102. Matheson M., Auer E., Bevilacqua E., Hart E. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 8, p. 2610.
103. Patat Fraz, Mehnert Pater — РЖХ, 1968, 8, С73.
104. Koichi Takakura, Gozo Takayama — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 38, № 2, p. 328.
105. Pemberton D. R., Johnson A. F. — Polymer, 1984, vol. 25, № 4, p. 529.
106. Pemberton D. R., Johnson A. F. — Polymer, 1984, vol. 25, № 4, p. 536.
107. Guzman G. M., Delgado L. — РЖХ, 1961, 12Р109.
108. Пат. № 10592. (1965). Яп. — РЖХ, 1965, 19С207П.
109. Kuwata Koiji, Nishikida Koichi, Kawazura Hiroshi, Hirota Kozo — Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, № 8, p. 925.
110. Чалтыкян О. А., Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 119.
111. Чалтыкян О. А., Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 2, с. 25.
112. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 3, с. 203.
113. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыкян О. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1972, № 2, с. 143.
114. Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 102.
115. Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М., Чобанян Ж. Н., Чобанян Ж. Н., Мхитарян С. Л. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 5, с. 356.
116. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Чобанян Ж. Н. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 5, с. 349.
117. Kikuchi Yasuo — РЖХ, 1963, 3Р76.
118. Kikuchi Yasuo — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1961, vol. 82, № 8, p. 1086.
119. Kikuchi Yasuo — РЖХ, 1962, 24Р119.
120. Багдасарьян Х. С. — Acta Phys. Chim., 1944, vol. 19, p. 266.
121. Yoshitake Tashihiko — РЖХ, 1973, 6С175.
122. Пат. № 3.303.174 (1968); США—РЖХ, 1968, 20, С 232.
123. Катадзима Масахико, Камияма Хидэо, Окамура Сейдзо — РЖХ, 1971, 9С153.
124. Breitenbach J., Stranzl H. — РЖХ, 1971, 16С138.
125. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 429.
126. Bateman L., Gee G. — Trans. Far. Soc., 1951, vol. 47, p. 155.
127. Багдасарьян Х. С., Ревзин А. Ф. — Кин. и кат., 1963, т. 4, вып. 4, с. 844.
128. Бельговский И. М., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. — ВМС, 1964, т. 6, № 5, с. 871.
129. Bamford C., Dewar M. — Nature, 1946, vol. 158, p. 380.
130. Бельговский И. М., Сахоненко Л. С., Ениколопян Н. С. — ВМС, 1966, т. 8, № 3, с. 369.
131. Dickinson R. G. — J. Chem. Phys., 1938, vol. 42, № 3, p. 740.
132. Zimmermann J., Noyes R. M. — J. Phys. Chem., 1950, vol. 18, № 3, p. 658.
133. Hadon W. L., Rice O. K. — K. Chem. Phys., 1942, vol. 10, № 2, p. 445.
134. Burnett G. M., Melville H. W. — Nature, 1945, vol. 156, p. 661.
135. Mackay M. H., Melville H. W. — Trans. Far. Soc., 1949, vol. 45, p. 323.
136. Bertlett P., Swain C. — J. Am. Chem. Soc., 1945, vol. 67, № 10, p. 2273, 1946, vol. 68, № 11, p. 2381.
137. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — ДАН АрмССР, 1987, № 4, с. 160.
138. Kwart H., Broadbent H., Bartlett P. — J. Am. Chem. Soc., 1950, vol. 72, № 3, p. 1060.
139. Иванчев С. С. — Радиальная полимеризация, Л., Химия, 1985, с. 85.

140. Симомян Л. Х., Погорцова Ж. А., Сафарян Г. Э. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 61.
141. Саядян А. Г., Бояхчян М. Г., Сафарян Э. Б., Акопян Э. А., Агаян А. Э., Бадалян В. Е., Маркосян Д. Е. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 543.
142. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1 (149), с. 169.
143. Лавров Н. А., Лаутин С. Н., Холоднова Т. А., Кукушкина Н. П., Пигулевская О. А., Белогородская К. В. — ЖПХ, 1983, т. 56, № 12, с. 2759.
144. Оуднан Дж. — Основы хим. полим. М., Мир., 1974, с. 273, 311.
145. Будтов В. П., Коган С. И. — ВМС, 1985, А, т. 27, № 9, с. 1858.
146. Сафарян Г. Э., Симомян Л. Х., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Казарян Г. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 482.
147. Graessley W. W., Mittelhauser H. M. — J. Polym. Sci., 1967, A-2, vol. 5, p. 431.
148. Graessley W. W., Hartung R., Uy W. — J. Polym. Sci., 1969, A-2, vol. 7, p. 1919.
149. Salto O., Nagasubramanian K., Graessley W. — J. Polym. Sci., 1969, A-2, vol. 7, p. 1937.
150. Shultz G. V., Stein D. J. — Makromol. Chem., 1962, vol. 52, p. 249.
151. Berry G. C., Craig R. G. — Polymer, 1964, vol. 5, № 1, p. 19.
152. Розенберг М. Э. — Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983, с. 176.
153. Таганов Н. Г. — ВМС, 1982, А т. 24, № 7, с. 1552.
154. Таганов Н. Г. — ВМС, 1983, Б т. 25, № 2, с. 70.
155. Таганов Н. Г. — ВМС, 1985, А т. 27, № 4, с. 732.
156. Таганов Н. Г. — ВМС, 1985, А т. 27, № 4, с. 741.
157. Stein D. J. — Makromol. Chem., 1964, vol. 76, p. 157.
158. Бейлерян Н. М., Сафарян Г. Э., Симомян Л. Х., Чалтыкян Р. О. — ДАН УССР, 1987, сер. Б, № 1, с. 36.
159. Бейлерян Н. М., Сафарян Г. Э., Симомян Л. Х., Чалтыкян Р. О. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 2.
160. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справ. по химии полимеров, К., Наукова Думка, 1971, с. 535.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 429—434 (1987 г.)

УДК 541.127±678.744.422

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

Г. Э. САФАРЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1986

Изучен процесс полимеризации винилацетата в массе с использованием импульсных лазерных стимулирующих источников излучения. Выведено кинетическое уравнение, описывающее зависимость скорости полимеризации от параметров излучения, позволяющее определить отношение констант скоростей элементарных цепных реакций.

Рис. 3, библиограф. ссылки 12.

Использование лазеров для иницирования полимеризации дает возможность управлять свойствами синтетических материалов [1—4]. Высокие плотности мощности импульсного лазерного излучения позволяют за времена, короткие по сравнению с характерными временами роста цепей, создавать очень высокие концентрации первичных радика-

лов ($10^{-4} \div 10^{-6}$ моль/л). Это приводит к нестационарному течению процесса, что, естественно, существенно отличается от стационарной кинетики. Использование лазерных импульсов, длительность которых много меньше средней продолжительности жизни растущего макрорадикала (10^{-4} с), позволяет считать процесс инициирования мгновенным. Это обстоятельство существенно упрощает анализ кинетики полимеризации. В работах [5, 6] сделана попытка анализа кинетических закономерностей при импульсном инициировании процесса. Однако в указанных работах в кинетических уравнениях содержится много параметров, константы различных процессов, концентрации первичных радикалов усложняющие пользование уравнением.

Целью работы является, на основании анализа кинетики процесса полимеризации винилацетата (ВА) в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) под воздействием импульсного лазерного излучения, вывод рабочего уравнения, описывающего связь между скоростью полимеризации и параметрами излучения (частотой следования импульсов и мощностью лазерного излучения), а также выявление сходства или отличия этой зависимости, полученной при лазерном стимулировании процесса, с имеющей место при обычном фотонициировании.

Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов

ВА очищался согласно методике, описанной в работе [7]. АИБН очищался четырехкратной перекристаллизацией из раствора абсолютного метанола и сушился до постоянного веса при 20° . Степень чистоты контролировалась ИК, ЯМР спектроскопией.

Кинетика полимеризации ВА изучалась dilatометрически. Источником фотооблучения служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-500, от которой комбинированным фильтром (УФС-3+10% раствор медного купароса) выделялась полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$ ($\Delta\lambda = 40 \text{ нм}$). В качестве источника лазерного излучения применялся азотный лазер АЛ-202 ($\lambda = 337,1 \text{ нм}$) с пиковой мощностью до 500 кВт, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 5 \cdot 10^{-9}$ с, частота повторения импульсов (ν) от 1 до 60 Гц. Актинометрию проводили на приборе ИМО-2 с погрешностью измерения до 6%. Мощность единичного импульса контролировалась предварительно откалиброванным фотодиодом и осциллографом. Эксперименты проводились при 30° в присутствии $[\text{АИБН}] = 0,042 \text{ моль/л}$, конверсия по мономеру доводилась до 3,5%. Как при фото-, так и при лазерном стимулировании облучалась определенная площадь реакционной кюветы, равная $S = 2,5 \text{ см}^2$. При аналогичных условиях скорость термической полимеризации равна $W_{\text{пол}} = 0,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$, что учитывалось в кинетических расчетах как при фото-, так и при лазернестимулированной полимеризации. Соответствие наших экспериментальных данных (рис. 1) с литературными [8, 9] говорит о корректности постановки эксперимента и чистоте используемых веществ.

В случае использования лазерного источника, т. е. стимулирующее излучение импульсное, надо пользоваться формулой, описывающей скорость полимеризации при прерывистом освещении [8, 10]:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \frac{\tau}{T(m+1)} \cdot \left[\ln \frac{(1+Z_1)e^{T/\tau} + (1-Z_1)e^{-T/\tau}}{2} + \ln \frac{1/Z_2 + (m+1)T/\tau}{1/Z_2 + T/\tau} \right], \quad (1)$$

где

$$Z_{1,2} = \mp A/2\tau + [(AmT/2\tau)^2 + A]^{0.5} \quad (2)$$

$$A = \frac{e^{2T/\tau} - 1}{(1 + mT/\tau)e^{2T/\tau} - (1 - mT/\tau)} \quad (3)$$

T —световое время; t' —темновое время,

$$m = t'/T; \quad \tau = 1/(K_{05} \cdot W_{\text{ин}})^{0.5} \quad (4)$$

время жизни макрорадикалов, K_{05} — константа скорости квадратичного обрыва цепи, $W_{\text{ин}}$ — скорость иницирования процесса, $W_{\text{пер}}$ — скорость полимеризации при прерывистом освещении (при данной частоте повторения импульсов); $W_{\text{непр}}$ — скорость полимеризации при непрерывном освещении.

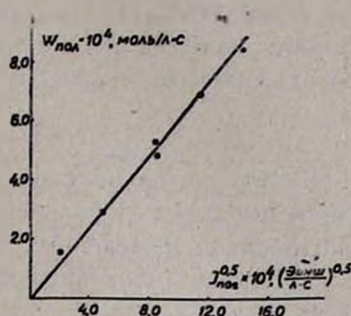


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от мощности излучения при фотоиницировании процесса.

Однако применение импульсных лазерных источников как стимуляторов процесса полимеризации требует трансформации формулы (1), т. к. в этом случае длительность светового времени ($T \simeq 10^{-9}$ с) значительно меньше темнового ($t' \simeq 1/\nu \simeq 10^{-1 \div -2}$ с). Следовательно, $m = t'/T \gg 1$ и $T/\tau \ll 1$, тогда $e^{T/\tau} \simeq T/\tau + 1$. Легко показать, что в этом случае (1), (2) и (3) примут соответственно следующий вид:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \tau/mT \cdot \ln \frac{(1+Z_1 \cdot T/\tau)(1+Z_2 mT/\tau)}{1+Z_2 T/\tau} \quad (5)$$

$$Z_{1,2} = \mp T/2\tau + (1/m)^{0.5} \quad (6)$$

и

$$A = 1/m \quad (7)$$

Подставляя (6) и (7) в (5) будем иметь:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \tau/mT \cdot \ln (1 + Tm^{0.5}/\tau) \quad (8)$$

Принимая во внимание, что при использованных мощностях отсутствуют нелинейные эффекты, для скорости непрерывной лазерностимулированной полимеризации будем иметь уравнение:

$$W_{\text{непр}} = K_p [M] \cdot (W_{\text{ин}}/K_{05})^{0.5}, \quad (9)$$

где K_p — константа скорости роста цепи, $[M]$ — концентрация мономера.

Подставляя (9) и (4) в (8) и принимая, что $W_{\text{ин}} = \beta \cdot J$, будем иметь формулу:

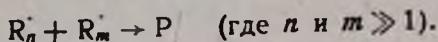
$$W_{\text{пер}} = \frac{K_p [M] (W_{\text{ин}}/K_{\text{об}})^{0,5}}{I} \cdot \frac{1}{(K_{\text{об}}/W_{\text{ин}})^{0,5}} \cdot \ln [1 + (I T K_{\text{об}} \cdot \beta J)^{0,5}] \quad (10)$$

или

$$W_{\text{пер}} = K_p/K_{\text{об}} \cdot [M] \cdot \ln [1 + q (J/\nu)^{0,5}], \quad (11)$$

где $q = (\beta T \cdot K_{\text{об}})^{0,5}$ — постоянная для данной системы. (Оценка значения q для указанных выше условий полимеризации ВА дает значение $q = 0,3 \pm 0,05$).

Уравнение (11), полученное трансформацией (1), описывает зависимость скорости полимеризации от мощности излучения и частоты следования импульсов для случаев, когда цепи обрываются только по акту



Для проверки правильности нашего подхода к данному вопросу и точности выведенного уравнения нами проанализированы результаты серии опытов, проведенных в условиях изменения мощности излучения, при различной фиксированной частоте повторения импульсов. Результаты представлены на рис. 2.

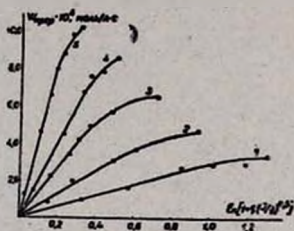


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от мощности излучения при лазерном стимулировании процесса, описываемая формулой (11) в условиях: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 40 Гц.

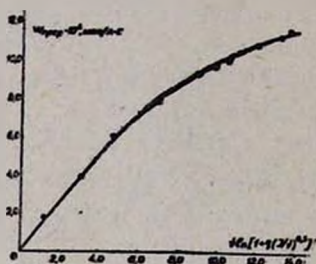


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от частоты повторения импульсов (ν), построенная по формуле (11).

Из тангенсов угла наклона начальных прямолинейных участков кривых, приведенных на рис. 2, рассчитано значение $K_p/K_{\text{об}}$ с использованием формулы (11). Оно оказалось равным $(1,1 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (11) до точки излома на кривых. Отсутствие прямолинейной зависимости между $W_{\text{пол}}$ и $\ln [1 + q (J/\nu)^{0,5}]$, по-видимому, обусловлено тем, что после определенного значения интенсивности излучения, увеличивается концентрация первичных радикалов и цепи обрываются с их участием. То же самое наблюдается и при исследовании зависимости скорости полимеризации от частоты повторения импульсов излучения при определенной, фиксированной мощности излучения (см. рис. 3). В этом случае мощность единичного импульса сохранялась постоянной ($J_{\text{имп}} = 140 \text{ кВт}$) и менялась частота следования импульсов от 1 до 60 Гц. По тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка кривой рассчитано значение $K_p/K_{\text{об}}$, равное $1,19 \cdot 10^{-5}$.

Из сравнения видно, что значения K_p/K_{00} , рассчитанные как на основании рис. 2, так и рис. 3, близки друг к другу и к литературным данным [11]. Надо отметить, что полученное значение, в пределах погрешности эксперимента, удовлетворительно близко и к значению K_p/K_{00} , определенному нами ранее [12].

Предельное значение мощности, после которого наблюдается нарушение прямолинейной зависимости между $W_{пол}$ и $\ln[1 + q(J/v)^{0.5}]$, уменьшается с увеличением частоты следования импульсов. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших мощностях в течение темнового, межимпульсного времени не успевает происходить «гибель» первичных радикалов в такой степени, в какой она происходит при малых значениях v , т. е. в этом случае межимпульсное время намного больше, чем при больших значениях v . Поэтому при больших значениях частоты повторения импульсов как бы происходит накопление первичных радикалов, приводящее к очень быстрой их рекомбинации. Это должно наблюдаться при более низких значениях мощности лазерного излучения. В пользу высказанного предположения говорит также рис. 3.

Таким образом, в определенных пределах мощности импульсных лазерных источников, когда отсутствуют нелинейные эффекты, можно пользоваться по виду простой формулой (11) для расчета отношения K_p/K_{00} , что в сочетании с $K_p/K_{00}^{0.5}$ [8] дает возможность легко рассчитать абсолютные значения K_p и K_{00} .

ԶԱՆԳԱՄՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ԼԱԶԵՐԱԽՔԱՆՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Է. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԻԿԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Առաջարկված է մաթեմատիկական մոդել, որը նկարագրում է իմպուլսային լազերային ճառագայթմամբ հարուցված պոլիմերացման կինետիկական օրինաչափությունները: Ստացված է մաթեմատիկական հավասարում, որն արտահայտում է պոլիմերացման արագության և լազերային ճառագայթման պարամետրերի կապը:

KINETIC ASPECTS OF LASER STIMULATED BULK POLYMERIZATION

G. E. SAFARIAN, R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

The mathematical model describing the kinetics of polymerization processes initiated by pulse laser irradiation has been suggested.

The equation, expressing the polymerization rate as a function of laser irradiation parameters, has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 297 с.
2. Розенберг М. Э. — Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983, с. 9.
3. Пат. № 3405045 (1969), США — С. А., 1969, 70, № 2, 4798.
4. Ораевский А. Н., Пименов В. П., Степанова А. А., Щеглов В. А. — Квантовая электроника, 1974, т. 1, № 7, с. 1276.

5. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
6. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Пирумян А. П. — Межвуз. сб. науч. тр. ЕГУ, Химия и хим. технология, 1982, вып. 1, с. 62.
7. Полуэктов В. А. — ДАН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1415.
8. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М., Соколов В. В. — ВМС, 1982, т. 24, № 12, с. 898
9. Мелконян Р. Г. — Изучение влияния некоторых аминов на кинетику фотополимеризации винилацетата в массе. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1972, 17 с.
10. Гладышис Г. П. — Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата, АН Каз. ССР, 1964, с. 103.
11. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров К., Наукова Думка, 1971, с. 97—102.
12. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — ДАН Арм. ССР, 1987, № 4, с. 160.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 434—438 (1987 г.)

УДК 541.15

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. Е. ЗУРНАДЖЯН, З. А. АКОПЯН,
Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1986

Рентгеноструктурным анализом установлено, что при облучении оксидов алюминия и кремния рубиновым лазером (694,3 нм) происходят фазовые превращения. Для оксида кремния optimum дозы 125 имп. ($P=10$ МВт), образуется β -кристобалит, а для оксида алюминия при дозе 450 имп. образуется α - Al_2O_3 (корунд). Фазовые превращения объяснены терморазогревом и увеличением давления в результате ударной волны при облучении лазером.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Изучение физических и химических явлений, сопровождающих воздействие излучения лазеров на материалы, необходимо для совершенствования технологии лазерной обработки материалов и создания новых методов обработки.

В работах [1, 2] рассматриваются некоторые данные по теплофизике лазерной поверхностной термообработки материалов. Показано, что одним из основных результатов действия лазера на вещества является их нагрев, сопровождающийся изменением формы изделий, а также структурного и фазового состояния. Авторы работы [3] обнаружили, что при воздействии γ -лучей изменяется фазовый состав спаллов. Под действием облучения происходит увеличение количества кристаллической фазы—основной и α -кварца. Увеличение кристаллической фазы происходит в результате роста уже имеющихся кристалликов. Прямое влияние γ -радиации в области доз 50—500 Гр наблюдали в работах [4, 5], в которых авторы предположили, что экстремальная зависимость кривых свойства—доза обусловлена биографическими дефекта-

ми структуры решетки и их превращениями после достижения оптимума облучения.

Ранее нами было изучено влияние лазерного излучения на поверхностные свойства оксидов [6]. Показано, что оно приводит к значительному увеличению поверхностной активности оксидов кремния и алюминия.

В настоящем сообщении рассматриваются структурные изменения и возможности фазовых превращений при воздействии интенсивного импульсного лазерного излучения на оксиды алюминия и кремния.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве источника модифицирующего излучения использовался импульсный рубиновый лазер ($\lambda = 694,3 \text{ нм}$) с длительностью импульса 35 нс, частотой повторения 2 Гц и мощностью одиночного импульса 10 МВт. В качестве оксидов применялись $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксид кремния (аэросил) с $S_{\text{уд}} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$.

Оксиды подвергались предварительной обработке при 500° и давлении 10^{-3} тор в течение 3 ч, после чего нагревались в атмосфере кислорода в вакууме, при комнатной температуре, насыщались водяными парами в течение 15 ч. Рентгенограммы оксидов контрольных и облученных различными дозами лазерного излучения (число импульсов) снимались на установке «Дрон-3».

Дифракционная картина исходного оксида алюминия показывает наличие аморфной и кристаллической фаз. Кристаллическая фаза идентифицируется как низкотемпературная модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1, кр. 1). Образцы подвергались лазерному облучению в различных дозах—100, 200, 400, 450, 500, 600 имп.

Рентгенографические исследования этих образцов показывают, что облучение приводит к образованию новых дифракционных максимумов при углах $2\theta = 25,5, 35,08, 43,33^\circ$ (рис. 1б).

Полученные данные показывают, что образуется новая кристаллическая фаза Al_2O_3 , соответствующая корунду— α -модификации оксида алюминия (табл.). Как видно из рис. 1 (кр. 3), уже при дозе облучения 100 имп. наряду с γ -фазой Al_2O_3 появляется α -модификация Al_2O_3 , а при дозе, равной 450 имп., имеет место максимальное образование корунда.

Образование кристаллической фазы происходит, вероятно, не за счет образования новых кристаллитов, а в результате роста уже имеющих кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые на дифрактограмме слабо замечены.

На рис. 2 приводится дифрактограмма исходного (а) и облученного (б) дозой 125 имп. аэросила. Как видно из рисунка, исходный аэросил отвечает 100% аморфному состоянию, а облученный имеет дифракционный максимум при $2\theta = 21,46^\circ$, что соответствует самому интенсивному пику β -кристобалита с межплоскостным расстоянием $d/n = 4,142 \text{ \AA}$. Затем аэросил подвергался модифицированию лазерным излучением при дозах 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 имп. Необходимо отметить, что при

тех же дозах наблюдается также образование кристаллической фазы β -кристобалита, но в различных количествах.

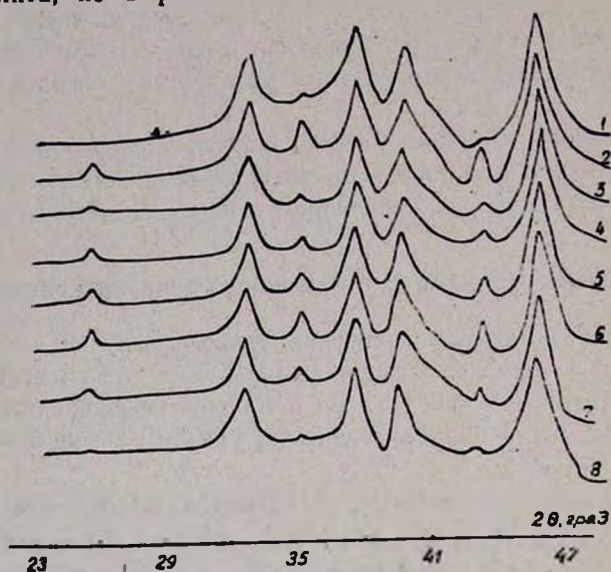


Рис. 1. Дифрактограммы исходного (1) Al_2O_3 и облученного дозой 2 — 450, 3 — 100, 4 — 200, 5 — 300, 6 — 400, 7 — 500, 8 — 600 импульсов.

Таблица

Значение углов, межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		
2θ	d/n	J_i/J_1	2θ	d/n	J_i/J_1
19,48	4,56	40	25,5	3,479	75
31,96	2,80	20	35,08	2,552	90
37,62	2,39	80	37,8	2,379	40
39,52	2,28	50	43,3	2,085	100
45,90	1,997	100	46,22	1,964	11
60,94	1,52	30	52,58	1,74	45
67,08	1,395	100	57,60	1,61	80
85,08	1,14	21	60,06	1,546	3
97,50	1,027	10	66,80	1,401	30

По отношению площадей дифракционных максимумов аморфной и кристаллической фаз определено процентное содержание кристаллической фазы, что составляет приблизительно 2% для образца с дозой облучения 125 имп. Так как указанные оксиды оптически непрозрачны в области 694,3 нм, то возможно поглощение мощных импульсов лазерного света, что должно привести к локальным разогревам [7] до температур фазовых переходов. Кроме чисто температурного разогрева, возможны также фазовые переходы в результате резкого увеличения

давления внутри облучаемых оксидов на протяжении импульса, т. к. известно [8], что при лазерном облучении в системе возникает ударная волна из-за давления света.

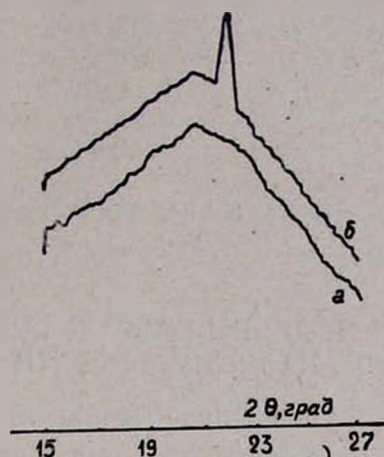


Рис. 2. Дифрактограммы исходного (а) и облученного дозой 125 импульсов (б) аэросила.

ԱՆՈՒՄՆԻ ԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԵՐՈՒՄ ՖԱԶԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Մ. Ե. ԶՈՒՐՆԱՋՅԱՆ, Զ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ռենտգենափառուցվածքային անալիզով հաստատված է, որ ալյումինի և սիլիցիումի օքսիդները ռուբինային լազերով ճառագայթելիս տեղի է ունենում ֆազային փոխարկումներ: Սիլիցիումի օքսիդի համար ճառագայթման դոզայի օպտիմումը 125 իմպուլս է ($P=10\text{ՄՎտ}$) և առաջանում է β -կրիստոֆալիտ, իսկ ալյումինիումի օքսիդի դեպքում՝ 450 իմպուլս, առաջանում է $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ կորունդ:

PHASE TRANSITIONS IN ALUMINIUM AND SILICON OXIDES UNDER THE ACTION OF LASER IRRADIATION

M. E. ZOURNAJIAN, Z. A. HAKOPIAN, R. H. CHALTIKIAN
and N. M. BEYLERIAN

By X-ray analysis data it has been established that on irradiation of aluminium and silicon oxides by ruby laser (694,3 nm) the phase transitions take place. The optimum of dosage for silicon oxide is 125 imp ($p = 10\text{ Mwt}$) resulting crystoballite, whereas aluminium oxide at 450 imp dose results $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). The phase transitions have been explained by arising of thermoheating and pressure increase owing to the striking wave derived from laser irradiation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Углов А. А., Кокора А. Н. — Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 26, с. 1189.
2. Крапоушин В. С. — Поверхность, 1982, т. 3, с. 113.
3. Бреховских С. М., Ланда Л. М., Губкина Н. И. — ДАН СССР, 1964, т. 157, № 24, с. 938.

4. Баклачев Э. А., Казарян Г. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 52.
5. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 3, с. 114.
6. Чалтыкян Р. О., Зурнаджян М. Е., Товмасын М. Р. — Тез. док. конф. «Наука—техн. прогрессу», 1986, Тбилиси, с. 83.
7. Барашев П. П., Тальрозе В. Л. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 1, с. 30.
8. Бебчук А. С., Мизин В. М., Салова Н. Я. — Опт. и спектр., 1978, т. 44, № 1, с. 158.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 438—443 (1987 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37 : 666.12.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Al_2O_3 И RF_2 НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КАЛЬЦИЕВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

К. К. ГАЛОЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1986

Исследованы стеклообразование, зависимость изменения кристаллизационной способности и рефрактометрические свойства стекол систем $CaB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Ba$). Исходя из зависимости n_D, d, R, V от состава стекла показано, что атомы алюминия и магния входят в структуру стекла в виде тетраэдров AlO_4 и $Mg(O,F)_4$.

Рис. 3, библиограф. ссылки 10.

Фторсодержащие боратные стекла обладают рядом характерных свойств, делающих их незаменимыми в технике. Это высокая эффективность поглощения медленных нейтронов, уменьшенная относительная дисперсия в синей части спектра, высокие электроизоляционные свойства, легкоплавкость и т. п.

Установление характера изменения боратных стекол в зависимости от аддитивных свойств компонентов стекла—весьма трудная задача, т. к. изменение свойств стекол определяется не только постоянными вводимых компонентов, но и изменением равновесия между BO_3 и BO_4 группировками. Поэтому для разработки стекол с новыми свойствами нужно ориентироваться на результаты исследования свойств простых систем.

Исследованы стеклообразование, кристаллизационная способность, рефрактометрические свойства стекол системы $CaB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Ba$).

Синтез стекол проводился в печи с карборундовыми нагревателями при $1200-1250^\circ$ в течение 60 мин. Псевдобинарные системы $CaB_2O_4-RF_2$ и $-Al_2O_3$ варились в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 в атмосфере азота, стекла тройной системы—в корундовых тиглях. В качестве компонентов шихты использовался предварительно синтезированный CaB_2O_4 (из $CaCO_3$ и H_3BO_3) марки «ос. ч.» и «х. ч.». В качестве других реактивов служили оксид алюминия и фториды щелочно-земельных металлов марок «х. ч.» и «ос. ч.». Потери при стеклообразовании составляли около 1,5—2 масс. %.

Изучение стеклообразования проведено отливкой 20 г расплава на холодную металлическую плиту. Измерение плотности производилось методом гидростатического взвешивания образцов в толуоле ($\Delta d = \pm 0,0002 \text{ г/см}^3$), показателя преломления n_D — иммерсионным методом на микроскопе «ПОЛАМ-112» ($\Delta n_D = \pm 0,001$).

Изучение стеклообразования в системах $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}_2$ показало, что в них существуют сравнительно большие области стеклообразования, которые увеличиваются с уменьшением силы поля вводимого с фторидом катиона. CaB_2O_4 в стеклообразном состоянии не получен. При температурах варки метаборат кальция представляет из себя вязкий расплав, быстро кристаллизующийся при отливке. Данные работы [1] также отмечают невозможность получения стекла состава метабората кальция. В системе $\text{CaO—B}_2\text{O}_3$ стекла образуются лишь в области составов с относительно низкими температурами ликвидуса: приблизительно между границей расслаивания и составом (60 мол. % B_2O_3), после которого температура ликвидуса с возрастанием содержания CaO резко повышается [2]. В системах $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Ba}$) прозрачные стекла получены с фторидами магния и бария, с фторидом кальция стекла получают глушеными.

Области стеклообразования находятся в интервале концентрации (мол. %): 10—50 MgF_2 , 10—40 CaF_2 и 10—60 BaF_2 . Стекла обладают повышенной кристаллизационной способностью, причем склонность стекол к кристаллизации уменьшается в ряду $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2$.

В системе $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ стекла получают с 5—45 мол. % Al_2O_3 . Стеклообразование ограничено, с одной стороны, полем кристаллизации $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а с другой — тройным соединением $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Кристаллизационную способность (КС) стекол определяли поли-термическим методом в шамотных лодочках при выдержке стекла в печи с заданным постоянным распределением температуры на воздухе. Время выдержки составляло 60 мин. Средний перепад температур в градиентной печи составил около $3^\circ/\text{мм}$. Это способствовало уменьшению ошибок определения верхней и нижней границ кристаллизации, связанных с конвекционными потоками и теплопроводностью. КС стекол нами оценена по величине толщины кристаллического слоя, что более соответствует истинной скорости кристаллизации. Попытки оценить кристаллизационную способность по длине отдельных кристаллов не привели к положительному результату, т. к. в большинстве случаев стекла сильно кристаллизовались, образуя при этом большое количество мелких кристаллов. В зависимости от максимальной толщины образующегося слоя стекла исследуемой системы относятся к II—III степени кристаллизации. Максимальная толщина кристаллического слоя стекол изменялась от 0,5 до 2,5 мм, в ряде случаев (стекла с высоким содержанием RF_2 и Al_2O_3) происходила полная объемная кристаллизация. Такая оценка КС, конечно, качественная и не всегда объективная, т. к. поверхностная кристаллизация у разных стекол развивается во времени различно. Для количественной оценки КС нами принят температурный интервал кристаллизации $\Delta T_k = T_{\text{в.г.к}} - T_{\text{н.г.к}}$ ($T_{\text{в.г.к}}$ — температура верхней границы кристаллизации, $T_{\text{н.г.к}}$ — температура нижней границы кристаллизации стекол).

На рис. 1 представлены области стеклообразования и изотермы (ΔT_k) температурного интервала кристаллизации стекол системы $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$. Видно, что с увеличением содержания MgF_2 в псевдобинарной системе сначала происходит уменьшение, а затем увеличение ΔT_k . В случае системы $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ во всем интервале вводимого Al_2O_3 температурный интервал кристаллизации увеличивается. Замена Al_2O_3 на MgF_2 уменьшает (рис. 1) ΔT_k и кристаллизационную способность. Такая диаграмма указывает также и на составы стекол, наиболее устойчивых к кристаллизации. Такие составы располагаются в области содержания CaB_2O_4 62—70 и Al_2O_3 0—8 мол. %.

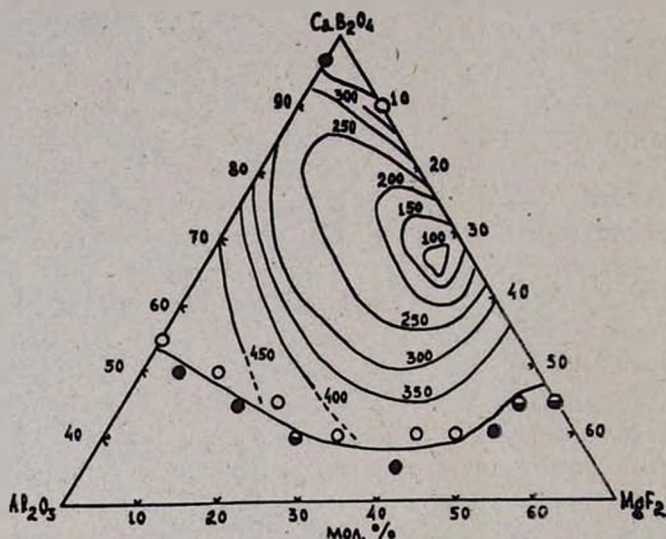


Рис. 1. Область стеклообразования и изотермы интервала кристаллизации стекол системы $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$.

По мере замены бората кальция на фториды плотность постепенно увеличивается и достигает максимального значения у стекол в BaF_2 (рис. 2а). Введение в псевдобинарную систему Al_2O_3 приводит к снижению плотности во всем интервале вводимого компонента. Изменение плотности стекол не носит аддитивный характер, а если учитывать, что мол. вес Al_2O_3 101,06 и MgF_2 62,31, а плотности равны 3,96 и 2,9 г/см³ [3], соответственно, то при замене CaB_2O_4 на MgF_2 и Al_2O_3 происходят существенные изменения в структурной сетке стекол. Для объяснения структурных изменений необходимо иметь значения молярных объемов, а точнее, объемов, занимаемых атомами в одном кубическом сантиметре стекла, т. к. при эквимолекулярном замещении метабората на RF_2 и Al_2O_3 имеет место неравноколичественное замещение атомов. Метод расчета такой же, как в [4, 5]. На рис. 2б представлены значения объемов, занимаемых атомами, в зависимости от концентрации вводимых компонентов. Структурное состояние компонентов Al_2O_3 и B_2O_3 при совместном содержании их в стекле определяется главным образом соотношением $(\text{CaO—Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$, и четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора [6]. Структура исходного кристаллического CaB_2O_4 состоит из длинных цепей BO_3^{1-} групп. При введении не-

больших количеств 5—10 мол. % фторидов и Al_2O_3 наступает стеклообразование, при этом структура исходных стекол состоит из BO_3 и BO_4 группировок с определенным их соотношением [7].

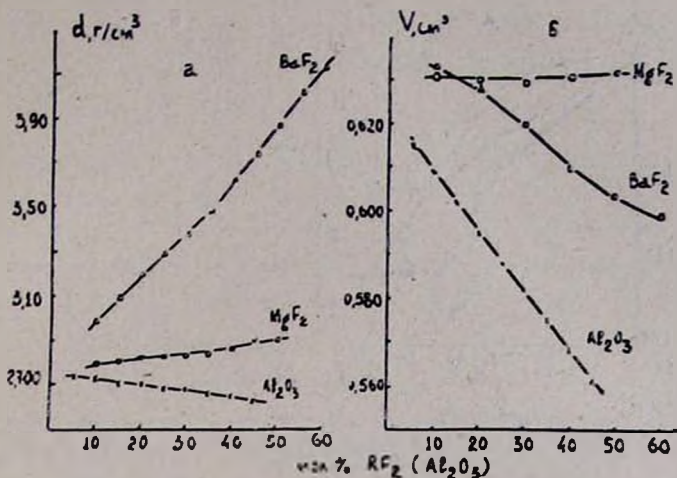


Рис. 2. Изменение плотности — d (а) и общего объема — V (б), занимаемого атомами стекла в 1 см^3 для стекол системы $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{--RF}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

При соотношении $(\text{CaO--Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3 < 1$ ион Al^{3+} отнимает кислород у тетраэдров BO_4 , вместо BO_4 в каркас стекла входят группы AlO_4 , а бор переходит в тройную координацию. Это ведет к уменьшению плотности и снижению уплотнения структуры, т. е. расстояние Al--O ($1,72 \text{ \AA}$) в тетраэдрах AlO_4 намного больше, чем расстояние B--O в борокислородных структурных группах BO_3 и BO_4 ($1,53$ и $1,36 \text{ \AA}$, соответственно). Характер изменения n_D (рис. 3а) в этой серии оказался, как и следовало ожидать, таким же, как и характер изменения плотности, т. к. тетраэдры AlO_4 отличаются низкой преломляющей способностью по сравнению с BO_4 и CaO .

Известно, что молярная рефракция R (расчет R велся согласно формуле Лорентц—Лоренца [8]) прямо пропорциональна ионной поляризуемости. Из всех элементов, входящих в стекла системы $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, кислород в наибольшей степени влияет на величину молярной рефракции. Исходя из этого увеличение R (рис. 3б) с увеличением концентрации Al_2O_3 в стеклах связано, по-видимому, с большей поляризуемостью кислорода в структурных элементах B--O--Al по сравнению с первоначальными элементами B--O--B . Молекулярная рефракция имеет размерность объема и представляет собой реальный объем молекул, находящихся в одном моле вещества. Очевидно, что увеличение этого реального объема в стеклах приводит к еще большему разрыхлению их структурной сетки по мере увеличения содержания Al_2O_3 в стеклах.

Совершенно иное влияние оказывают на свойства и структуру стекол фториды. Увеличение плотности с введением BaF_2 не связано с повышением компактности упаковки структурных мотивов стекол, т. к. его введение приводит к уменьшению объема, занимаемого атомами в 1 см^3 и увеличению полостей в структурном каркасе стекол. Это при-

водит к уменьшению n_D и увеличению молярной рефракции, связанных с реальным объемом молекул.

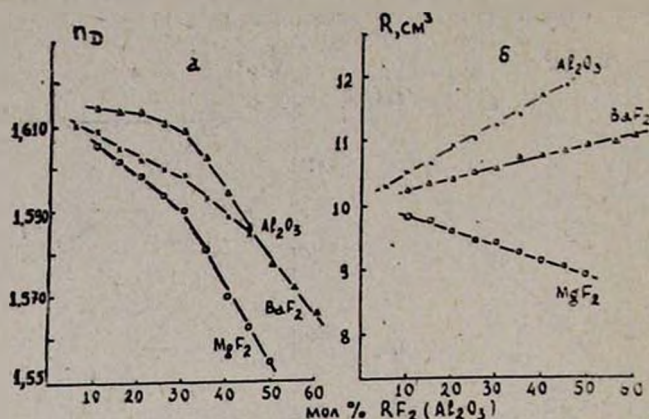


Рис. 3. Изменения показателя преломления — n_D (а) и молярной рефракции — R (б) стекол систем CaB_2O_4 — $\text{RF}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

В случае MgF_2 увеличение плотности не сопровождается сильными объемными изменениями (рис. 2), что связано, по-видимому, с близостью параметров взаимозаменяемых структурных групп. Известно, что группы $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_4$ могут участвовать в построении сетки фторборатных стекол [9, 10]. На это указывает также повышение устойчивости стекол к кристаллизации при замене CaB_2O_4 на MgF_2 . Магнийфторидные группы встраиваются в борокислородную сетку с образованием донорно-акцепторных связей и предоставлением атомам бора вакантной орбиты для пары неподеленных электронов атома фтора. Однако вследствие электроотрицательности фтора его ковалентно-ионная связь с магнием, по-видимому, значительно прочнее, чем донорно-акцепторная связь с бором, в связи с чем атомы фтора локализованы в ближайшем окружении атомов магния, избыточные отрицательные заряды групп $[\text{Mg}(\text{O},\text{F})_4]^{2-}$ компенсируются катионами кальция.

Встраивание групп $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_4$ в структурную сетку стекол приводит к повышению плотности стекол и компактности упаковки структурных мотивов стекла. Снижение n_D , несмотря на увеличение плотности, связано с заменой более высокопреломляющей боратной составляющей стекла на фторид, имеющий меньший показатель преломления.

ԿԱԼՑԻՐՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ Al_2O_3 և RF_2 ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Կ. ԳԱԼՅԱՆ և Ն. Բ. ԿԵՅԱԶՅԱՆ

Հետազոտվել է CaB_2O_4 — Al_2O_3 — RF_2 ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) համակարգերի ապակեզոյացումը, ապակիների բյուրեղացման ընդունակության փոփոխության օրինաչափությունը և ռեֆրակտոմետրիական հատկությունները:

Ելնելով ապակիների բաղադրության և n_D , d , R , V միջև դրսևորված ռեկորդ կապից ցույց է տրված, որ ալյումինի և մագնեզիումի ատոմները

A STUDY OF INFLUENCE OF Al_2O_3 AND RF_3 ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF CALCIUM-BORATE GLASSES

K. K. GALOYAN and N. B. KNYAZIAN

The glassformation and variations of crystallization ability, as well as refracting properties of $CaB_2O_4-Al_2O_3-RF_3$ ($R-Mg, Ca, Ba$) glasses have been investigated. The modes of n_D , d , R , V as functions of glass contents indicate that the atoms of aluminium and magnesium in the structure of glasses are present in the forms of AlO_4 and MgF_4 tetrahedrons.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. — Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л., Наука, 1979, ч. 2, с. 486.
2. Levin E. M., Robbins C. R., Menard U. E. — Phase Diagrams for Ceramists, Am Cer. Society, Columbus, 1964, p. 543.
3. Нираи-Сабо И. — Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969, с. 504.
4. Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 356.
5. Hernandez J. M., Oleo-Mazo A. — Boletine Soc. Esp. Ceram., 1971, vol. 10, № 1, с. 37.
6. Аппен А. А. — Химия стекла. Л., 1974, с. 352.
7. Галоян К. К., Князян Н. Б., Костянян К. А. — Тез. доклада на Всесоюзном симпозиуме «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол», Рига, 1985, с. 112.
8. Иоффе Б. В. — Рефрактометрические методы химии. Л., 1974, с. 400.
9. Князян Н. Б., Халилев В. Д. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 122.
10. Манукян Г. Г., Ласков Г. Г., Халилев В. Д. — Физика и химия стекла, 1985, II, № 2, с. 256.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 443—447 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853.3+547.854.83

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

XV. СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-, 4-СУЛЬФОНАМИДОПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН,
Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

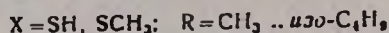
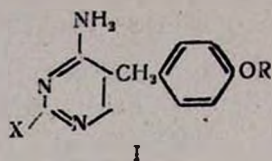
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VI 1985

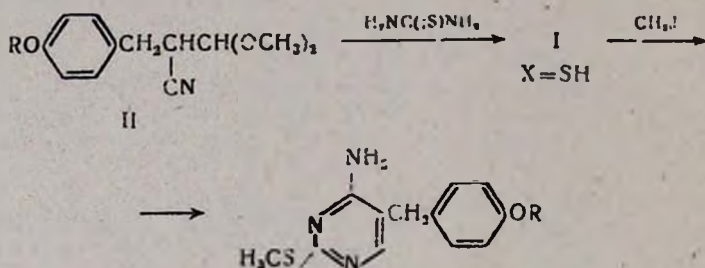
Осуществлен синтез 2-меркапто-4-аминопиримидинов, которые действием йодистого метила превращены в 2-метилтиопроизводные. Получен ряд 2-меркапто-, 2-амино-4-сульфонамидопиримидинов. Испытано антибактериальное действие вышеуказанных соединений.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами были получены некоторые аналоги 2,4-диаминопиримидинов I ($X = \text{NH}_2$) [1], обладающие ценными фармакологическими свойствами [2—5]. В продолжение этих исследований с целью изучения связи структуры с биологической активностью в настоящей работе описан синтез 2-меркапто-, 2-метилтиопиримидинов I.



Соединения I ($X = \text{SH}$) получены конденсацией диметилацеталей соответствующих α -циандигидрокоричных альдегидов II [1] с 5 эквивалентами тиомочевины.

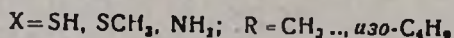
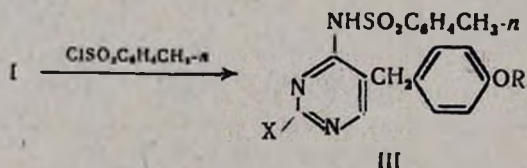


Строение соединений I ($X = \text{SH}$) доказано данными масс-спектров.

Характерным для I ($X = \text{SH}$, $R = \text{CH}_3$) является распад пиримидинового ядра, протекающий через элиминирование как NCSH (188(10)), так и NCS (189 (19)). I ($X = \text{SH}$) переведен в 2-метилтиопроизводное I ($X = \text{SCH}_3$) с помощью йодистого метила. Выходы при этом невысокие (36—50%). Применение более сильного алкилирующего агента — диметилсульфата не повысило выхода. Так же оказалась неудачной попытка синтезировать соединение I ($X = \text{SCH}_3$) циклизацией II с сульфатом S-метилизотиомочевины в присутствии метилата натрия.

Представлялось интересным сочетание двух групп, пиримидиновой и сульфамидной, обладающих в отдельности антибактериальной активностью.

Исходя из этого был осуществлен синтез соединений III.



Сульфонамиды III в масс-спектре не дают молекулярных пиков, однако обнаружены пики ионов $(M - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$

и ряд характерных фрагментов, позволяющие идентифицировать соединения данного ряда.

Испытано антибактериальное действие соединений I ($X=NH_2$, SH, SCH_3), III методом серийных разведений в отношении золотистого стафилококка и дизентерийной палочки. Соединения I ($X=H$, CH_3), III не проявили активности—минимальная, задерживающая рост культуры концентрация (МЗК) их равна 1,2 мг/мл и выше, МЗК I ($X=NH_2$) меньше. Для соединений I ($X=NH_2$, $R=CH_3$, *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9) она равна 0,62—0,15 мг/мл, а соединения I ($X=NH_2$, $R=C_2H_5$, C_3H_7) проявляют антибактериальное действие. МЗК их равна 0,07—0,035 мг/мл. Таким образом, 2-аминопроизводные I ($X=NH_2$) проявляют *in vitro* большую активность по сравнению с меркапто- и метилтиопроизводными I ($X=SH$, SCH_3). Соединения I ($X=NH_2$) и III ($R=C_2H_5$, C_3H_7) испытаны *in vivo* при экспериментальной стафилококковой инфекции белых мышей (вызванной штаммом 4—0 и Smith) в дозах 1000—1500 мг/кг при введении внутрь. Соединения III, содержащие сульфонамидную группу, проявили некоторую активность, они продлевали жизнь зараженных животных по сравнению с контрольными (нелечеными), остальные лишены активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10, масс-спектры—на приборе MX-1303. Ионизирующее напряжение 30 эВ, температура нагревания на 30—40° ниже температур плавления. ПМР спектры сняты на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 МГц в растворе диметилсульфоксида- D_6 , с внутренним стандартом ТМС.

2-Меркапто-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины I ($X=SH$). Смесь метилата натрия, приготовленного из 1,38 г (0,06 г-ат) натрия и 100 мл безводного метанола 0,01 моля II и 3,8 г (0,05 моля) тиомочевны при перемешивании кипятят 12—13 ч. Метанол отгоняют и доводят температуру в колбе до 160—170°. Прибавляют 130 мл воды, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 1). ИК спектр I ($R=$ *изо*- C_3H_7 , $X=SH$), ν , cm^{-1} : 1600, 1620 (аром. кольцо), 2150 (SH), 2830—3350 (NH_2).

Масс-спектр I ($X=SH$, $R=CH_3$), m/z : 247 (100) (M^+), 246 (25) ($M-1$) [6], 216 (20) ($M-1-OCH_3$), 121 (79) ($CH_3OC_6H_4CH_2$), 183 (10) ($M-NCSH$), 161 (15) ($M-NCSH-HCN$), 81 (39) ($M-NCSH-HCN-C_6H_4OCH_3$), 75 (50) ($M-NCSH-HCN-C_6H_4OCH_3-OCH_3-H$), 189 (19) ($M-NCS$).

2-Метилтио-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины I ($X=SCH_3$). К 0,56 г (0,01 моля) едкого кали, растворенного в 50 мл безводного метанола, прибавляют 0,01 моля I ($X=SH$), нагревают на водяной бане 5—10 мин. После охлаждения прибавляют 2 г (0,014 моля) йодистого метила и продолжают нагревание 1 ч. Затем отгоняют спирт, прибавляют 100 мл воды, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 1).

В масс-спектрах I ($X=SCH_3$), кроме молекулярных пиков, обнаружены пики ионов ($M-CH_2S$) $^+$, (Δ -олефин) $^+$, (M -олефин-HCN),

$(M-C_6H_4OR-HCN)^+$, $(M-C_6H_4OR-SCH_3)^+$, $(M-C_6H_4OR-CH_2SCN)^+$,
 $(M-CH_2C_6H_4OR)^+$ и другие.

Таблица 1

2-Меркапто-, 2-метилтио-4-амино-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидин I

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
CH ₃	SH	70	265–267	16,69	13,20	16,69	12,96
C ₂ H ₅	SH	75	258–259	16,32	12,30	16,08	12,27
C ₃ H ₇	SH	74	264–266	14,96	11,34	15,26	11,64
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	SH	77	251–253	15,07	11,63	15,26	11,64
C ₄ H ₉	SH	73	261–263	14,30	11,15	14,52	11,08
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	SH	70	268–270	14,66	11,38	14,52	11,08
CH ₃	SCH ₃	40	192–194	15,90	12,00	16,08	12,27
C ₂ H ₅	SCH ₃	45	175–177	14,90	11,50	15,26	11,64
C ₃ H ₇	SCH ₃	49	183–185	14,42	11,83	14,52	11,08
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	SCH ₃	36	94–96	14,36	10,83	14,52	11,08
C ₄ H ₉	SCH ₃	43	221–223	14,10	10,21	13,85	10,56
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	SCH ₃	50	108–110	13,73	10,32	13,85	10,56

4-Сульфонамидопиримидины III. К 0,005 моля I (X=NH₂, SH, SCH₃) в 5 мл сухого пиридина, предварительно охлажденного до 5°, постепенно прибавляют 0,95 г (0,005 моля) *п*-толуолсульфохлорида и смесь оставляют при комнатной температуре 12–15 ч. Прибавляют 50 мл воды, кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 2).

Таблица 2

4-Сульфонамидопиримидины III

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
CH ₃	SH	62	182–184	10,75	16,35	10,47	15,97
C ₂ H ₅	SH	60	81–83	10,45	15,09	10,11	15,43
C ₃ H ₇	SH	59	118–119	10,08	15,21	9,78	14,92
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	SH	57	96–97	9,94	15,20	9,78	14,92
C ₄ H ₉	SH	52	105–107	9,33	14,75	9,47	14,45
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	SH	51	84–85	9,77	14,09	9,47	14,45
C ₄ H ₉	SCH ₃	50	163–164	9,48	13,70	9,18	14,01
CH ₃	NH ₂	52	145–146	14,75	8,50	14,57	8,34
C ₂ H ₅	NH ₂	50	156–158	14,40	8,33	14,06	8,04
C ₃ H ₇	NH ₂	51	175–177	13,37	7,59	13,58	7,77
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	NH ₂	55	195–197	13,26	7,73	13,58	7,77
C ₄ H ₉	NH ₂	53	191–193	13,40	7,82	13,13	7,52
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	NH ₂	57	210–211	12,87	7,70	13,13	7,52

ИК спектр III ($X=SH$, $R=изо-C_3H_7$), ν , $см^{-1}$: 1160 и 1320 (SO_2), 1600, 1610 (аром. кольцо), 2150 (SH), 2850—3300 (NH).

Масс-спектр III ($X=SH$, $R=CH_3$), m/z : 246 (14) ($M-SO_2C_6H_4CH_3$)⁺ - 155 (24) ($SO_2C_6H_4CH_3$)⁺, 91 (100) ($SO_2C_6H_4CH_3-SO_2$)⁺, 278 (60) (M), SO_2-HSCN), 171 (10) ($M-SO_2-HSCN-C_6H_4OCH_3$), 279 (22) ($M-SO_2-SCN$), 139 (26) ($M-SO_2C_6H_4CH_3-C_6H_4OCH_3$), 125 (20) ($M-SO_2C_6H_4CH_3-CH_2C_6H_4OCH_3$), 215 (28) ($M-SO_2C_6H_4CH_3-OCH_3$), 81 (10) ($M-SO_2C_6H_4CH_3-C_6H_4OCH_3-NCS$).

Масс-спектр III ($X=NH_2$, $R=CH_3$), m/z : 229 (24) ($M-SO_2C_6H_4CH_3$)⁺, 155 (56) ($SO_2C_6H_4CH_3$)⁺, 289 (10) ($M-SO_2-OCH_3$), 278 (10) ($M-SO_2-NH_2CN$), 246 (55) ($M-SO_2-OCH_3-NHCN$), 121 (36) ($CH_2C_6H_4OCH_3$), 187 (14) ($M-SO_2C_6H_4CH_3-NH_2CN$). Кроме ряда общих направлений распада III ($X=SH$) и III ($X=NH_2$), существуют различия: 230 (100) ($M-SO_2C_6H_4CH_3+H$)⁺, 199 (42) ($(M-SO_2C_6H_4CH_3+H)-OCH_3$)⁺, 215 (48) ($(M-SO_2C_6H_4CH_3+H)-CH_3$)⁺, 188 (16) ($(M-SO_2C_6H_4CH_3+H)-NH_2CN$).

ПМР спектр III ($X=NH_2$, $R=изо-C_3H_7$), δ , $м. д.$: 1,2 д (6H, $CH(CH_3)_2$), 2,22 с (3H, CH_3 -тозил), 4,42 м (1H, $CH(CH_3)_2$), 3,5 с (2H, CH_2), 7,8 с (1H, пиримидин. кольцо), 7,12 м (NH, фенил, NH, NH_2).

ԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱԹԻՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XV. 4-ԱՄԻՆՈ-, 4-ՍՈՒԼՖՈՆԱՄԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՐԱԿՏԵՐԻԱԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Յու. Չ. ՏԵՐ-ՀԱԲԱՐՅԱՆ Լ Բ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Սինթեզված են 2-մերկապտո-, 2-մեթիլթիո-4-ամինո-5-պ-ալկոբսիբեն-զիլպիրիմիդիններ, որոնց փոխազդմամբ 4-մեթիլբենզոլսուլֆոբլորիդի հետ ստացված են համապատասխան 4-սուլֆոնամիդպիրիմիդիններ: Ուսումնասիրված է նրանց հակաբակտերիալ հատկությունները:

ARYLSULPHONIC ACID'S DERIVATIVES

XV. SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF SOME 4-AMINO-, 4-SULPHONOAMIDOPYRIMIDINES

L. A. GRIGORIAN, M. H. KALDRIKIAN, Yu. Z. TER-ZAKARIAN
and R. V. PARONIKIAN

2-Mercapto-4-aminopyrimidines have been prepared by the condensation of the corresponding acetals with thiourea and converted to methylthiopyrimidines by the action of methyl iodide. The scope of 2-mercapto-2-amino-4-sulphonoamidopyrimidines has been obtained. Antibacterial activity of the latter has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Л. А., Аколян М. Е., Калдрикан М. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 722.
2. Gurd F. H., Rose F. L. — J. Chem. Soc., 1946, 343; Russel P. B., Hitchings R. H. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 376.
3. Singh T., Stein R. G., Biel J. H. — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, p. 326.
4. Хромош-Борисов Н. В., Туходеева И. И. — Хим.-фарм. ж., 1970, т. 4, № 6, с. 16.
5. Hitchings G. H., Falco E. A., Vanderwer P. — J. Biol. Chem., 1952, vol. 199, p. 43.
6. Nishiwaki T. — Tetrah., 1966, vol. 22, p. 3117.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

XVI. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ПРОПАРГИЛ- 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-БУТАНОЛИДОВ

Б. С. АРТУНЯН, О. М. НАМ, Т. В. КОЧИКЯН,
Н. Р. НАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

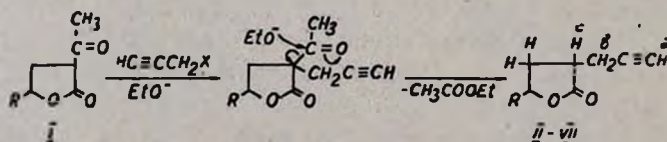
Поступило 3 XI 1986

Разработан удобный способ получения 2-пропаргил-4-замещенных-4-бутанолидов алкилированием 2-ацетил-4-замещенных-4-бутанолидов пропаргилбромидом (хлоридом). Гидратацией пропаргиллактонов получены кетолактоны, а на основе последних—соответствующие диоксоланилпроизводные.

Табл. 3, библиографических ссылок 6.

Пропаргилпроизводные 4-бутанолидов мало изучены. Это можно объяснить отсутствием способов их получения. Между тем в синтетическом аспекте они обладают большими потенциальными возможностями.

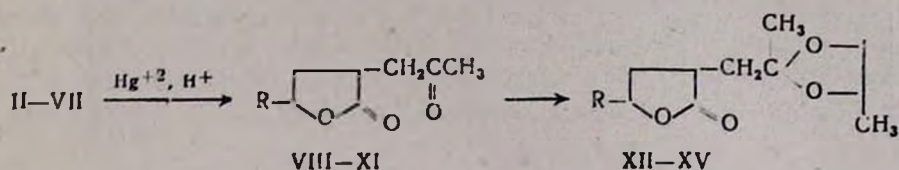
Ранее [1] нами сообщалось о способе получения 2-(γ-хлоркротил)-4-алкокси-4-пентанолидов алкилированием 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов. Указанные соединения являются хорошей сырьевой базой для синтеза индолиллактонов. С целью расширения области применения указанного способа, а также синтеза новых пропаргилпроизводных 4-бутанолидов нами изучено алкилирование 2-ацетил-4-замещенных-4-бутанолидов I бромистым (хлористым) пропаргилом в присутствии небольшого избытка этилата натрия. Найдено, что и в этом случае продукт алкилирования легко подвергается фрагментации и образует 2-пропаргил-4-замещенные-4-бутанолиды II—VII с высокими выходами. В ИК спектрах лактонов II—VII полностью отсутствует поглощение кетонной карбонильной группы и имеются характерные полосы поглощения для пятичленного лактонного кольца и монозамещенного ацетилена.



R=C₅H₁₁, C₆H₁₃, CH₂OR'; R'=C₃H₇, i-C₄H₉, C₅H₁₁, i-C₅H₁₁; X=Br, Cl

Изучена гидратация лактонов II—VII в условиях реакции Кучерова. Найдено, что в результате получают 2-ацетонил-4-замещенные-4-бутанолиды (VIII—XI). Реакция проводится в разбавленном водном растворе серной кислоты в присутствии каталитических количеств сульфата ртути при 55—60°. Выходы составляют 80—85%. Кетолактоны

Было установлено [2—4], что диоксоланилпроизводные различных кетолактонов обладают широким спектром биологического действия, причем направление биологического действия строго зависит от строения диоксоланиллактонов. С целью продолжения этих исследований кетолактоны VIII—XI переведены в соответствующие 2-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил-2')метил-4-замещенные-4-бутанолиды XII—XV взаимодействием лактонов I с α -пропиленгликолем в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты.



Экспериментальная часть

2-Пропаргил-4-замещенные-4-бутанолиды II—VII. Получены из 0,1 моля соответствующего ацетиллактона I, 14,3 г (0,11 моля) бромистого пропаргила, 2,7 г (0,12 моля) натрия и 10 мл абс. этилового спирта по прописи [3]. Константы приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Пронэргил-4-замещенные-4-бутанолиды (II—VII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., С. мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f (А)
						С	Н	С	Н	
II	C_5H_{11}	79	111—112/0,5	1,4643	0,9755	74,40	9,05	74,23	9,28	0,55
III	C_5H_{13}	32	120—121/2	1,4640	0,9644	74,85	9,75	75,00	9,62	0,53
IV	$C_5H_7OCH_2$	81	110—111/1	1,4644	1,0486	67,50	8,00	67,34	8,16	0,51
V	<i>изо</i> - $C_5H_9OCH_2$	80	107/0,5	1,4609	1,0181	68,65	8,70	68,57	8,57	0,49
VI	$C_5H_{11}OCH_2$	81	110/0,5	1,4635	1,0076	69,45	9,05	69,64	8,93	0,48
VII	<i>изо</i> - $C_5H_{11}OCH_2$	80	120—121/2	1,4630	1,0087	69,50	9,10	69,64	8,93	0,50

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770 $\text{C}=\text{O}$ (лактон), 2130, 3300 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 1130, 1190 (COC). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,2 с (1H, CH, а), 2,7 д (2H, CH_2 , в), 3,4 м (1H, CH, с).

Таблица 2

2-Ацетонил-4-замещенные-4-бутанолиды (VIII—IX)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f (A)	Т. пл. семп-карбазона, °C
						C	H	C	H		
VIII	C_6H_{13}	80	140—141/1,5	1,4585	0,9992	69,15	9,90	69,03	9,73	0,59	159—160
IX	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	81	125—126/0,5	1,4550	1,0502	63,30	8,85	63,15	8,77	0,50	117—118
X	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OCH}_2$	85	155/2	1,4575	1,0385	64,60	9,20	64,46	9,09	0,52	113—115
XI	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OCH}_2$	82	129—130/0,5	1,4565	1,0407	64,35	9,15	64,46	9,09	0,53	92—93

2-Ацетонил-4-замещенные-4-бутанолиды VIII—XI. К раствору 2,6 г сульфата ртути в 105 мл 7% водного раствора серной кислоты при 35—40° прикапывают 0,25 моля 2-пропаргил-4-замещенного-4-бутанолида. После 60-минутного перемешивания смесь выдерживают 5—6 ч при 55—60°. Охлаждают, экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 $\text{C}=\text{O}$ (лактон), 1715 $\text{C}=\text{O}$ (кетон), 1190, 1240 (COC).

Таблица 3

2-(2',4'-Диметил-1,3-диоксоланил-2')метил-4-замещенные-4-бутанолиды (XII—XV)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
						C	H	C	H	
XII	C_5H_{11}	80	150—151/1	1,4575	1,0211	66,80	9,75	66,67	9,63	0,50 (B)
XIII	C_6H_{13}	82	156—157/1	1,4580	1,0162	67,80	9,75	67,61	9,86	0,67 (B)
XIV	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$	78	139—140/0,5	1,4570	1,0740	61,85	8,70	61,76	8,82	0,52 (B)
XV	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OCH}_2$	89	147—148/0,5	1,4580	1,0458	63,90	9,50	64,00	9,33	0,54 (B)

2-(2',4'-Диметил-1,3-диоксоланил-2')метил-4-замещенные-4-бутанолиды XII—XV. В колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка, помещают 0,03 моля соответствующего 2-ацетонилбутанолида, 4,6 г (0,06 моля) α -пропиленгликоля, 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты и 80 мл бензола. Смесь кипятят до прекращения выделения воды (2—3 ч). Охлаждают, разбавляют бензолом, промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 $\text{C}=\text{O}$ (лактон), 1130, 1190, 1240 (COC).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՐՈՒՄ
ԼՎԻ. 2-ԱԿՐՈՊԱՐԳԻԼ-4-ՏՆՀԱԿԱԿԱՎԱԾ-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ ՄԻ ՆԱՄ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ,
Ն. Ռ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված է 2-պրոպարգիլ-4-տեղակալված-4-բուտանոլիդների ստացման հարմար եղանակ 2-ացետիլ-4-տեղակալված-4-բուտանոլիդների սուլվոլիտիկական ալկիլացմամբ պրոպարգիլի բրոմիդով կամ քլորիդով: Ցույց է տրված, որ ստացված պրոպարգիլլակտոնների հիդրատացիան բերում է նոր դասի կետոլակտոնների, վերջիններից ստացված են համապատասխան դիօքսոլանային ածանցյալները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETOACIDS

XVI. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-PROPARGYL-4-SUBSTITUTED-4-BUTANOLIDES

V. S. HARUTYUNIAN, O MI NAM, T. V. KOCHIKIAN, N. R. NAZARIAN
and A. A. AVETISSIAN

A convenient method of 2-propargyl-4-substituted-4-butanolides synthesis by alkylation of 2-acetyl-4-substituted-4-butanolides by propargyl bromide (chloride) has been worked out. It has been shown that the hydration of propargyllactones results in the new class of ketolactones. On the basis of the latter the corresponding dioxolanylderivatives have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Аветисян А. А. — Межвуз. сб. «Химия и технология фурановых соединений», Краснодар, 1984, с. 23.
2. Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Данкян М. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 5, с. 422; № 8, с. 682.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Габриелян С. М., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 387.
4. Закс А. С., Юшков В. В., Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Деп. в ЦБНТИ медпром., 1982, вып. 10, № 130.
5. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., т. 35, № 10, с. 668.
6. Пономарев Р. Г., Пономарев Л. Ф., Лысков В. М. — ЖОрХ 1979, т. 8, № 12, с. 2479.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVI. РЕГИОХИМИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ (Z)-3-ХЛОР-2-МЕТИЛ-1,3-АЛКАДИЕН-5-ОНОВ

Г. Г. МЕЛИКЯН, Э. В. БАБАЯН, А. А. ТОСУПЯН и Ш. О. БАДАНЯН

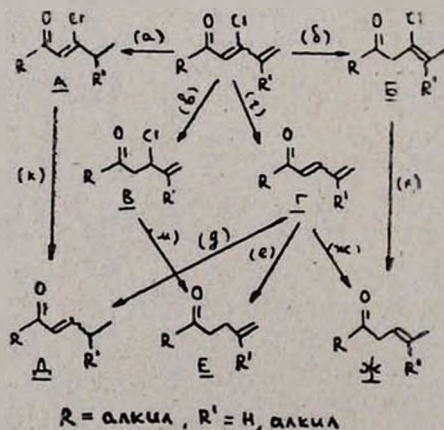
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1986

Изучена региохимия восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-онов цинком в уксусной кислоте и цинк-медной парой различной степени активности (15:1, 45:1, 75:1). Показано, что в результате гидрогенолиза C—Cl связи и последующего 3,4- и 1,4-восстановления диенового фрагмента образуются 2-метил-1-алкен-5-оны и 2-метил-2-алкен-5-оны. Последние получают в равных количествах при восстановлении цинк-медной парой, в то время как при действии цинка в уксусной кислоте преобладает продукт 3,4-восстановления. Детальным исследованием динамики восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она найдены условия выделения промежуточного продукта реакции—(E)-2-метил-1,3-гексадиен-5-она.

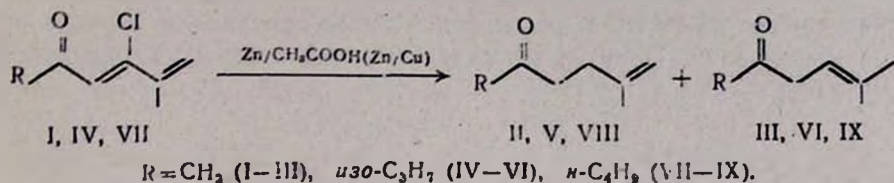
Рис. 1, библи. ссылок 4.

3-Хлор-1,3-алкадиен-5-оны являются винилсодержащими аналогами β-хлорвинилкетонов, обладающих разнообразной реакционной способностью [1]. С точки зрения тонкого органического синтеза отдельный интерес представляет изучение региохимии восстановления данного класса соединений в плане выяснения зависимости ее от структуры и геометрической изомерии субстрата, природы восстанавливающего агента, а также от условий реакции. Потенциально восстановление может протекать по различным маршрутам, включая следующие: а) 1,2-восстановление и образование продуктов типа А; б) 1,4-восстановление (тип Б); в) 3,4-восстановление (тип В); г) восстановление C—Cl связи (тип Г). Дальнейшее 1,2-, 3,4- и 1,4-восстановление диенонов типа Г может приводить к моноеновым кетонам типа Д, Е и Ж (маршруты д, е, ж). Эти же соединения могут образоваться при восстановлении C—Cl связей в хлорсодержащих кетонах типа А, Б, В (маршруты к, л, м),



Возможна также реализация ряда других направлений реакции, протекающих с участием карбонильной группы, а также включающих более глубокое восстановление с образованием несимметричных насыщенных кетонов.

В настоящей работе изучено восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-онов под действием восстанавливающих агентов цинк-уксусная кислота и цинк-медная пара различной степени активности. Восстановление действием цинка в уксусной кислоте проводили при +15° с молярным соотношением субстрат : цинк 1 : 3. Как оказалось, в случае (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) реакция приводит к образованию двух продуктов—2-метил-1-гексен-5-она (II) и 2-метил-2-гексен-5-она (III) в соотношении 73 : 27 по ГЖХ.

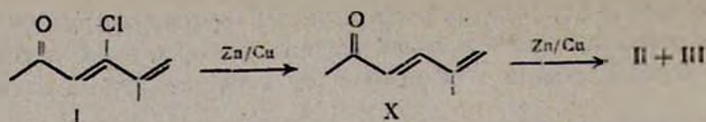


Еноны II и III могут образоваться в результате гидрогенолиза C—Cl связи субстрата I (путь г) и последующего параллельного 3,4- и 1,4-восстановления диенона типа Г (маршруты е, ж) с преобладанием первого направления. Нельзя исключить также альтернативную возможность образования енонов II и III в результате 3,4- и 1,4-восстановления субстрата I (маршруты в, б) и последующего гидрогенолиза C—Cl связей (маршруты м, л). Зафиксировать и идентифицировать какие-либо промежуточные продукты, которые позволили бы сделать вывод о химизме процесса, не удалось. В неочищенном продукте реакции не были также обнаружены соединения, структуры которых свидетельствовали бы о реализации вышеуказанных альтернативных маршрутов реакции.

При восстановлении (Z)-3-хлор-2,6-диметил-1,3-гептадиен-5-она (IV) и (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-нонадиен-5-она (VII) в тех же условиях наблюдается образование продуктов аналогичного строения V и VI, VIII и IX, при этом соотношение их, по данным ГЖХ, составляет V : VI 72 : 28, VIII : IX 84 : 16.

Следует отметить, что в литературе описаны примеры восстановления диенонов действием цинка в уксусной кислоте, в частности, в ряду стероидов [2] и родственных систем [3]. При этом в первом случае констатируется селективное 1,4-, а во втором—1,2-восстановление, что, однако, не может считаться достоверным из-за отсутствия спектральных данных продуктов реакций.

При восстановлении (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинк-медной парой было обнаружено, что промежуточным продуктом реакции является (E)-2-метил-1,3-гексадиен-5-он (X), который затем подвергается параллельному 3,4- и 1,4-восстановлению (маршруты е, ж) с образованием енонов II и III. Диенон X получается, в свою очередь, в результате стереоселективного восстановления C—Cl связи (маршрут г).



С целью установления закономерностей данной реакции нами изучена динамика восстановления в зависимости от активности цинк-медной пары, а также от температуры процесса. Во всех экспериментах молярное соотношение субстрат:цинк составляло 1:6, растворителем служил этанол. Активность цинк-медной пары варьировали изменением молярного соотношения $\text{Zn}:\text{Cu}$, которое составляло 15:1, 45:1, 75:1. Процесс восстановления контролировали по ГЖХ путем отбора и анализа проб через определенные промежутки времени. Процентное соотношение компонентов в реакционной смеси определяли методом простой нормировки. Полученные результаты приведены в графической форме на рисунке.

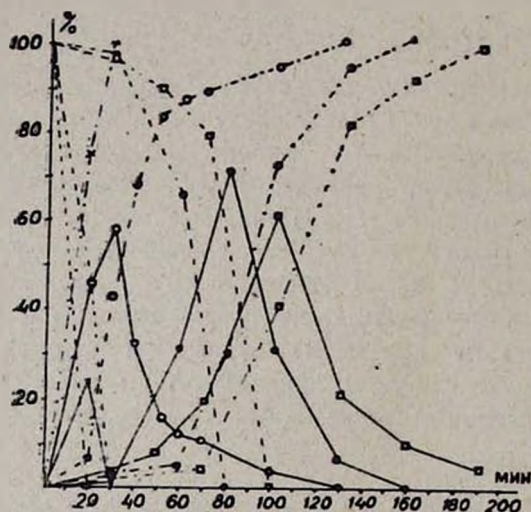


Рис. Динамика восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинк-медной парой при 40°: $\text{Zn}:\text{Cu}$ 15:1 (x), 45:1 (o), 75:1 (□); при 30°: $\text{Zn}:\text{Cu}$ 45:1 (●). Используемые обозначения: I (---), X (—), II + III (---).

Следует отметить, что ключевыми моментами в изучаемой реакции являются следующие: а) время полной конверсии исходного и концентрация диенона в данный момент; б) время полной конверсии диенона, т. е. продолжительность реакции; в) соотношение продуктов 3,4- и 1,4-восстановления (II, III) в процессе реакции и по окончании ее. Как видно из приведенных графиков, в случае цинк-медной пары 15:1 полная конверсия исходного соединения достигается через 20 мин, при этом соотношение $\text{X}:\text{II}+\text{III}$ составляет 24:76. В целом реакция завершается за 30 мин с соотношением $\text{II}:\text{III}$ 51:49. Следует отметить, что указанное соотношение продуктов II и III остается постоянным в процессе реакции. При уменьшении активности восстанавливающего агента (цинк:медь 45:1) полная конверсия исходного наблюдается через

30 мин, причем в этом случае соотношение X/II+III составляет 58:42. Продолжительность реакции при этом возрастает до 130 мин, приводя к смеси II и III в соотношении 52:48. Таким образом, уменьшение активности цинк-медной пары не влияет на региохимию восстановления диенона X, однако приводит к значительному возрастанию содержания промежуточного продукта X в смеси. Можно было бы ожидать, что дальнейшее понижение активности цинк-медной пары приведет к еще большему возрастанию соотношения X/(II+III), однако в случае цинк-медной пары 75:1 искомое соотношение практически не изменилось и через 100 мин оказалось равным 60:40. Продолжительность реакции при этом возросла до 220 мин.

Рассмотренные выше реакции проводились при 40°. Для того, чтобы выяснить, изменится ли концентрация диенона в смеси при понижении температуры, восстановление цинк-медной парой 45:1 было проведено также при 30°. Как оказалось, при этом имеет место возрастание соотношения X/(II+III), которое к моменту полной конверсии исходного составило 70:30. Примечательно, что понижение температуры практически не влияет на региохимию восстановления диенона X и соотношение II:III оказалось 49:51.

На основании полученных данных наиболее оптимальными условиями для получения диенона X следует считать восстановление цинк-медной парой 45:1 при 30°, для получения енонов II и III—цинк-медной парой 15:1 при 40°. В этих условиях проводилось восстановление субстратов IV и VII, что привело к образованию енонов V и VI, VIII и IX в соотношении 46:54 и 50:50, соответственно. Таким образом, судя по конечному результату, восстановление действием цинка в уксусной кислоте протекает с более высокой региоселективностью, чем в случае цинк-медной пары, причем 3,4-восстановление, приводящее к этиленразделенным енонам, значительно превалирует над 1,4-восстановлением, в результате которого образуются метиленразделенные еноны.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены в CCl₄ на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц). Химические сдвиги приведены в м. д. относительно ТМС (шкала δ), КССВ—в Гц. ИК спектры сняты в тонком слое на приборе UR-20, частоты поглощения измерены в см⁻¹. Анализ ГЖХ проведен на хроматографе ЛХМ-8 мд (модель 3) с колонками: № 1 2 м×3 мм, 5% SE-30 („Chromaton N-AW-HMDS“ 0,125—0,160 мм), № 2 1,5 м×4 мм, 5% Reoplex-400 („Chromaton N-Super“ 0,160—0,200 мм), № 3 2 м×3 мм, 5% Reoplex-400 (Chromaton N-Super“ 0,160—0,200 мм), детектор—катарометр.

(Z)-3-Хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-оны (I, IV, VII) синтезированы ацилированием изопропенилацетиленом по описанной методике [4].

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинком в уксусной кислоте. К суспензии 2,73 г (0,042 моля) цинковой пыли в 15 мл ледяной CH₃COOH при +15° прикапывают раствор 2,0 г (0,014 моля) I в 5 мл CH₃COOH. Через час (контроль по ГЖХ) реакционную

смесь отфильтровывают, разбавляют водой (15 мл), трижды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают насыщенным раствором соды до слабощелочной реакции, водой, затем разбавленным раствором HCl до нейтральной реакции, сушат ($MgSO_4$). Эфир отгоняют, остаток перегоняют. Получают 0,6 г (38%) смеси II и III, перегоняющейся при 58—64°/28 мм. Процентное соотношение II : III по ГЖХ (к. № 1, 60°, 30 мл/мин, $t_{удерж.} = 6,2$ и 7,5 мин, соответственно) составляет 73 : 27. ПМР спектр: II 1,7 ушир. с (3H, CH_3), 2,05 с (3H, CH_3CO), 2,14—2,65 м (4H, 3- CH_2 , 4- CH_2), 4,68 ушир. с (2H, $CH_2=$); III 1,59 ушир. с (3H, CH_3), ~1,7 ушир. с (3H, CH_3), 2,02 с (3H, CH_3CO), 3,02 ушир. д (2H, CH_2 , $J_{CH_2CH} = 7,0$), 5,26 расщепл. тр (1H, CH). ИК спектр: 1710 ($C=O$), 1643 ($CH_2=C$). Найдено %: C 74,75; H 11,03. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 75,00; H 10,71.

Восстановление (Z)-3-хлор-2,6-диметил-1,3-гептадиен-5-она (IV) цинком в уксусной кислоте. Аналогично из 2,34 г (0,036 моля) цинковой пыли и 2,07 г (0,012 моля) IV получают 1,04 г (62%) смеси V и VI, т. кип. 85—88/26 мм. Процентное соотношение V : VI по ГЖХ (к. № 2, 74°, 30 мл/мин, $t_{удерж.} = 23,3$ и 27,0 мин, соответственно) составляет 72 : 28. ПМР спектр: V 1,01 д (6H, 2 CH_3 , $J_{CH_3CH} = 7,3$), 1,68 ушир. с (3H, 2- CH_3), 2,0—2,75 м (5H, 3- CH_2 , 4- CH_2 , 6-CH), 4,64 ушир. с (2H, $CH_2=$); VI 1,01 д (6H, 2 CH_3 , $J_{CH_3CH} = 7,3$), 1,57 ушир. с (3H, CH_3), ~1,68 ушир. с (3H, CH_3), 3,05 ушир. д (2H, CH_2 , $J_{CH_2CH} = 7,0$), 5,28 расщепл. т (1H, 3-H). ИК спектр: 1722 ($C=O$), 1660 ($CH_2=C$). Найдено %: C 77,09; H 11,40. $C_9H_{16}O$. Вычислено %: H 77,14; H 11,43.

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-нонадиен-5-она (VII) цинком в уксусной кислоте. Аналогично из 1,95 г (0,03 моля) цинковой пыли и 1,87 г (0,01 моля) VII получают 0,89 г (58%) смеси VIII и IX, т. кип. 82—92°/20 мм. Процентное соотношение VIII : IX по ГЖХ (к. № 3, 95°, 50 мл/мин, $t_{удерж.} = 21,7$ и 23,6 мин, соответственно) составляет 84 : 16. ПМР спектр: 0,86 наруш. т (CH_3 из VIII, CH_3 из IX), 1,05—1,75 м (7- CH_2 , 8- CH_2 из VIII, 7- CH_2 , 8- CH_2 из IX), 2,05—2,65 м (3- CH_2 , 4- CH_2 , 6- CH_2 из VIII, 6- CH_2 из IX); VIII 1,68 ушир. с (3H, 2- CH_3), 4,63 ушир. с (2H, $CH_2=$); IX 1,58 ушир. с (3H, CH_3), ~1,68 ушир. с (3H, CH_3), 2,96 ушир. д (2H, CH_2 , $J_{CH_2CH} = 7,3$), 5,24 расщепл. т (1H, 3-H). ИК спектр: 1715 ($C=O$), 1652 ($CH_2=C$). Найдено %: C 78,32; H 12,00. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,92; H 11,69.

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинк-медной парой. 5,46 г (0,084 моля) цинковой пыли промывают 3% раствором HCl (3×10 мл), дистиллированной водой (2×10 мл), затем порциями по мере обесцвечивания добавляют 70 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II). Образовавшуюся цинк-медную пару (молярное соотношение Zn : Cu 15 : 1) промывают дистиллированной водой (2×10 мл), этанолом (3×10 мл), добавляют 17 мл абс. этанола и при 40° прикипают раствор 2,0г (0,014 моля) I в 3 мл абс. этанола. Через 30 мин (контроль по ГЖХ) реакционную смесь охлаждают, фильтруют, осадок дважды промывают эфиром, отгоняют основное количество этанола, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Объединенные эфир-

ные экстракты промывают водой, сушат (MgSO_4). Эфир отгоняют, остаток перегоняют. Получают 0,9 г (57%) смеси II и III с процентным соотношением по ГЖХ 51 : 49.

Восстановление (Z)-3-хлор-2,6-диметил-1,3-гептадиен-5-она (IV) цинк-медной парой. Аналогично из 1,56 г (0,024 моля) цинковой пыли, 20 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II) (молярное соотношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ 15 : 1) и 0,69 г (0,004 моля) IV перегонкой на воротниковой колбе получают 0,28 г (50%) смеси V и VI, температура бани $110^\circ/30$ мм. Соотношение V : VI по ГЖХ составляет 46 : 54.

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-нонадиен-5-она (VII) цинк-медной парой. Аналогично из 1,56 г (0,024 моля) цинковой пыли, 20 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II) (молярное соотношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ 15 : 1) и 0,75 г (0,004 моля) VII перегонкой на воротниковой колбе получают 0,32 г (52%) смеси VIII и IX, температура бани $125^\circ/30$ мм. Соотношение VIII : IX по ГЖХ составляют 50 : 50.

(E)-2-Метил-1,3-гексадиен-5-он (X). Аналогично из 5,46 г (0,084 моля) цинковой пыли, 23,4 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II) (молярное соотношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ 45 : 1) и 2,0 г (0,014 моля) I при 30° получают 1,5 г неочищенного продукта, который хроматографируют на силикагеле (50 г, 40/100 мкм, элюент гексан : эфир, 3 : 1. Получают 0,43 г (28%) X, n_D^{20} 1,5051. Анализ ГЖХ: к. № 1, 70° , 35 мл/мин, $t_{\text{удерж.}} = 6,4$ мин. ПМР спектр: 1,83 д. д. (3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3\text{H-цис}} = 1,2$, $J_{\text{CH}_3\text{H-транс}} = 0,8$), 2,16 с (3H, CH_3CO), 5,31 уш. с (2H, $\text{CH}_2=$), 5,98 д (1H, 4-H, $J_{4\text{-H-3-H}} = 16,5$), 7,07 д (1H, 3-H). ИК спектр: 1685, 1665 ($\text{C}=\text{O}$, расщепл.), 1610, 1590 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$). Найдено %: C 76,38; H 9,39. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$. Вычислено %: C 76,36; H 9,09.

ՉԱԳԵՅԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХХХХVI. (Z)-3-քլոր-2-մեթիլ-1,3-ալկադիեն-5-ոնների վերապահման ռեֆորմիտման

Գ. Գ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Է. Վ. ՌԱԲԱՅԱՆ, Ա. Ա. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Շ. Հ. ՐԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է (Z)-3-քլոր-2-մեթիլ-1,3-ալկադիեն-5-ոնների ցինկով քացախաթթվում և տարբեր աստիճանի ալտիվոթյան ցինկ-պղինձ զույգով վերականգնման ռեֆորմիտման: Ցույց է տրված, որ $\text{C}-\text{Cl}$ կապի հիդրոգենոլիզի և դիենային ֆրագմենտի հետագա 3,4- և 1,4-վերականգնման հետևանքով առաջանում են 2-մեթիլ-1-ալկեն-5-ոններ և 2-մեթիլ-2-ալկեն-5-ոններ: Վերջիններս ցինկ-պղինձ զույգով վերականգնելիս առաջանում են հավասար քանակներով, իսկ ցինկ-քացախաթթվի դեպքում գերակշռում են 3,4-վերականգնման արգասիքները:

(Z)-3-Քլոր-2-մեթիլ-1,3-հեքսադիեն-5-ոնի վերականգնման դինամիկայի մանրակրկիտ ուսումնասիրությունը թույլ է տվել գտնել ռեակցիայի միջանկյալ արգասիքը՝ (E)-2-մեթիլ-1,3-հեքսադիեն-5-ոնը անջատելու պայման:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXVI. REGIOCHEMISTRY OF (Z)-3-CHLORO-2-METHYL-1,3-ALKADIEN-5-ONES REDUCTION

G. G. MELIKIAN, E. B. BABAYAN, A. A. TOSSUNIAN and Sh. H. BADANIAN

Regiochemistry of (Z)-3-chloro-2-methyl-1,3-alkadien-5-ones reduction by zinc-acetic acid and zinc-copper couple has been investigated. It has been shown that hydrogenolysis of C—Cl bond and subsequent 3,4- and 1,4-reductions of dienic moiety result the formation of 2-methyl-1-alken-5-ones and 2-methyl-2-alken-5-ones. These products have been obtained in equal amounts when zinc-copper couple was employed, whereas the product of 3,4-reduction was found to be prevailed in the case of zinc-acetic acid. By detailed investigations of (Z)-3-chloro-2-methyl-1,3-hexadien-5-one reduction dynamics with zinc-copper couple certain conditions for isolation of reaction intermediate-(E)-2-methyl-1,3-hexadien-5-one have been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбинская М. И., Несмеянов А. Н., Кочетков Н. К. — Усп. хим. 1969, т. 38, с. 961.
2. Fieser L. F., Rajagopalan S., Wilson E., Tishler M. — J. Am. Chem. Soc., 1951 vol. 73, p. 4133.
3. Howe R., McQuilln F. J. — J. Chem. Soc., 1956, part V, p. 2670.
4. Меликян Г. Г., Бабаян Э. В., Баданян Ш. С. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 375.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 458—463 (1987 г.)

УДК 54/541.64+678.6:674

СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИММ-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛАТА

В. К. ПЫЖОВ, В. Е. СНЕГИРЕВ, А. Г. ГОЛЬНИК, Н. И. АСАТРЯН,
В. Н. ЗАПЛИШНЫХ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинской промышленности, Москва

Поступило 19 III 1986

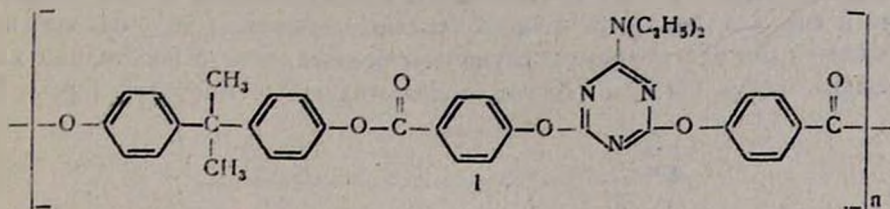
Исследованы некоторые физико-химические свойства пленок и покрытий на основе симм-триазинсодержащего полиарилата. Изучена устойчивость пленок к воздействию γ -излучения на воздухе и в инертной атмосфере; получены покрытия на металле и изучены их физико-механические свойства.

Табл. 2, рис. 1, библиограф. ссылки 6.

Ввиду комплекса ценных свойств полимеры, содержащие симм-триазинный цикл в составе макромолекул (политриазины), привлекают внимание исследователей [1, 2]. Длительное время не удавалось получить поликонденсационного типа политриазины с мол. массой, пре-

вышающей значения 10000 [1], а низкомолекулярность препятствовала проявлению хороших пленкообразующих свойств таких полимеров.

Недавно [3] нами сообщено о возможности получения триазинсодержащих полиарилатов со среднемассовой мол. массой, достигающей 95000, изучении их свойств и склонности к пленкообразованию. Настоящая работа посвящена изучению свойств пленок и покрытий на основе сим-триазинсодержащего полиарилата I строения:



Методом полива на целлофановые подложки 2—4% растворов полиарилата I в органическом растворителе с последующим высушиванием в течение 48 ч при 20° и 48 ч при 90—100° получали бесцветные эластичные пленки толщиной 40—60 мкм. Некоторые свойства полученных таким образом пленок представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства пленок на основе полиарилата I

Растворитель, из которого сформована пленка	d_4^{20} , кг/м ³	σ_2 , МПа	$\sigma_{тек}$, МПа	ϵ_{25}	$tg \delta_{25}$	Относит. удлинение, %	Многократный изгиб, циклы
Хлороформ	1218	9,3	3,7	2,73	0,006	12	660
Диоксан	1204	11,7	4,8	2,90	0,023	20	860
Бензол	~	36,3	14,1	—	—	26	2570

Как видно из таблицы, свойства пленок сильно зависят от типа растворителя, из которого сформована пленка.

В пленках, полученных из раствора полимера I в бензоле, при помощи рентгеноструктурного анализа выявлены следы кристалличности; в случае других растворителей структура пленок полностью аморфная. Судя по прочностным характеристикам (табл. 1), лучшим растворителем для получения пленок является бензол.

Пластифицирующий эффект остаточного растворителя в пленке, по видимому, вносит свой вклад в изменение ее свойств. Действительно, специальными опытами было установлено, что при высушивании пленок вышеописанным способом в их состав входит около 20% (от массы пленки) остаточного растворителя. Длительное (более 50 ч) дополнительное высушивание при 100°/10 мм позволяет снизить содержание растворителя в пленке до 5%. При уменьшении содержания остаточного растворителя в пленке значения максимума тангенса угла диэлектрических потерь ($tg \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ), следовательно, и признаки сегментальной подвижности макромолекул, проявляются

при более высокой температуре (рис.). Это является прямым следствием снижения пластифицирующего эффекта остаточного растворителя, в результате которого внутри- и межмакромолекулярное взаимодействие в пленке усиливаются. Так, при содержании растворителя в пленке около 20% максимум групповой подвижности (первый максимум на кривой температурной зависимости $\text{tg } \delta$) находится в области 0° ; по мере уменьшения содержания растворителя максимум сдвигается в область положительных температур (кр. 2, 3). Не безразличен в этом отношении и тип остаточного растворителя: при одинаковом 20% содержании диоксан сдвигает максимум групповой подвижности относительно хлороформа почти на 20° в область положительных температур (кр. 1, 2).

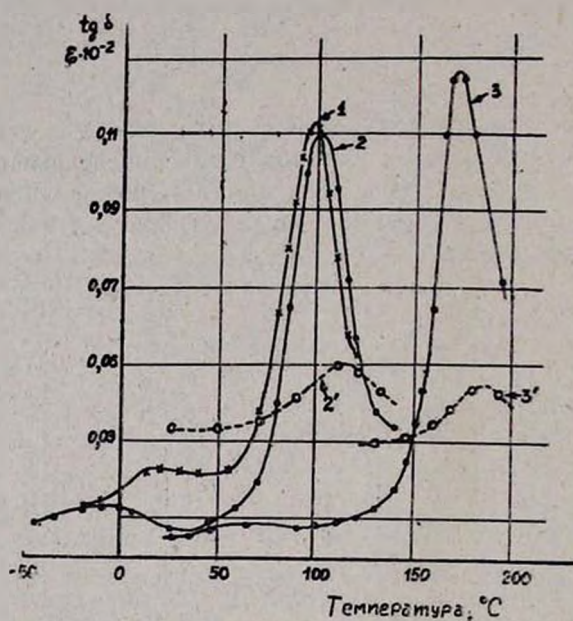


Рис. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (1—3) и ν (2', 3') для пленок полиарилата I, полученных из раствора в диоксане (1) и хлороформе (2, 3) при остаточном содержании растворителя 20 (1, 2, 2') и 5% (3, 3').

Учитывая, что некоторые полиарилаты (например полифенолфталинтерефталат [4]) зарекомендовали себя как радиационностойкие материалы, представлялось целесообразным изучить на примере полиарилата I устойчивость *симм*-триазинсодержащих полиарилатов к воздействию γ -излучения. С этой целью сформованные из раствора в бензоле и высушенные до 5% содержания растворителя пленки I подвергали воздействию γ -излучения при температуре образцов пленки, не превышающей 50° . Облучению подвергали пленки, помещенные в стеклянные ампулы, которые заполняли гелием или воздухом и запаивали.

Как видно из данных табл. 2, облучение пленок, находящихся в атмосфере гелия в дозах от 50 до 300 *Мрад*, не приводит к заметному изменению их прочности. Небольшое снижение относительного удлинения могло быть вызвано структурными изменениями пленок. Однако даже после увеличения дозы облучения до 500 *Мрад* цвет пленок, раствори-

мость и вязкостные характеристики их растворов остаются неизменными. Не обнаружено никаких изменений и в ИК спектрах облученных пленок по сравнению с необлученными. После вскрытия ампул с облученными пленками газообразных продуктов разложения (по данным ГЖХ) не обнаружено. Следовательно, полиарилат I в инертной атмосфере устойчив к воздействию γ -излучения в дозах до 500 *Мрад* и более.

Таблица 2

Влияние γ -облучения на физико-механические свойства пленок
на основе полиарилата I

Доза облучения, <i>Мрад</i>	Толщина пленок, <i>мм</i>	Относительное удлинение, %, после облучения в среде		σ_p , <i>МПа</i> , после облучения в среде	
		гелия	воздуха	гелия	воздуха
0	50	7,0	7,0	37,0	37,0
50	40	5,6	—	38,6	—
150	50	5,6	3,7	36,0	15,0
200	50	5,6	1,2	36,0	6,2
250	60	5,2	—	36,8	—
300	50	5,0	—	37,8	1,2

При облучении же в воздушной среде (табл. 2) уже при дозе в 150 *Мрад* происходит заметное уменьшение прочности пленок, что, вероятно, связано с протеканием окислительной деструкции. Согласно данным ИК спектроскопии, при облучении в воздушной среде в дозе до 150 *Мрад* существенных структурных изменений в строении полимера I не наблюдается. При дозе облучения, превышающей 200 *Мрад*, наблюдается постепенное нарастание интенсивности и уширение в сторону низких частот полосы поглощения C=O группы (ν 1740 см^{-1}), достигающее максимума при 700 *Мрад*. При этом в ИК спектре полимера I возникает также слабой интенсивности уширенная полоса при 3400—3150 см^{-1} , характерная для OH карбоксильной группы, другие области спектра остаются без заметных изменений. При дозе облучения, равной 200 *Мрад*, наблюдается 2-кратное, а при 700 *Мрад*—10-кратное уменьшение вязкости растворов облученного полиарилата I. При 700 *Мрад* на воздухе пленка становится хрупкой и слегка темнеет. Таким образом, при облучении триазинсодержащего полиарилата I на воздухе дозой более 200 *Мрад* в результате интенсивно протекающих деструктивных процессов наблюдается снижение молекулярной массы полимера и ухудшение прочности пленок на его основе. В целом, по радиационной стойкости полиарилат I приближается к полифенолфталеинтерефталату [4].

Исследована также возможность получения покрытий на основе полиарилата I. Нанесением 5% растворов этого полимера в толуоле на предварительно обработанную согласно [5] поверхность пластин стали-3 (нанесение двуслойное с интервалом в 30 мин с последующим вы-

сушиванием 24 ч при 20° и еще 1 ч при 100°/10 мм) получены покрытия на металле. Такие покрытия толщиной около 50 мкм имеют ровную, прозрачную и бесцветную глянцевую поверхность; их адгезия (методом решетчатых надрезов) составляет 1 балл, а прочность при ударе превышает 4,4 н. м.

Полученные таким образом данные, а также высокая тепло- и термостойкость исследованного полиарилата [3] позволяют заключить, что подобного строения политриазины могут представлять значительный интерес в качестве основы для получения пленок и покрытий, отличающихся хорошими физико-механическими характеристиками, теплостойкостью, а также устойчивостью к воздействию γ -излучения.

Экспериментальная часть

Полиарилат I, полученный в соответствии с [3], имеет характеристики: $[\eta] = 0,61$ дл/г при 20°, $\bar{M}_w = 95000$, $T_{разм} = 300-315^\circ$, $T_g = 164^\circ$, $T_{тек} = 207^\circ$, температура начала разложения на воздухе -320° . Вязкостные характеристики образцов пленок до и после облучения определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде для растворов полимера в диоксане. ИК спектры сняты на приборе UR-20 для образцов полиарилата в виде пленок на поверхности кристаллов КВг. Рентгеноструктурный анализ пленок проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 с режимом трубки 30 кВ, 20 мА, с никелевым фильтром при 10—77°. Предел прочности пленок при растяжении, предел текучести, относительное удлинение и многократный изгиб определяли на приборах EZ-100 и ДР-5/3 по ГОСТ 11262-72. Диэлектрические характеристики пленок исследовали при помощи универсального моста Е7-4 по ГОСТ 22372-77, используя для регулирования температуры препаративный столик микронагревателя «Воэтиус». Облучение пленок полиарилата проводили от источника Со₆₀ на установке «РХ-гамма» с мощностью дозы 2 Мрад/ч. Ударную прочность покрытия определяли на приборе У-1А по ГОСТ 4765-59. Все использованные растворители предварительно высушивали и очищали общепринятыми методами [6].

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ԵՎ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Կ. ԳԻԺՈՎ, Վ. Ե. ՄԵԿԻՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԳՈՒՆԿ, Ն. Ի. ԱՍԱՏՐՅԱՆ,
Վ. Ն. ԶԱՊԵՇԵՆԻ Լ Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սիմ-տրիազին պարունակող պոլիարիլատի հիման վրա թաղանթների և ծածկույթների մի շարք ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները: Թաղանթները պատրաստվել են պոլիարիլատի լուծույթներից ցելոֆանային հիմքի վրա: Ուսումնասիրված է օրգանական լուծիչի տեսակի և բնույթի ազդեցությունը թաղանթների ֆիզիկո-մեխանիկական և էլեկտրական հատկությունների վրա, ինչպես նաև նրանց կալոնությունը γ -ճառագայթման նկատմամբ օդում և իներտ մթնոլորտում: Ստացված են ծածկույթներ մետաղի (պողպատ-3) վրա և ուսումնասիրված է նրանց հատկությունները:

THE PROPERTIES OF FILMS AND COATINGS DERIVED FROM s-TRIAZINECONTAINED POLYARYLATES

V. K. PYZHOV, V. Ye. SNEGIRIOV, A. G. GOLNIK, N. I. ASATRIAN,
V. N. ZAPLISHNY and G. M. POGHOSSIAN

Some physico-chemical properties of films and coatings derived from s-triazinecontained polyarylates have been investigated. The stability of the films to γ -irradiation on air as well as in inert medium has been studied. The coatings on metal surface have been obtained and their physico-mechanical properties have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Панкратов В. А., Виноградова С. В. — Усп. хим., 1972, т. 41, № 11, с. 117.
2. Заплишний В. Н., Погосян Г. М. — Пласт. массы, 1983, № 4, с. 14.
3. Пызжов В. К., Заплишний В. Н., Харатьян В. А., Цатурян И. С., Погосян Г. М. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 259.
4. Коршик В. В., Ляшевщ В. В., Родэ В. В., Тимофеева Г. И. — ВМС, 1975, т. 17А, № 8, с. 1684.
5. Карякина М. И. — Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, с. 79.
6. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 438.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 463—464 (1987 г.)

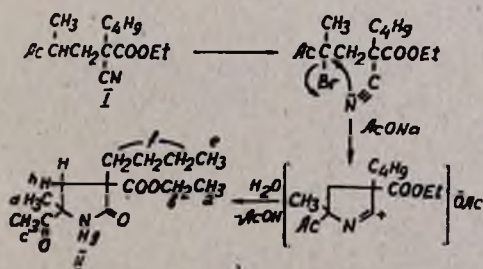
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.294.314.07(088.8)

ПОЛУЧЕНИЕ 5-МЕТИЛ-3-БУТИЛ-3-КАРБЭТОКСИ-5-АЦЕТИЛПИРРОЛИДОНА-2

Известно, что бромирование этиловых эфиров 2,4-дизамещенных-5-оксогоксановых кислот эквимольным количеством брома приводит к соответствующим 4-бромпроизводным, которые при перегонке легко циклизуются, образуя 2,4-дизамещенные-4-ацетил-4-бутанолиды с высокими выходами [1, 2].

Нами найдено, что бромирование этилового эфира 4-метил-2-бутил-2-циан-5-оксогоксановой кислоты (I) в аналогичных условиях и последующая циклизация полученного бромпроизводного безводным ацетатом натрия приводят к 5-метил-3-бутил-3-карбэтокс-5-ацетилпирролидону-2 (II).



Строение соединения II подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Кроме того, оно легко дает положительную реакцию на подоформ, характерную для метилкетонов.

5-Метил-3-бутил-3-карбэтокси-5-ацетилпирролидон-2. В сухую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и воздушным холодильником с газоотводной трубкой, помещают 12,7 г (0,05 моля) I в 50 мл сухого четыреххлористого углерода. Затем при перемешивании и охлаждении водой медленно прикапывают 8 г (0,05 моля) сухого брома в 25 мл абс. четыреххлористого углерода. По окончании добавления продолжают перемешивание 10—15 мин и в вакууме водоструйного насоса, на холоду, удаляют остатки бромистого водорода, а слабым нагреванием—четыреххлористый углерод. К остатку добавляют 20,5 г (0,25 моля) безводного ацетата натрия и 70 мл ледяной уксусной кислоты. После полчасового перемешивания смесь выдерживают 2 ч при 40—45° и отгоняют уксусную кислоту при слабом вакууме. После охлаждения к остатку добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют при 162°/1 мм. Выход 7,9 г (58,7%), т. пл. 55° (водный спирт). R_f 0,62 Silufol UV-254 (бензол:ацетон—3:1). Найдено %: С 62,66; Н 8,70; N 5,00. $C_{14}H_{23}O_4N$. Вычислено %: С 62,45; Н 8,55; N 5,20. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1705 (C=O кетон); 1690 (C=O амид), 1750 (C=O сл. эфир); 3120, 3230 NH. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2 т (3H, CH_3 , e); 1,4—1,65 м (6H, $3CH_2$, f); 1,5 т (3H, CH_3 , a); 2,0 с (3H, CH_3 , c); 2,25 с (3H, CH_3 , d) 2,75 с (2H, CH_2 , h); 4,4 кв (2H, CH_2 , b); 9,25 с (1H, NH, g). Из пробы II получен подоформ обычным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Залинян М. Г., Казарян Ш. А., Арутюнян В. С., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1970, т. 6, вып. 9, с. 1778.
2. Арутюнян В. С., Саркисян О. А., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 748.

В. С. АРУТЮНЯН,
А. С. БУНИАТЯН,
Т. В. КОЧИКЯН,
А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XI 1986

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 547.223

ПОЛУЧЕНИЕ 2,3-ДИБРОМПРОПАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ
НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ И ИХ ПОЛИБРОМИДОВ

Г. Л. ГАБРИЕЛЯН, Л. А. БАБАЯН, Р. П. РИЛО и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский институт йодобромной
промышленности, Саки

2,3-Дибромпропанол (ДБП) широко применяется в разных композициях антипиренов в текстильной промышленности, является полупродуктом в синтезе трис-(2,3-дибромпропил)фосфата, используемого для придания огнестойкости пластмассам и волокнам. Общеизвестным методом получения ДБП является бромирование аллилового спирта при низких температурах в большом объеме четыреххлористого углерода или без применения растворителей. В результате побочной реакции в ходе бромирования появляется бромистоводородная кислота, которая придает кислотность продукту и приводит к образованию 1,2,3-трибромпропана.

В настоящей работе для предотвращения протекания побочных реакций бромирование аллилового спирта проводили в более мягких условиях. С этой целью использовали четвертичные аммониевые соли (ЧАС) и их полибромиды. Бромирование проводили под действием полибромидов ряда пиридиниевых и некоторых моно- и диаммониевых солей, а также взаимодействием брома с аллиловым спиртом в водных растворах солей. Исследования показали, что как жидкие, так и твердые полибромиды ЧАС с количественными выходами бромируют аллиловый спирт в ДБП с регенерацией исходной соли. Установлено, что в обоих случаях получается ДБП с незначительной кислотностью с содержанием следов 1,2,3-дибромпропана. Регенерированные исходные соли в некоторой степени растворяются в ДБП, что усложняет их полное извлечение фильтрацией. Для практически полного извлечения солей требуется промывание ДБП водой. При этом ДБП частично переходит в водный слой, что понижает его выход. Эти явления не наблюдаются при использовании водных растворов бромистого натрия и аммония, практически не растворяющихся в ДБП.

Табл. 2, библиограф. ссылки 10.

Поступило 27 XII 1985

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 1880—В87

от 17 марта 1987 г.

Հնգեանուր և ֆիզիկական բիմբա

- Չալրիկյան Ռ. Հ.—*Գուլիերիզացիոն համակարգերում ընթացող լազերաքիմիական պրոցեսների առանձնահատկությունները* 407
- Սաֆարյան Գ. Ե., Չալրիկյան Ռ. Հ., Բելլերյան Ն. Մ.—*Զանգվածում վիճելուց հետո լազերաֆոնային պրոցեսներից կենսական օրինաչափությունները* 429
- Ջուլեմալյան Մ. Ե., Հակոբյան Զ. Ա., Չալրիկյան Ռ. Հ., Բելլերյան Ն. Մ.—*Այուսմիների և սիլիցիումի օքսիդներում ֆազային փոխարկումները լազերային ճառագայթման ազդեցության տակ* 434

Ֆեֆուգանական և ամալիսիկ բիմբա

- Գալոյան Կ. Կ., Կնյազյան Ն. Բ.—*Կալցիերոտային ապակիների կառուցվածքի և հատկությունների վրա Al_2O_3 և RF_3 ազդեցության ուսումնասիրությունը* 438

Օրգանական բիմբա

- Գրիգորյան Լ. Ա., Կալրիկյան Մ. Հ., Տեր-Ջաքարյան Յու. Զ., Պարոնիկյան Ռ. Վ.—*Արխիմիդիանթրոնների ածանցյալներ, XV. 4-Ամինո-, 4-սուլֆոնամիդազոլերիմիդիկների մի շարք ածանցյալների սինթեզը և հալաբաղադրելազդեցությունը* 443
- Հարությունյան Վ. Ս., Օ Մի Նամ, Ղալիկյան Տ. Վ., Նազարյան Ն. Ռ., Ավետիսյան Ա. Ա.—*Հեռագրողություններ կենտրոնականների և կենտրոնների բնագավառում, XVI. 2-Պրոպարգիլ-4-սեղակալված-4-րուտանոլիդների սինթեզը և որոշ փոխարկումները* 448
- Մելիքյան Գ. Գ., Բաբայան Է. Վ., Թոսունյան Ա. Ա., Բադալյան Շ. Հ.—*Զհադեցած միացությունների ռեակցիաներ, CXXXVI. (Z)-3-Ֆլուոր-3-մեթիլ-1,3-ալկադեն-5-ոնների վերականգնման սեղիոքիմիան* 452
- Պիմով Վ. Կ., Սնեգիրյով Վ. Ե., Գոլնիկ Ա. Գ., Ասատրյան Ն. Ի., Ջալիլշևի Վ. Ն., Պոդոսյան Գ. Մ.—*Սիմ-Տրիագին պարունակող պոլիարիլատի հիման վրա թաղանթների և ծածկույթների հատկությունները* 458

Նամակներ խմբագրության

- Հարությունյան Վ. Ս., Բուհիայան Ա. Ս., Ղալիկյան Տ. Վ., Ավետիսյան Ա. Ա.—*5-Մեթիլ-3-բուտիլ-3-կարբոթթթի-5-ացետիլպիրոլիդոն-2-ի ստացումը* 463

ԳՆՑԻՀԻ-ՆԱՄ ղեկսնացված հոգվածների ռեֆերատներ

- Գաբրիելյան Գ. Լ., Բաբայան Լ. Ա., Բիլո Բ. Պ., Բաբայան Ա. Թ.—*2,3-Դիբրոմ-պրոպանոլի ստացումը մի շարք ամոնիումային ազդերի և Նբանց պոլիբրոմիդների ներկայությամբ* 465

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Чалтыкян Р. С.</i> — Особенности лазерохимических процессов, протекающих в полимеризационных системах	407
<i>Сифарин Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.</i> — Кинетические закономерности лазернотимулированной полимеризации винилацетата в массе	429
<i>Зурнабжан М. Е., Акопян З. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.</i> — Фазовые превращения в оксидах алюминия и кремния при воздействии лазерного излучения	434

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Галоян К. К., Князев Н. Б.</i> — Исследование влияния Al_2O_3 и RF_3 на свойства и структуру кальциевоборатных стекол	438
--	-----

Органическая химия

<i>Григорян Л. А., Калюриян М. А., Тер-Захарян Ю. З., Пароникян Р. В.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. XV. Синтез и антибактериальное действие некоторых производных 4-амино-, 4-сульфонамидопиримидинов	443
<i>Арутюнян В. С., Оми Нам, Кочилян Т. В., Назарян Н. Р., Аветисян А. А.</i> — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. XVI. Синтез и некоторые превращения 2-пропаргил-4-замещенных-4-бутанолитов	448
<i>Меликян Г. Г., Бабаян Э. В., Тосукян А. А., Бадялян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. CXXXVI. Региохимия восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-онов	452
<i>Пыжов В. К., Снегирев В. Е., Гольник А. Г., Асатрян Н. И., Заплишный В. Н., Погосян Г. М.</i> — Свойства пленок и покрытий на основе сим-триазинисодержащего полнарилата	458

Письма в редакцию

<i>Арутюнян В. С., Букиатян А. С., Кочилян Т. В., Аветисян А. А.</i> — Получение 5-метил-3-бутил-3-карбэтокси-5-ацетилпирролидона-2	463
---	-----

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Рило Р. П., Бабаян А. Т.</i> — Получение 2,3-дибромпропанола в присутствии некоторых солей аммония и их полибромидов	465
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Chaltikian R. H.</i> — The Peculiarities of Laser Induced Chemical Processes in the Polymerizing Systems	407
<i>Safarian G. E., Chaltikian R. H., Beylerian N. M.</i> — Kinetic Aspects of Laser Stimulated Bulk Polymerization	429
<i>Zournajian M. E., Hakopian Z. A., Chaltikian R. H., Beylerian N. M.</i> — Phase Transitions in Aluminium and Silicon Oxides under the Action of Laser Irradiation	434

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Galoyan K. K., Knyazian N. B.</i> — A Study of Influence of Al_2O_3 and RF_3 on Properties and Structure of Calcium-Borate Glasses	438
---	-----

Organic Chemistry

<i>Grigorian L. A., Kaldrikian M. H., Ter-Zakarian Yu. Z., Paronikyan R. V.</i> — Arylsulphonic Acid's Derivatives. XV. Synthesis and Antibacterial Activity of Some, 4-Amino-, 4-Sulphonoamidopyrimidines	443
<i>Harutyunian V. S., O Mi Nam, Kochikyan T. V., Nazarian N. R., Avelissian A. A.</i> — Investigations in the Field of Ketolactones and Keloacids. XVI. Synthesis and Some Transformations of 2-Propargyl-4-substituted-4-butanolides	448
<i>Melikian G. G., Babayan E. B., Tossunian A. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXXXVI. Regiochemistry of (Z)-3-Chloro-2-Methyl-1,3-alkadien-5-ones Reduction	452
<i>Pyzhov V. K., Snegiriou V. Ye., Golnik A. G., Asatrian N. I., Zaplishny V. N., Poghosyan G. M.</i> — The Properties of Films and Coatings Derived from s-Triazinecontained Polyarylates	458

Letters to the Editor

<i>Harutyunian V. S., Buntatian A. S., Kochikyan T. V., Avelissian A. A.</i> — Synthesis of 5-Methyl-3-butyl-3-karboethoxy-5-acetyl-pyrrolidone-2 . . .	463
---	-----

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

<i>Gabrielian G. L., Babayan L. A., Rilo R. P., Babayan A. T.</i> — Synthesis of 2,3-Dibromopropanol in the Presence of Some Ammonium Salts or Their Polybromides	465
---	-----

