

осадок экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом, спиртом и эфиром до полной очистки от исходных веществ, затем сушили до постоянного веса в вакууме над P_2O_5 .

Аналогичным образом были получены координационные полимеры с Cu, Co, Pd, а также полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида.

Координационный полимер на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] и пентакарбонила железа. К суспензии 0,5121 г бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] в 20 мл этанола в среде азота прибавляли 0,246 мл пентакарбонила железа. Реакционную смесь при перемешивании облучали УФ-светом (УФ-лампа мощностью 600 вт) в течение 10 час. Полученный темно-фиолетовый осадок отфильтровывали и под азотом промывали хлороформом для освобождения от оставшегося пентакарбонила железа. Дальнейшую очистку и сушку вели так же, как и в предыдущем случае.

Аналогично был получен координационный полимер на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и пентакарбонила железа.

Элементарный анализ полученных полимеров представлен в таблице.

Выводы

1. Получены и охарактеризованы координационные полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила], бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентных меди, кобальта, никеля, железа и палладия.

2. Термическая стабильность для данных полимеров зависит в основном от природы металла и убывает в ряду: Ni > Pd > Co > Cu > Fe.

3. Координационные полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)-фенил]оксида обладают большей растворимостью в пиридине, чем соответствующие полимеры из бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Jones, D. A. Phornton, R. F. Webb, Makromolek. Chem., 49, 62, 1961.
2. Англ. пат. 949848; РЖХим, 1965, 17C220II.
3. J. W. Fisch, J. J. Lagowski, Inorg. Chem., 4, 910, 1965.

УДК 678.744.678.01:54

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Л. В. Кондратьева, Б. В. Котов, Е. Л. Гефтер,
В. И. Серенков*

Проблема защиты полимерных материалов от радиационных повреждений применением небольших количеств добавок представляет собой значительный интерес. В качестве защитных добавок применялись органические соединения различных классов, в том числе некоторые фосфорсодержащие соединения [1, 2]. Однако систематическое исследование влияния структуры последних на их защитное действие ранее не проводилось.

Предмет этого исследования — выяснение защитного эффекта некоторых фосфороганических соединений различного строения.

Защитное действие фосфороганических соединений проверяли на полиметилметакрилате (ПММА), так как при его облучении в нем наблю-

дается преимущественно разрыв главных цепей без заметного спшивания: скорость разрыва цепей в ПММА высока, что делает его чувствительным к защитным добавкам [3].

Экспериментальная часть

ПММА получали по методике [4] радиационной полимеризацией очищенного и обезгаженного метилметакрилата при γ -облучении на источнике Co^{60} дозой 1 $M\text{рад}$ при интенсивности 70 $\text{рад}/\text{сек}$ с последующим прогревом в течение 2 час. при 60°. Полимер переосаждали дважды метанолом из раствора в ацетоне; молекулярный вес полученного полимера ПММА $\sim 1 \cdot 10^6$. Из 3%-ного раствора ПММА в хлороформе (куда предварительно вводили рассчитанное количество добавки) готовили пленку толщиной 100 $\mu\text{м}$. Пленки после испарения растворителя доводили в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ мм) до постоянного веса. Облучение проводили в запаянных ампулах в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ мм .

Число разрывов главной цепи ПММА определяли из среднечисленного молекулярного веса чистого полимера и полимера с добавками до и после облучения [5]. Молекулярный вес вычисляли из характеристической вязкости по формуле $[\eta] = 4.8 \cdot 10^{-5} (1.91 M)^{0.8}$ [5].

Для исследования были взяты: трифенилfosфит $n_D^{20} 1.5910$, т. кип. 177°/2 мм ; трифенилfosфат, т. пл. 49°; трифенилfosфин, т. пл. 79° — синтезированные по известным методикам [6]; их константы соответствуют литературным данным.

Все использованные нами фосфорорганические добавки хорошо совмещаются с ПММА. Количество введенной добавки определяли радиоактивационным методом анализа. Показано, что концентрация трифенилfosфина и трифенилfosфата в пленке после сушки в течение 70—80 час. в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм не отличается от первоначально введенного количества, а концентрация трифенилfosфита в аналогичных условиях несколько уменьшается. Например, в пленку введено 0,1 моля добавки на 1000 г полимера; после сушки количество Р в пленках соответственно: для $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — $3.19 \cdot 10^{-3}$ г/г; $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ — $3.09 \cdot 10^{-3}$ г/г; $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ — $2.79 \cdot 10^{-3}$ г/г.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а показана зависимость числа разрывов главной цепи ПММА в присутствии различных добавок в количестве 0,1 моля на 1000 г полимера от дозы облучения при комнатной температуре. Число разрывов главной цепи чистого ПММА и с добавками линейно возрастает с увеличением дозы. В присутствии добавок число разрывов понижается в сравнении с чистым ПММА, причем при переходе от одной добавки к другой — в различной степени. Коэффициент защиты [7] ПММА в присутствии трифенилfosфата — 0,35—0,38; трифенилfosфита — 0,5; трифенилfosфина — 0,1—0,2.

Аналогичные кривые (рис. 1, б) построены для полимера, облученного при —196°. Эти кривые существенно отличаются от полученных при комнатной температуре. Однако коэффициент защиты при —196° в случае трифенилfosфита и трифенилfosфата остается приблизительно таким же, как при комнатной температуре (для трифенилfosфата — 0,4, для трифенилfosфита — 0,5—0,6). Трифенилfosфин при комнатной температуре оказывает слабое защитное действие, а при —196° практически не защищает.

Пленки ПММА, содержащие трифенилfosфин и облученные при —196°, окрашиваются в интенсивный фиолетовый цвет. При нагревании пленок до комнатной температуры окраска быстро и不可逆но исчезает. Пленки, содержащие трифенилfosфит, трифенилfosфат и не содержащие добавок, остаются прозрачными в видимой области. Для выяснения характера изменений, происходящих в фосфорорганических добавках, нами были сняты спектры поглощения при —196° γ -облученных пленок ПММА с добавками относительно необлученного эталона.

На рис. 2, а показан спектр поглощения ПММА с добавкой трифенилfosфина после облучения дозой 7 $M\text{рад}$. Аналогичный спектр поглощения при 520—540 ммк , приписанный катион-радикалу $+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, получен при радиолизе твердых растворов последнего в CCl_4 [8].

Такое же поглощение наблюдали для замороженных промежуточных продуктов реакции трифенилfosfina с хлоранилом, где также можно ожидать образования катион-радикала $\dot{+} P(C_6H_5)_3$ [9]. Это дает основание предположить, что полученный нами спектр относится к катион-радикалу

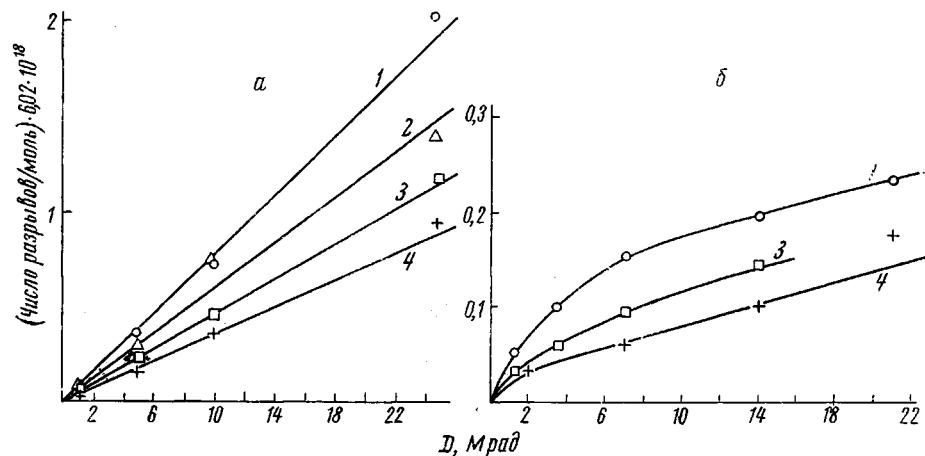


Рис. 1. Зависимость числа разрывов главной цепи ПММА от дозы:
при комнатной температуре (а) и при -196° (б); 1 — ПММА; 2 — ПММА + 0,1 моль/л
трифенилфосфина; 3 — ПММА + 0,1 моль/л трифенилфосфата; 4 — ПММА + 0,1 моль/л
трифенилфосфита

трифенилфосфина и подтверждается также нашими опытами по облучению пленок ПММА, содержащих одновременно трифенилфосфин и дифениламин, который, как известно [10], при облучении в подобных условиях

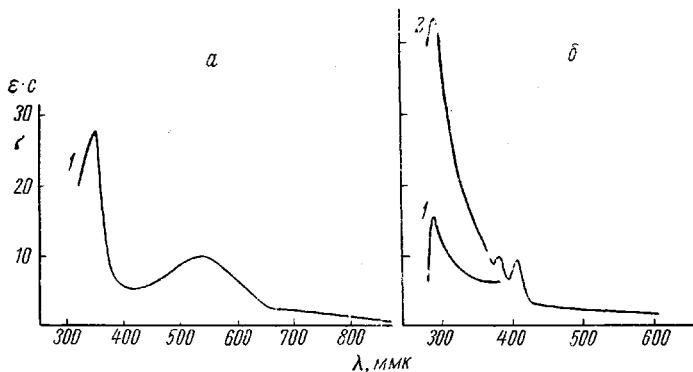


Рис. 2. Спектр поглощения пленки ПММА:
а — с добавкой 0,05 моль/л трифенилфосфина, облученной дозой
7 Mrad; б — с добавкой 0,05 моль/л трифенилфосфита, облученной
дозой 7 Mrad (1) и 35 Mrad (2)

образует катион-радикал. В присутствии дифениламина поглощение в области 520—540 мкм , приписанное нами $\dot{+} P(C_6H_5)_3$, исчезает, остается лишь спектр $\dot{+} NH(C_6H_5)_3$. Эти результаты можно объяснить конкуренцией двух добавок в реакции передачи заряда от полимерной матрицы. Концентрация катион-радикалов трифенилфосфина (рис. 3) достигает максимума при 3—4 Mrad; с увеличением дозы наблюдается ее уменьшение. Убыль количества катион-радикала можно отнести за счет его взаимодействия с какими-то продуктами радиолиза.

Нам представляется странным слабое защитное действие трифенилфосфина по сравнению с азотсодержащими аналогами — ароматическими аминами [10]. Остается предположить, что образующийся катион-радикал трифенилфосфина, в отличие от катион-радикалов аминов, достаточно активен, чтобы вызвать дополнительную деструкцию, или образование $\dot{+}P(C_6H_5)_3$ протекает по механизму иному, чем передача заряда.

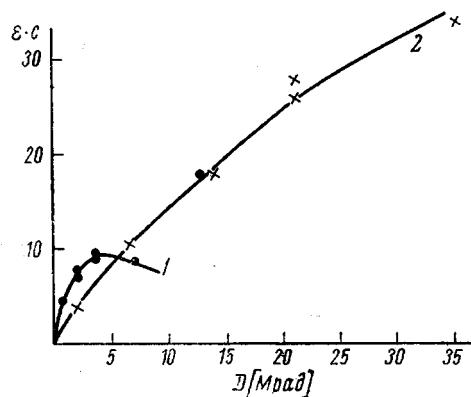
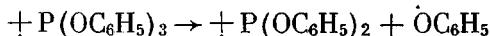


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от дозы облучения пленок ПММА с добавками 0,05 моль/л трифенилфосфина (1) и трифенилфосфита (2)

вращении катион-радикала трифенилфосфита, образующегося в результате передачи заряда:



или при распаде возбужденной молекулы фосфита в случае механизма защиты с передачей энергии возбуждения.

Авторы выражают благодарность Л. А. Смахтину за определение фосфора радиоактивационным методом анализа.

Выводы

1. Структура фосфорорганических соединений в значительной степени оказывает влияние на их антирадиационные свойства. Фосфиты защищают полиметилметакрилат в большей степени, чем фосфат; трифенилфосфин оказывает слабое защитное действие.

2. При облучении пленок полиметилметакрилата, содержащих трифенилфосфин, происходит образование катион-радикала трифенилфосфина, а при облучении пленок, содержащих трифенилфосфит, образуется, вероятно, феноксирадикал. Таким образом, степень и вероятный механизм защиты определяются структурой фосфорорганических добавок.

Научно-исследовательский институт
пластика
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

- П. А. Кирпичников, Л. И. Романова, Пласт. массы, 1965, № 1, 8.
- A. H. Seikler, Mod. Plast., 40, 172, 244, 1962.
- A. R. Shultz, P. J. Roth, G. B. Rathmann, Polymer, 22, 495, 1956.
- O. F. Joklik, Chem. Technik, 13, 357, 1961.
- P. Alexander, D. J. Tombs, Radiation Res., 9, 509, 1958.
- G. M. Kosolapoff, Organophosphorous compound, 1950.
- P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc., A223, 392, 1954.

8. T. Shida, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., **44**, 2369, 1966.
 9. E. A. C. Lucken, F. Ramirez, V. P. Catto, D. Rhum, S. Dershowitz, Tetrahedron, **22**, 637, 1966.
 10. Х. С. Багдасарьян, В. А. Кронгауз, Н. С. Кардаш, Докл. АН СССР, **144**, 101, 1962.
 11. J. Norman, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A230**, 399, 1955.
 12. G. Porter, E. Land, в книге The Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, 1961.
-

УДК 66.095.26:678.746

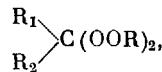
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ДИ-(ТРЕТ.АЛКИЛПЕРОКСИ) АЛКАНАМИ

*O. M. Мащенко, H. I. Мироненко, A. E. Батог,
M. K. Романцевич*

До настоящего времени в литературе имеется незначительное число работ, посвященных исследованию бифункциональных перекисей ди-(трет.алкилперокси) алканов, несмотря на то, что они по инициирующей активности значительно превосходят родственную им перекись третичного бутила.

Достаточно хорошо изучен только один представитель этого класса — 2,2-ди-(трет.бутилперокси)бутан, который с успехом был применен при полимеризации винильных мономеров и отверждении полизэфирных смол [1]. В последнее время была исследована полимеризация стирола в присутствии четырех близких по строению представителей ди-(трет.амилперокси)алканов [2].

С целью изучения влияния строения ди-(трет.алкилперокси)алканов на полимеризацию стирола исследовали перекиси общей формулы



где R — трет.бутил-, трет.амил-, трет.гексил-.

Эти перекисные соединения синтезированы конденсацией соответствующих гидроперекисей третичных алкилов с метилэтокетоном, метилбутилкетоном, бензальдегидом, цикlopентаноном и циклогексаноном в условиях, применяемых для синтеза подобных соединений [3—5]. Индивидуальность полученных перекисей подтверждалась данными элементарного анализа и тонкослойной хроматографией. Содержание основного вещества составляло не менее 96 % (йодометрически). Используемый в опытах стирол после очистки от ингибитора дважды перегоняли в вакууме в токе азота. Содержание мономера было не менее 99,7 %.

Кинетические исследования проводили в дилатометрах блочным методом до 15—20 %-ной глубины превращения мономера в полимер при 80, 90 и $100 \pm 0,05^\circ$ и концентрациях инициатора 1; 0,8; 0,5; 0,2 и 0,1 моля на 100 молей стирола.

Константы инициирования реакции полимеризации k_i рассчитывали по формуле [6]:

$$k_i = k(w_p^2 - w_T^2)$$

(w_p и w_T — скорости полимеризации и термополимеризации стирола соответственно, моль/л·сек; $k = k_T / 2k_p^2 M^2 C$; M — концентрация стирола, моль/л; C — концентрация инициатора, моль/л) и по формуле [7]:

$$k_p^2 / k_i = 1,74 \cdot 10^5 e^{-12740/RT}.$$