

Экспериментальная часть

Мономерные 2-аллокси-5-бромстиролы были синтезированы по ранее описанной методике [1]. Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в массе в стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера и инициатора ее перед запаиванием охлаждали смесью льда и соли, продували азотом, свободным от кислорода, и вакуумировали. Продувание азотом и вакуумирование повторяли несколько раз с целью удаления кислорода воздуха. Запаянные ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре. Образовавшиеся полимеры очищали двукратным осаждением из бензольных растворов метиловым спиртом. Полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

Температуры стеклования полученных полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным с сотр. [2], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (см. таблицу и рис. 4). При определении температур стеклования прилагаемая нагрузка была равной 0,34 кГ/см². Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле.

Выводы

1. Изучена радикальная полимеризация ряда 2-аллокси-5-бромстиролов и показано, что с усложнением цепи аллоксигруппы происходит уменьшение скорости полимеризации мономеров и понижение температуры стеклования образующихся полимеров. По скорости полимеризации в зависимости от величины *n*-аллоксильной группы 2-аллокси-5-бромстиролы образуют следующий ряд:



Аналогичная закономерность наблюдается и в ряду мономеров, содержащих разветвленную аллоксильную группу.

2. Определены характеристические вязкости полимеров 2-аллокси-5-бромстиролов, а также эффективная энергия активации полимеризации 2-метокси-5-бромстирола.

Институт органической химии
АН АрмССР.

Поступила в редакцию
17 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, С. Г. Мадоян, Ж. органич. химии, 3, 1605, 1967.
2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

УДК 541.64:53:678.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА ОЛОВА В ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Ю. В. Артемова,
А. Д. Вирник, Н. Н. Землянский, В. И. Гольданский,
З. А. Роговин*

За последние годы появилось большое число работ, посвященных синтезу металлоорганических производных целлюлозы, многие из которых обладают антимикробными свойствами [1—3].

Ранее некоторыми из нас был описан синтез оловосодержащих производных целлюлозы, строение которых было исследовано методами химического анализа [4]. Представляет интерес изучение строения этих производных целлюлозы с помощью метода гамма-резонансной спектроскопии (ГРС).

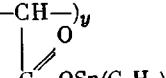
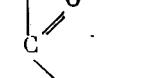
Таблица 1

Данные о строении оловосодержащих производных целлюлозы и использованных при их синтезе продуктов

Соединение, №	Оловоорганическое производное целлюлозы	Продукты, использованные при синтезе оловоорганических производных целлюлозы		Содержание олова, % от веса препарата
		производные целлюлозы	оловоорганическое соединение	
1	$\left[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COOH)_{0,39} \left(\begin{array}{c} O \\ \\ OCH_2C= \\ \\ O \\ \\ Sn(C_4H_9)_3 \end{array} \right)_{0,31} \right]_n$	$[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COOH)_{0,7}]_n$	$[(C_4H_9)_3Sn]_2O$	12,5
2	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n - (-CH_2 - \underset{\substack{ \\ COOH}}{CH} -)_{x-y} - (-CH_2 - \underset{\substack{ \\ O \\ \\ C \\ \\ OSn(C_4H_9)_3}}{CH} -)_y$	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n - (CH_2 - \underset{\substack{ \\ COOH}}{CH} -)_x$	$[(C_4H_9)_3Sn]_2O$	7,8
3	$\left[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COONa)_{0,46} \left(\begin{array}{c} O \\ \\ OCH_2C= \\ \\ O \\ \\ Sn(C_4H_9)_3 \end{array} \right)_{0,24} \right]_n$	$[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COONa)_{0,7}]_n$	$(C_4H_9)_3SnCl$	10,9
4	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n - (-CH_2 - \underset{\substack{ \\ COONa}}{CH} -)_{x-y} - (-CH_2 - \underset{\substack{ \\ O \\ \\ C \\ \\ OSn(C_4H_9)_3}}{CH} -)_y$	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n - (-CH_2 - \underset{\substack{ \\ COONa}}{CH} -)_x$	$(C_4H_9)_3SnCl$	7,5

Таблица 2

Параметры ГР-спектров оловоорганических производных целлюлозы, оловоорганических соединений, использованных при их синтезе и некоторых других оловоорганических соединений

Соединение, №	Оловоорганическое соединение	Δ , мк/сек	$\delta_{\alpha-Sn}$, мк/сек
1	$[(C_4H_9)_3Sn]_2O$	2,10	-1,0
2	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n - (CH_2 - CH -)_{x-y} - (CH_2 - CH -)_y$ COOH 	3,04	-0,68
3	$[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COOH)_{0,30}]_n \left(OCH_2C = O \right)_{0,81}_n OSn(C_4H_9)_3$	3,38	-0,68
4	$(C_4H_9)_3SnCl$	3,30	-0,45
5	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n - (CH_2 - CH -)_{x-y} - (CH_2 - CH -)_y$ COONa 	3,89	-0,58
6	$[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COONa)_{0,46}]_n \left(OCH_2C = O \right)_{0,84}_n OSn(C_4H_9)_3$	3,89	-0,58
7	$(C_4H_9)_3SnOC = O$ CH ₃	3,40	-0,70
8	$(C_4H_9)_3SnOC = C = CH_2$ CH ₃	3,70	-0,65
9	$\left(-CH_2 - C \begin{pmatrix} CH_3 \\ \\ O \end{pmatrix} \right)_n OSn(C_4H_9)_3$	3,10	-0,60

Этот метод широко применяется как для исследования низкомолекулярных оловоорганических соединений [5], так и для изучения химического состояния атома олова, входящего в состав полимеров, например стабилизированного поливинилхлорида [6].

В табл. 1 приведены данные о строении изученных оловосодержащих производных целлюлозы и использованных при их синтезе продуктов,

а в табл. 2 — параметры ГР-спектров (квадрупольное расщепление (Δ) и изомерный сдвиг (δ) относительно а-Sn).

В табл. 2 включены данные по ГР-спектрам некоторых других оловоорганических соединений. Из данных табл. 2 можно сделать следующие выводы.

Параметры ГР-спектров оловоорганических производных целлюлозы (№ 2, 3, 5, 6, табл. 2) отличаются от параметров ГР-спектров исходных оловоорганических соединений $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$ и $(C_4H_9)_3SnCl$ (№ 1, 4, табл. 2). Этот факт подтверждает сделанный ранее вывод о том, что при взаимодействии привитого сополимера целлюлозы и полиакриловой кислоты или карбоксиметилцеллюлозы с гекса-н-бутилдистаноксаном, а также их натриевых солей с хлористым трибутилоловом образуется новое химическое соединение.

Оловоорганические производные целлюлозы, исследованные в настоящей работе, содержат группировки R_3SnOC , т. е. относятся к классу оловоорганических карбоксилатов, т. к. параметры их ГР-спектров близки аналогичным параметрам оловоорганических карбоксилатов (№ 7—9, табл. 2).

Некоторые различия в параметрах, вероятно, обусловлены различием внутри- и межмолекулярной координации кислорода карбонильной группы с атомом олова в соответствующих оловоорганических производных целлюлозы. Вероятно, в случае оловоорганических производных целлюлозы, полученных при взаимодействии трибутилхлорида олова с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы, это координационное взаимодействие уменьшается. Отметим, что это было показано на примере сравнения ГР-спектров оловоорганических окисей $(R_2SnO)_n$ и оловоорганических карбоксилатов $R_2Sn(OCOR')_2$, увеличение координационного числа олова приводит к уменьшению величины квадрупольного расщепления [7].

Таким образом, данные ГР-спектроскопии подтверждают результаты химического анализа о строении оловосодержащих производных целлюлозы.

В настоящее время проводятся исследования оловоорганических производных целлюлозы, содержащих группировки $-SSnR_3$, $-CSnR_3$, с использованием ГР-спектроскопии.

Экспериментальная часть

ГР-спектры оловоорганических производных целлюлозы и других оловоорганических соединений получены на установке электродинамического типа с использованием в качестве источника резонансных гамма-квантов сплава палладия с оловом $[Pd(Sn^{119})]$. Образцы и источник находились при температуре жидкого азота ($80^{\circ}K$). Точность в определении величин квадрупольного расщепления (Δ) и изомерного сдвига (δ) равна везде $\pm 0,05$ мк/сек. Переход к энергетическим величинам ($\varepsilon\omega$) может быть осуществлен умножением соответствующих параметров ГР-спектров на $7,9 \cdot 10^{-8}$.

Выводы

Установлено, что при взаимодействии привитого сополимера целлюлозы и полиакриловой кислоты или карбоксиметилцеллюлозы с гексабутилдистаноксаном, а также их натриевых солей с хлористым трибутилоловом образуется новое оловосодержащее производное целлюлозы с группиров-

ками $-C=O-Sn(C_4H_9)_3$.

Институт химической физики
АН СССР
Московский текстильный институт
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Аковбян, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 107.
2. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов. Химия и химич. технолог., 1965, № 3, 465.
3. Г. С. Масайдова, А. С. Якушина, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 797, 1967.
4. Ю. В. Артемова, А. Д. Вирник, И. Н. Землянский, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 797, 1967.
5. В. И. Гольданский, В. В. Храпов, О. Ю. Охлобыстин, В. Я. Рочев, Chapter 6 (p. p. 336—376) in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Editors V. I. Goldanskii, R. H. Herber, Academic Press New York — London, 1968.
6. В. И. Гольданский, Н. А. Платэ, Ю. А. Пуринсон, В. В. Храпов, Высокомолек. соед., Б11, 498, 1969.
7. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 151, 357, 1963.

УДК 66.095.26:678.86

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ДИОКТИЛВИНИЛФОСФИНА

Ю. Г. Чикишев, А. А. Снимщикова, Б. Л. Щетлин

Известно, что окиси третичных фосфинов, в частности триоктилфосфин-оксид, обладают высокими комплексообразующими свойствами по отношению ко многим редкоземельным элементам [1].

В связи с этим определенный интерес представляет получение высокомолекулярных фосфорорганических соединений, содержащих фосфиноксидные группировки с октильными радикалами, поскольку полимерные комплексообразователи могут обладать технологическими преимуществами.

Ранее, на примере окисей диэтиловинилфосфина и дифениловинилфосфина, было показано, что радиационный способ инициирования является эффективным методом получения высокомолекулярных продуктов из окисей третичных моновинилфосфинов [2, 3]. В настоящей работе была предпринята попытка использования радиационно-химического метода полимеризации для получения полимера из диоктиловинилфосфиноксида (ДОВФО). Мономер был синтезирован Медведь и Поликарповым по предложенному ими методу [4].

Полимеризацию ДОВФО проводили в стеклянных вакуумированных ампулах в расплаве при 100°. В качестве источника излучения использовали Co^{60} . Мощность дозы излучения составляла 2000 рад/сек, доза — 65 Мрад.

После окончания облучения непрореагировавший мономер удаляли отгонкой в высоком вакууме при 150°. Степень превращения составляла ~ 99 %. В результате реакции полимеризации был получен вязкий полимер, хорошо растворимый во многих органических растворителях и не растворимый в воде. Характеристическая вязкость бензольного раствора составляла 0,11, средневесовой молекулярный вес — $4,8 \cdot 10^4$ (определен методом светорассеяния в бензольном растворе).

Кроме того, была показана возможность прививочной полимеризации ДОВФО из газовой фазы на поверхности аэросила. Прививку ДОВФО проводили в двухкамерном стеклянном приборе по методике, описанной ранее [5]. При облучении мономер находился при 150°, а аэросил — при 190°. Облучение проводили на рентгеновской установке АРХ-70-200. Мощность дозы составляла 100 рад/сек, доза — 18 Мрад, выход привитого полимера по отношению к аэросилу — 10 %, гомополимера — 4 %.