

при напуске кислорода быстро переходят в перекисные радикалы [3], которые в темноте погибают по реакции второго порядка в течение 3—4 мин.

При облучении на воздухе при комнатной температуре (рис. 1, кривые 5, 6) происходит накопление карбонилсодержащих соединений в полистироле. Кривая накопления СО-групп носит S-образный характер. При $I = 10^{18}$ квант/см²сек в кинетике накопления СО-групп через ~ 30 мин. начинается автоускорение, а через ~ 300 мин. концентрация СО-групп достигает предела. Отсюда следует, что высокомолекулярный люминесцирующий продукт образуется в периоде индукции накопления радикалов в вакууме или СО-групп на воздухе. Можно допустить, что этот продукт является промежуточным соединением при образовании радикалов в вакууме или СО-групп на воздухе.

Таким образом, в полистироле под действием света еще до образования радикала [2, 3], приводящего в присутствии кислорода к деструктивным процессам макромолекул, происходит ряд фотофизических и фотохимических процессов. В результате этих первичных процессов собственная флуоресценция полистирола уменьшается и образуется устойчивый промежуточный продукт, люминесцирующий в видимой области. Под действием света этот продукт разрушается с образованием, как мы предполагаем, радикала (синглет 18—20 э). Следует отметить, что эта наиболее важная начальная стадия фотохимии полистирола до сих пор совершенно не была исследована.

Выводы

1. Показано, что при облучении полистирола наблюдается не обратимое уменьшение интенсивности его собственной флуоресценции. Облучение сопровождается накоплением и последующим разрушением высокомолекулярного продукта, люминесцирующего в области 400—500 мк.

2. Изменения люминесценции полистирола при облучении связаны с первичными фотофизическими и фотохимическими процессами возбужденных макромолекул и могут быть использованы для количественных исследований начальных стадий фотодеструкции.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., Б12, 580, 1970.
2. H. L. Bowning Jr., H. D. Achermann, H. W. Patton, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1433, 1966.
3. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.

УДК 541.64 : 542.952

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ РЕАКЦИИ С ЛИТИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОРАНА И ФЕРРОЦЕНА

*С. Л. Сосин, А. Ф. Жигач, Б. А. Антипова,
В. Н. Сирятская, В. В. Коршак*

В ряде работ по изучению реакции поливинилхлорида (ПВХ) с литийорганическими соединениями (бутиллитий и другие) [1—3] установлено, что наряду с замещением хлора на углеводородный радикал происходит дегидрохлорирование полимера. Реакция ПВХ с литиевыми производными карборана и ферроцена до сих пор не исследована.

Цель данной работы — изучение возможности синтеза высокомолекулярных элементоорганических полимеров путем «прививки» ферроценильных и карборанильных групп к готовым макромолекулам ПВХ и исследование некоторых свойств таких полимеров.

Элементоорганические группы вводили в ПВХ реакцией литиевых производных *m*-карборана и ферроцена с ПВХ в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ).

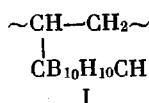
Монолитиевое производное карборана получали при прибавлении к раствору карборана (0,034 моля) в 50 мл серного эфира *n*-бутиллития (0,035 моля) в таком же объеме эфира при 0° [4].

Литиевые производные ферроцена получали прибавлением к раствору ферроцена (0,027 моля) в 70 мл ТГФ *n*-бутиллития (0,075 моля) в 35 мл серного эфира при комнатной температуре в атмосфере аргона [5]. Реакционную смесь оставляли на сутки. К раствору литийкарборана прибавляли при перемешивании в атмосфере аргона раствор 2 г ПВХ (0,032 моля) в 200 мл абсолютного ТГФ. ПВХ предварительно осаждали из раствора в ТГФ метанолом, сушили в вакууме и далее над P₂O₅ [6]. После прибавления раствора ПВХ реакционную массу подогревали при 60° в течение 2 час. и оставляли при комнатной температуре на ночь. В других опытах к такому подогреву не прибегали, что не отражалось существенно на результатах опытов. В реакционной массе выпадал черно-коричневый осадок, который отфильтровывали, промывали до нейтральной реакции 5%-ной соляной кислотой, а затем спиртом. После высушивания в вакууме полимер (1,5—2 г) представлял собой черный порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях, цвет которого при хранении на воздухе изменялся вследствие окисления до коричневого, подобно тому, как это описано для ПВХ дегидрохлорированного алкоголятом монометилового эфира этиленгликоля [6].

Из данных элементарного анализа следует, что в продукте реакции ПВХ с литийкарбораном содержание хлора уменьшается до 3% (вместо 57% в исходном ПВХ) и появляется заметное количество бора. Найдено в полимере, %: С 67,8; Н 8,14; Cl 3,53 и В 15,03.

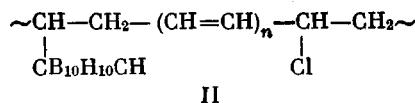
В ИК-спектре полимера присутствует интенсивная полоса поглощения в области 2600 см⁻¹, характерная для связи В—Н в карборане [7].

Таким образом, происходит, по-видимому, «карборирование» ПВХ с образованием части звеньев следующего строения:



Однако в полимере, имеющем структуру I, должно содержаться 63% бора вместо обнаруженных 15%. С другой стороны, полученный полимер обладал узким интенсивным сигналом ЭПР ($N = 10^{19}$ спин/г), что позволяло предположить в нем присутствие сопряженных кратных связей. Последние могли возникнуть вследствие протекающей одновременно с замещением реакции дегидрохлорирования, как это было установлено при реакции ПВХ с *n*-бутиллитием [3].

С учетом этих данных в полимере следует, по-видимому, допустить чередование «карборированных» звеньев с дегидрохлорированными блоками



При $n = 15$ содержание бора в структуре II должно составлять 17,4, а хлора 5,7%, что приближается к фактически найденному содержанию этих элементов в полученном полимере.

В ИК-спектре наряду с полосой 2600 см⁻¹ обнаруживается поглощение в области 1600 см⁻¹, которое может быть отнесено к сопряженным двойным связям.

Аналогичные результаты были получены при обработке ПВХ дилитиевым производным *m*-карборана в тех же условиях.

Восстановление синтезированного полимера избытком LiAlH_4 в среде ТГФ не приводило к получению полностью насыщенного полимера. В ИК-спектре полимера после такой обработки сохранялось поглощение в области 1600 см^{-1} , и состав его мало отличался от ранее приведенного.

Однако хлорирование (при пропускании хлора через суспензию полимера в CCl_4) происходило более энергично. Содержание хлора в полимере повышалось от 3,5 до 32%, что совпадает с данными работы [6] по хлорированию в тех же условиях дегидрохлорированного ПВХ. При этом насыщение хлором двойных связей в полимере достигало 75%. Такой хлорированный ПВХ термически нестойк и вновь легко подвергается дегидрохлорированию, как это отмечается в работе [6].

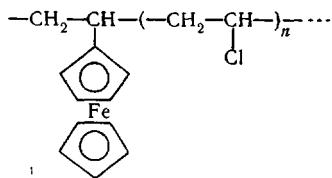
Была предпринята попытка восстановления хлорированного полимера избытком LiAlH_4 в среде ТГФ для удаления хлора и получения полимера по строению приближающегося к «карборированному» полиэтилену. Содержание хлора в восстановленном полимере уменьшилось только до 17,3%.

По данным ТГА, потеря в весе при нагревании в атмосфере аргона такого частично восстановленного полимера начиналась при низкой температуре (200°), что обусловлено, по-видимому, наличием слабых связей C — Cl и нерегулярностью строения. Разложение полимера сопровождается выделением хлористого водорода.

Была исследована также реакция ПВХ с литиевыми производными ферроцена.

К раствору литиевых производных ферроцена в ТГФ, в котором содержался преимущественно монолитийферроцен [5], прибавляли раствор ПВХ (2 г, 0,032 моля) в 200 мл ТГФ. Через 24 часа реакционную смесь промывали подкисленной водой (после прибавления дополнительного количества эфира) до нейтральной реакции и высушивали над сернокислым натрием. Остаток после отгонки эфира и ТГФ кипятили с бензилом для удаления непрореагировавшего ферроцена. Полученный в остатке полимер (2,3 г) представлял собой темно-коричневую массу, каучукообразную до высушивания и твердую после высушивания в вакууме. Полимер растворим в ТГФ. Содержание хлора в полученном полимере составляло 36, а железа 8%, что соответствовало замещению хлора на ферроциенильный остаток в одном из 5—6 звеньев ПВХ.

В соответствии с данными элементарного анализа и ИК-спектров вероятное строение полученного полимера может быть представлено следующим образом:



Существенного дегидрохлорирования ПВХ при реакции с литийферроценом, по-видимому, не происходило, судя по отсутствию дефицита хлора в продукте реакции, хотя его и можно было ожидать, исходя из основности карбанионов [8, 9], образующихся из литиевых производных ферроцена и карборана.

Выводы

1. Установлена возможность замещения хлора в поливинилхлориде на карбанильные и ферроциенильные группы при реакции с литиевыми производными ферроцена и карборана.

2. Показано, что реакция замещения сопровождается дегидрохлорированием, особенно заметным в случае реакции поливинилхлорида с литийкарбораном.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, M. Haberle, Makromolek. Chem., 9, 35, 1952.
2. A. Dondos, P. Rempp, Compt. rend., 254, 1064, 1962.
3. K. Shiina, J. Minoura, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1069, 1966.
4. T. L. Neuring, J. W. Ager, S. L. Clark, R. P. Alexander, S. Papetti, J. A. Reid, S. J. Trotz, Inorg. Chem., 2, 1097, 1963.
5. R. A. Benkeser, D. Doggin, G. Shroll, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4025, 1954.
6. В. А. Додонов, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1109.
7. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарышвили, М. В. Соболевский, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1968, стр. 321.
8. J. P. Roth, P. Rempp, Compt. rend., 251, 2356, 1960.
9. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Г. Н. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968, стр. 335.

УДК 541.64 : 535 : 532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИАЦЕНАФИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М. Г. Витовская, Э. Н. Захарова, П. Н. Лавренко

Ранее нами было проведено подробное исследование гидродинамических и оптических свойств молекул полиаценафтилена (ПАЦН), полученного в условиях жидкофазной полимеризации (ПАЦН_ж), определена равновесная жесткость молекулярных цепей ПАЦН и сделаны выводы о их наиболее вероятных конформациях в растворах [1]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящается исследованию ПАЦН, полученного в условиях твердофазной полимеризации (ПАЦН_т) *.

Методика исследования и способ фракционирования те же, что и в работе [1].

Образец был разделен на пятнадцать фракций.

Гидродинамические характеристики (вязкость, диффузия и седиментация) определяли в бензole ($dn/dc = 0,21$) (рис. 1–3) **. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D и седиментации S_0 , полученные обычным способом из рабочих графиков, приведены в таблице.

Двойное лучепреломление в потоке растворов было изучено с использованием бромоформа ($dn/dc = 0,11$) в качестве растворителя. Значения отрицательного по знаку приведенного двойного лучепреломления ($(\Delta n/\Delta)_\text{эксп}$ (таблица) представлены на рис. 4 в виде зависимости от молекулярного веса M (кривая 1). Тут же представлены для сравнения аналогичные данные работы [1] (рис. 4, кривая 2). M фракций вычисляли по формуле Сведберга (таблица), значение удельного парциального объема взято из работы [1].

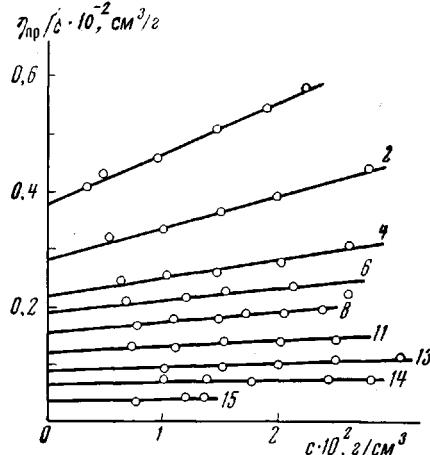


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для растворов фракций ПАЦН_т в бензole. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице

* Авторы пользуются случаем выразить искреннюю признательность Д. Харди за предоставление образца.

** В измерениях принимала участие студентка Л. М. Терентьева.