

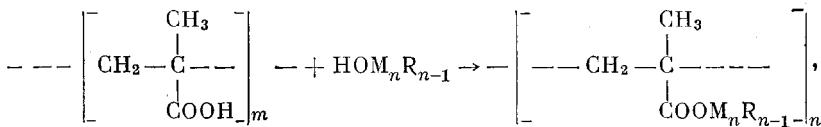
УДК 678.01 : 53 + 678.744 + 678.86

**СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЯМИ  
В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

***M. M. Котон, Т. М. Киселева, И. Л. Архипова***

Ранее нами [1, 2] были получены металлоорганические производные метакриловой кислоты. Было показано, что металлсодержащие полимеры обладают повышенной термической устойчивостью, но нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет возможность их детального изучения.

Вместе с тем было известно [3], что литий в поли-*n*-литийстироле легко замещается на трифенилстанильный радикал с образованием линейного растворимого полимера. В связи с этим представлялось интересным попытаться получить растворимые металлоорганические полимеры взаимодействием полиметакриловой кислоты с алкильными и арильными гидроокисями металлов по схеме:



где  $\text{M} = \text{Sn, Pb, Hg, Sb}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n = \text{C}_4\text{H}_9$ .

В зависимости от характеристической вязкости полиметакриловой кислоты были получены различные полимеры три-*n*-бутилстанилметакрилата, от каучукоподобного до твердого. Для доказательства строения полученных металлоорганических полимеров был проведен гидролиз политрифенилстанилметакрилата, выделена в чистом виде гидроокись трифенилолова, которая по температуре плавления и анализу на содержание олова соответствовала литературным данным.

По термической стабильности металлоорганические полимеры, полученные реакциями в цепях полиметакриловой кислоты, не уступают полимерам, полученным ранее нами при гомополимеризации соответствующих металлоорганических мономеров [2].

**Экспериментальная часть**

Полимеризацию метакриловой кислоты проводили в растворе в присутствии 0,2 и 0,5% перекиси бензоила при 70–80°. Выпавший полимер полиметакриловой кислоты многократно промывали на холода спиртом и высушивали в вакууме при 20° до постоянного веса.

Полиметакриловая кислота, полученная в присутствии 0,5% перекиси бензоила, имела  $[\eta] = 0,9$ , а в присутствии 0,2% перекиси бензоила  $[\eta] = 2,7$ .

Взаимодействие полиметакриловой кислоты с алкильными и арильными гидроокисями металлов. В круглодонную колбу с обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой помешали 0,01 моля полиметакриловой кислоты в 50 мл этилового спирта. При 70° и перемешивании добавляли спиртовой раствор 0,01 моля соответствующей металлоорга-

нической гидроокиси в 50 мл спирта. При этом сразу образуется осадок, содержащий металлоорганический полимер. Для полного завершения реакции смесь нагревали при перемешивании в течение 30 мин. Полимер отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали до постоянного веса в вакууме при 40°. Изучение термической стабильности полимеров проводили нагреванием образца (0,5 г) в сплаве Вуда в атмосфере воздуха, при температурах от 150 до 200° в течение 3 час.

Политри-*n*-бутилстанилметакрилат. Полимер растворим в бензole, толуоле, диметилформамиде.  $[\eta]$  в диметилформамиде равна 0,75. При 250° потеря в весе за 3 часа составляет 10,5%.

Найдено, %: C 51,47; 51,67; H 8,68; 8,55; Sn 28,57.  
 $C_{16}H_{32}SnO_2$ . Вычислено, %: C 51,20; H 8,53 Sn 31,74.

Политрифенилстанилметакрилат. Полимер частично растворим в диметилформамиде. Потеря в весе за 3 часа при 250° составляет 7,1%. Температура разложения в капилляре 300°.

Найдено, %: C 59,94; 59,91; H 5,17; 5,10; Sn 26,70.  
 $C_{22}H_{20}SnO_2$ . Вычислено, %: C 60,69; H 5,10; Sn 27,35.

Полидифенилстибниметакрилат. Полимер растворим в диметилформамиде.  $[\eta]$  в диметилформамиде равна 0,27. Потеря в весе за 3 часа при 250° составляет 15%. Температура разложения в капилляре 290°.

Найдено, %: C 52,97; 52,84; H 4,37; 4,48; Sb 32,3.  
 $C_{16}H_{15}SbO_2$ . Вычислено, %: C 53,18; H 4,15; Sb 33,79.

Политрифенилплюбмилметакрилат. Полимер нерастворим в органических растворителях. Потеря в весе за 3 часа при 250°—14,3%. Температура разложения в капилляре 270°.

Найдено, %: C 49,34; 49,94; H 4,68; 4,63.  
 $C_{22}C_{20}PbO_2$ . Вычислено, %: C 50,47; H 3,82.

Полифенилртутьметакрилат. Растворим в диметилформамиде.  $[\eta]$  в диметилформамиде равна 1,0. При 250° разлагается с выделением металлической ртути.

Найдено, %: C 33,86; 33,71; H 3,03; 3,33; Hg 53,95.  
 $C_{10}H_{10}HgO_2$ . Вычислено, %: C 33,09; H 2,75; Hg 55,29.

Примечание. Содержание металлов во всех случаях вычислено по среднему содержанию золы.

## Выводы

Реакциями в цепях полиметакриловой кислоты получены растворимые металлоорганические полимеры, содержащие атомы олова, ртути, свинца и сурьмы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 X 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парубок, Докл. АН СССР, **125**, 1263, 1959.
2. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., **2**, 1639, 1960.
3. F. C. Leavitt, L. U. Matternas, J. Polymer. Sci., **45**, 249, 1960.

## SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING POLYMERS BY REACTION IN THE POLYMETHACRYLICACID CHAIN

*M. M. Koton, T. M. Kiseleva, I. Z. Arkhipova*

### Summary

Soluble metal-containing polymers have been obtained by reaction in alcoholic solution of polymethacrylicacid with the corresponding organometal hydroxides containing tin, mercury and antimony atoms.