

том, распад каких групп приводит к образованию этих радикалов, остается пока открытым. Можно предположить, что источник радикалов — либо хиноловые эфиры, как предлагает Купер [6], либо перекиси, как предлагает Тсоу [5]. Хотя энергия активации процесса близка к известным энергиям активации термического распада полимерных перекисей [11], против этого варианта свидетельствует то, что не было обнаружено заметного снижения молекулярного веса полимера при его гидрировании (см. таблицу) и то, что попытка обнаружить перекиси реакцией полимера с НІ в присутствии крахмала оказалась неудачной.

При нагревании образцов полимера при 300—500° наблюдался дальнейший рост числа радикальных частиц в полимере, однако форма сигнала ЭПР (рис. 3) при этом заметно изменялась. Вероятно, эти изменения вызваны вторичными процессами, идущими в полимере при этих температурах и вызывающими образование радикалов иного типа. Идентифицировать эти радикалы нам, к сожалению, не удалось.

Выводы

1. Установлено, что в полифениленоксидах, полученных реакцией окислительного сочетания, содержатся полимерные радикалы феноксильного типа в концентрации $2-3 \cdot 10^{18}$ спин/г.

2. При нагревании выше 175° концентрация радикальных частиц в полимере растет. Процесс идет формально по первому порядку с энергией активации 22—23 ккал/моль.

3. При нагревании полимера при 300—500° форма сигнала ЭПР изменяется, по-видимому, вследствие вторичных реакций и образования радикалов иного типа.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Hay, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6335, 1959.
2. C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
3. C. C. Price, J. Polymer Sci., 61, 135, 1962.
4. H. S. Blanchard, J. Polymer Sci., 58, 469, 1962.
5. K. C. Tsou, J. Polymer Sci., 3, 2009, 1965.
6. G. H. Cooper, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3996, 1965.
7. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., C263, 1352, 1966.
8. А. Л. Бученко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
9. А. Н. Праведников, В. В. Копылов и др., Ж. органич. химии, 3, 776, 1967.
10. K. Dimroth, Chem. Ber., 100, 132, 1967.
11. J.-P. Dole Robbe, Bull., 1966, 3160.

УДК 678.743:678.86:678.01:54

СИНТЕЗ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

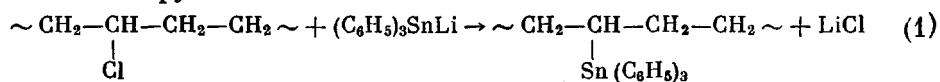
Ю. А. Пуринсон, Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова,
З. С. Нуркеева, В. А. Каргин

Карбоцепные полимеры, содержащие химически связанные атомы металла, до настоящего времени изучены очень мало. Такие полимеры могут быть получены либо полимеризацией соответствующих металлокомплексных мономеров, либо введением металла в готовый полимер посредством полимераналогичных превращений.

В литературе описано получение литийпроизводных полистирола и полиэтилена (ПЭ), исходя из их галоидных производных [1—3]. В работе [3] была сделана попытка введения в ПЭ оловоорганических групп, используя реакцию его литийпроизводного с трифенилоловохлоридом. Карбонатные полимеры, содержащие олово и германий, были получены также полимеризацией триэтилвинилстаниана и триэтилвинилгермана [4].

Настоящая работа посвящена изучению возможности введения оловоорганических групп в ПЭ и поливинилхлорид (ПВХ) при взаимодействии между атомами хлора в хлорированном ПЭ или ПВХ и литийоловоорганическими соединениями. Принципиальная возможность осуществления такой реакции подтверждается работой [5], в которой было показано, что при взаимодействии ПВХ с трифениллитийметаном происходит замещение атомов хлора в полимере на трифенилметильную группу.

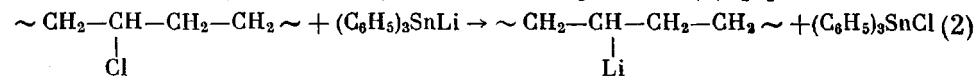
Взаимодействие хлорированного ПЭ с трифенилоловолитием. При взаимодействии раствора трифенилоловолития, полученного из фениллития и двуххлористого олова [6], с раствором хлорированного ПЭ образуется полимер, содержащий в боковой цепи трифенилстанильные группы:



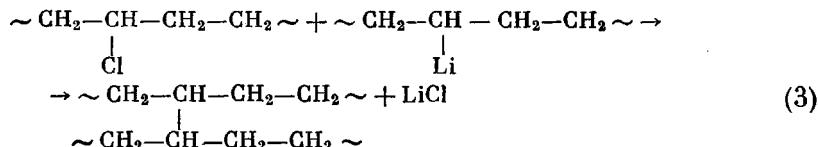
Элементарным анализом продуктов реакции установлено наличие в них олова и уменьшение содержания хлора на 3,2—6,6% для разных образцов (табл. 1).

При исследовании полученных полимеров с помощью ИК-спектроскопии было найдено, что станинированный ПЭ, кроме полос поглощения, присущих хлорированному ПЭ, имеет полосу поглощения 701—703 cm^{-1} , характерную для монозамещенного бензольного ядра (деформационные колебания связи С—Н), и полосу поглощения 1076—1077 cm^{-1} , соответствующую связи Sn — фенил [7] (рис. 1). Полученные полимеры были исследованы также с помощью эффекта Мессбауэра (ЯГР) *. Химический сдвиг относительно SnO_2 на спектрах этих веществ соответствует соединению со структурой R_4Sn . Три заместителя при атоме олова представляют собой фенильные группы, а четвертый — полиолефиновую цепь.

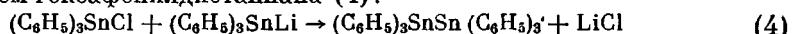
При проведении реакции в среде *m*-ксилола станинированный ПЭ состоит из растворимой и нерастворимой фракций. Наличие в полученном полимере значительного количества нерастворимой фракции (около 80 вес. %) вызывает предположение, что, кроме реакции станинирования (1), происходит обмен атомов хлора хлорированного ПЭ на атомы лития трифенилоловолития, т. е. реакция непрямого металлизации (2) [8]:



Образующийся в результате этой реакции литий-ПЭ реагирует с исходным хлорированным ПЭ с образованием нерастворимого продукта (3):



Если реакция (2) имеет место, то образовавшийся по схеме (2) трифенилоловохлорид должен взаимодействовать с исходным трифенилоловолитием с образованием гексафенилдистаниана (4):



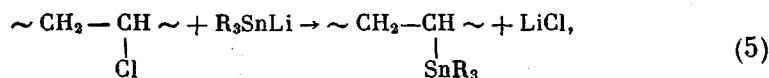
* Спектры ЯГР были сняты в лаборатории В. И. Гольданского ИФХ АН СССР. Подробное обсуждение результатов, полученных при рассмотрении этих спектров, будет являться предметом специального сообщения.

Действительно, нам удалось выделить из реакционной смеси гексафенилдистаннан (т. пл. 232°; по литературным данным т. пл. 232,5° [9]; содержание олова: найдено 33,10%, вычислено 33,73%), что подтверждает приведенную схему реакции.

Структурирования полимера в результате непрямого металлирования можно избежать, если вместо *m*-ксилола использовать в качестве растворителя для хлорированного ПЭ *n*-гептан. В этом случае при взаимодействии хлорированного ПЭ и трифенилоловолития происходит только реакция станирования. Образуется полностью растворимый полимер, и в продуктах реакции отсутствует гексафенилдистаннан.

Таким образом, при взаимодействии хлорированного ПЭ и трифенилоловолития получается ПЭ, содержащий в боковой цепи трифенилстанильные группы. Эта реакция может идти по двум направлениям — станирование или непрямое металлирование, причем направление реакции зависит от применяемого растворителя.

Взаимодействие ПВХ с трифенил- и трибутилоловолитием. При взаимодействии трифенил- или трибутилоловолития с ПВХ в тетрагидрофуране по уравнению (5) были получены полимеры, содержащие в боковой цепи соответственно трифенил- или трибутилстанильные группы, что было доказано химическим анализом, ИК-спектрами и спектрами ЯГР.



где R = *n*-C₄H₉, C₆H₅.

Применение в качестве растворителя тетрагидрофурана, способствующего протеканию реакции нуклеофильного замещения, к которой следует

Таблица 1
Влияние растворителя на реакцию между хлорированным ПЭ
и трифенилоловолитием

Полимер	Раство-	Содержание хлора		Уменьшение	Содержание
		реак-	после		
	ти	ции	реакции	содержания	олова в по-
ПЭ-1, растворимая фракция	<i>m</i> -Ксиол	9,45	4,88	4,57	Не определяли
ПЭ-1, нерастворимая фракция	То же	9,45	5,50	4,95	То же
ПЭ-3, растворимая фракция	» »	14,50	9,90	4,60	» »
ПЭ-3, нерастворимая фракция	» »	14,50	11,30	3,20	5,89
ПЭ-9	<i>n</i> -Гептан	14,50	7,90	6,60	3,68
ПЭ-11	То же	12,60	8,20	4,40	2,09

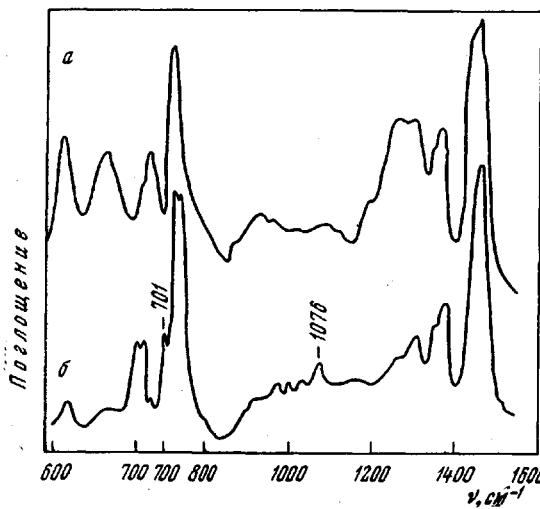


Рис. 1. ИК-спектры станированного ПЭ (спектрофотометр UR-10):

а — исходный хлорированный ПЭ (14,5% Cl);
б — станированный ПЭ

отнести станирование, позволило избежать в данном случае конкурирующей реакции непрямого металлизации (2).

При исследовании взаимодействия между ПВХ и трифенилоловолитием было обнаружено, что существенное влияние на выход реакции оказывает способ получения трифенилоловолития.

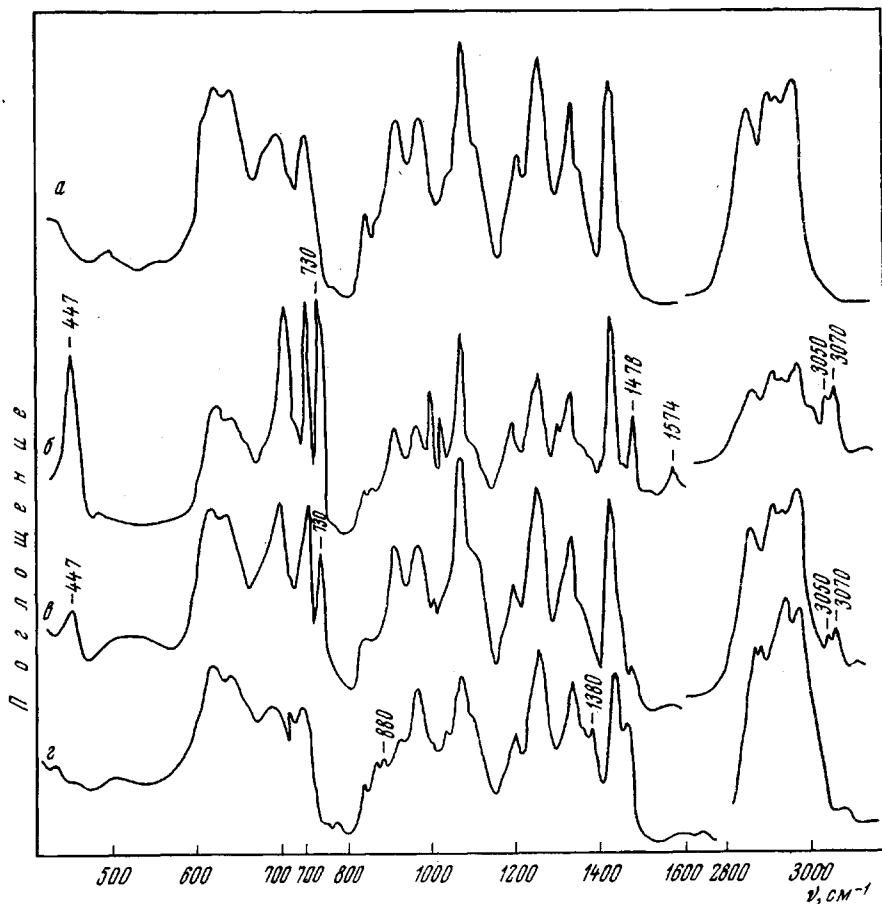
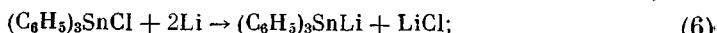


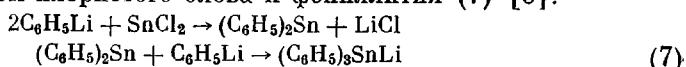
Рис. 2. ИК-спектры станированного ПВХ (спектрофотометр UR-10):
 а — исходный ПВХ; б — ПВХ, станированный трифенилоловолитием I (13,64% Sn);
 в — ПВХ, станированный трифенилоловолитием II (4,28% Sn); г — ПВХ, станированный трибутилоловолитием (9,04% Sn)

Трифенилоловолитий можно получить двумя способами:

- 1) взаимодействием трифенилоловохлорида и металлического лития (6) [10]:



- 2) взаимодействием хлористого олова и фениллития (7) [6]:



В дальнейшем изложении трифенилоловолитий, полученный из трифенилоловохлорида по схеме (6), будет обозначаться трифенилоловолитий I, а полученный из хлористого олова по схеме (7) — трифенилоловолитий II.

Из литературы известно, что в зависимости от способа получения трифенилоловолитий по-разному ведет себя в последующих реакциях. Так, например, при взаимодействии трифенилоловолития II с хлористым бензилом образуется только 21,7% трифенилбензилолова, а при проведении этой же реакции с трифенилоловолитием I выход трифенилбензилолова составляет 68,7% [10].

Таким образом, можно сделать вывод, что применение трифенилоловолития I значительно повышает выход в реакциях нуклеофильного замещения. Этот факт получил подтверждение и в данной работе. Нами было установлено, что при взаимодействии ПВХ с трифенилоловолитием I степень замещения хлора на трифенилстанильные группы значительно выше, чем при взаимодействии с трифенилоловолитием II. Из табл. 2 видно, что содержание хлора в полимере при использовании трифенилоловолития I

Таблица 2

**Влияние способа получения трифенилоловолития
на его взаимодействие с ПВХ в тетрагидрофуране**

Полимер	Способ получения $(C_6H_5)_3SnLi$	Содержание хлора в полимере, %		Уменьшение содержания хлора в полимере, %	Содержание олова в полимере после реакции, %
		до реакции	после реакции		
ПВХ-2	из $SnCl_2$	55,58	50,01	5,57	2,01
ПВХ-4	То же	55,58	45,00	10,58	4,28
ПВХ-5	»	55,58	45,50	10,08	Не определяли
ПВХ-6	из $(C_6H_5)_3SnCl$	55,58	18,02	37,56	16,85
ПВХ-7	То же	55,58	33,20	22,38	14,85
ПВХ-10	»	55,58	29,80	25,78	13,64

понижается на 22,38—37,56%, а при использовании трифенилоловолития II — всего на 5,57—10,58%. Соответственно и содержание олова в полученным полимере в первом случае достигает 16,85, а во втором — только 4,28%.

На ИК-спектрах ПВХ, содержащего трифенилстанильные группы (рис. 2), кроме полос поглощения собственно ПВХ, имеются следующие полосы поглощения: 447 cm^{-1} — валентные колебания связи $Sn-C$ [11]; 730 cm^{-1} — деформационные колебания связи $C-C$ в монозамещенном бензольном ядре; 1478 и 1574 cm^{-1} — валентные колебания связи $C-C$ в бензольном ядре; 3050 и 3070 cm^{-1} — валентные колебания связи $C-H$ в бензольном ядре. На ИК-спектрах ПВХ, станинированного трифенилоловолитием I (рис. 2, б), интенсивность полосы поглощения 447 cm^{-1} значительно больше, чем на спектрах полимера, станинированного трифенилоловолитием II (рис. 2, в), что соответствует большему содержанию олова в полимере в первом случае. Синтез ПВХ, содержащего трибутилстанильные группы, проводили, используя трибутилоловолитий, полученный из трибутилоловохлорида и металлического лития по схеме, аналогичной реакции (6) [12].

Таблица 3
Взаимодействие ПВХ с трибутилоловолитием

Полимер	Содержание хлора в полимере, %		Уменьшение содержания хлора в полимере, %	Содержание олова в полимере после реакции, %
	до реакции	после реакции		
ПВХ-16	55,58	42,58	13,00	9,04
ПВХ-17	55,58	40,68	14,90	9,88
ПВХ-19	55,58	36,94	18,64	12,10
ПВХ-22	55,58	47,50	8,08	5,50

Взаимодействие ПВХ с трибутилоловолитием не отличается от его взаимодействия с полученным соответствующим образом трифенилоловолитием. Полученные полимеры содержат от 5,5 до 12,1% олова (табл. 3). Полосы поглощения 880 и 1380 cm^{-1} в ИК-спектрах этих полимеров свидетельствуют о наличии бутильных групп.

Спектры ЯГР станинированного ПВХ имеют химический сдвиг $1,46\text{ мм/сек}$ относительно SnO_2 , соответствующий структуре R_4Sn . В данном случае один из заместителей при атоме олова представляет собой полимерную цепь, а три других — фенильные или бутильные группы.

Таким образом, совокупность приведенных данных показывает, что в результате взаимодействия ПВХ с трифенил- или трибутилоловолитием образуется полимер, содержащий соответственно трифенил- или трибутилстанильные группы. Степень замещения атомов хлора в ПВХ на группу $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ зависит от способа получения трифенилоловолития.

Экспериментальная часть

В качестве исходных полимерных объектов применяли сусpenзионный ПВХ и хлорированный ПЭ низкой плотности. Хлорирование полистилен проводили по методике, описанной в работе [13]. Трифенилоловолитий получали двумя способами: из трифенилоловохлорида [10] и из хлористого олова [6]. Трибутилоловолитий получали из трибутилоловохлорида [12].

Взаимодействие хлорированного ПЭ с трифенилоловолитием. К раствору 5 г хлорированного ПЭ (14,50% хлора) в 500 мл абсолютного *м*-ксилола в атмосфере сухого аргона прибавляли по каплям 100 мл 0,19 н. раствора трифенилоловолития II в эфире, после чего реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 час. Полученный полимер осадили ацетоном и отфильтровали. Затем растворили полимер в четыреххлористом углероде; после отделения нерастворимой фракции растворимую часть осадили и промыли метанолом. Выход растворимой фракции 4,6 г, нерастворимой 1,1 г. Содержание хлора в растворимой фракции 9,90%, в нерастворимой — 11,30%. Содержание олова в нерастворимой фракции 5,89%.

Подобным же образом проводили реакцию между трифенилоловолитием II и хлорированным ПЭ в *н*-гептане, когда образуется полностью растворимый полимер.

Взаимодействие ПВХ с трифенилоловолитием. К раствору 6 г ПВХ в 240 мл абсолютного тетрагидрофурана в атмосфере сухого аргона прибавляли 55 мл 0,495 н. раствора трифенилоловолития I в тетрагидрофуране и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 4 час., после чего полимер осадили дистilledированной водой и отфильтровали. Для очистки полученный полимер переосадили сначала из дихлорэтана метанолом, а затем из смеси бензол — ацетон (1:1) метанолом. Выход полимера 9,8 г, содержание хлора — 18,02%, олова — 16,85%.

Реакцию ПВХ с трифенилоловолитием II и с трибутилоловолитием проводили аналогичным образом.

Выводы

При взаимодействии хлорированного полистилена с трифенилоловолитием и поливинилхлорида с трифенил- или трибутилоловолитием можно получить полимеры, содержащие в боковой цепи соответственно трифенил- или трибутилстанильные группы. При использовании трифенилоловолития выход реакции зависит от способа его получения и применяемого растворителя.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
13 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Braun, *Kunststoffe*, **50**, 375, 1960.
2. W. Kehr, D. Braun, *Angew. Chem.*, **73**, 197, 1961.
3. Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская, Б. А. Мухитдинова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **8**, 1562, 1966.
4. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **8**, 1990, 1966.
5. A. Dondos, P. Rempp, *Compt. Rend.*, **254**, 1064, 1962.
6. H. Gilman, S. D. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 531, 1952.
7. V. S. Griffiths, G. A. W. Derwich, *J. Mol. Spectr.*, **2**, 148, 1960.
8. H. Gilman, R. G. Jones, *Organic Reaction*, **6**, 339, 1951.
9. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, 1955, p. 656.
10. H. Gilman, O. L. Maggs, S.-Y. Sim, *J. Organ. Chem.*, **27**, 4232, 1962.
11. Н. А. Чумаевский, Успехи химии, **32**, 1152, 1963.
12. S. Tambski, F. E. Ford, E. J. Soloski, *J. Organ. Chem.*, **28**, 237, 1963.
13. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, М. А. Ямпольская, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **7**, 1946, 1965.