

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.86:536.4

ДЕСТРУКЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Н. А. Глухов, Т. М. Киселева, М. М. Котон

Деструкция оловосодержащих полимеров винилового ряда изучена недостаточно. Нами были подвергнуты термической деструкции образцы оловосодержащих полимеров, полученных из нижеследующих соединений: *n*-винилфенилтрифенилолова и бис-(*n*-винилфенил)дифенилолова.

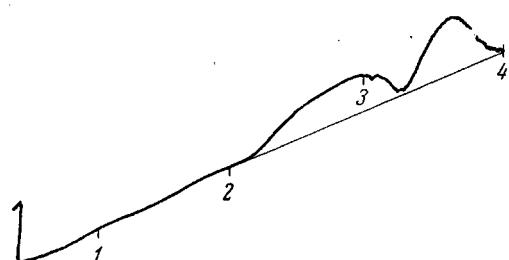


Рис. 1. Кривая дифференциального-термического анализа полимера I: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500°

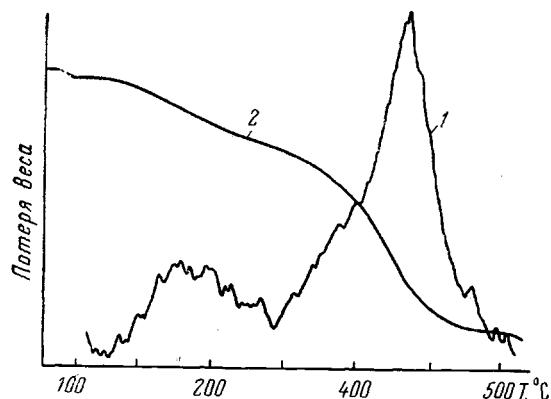


Рис. 2. Термограмма полимера I в вакууме:
1 — кривая ДТГ скорости изменения веса; 2 — термогравиметрическая кривая (потеря в весе)

Термогравиметрические исследования, проведенные на дериватографе в среде воздуха, показывают (рис. 3), что заметное уменьшение веса полимера наблюдается при 270°, максимальная скорость процесса — при 360°; при 370° первая стадия деструкции практически завершается (рис. 3). По-

Наиболее подробно изучена деструкция полимера, полученного из *n*-винилфенилтрифенилолова (I). Дифференциально-термический анализ показывает, что процесс деструкции состоит из двух стадий (рис. 1). Начало термической деструкции (в токе аргона) можно отнести к 300°. Термогравиметрические исследования, проведенные в вакууме ($5 \cdot 10^{-6}$ мм) при скорости нагрева 1 град/мин, показывают также, что разложение проходит в две стадии: первая с максимумом скорости при 280—290°, вторая — 430—435° (по кривой ДТГ (рис. 2)). ИК-спектры исходного полимера и полимеров, прошедших первую стадию деструкции как в вакууме, так и в среде инертного газа и на воздухе, не показывают каких-либо значительных отличий, что свидетельствует о сохранении основных группировок в образцах после термической обработки при 280—300°.

лимер теряет в весе $\sim 47\%$. Далее при повышении температуры до 500—600° происходит собственно процесс термоокислительной деструкции, но уже не первоначального образца полимера, а образца, претерпевшего изменение в ходе нагрева до 360—370°. В результате образуется конечный продукт термоокислительной деструкции — двуокись олова.

С целью исследования выделяющихся продуктов первой стадии термической деструкции, были проведены опыты по разложению полимера при

270—300° как в среде воздуха (противление воздуха, предварительно освобожденного от CO₂, через реакционный сосуд), так и в вакууме ($5 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-5}$ мм) с предварительной тренировкой вакуумной системы и образца инертным газом, не содержащим кислорода. Анализ продуктов деструкции показал, что основным продуктом распада, как в вакууме, так и на воздухе является тетрафенилолово. Хроматогра-

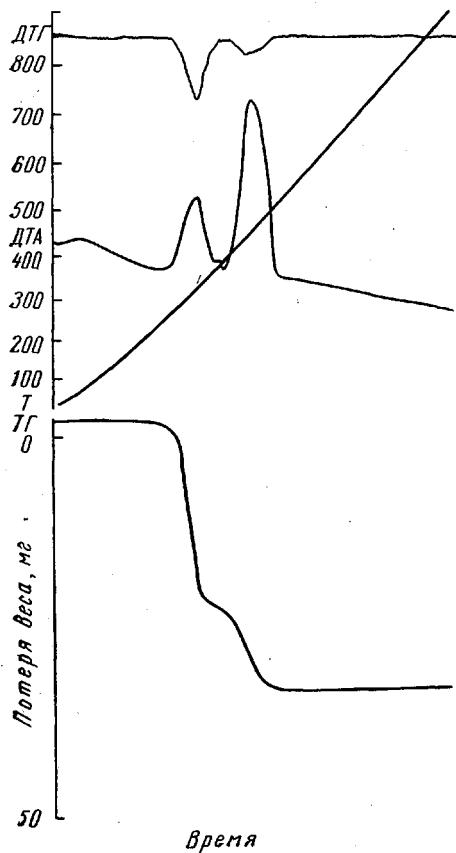


Рис. 3

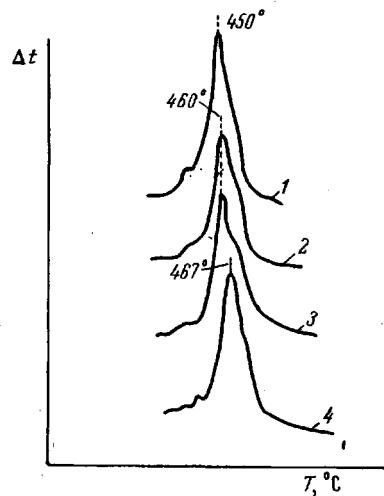


Рис. 4

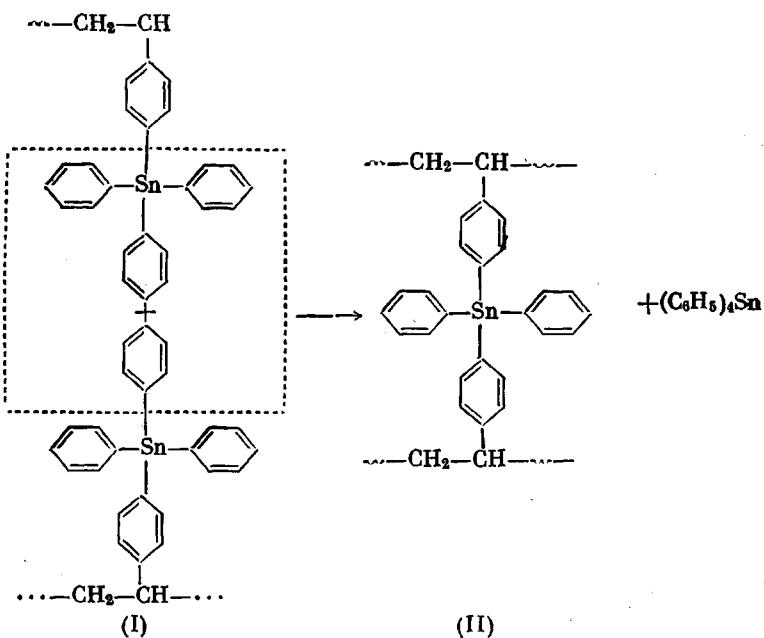
Рис. 3. Термограмма и кривая ДТА полимера I на воздухе, полученные на дериватографе

Рис. 4. Кривые ДТА для четырех образцов: 1 — полимер I в блоке; 2 — прогрет в вакууме $3 \cdot 10^{-8}$ мм 7 час. при 270°; 3 — получен в растворе, 4 — полимер бис-(n-вифенилфенил)дифенилолова

Физический анализ выходящих газов в опытах по окислению полимера воздухом показал отсутствие CO и CO₂.

Анализ ИК-спектров твердого остатка, полученного после проведения первой стадии термической деструкции, как в вакууме, так и в среде воздуха, до 360° показывает их полную идентичность и отсутствие полос, характерных для групп $-\text{OH}$; $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$; $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$; $\text{C}(=\text{O})$, которые бы присутствовали в ИК-спектре при окислении полимера в этих условиях.

Полученные результаты позволяют считать, что первой стадией деструкции полимера I является реакция диспропорционирования полимера с образованием спицового полимера II и тетрафенилолова



Это объясняет также совпадение ИК-спектров исходного полимера I и полимера, полученного после первой стадии распада (II). Если допустить предложенную схему первой стадии, то из простых стехиометрических расчетов при диспропорционировании он должен терять в весе $\sim 47\%$, приходящийся на выделяющееся тетрафенилолово, что и наблюдается во всех опытах проведения деструкции как на дериватографе, так и в опытах по деструкции в вакууме с количественным улавливанием тетрафенилолова.

Процесс диспропорционирования с образованием тетрафенилолова может происходить также и при полимеризации I, если полимеризацию проводить в блоке и при повышенных температурах ($\sim 120^\circ$). В этих условиях полимеризации получается частично спицкий полимер, нерастворимый в органических растворителях, но набухающий в них. При экстракции полученного полимера было выделено тетрафенилолово.

Проведение полимеризации в более мягких условиях в растворе толуола с применением инициаторов радикальной полимеризации при 80° приводит к образованию растворимого полимера, который при нагревании выше 120° переходит в нерастворимое состояние. При термической полимеризации *bis*-(*n*-винилфенил)дифенилолова в блоке при 120° наблюдается образование нерастворимого полимера, по-видимому, имеющего строение полимера II. Термограммы различных образцов полимеров *n*-винилфенилтрифенилолова (I) (рис. 4), полученных как в блоке, так и в растворе, а также *bis*-(*n*-винилфенил)дифенилолова показывают, что последующий процесс термоокислительной деструкции для всех изученных полимеров проходит одинаково в одном и том же температурном интервале (400 — 520°). Это указывает на одинаковую природу полимеров, образовавшихся в результате реакции диспропорционирования полимеров I и полимера, полученного в результате полимеризации *bis*-(*n*-винилфенил)дифенилолова, имеющего, вероятно, структуру спицового полимера II.

Следует отметить, что в случае полимера, полученного из *bis*-(*n*-винилфенил)дифенилолова, максимум кривой ДТА смещен в сторону высоких температур за счет более глубокой спивки.

Экспериментальная часть

Мономер I синтезирован по [1, 2] с температурой плавления 108–110° (литературные данные 109–112°). Мономер бис-(*n*-винилфенил)дифенилолово синтезирован по [2] с температурой плавления 106–108° (литературные данные 108–110°). Образцы полимеров I [3] и бис-(*n*-винилфенил)дифенилолова получены при термической полимеризации в блоке при 120° в течение 24 час.

Полимеры представляли собой слегка окрашенные в желтый цвет прозрачные нерастворимые, но сильно набухающие массы; их растирали в тонкий порошок и экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета. Нерастворимый остаток отфильтровывали и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Найдено, %: C 68,60; H 4,99; Sn 26,18. $C_{26}H_{22}Sn$. Вычислено, %: C 68,87; H 4,85; Sn 26,26.

Найдено, %: C 69,35; H 5,24; Sn 25,42. $C_{28}H_{24}Sn$. Вычислено, %: C 70,14; H 5,04; Sn 24,84.

Полимеризацию I в растворе толуола проводили в запаянной ампуле с 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты при 80° в течение 24 час. Полимер осаждали этиловым спиртом, отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре в вакууме. Полимер растворим в органических растворителях, характеристическая вязкость в бензole 0,07.

Дифференциально-термический анализ в токе аргона проводили на дифференциальном записывающем калориметре Перкин — Элмер DSC-1 со скоростью пропускания аргона 30 мл/мин, скорость подъема температуры 8 град/мин на образцах ~2 мг.

Термогравиметрические исследования в вакууме проводили на установке «Термоанализатор» с образцами 8–9 мг при скорости нагревания ~1 град/мин в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм.

Термоокислительную деструкцию в токе воздуха изучали как на установке «Деривограф» на образцах от 20 до 50 мг при просасывании тока воздуха со скоростью 25–30 мл/мин, так и в специальном стеклянном приборе, позволяющем улавливать продукты деструкции.

Считаем приятным долгом выразить благодарность Б. Лендьелу — директору Института общей и неорганической химии Будапештского университета — за проведение исследования деструкции полимера I на дифференциальном записывающем калориметре типа DSC-1 и термовесах Меттлера (тип «Термоанализатор») и любезное предоставление полученных результатов, которые были использованы нами при написании статьи.

Выводы

1. Изучена деструкция полимера *n*-винилфенилтрифенилолова до 900°. Показано, что деструкция полимера начинается при 270°, достигая максимальной скорости при 360°. Первой стадией деструкции является реакция диспропорционирования полимера *n*-винилфенилтрифенилолова.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1988

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Liebrick, H. Ramsden, J. Organ. Chem., 23, 935, 1958.
2. I. G. Nolks, H. A. Budding, G. S. M. Van der Kerk, Recueil trav. chim., 79, 408, 1960.
3. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Форинский, Высокомолек. соед., 2, 1639, 1960.