

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НЕКОТОРЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СТАБИЛИЗАТОРОВ
С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ**

***A. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Т. Б. Заварова,
Л. А. Корытко***

Выполненные в последнее время работы [1, 2] показали эффективность применения гамма-резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра) для прямого наблюдения химических превращений металлоорганических стабилизаторов полимеров при различных режимах термообработки. Продолжая работы в этом направлении, мы провели исследование композиций поливинилхлорида (ПВХ) с лауратом трибутилолова (ЛТБО), дикаприлатом дибутилолова (ДКДБО) и тетрафенилоловом (ТФО) при термической деструкции. Мессбауэровские спектры снимали при температуре жидкого азота на установке с равноускоренным движением источника — двуокиси олова $\text{Sn}^{119m}\text{O}_2$.

Оловоорганические стабилизаторы вводили в ПВХ в количестве 5 вес.%. Сама процедура введения стабилизаторов в ПВХ не приводила к каким-либо изменениям их мессбауэровских спектров. Наблюдались изменения мессбауэровских спектров стабилизаторов в процессе дегидрохлорирования ПВХ, которое проводили в атмосфере азота при 175°.

Спектр композиции ПВХ с ЛТБО до термообработки представлял собой симметричный дублет с изомерным сдвигом $\delta = 1,45 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$ и квадрупольным расщеплением $\Delta = 3,60 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$. После нагревания этой композиции в течение 1 часа мессбауэровские параметры были: $\Delta = 2,9 \pm 0,1$; $\delta = 1,45 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$. Дальнейшая термообработка (до 5 час.) приводит к незначительному изменению мессбауэровских спектров; наблюдается увеличение изомерного сдвига до $1,55 \text{ мм/сек}$ и квадрупольного расщепления до $3,1 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$.

Мессбауэровский спектр исходной композиции ПВХ с ДКДБО имел дублетную структуру с $\delta = 1,50 \pm 0,07$, $\Delta = 3,8 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$. Термообработка в течение 1 часа приводит к изменению параметров дублета ($\Delta = 3,20 \pm 0,1$ и $\delta = 1,50 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$). Дальнейшая термообработка (до 6 час.) практически не изменяет параметров этого дублета.

Мессбауэровские спектры вымороженных газообразных продуктов дегидрохлорированных композиций ПВХ с ЛТБО и ДКДБО представляют симметричные дублеты с параметрами $\delta = 1,50 \pm 0,07$ и $\Delta = 3,5 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$, т. е. при наших условиях термообработки не происходит образования в заметных количествах SnCl_4 , имеющего синглетную линию ($\delta = 0,75 \text{ мм/сек}$) [3].

Мессбауэровский спектр композиции ПВХ с ТФО представляет собой синглетную линию с $\delta = 1,35 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$. Изменение спектра этой композиции в процессе нагревания в течение 12 час. показано на рисунке. Как видно из рисунка, четкое разрешение компонент спектра происходит после 6 час. нагревания, и спектр можно представить суперпозицией исходного синглета и дублета с параметрами $\delta = 1,45 \pm 0,07$ и $\Delta = 2,65 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$. При дальнейшем нагревании исходная линия ТФО постепенно исчезает, и после 12 час. термообработки спектр представляет несимметричный дублет, причем линия при $2,38 \text{ мм/сек}$ соответствует одной из линий дублета $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$, а уширение второй линии (вблизи нулевой скорости) связано с присутствием синглета от SnCl_4 .

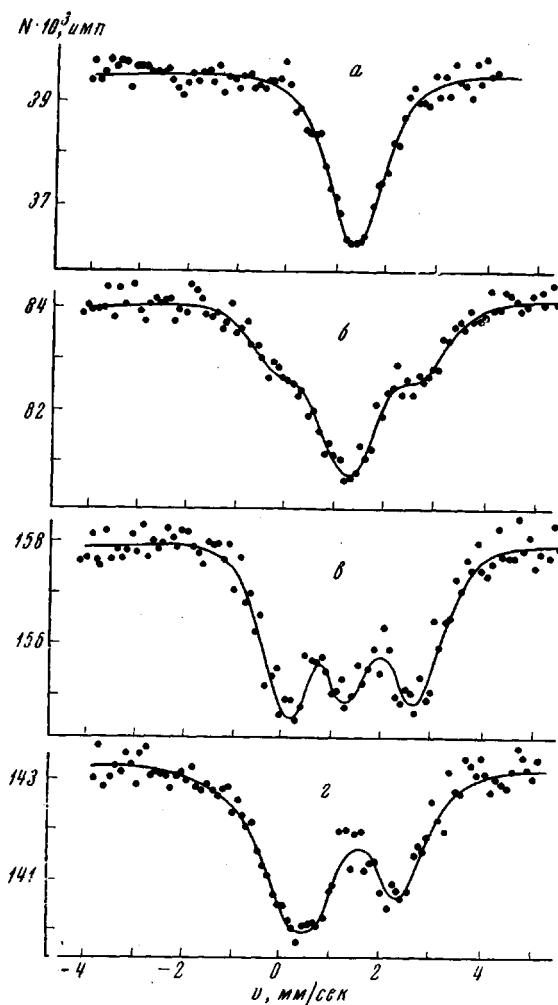
Очевидно, наблюдавшиеся при термообработке изменения в мессбауэровских спектрах стабилизаторов обусловлены взаимодействием их

с продуктами дегидрохлорирования ПВХ. Однако однозначная идентификация получающихся соединений только по этим спектрам затруднена, так как оловоорганические хлориды имеют близкие значения мессбауэровских параметров [3]. Чтобы исключить эту неопределенность, проводился гидролиз образцов, подвергнутых термообработке, в водном растворе аммиака. Тогда из оловоорганическихmono-, ди- и трихлоридов должны образовываться соответственно оловоорганические гидроокиси, окиси и стannоновые кислоты, для которых параметры мессбауэровских спектров существенно различны [3].

После анализа мессбауэровских спектров гидролизованных образцов и сопоставления их с ранее полученными во время термообработки спектрами было установлено следующее.

В композиции ПВХ с ДКДБО в течение периода индукции, определяемого по началу выделения свободного HCl, происходит замещение кислотных остатков на атомы хлора с образованием дихлорида дигидрилолова. Для гидролизованных образцов ПВХ с ЛТБО (длительность термообработки 3 и 5 час.) мессбауэровский спектр представляет собой несимметричный дублет, который можно представить как суперпозицию основного дублета гидроокиси трибутилолова, и дублета меньшей интенсивности от окиси дигидрилолова. Таким образом, в этих образцах кроме преобладающей реакции образования трибутилоловохлорида происходит частичное замещение одной бутильной группы на атом хлора.

Полученные данные подтверждают, что на начальной стадии термодеструкции композиций ПВХ с ЛТБО и ДКДБО происходят реакции: $(C_4H_9)_3SnR + HCl \rightarrow (C_4H_9)_3SnCl + HR$; $(C_4H_9)_2SnR'_2 + 2HCl \rightarrow (C_4H_9)_2SnCl_2 + 2HR'$, где R и R' — остатки лауриновой и капроновой кислот. Наблюдавшееся частичное замещение одной бутильной группы на хлор в композиции ПВХ с ЛТБО может быть вызвано дальнейшим взаимодействием трибутилоловохлорида с хлористым водородом по реакции $(C_4H_9)_3SnCl + HCl \rightarrow (C_4H_9)_2SnCl_2 + C_4H_{10}$, либо с присоединением этой группы к макрорадикалу полимера $R' + (C_4H_9)_3SnCl \rightarrow RC_4H_9 + (C_4H_9)_2SnCl'$.



Мессбауэровские спектры композиции поливинилхлорида с тетрафенилоловом в процессе нагревания исходного образца в атмосфере азота при 175° в течение 0 (a), 3 (b), 6 (c) и 12 час. (d)

Отметим интересную особенность изменения квадрупольного расщепления оловоорганических хлоридов, находящихся в ПВХ и в летучих продуктах дегидрохлорирования. Как было указано выше, в композициях ПВХ с ДКДБО и ЛТБО при термообработке образуются оловоорганические хлориды, для которых $\delta = 1,45-1,55 \text{ мм/сек}$, а квадрупольное расщепление находится в пределах $2,9-3,2 \text{ мм/сек}$, тогда как в летучих продуктах те же соединения имеют $\Delta = 3,5$ и $\delta = 1,5 \text{ мм/сек}$. По-видимому, причина этого эффекта заключается в уменьшении градиента электрического поля на ядре олова и, следовательно, квадрупольного расщепления за счет возникновения координационных связей с соединениями, образующимися при дегидрохлорировании ПВХ. Имеются косвенные данные [4], подтверждающие возможность образования комплексов оловоорганических стабилизаторов с полиеновыми структурами и лабильными атомами хлора, которые разрушаются под действием хлористого водорода по окончании индукционного периода.

Как следует из анализа спектров термообработанных и гидролизованных образцов композиции ПВХ и ТФО в течение периода индукции (~ 10 час.) происходит замещение фенильных групп на атом Cl, причем образование трифенилоловохлорида не наблюдается. Очевидно, это связано с одновременным попарным отрывом фенильных групп после образования промежуточных комплексов с HCl, как предположено в работе [5]. Спектры композиции ПВХ с ТФО после 12 час. термообработки представляют собой суперпозицию спектров $C_6H_5SnCl_3$ и $SnCl_4$, что происходит, по-видимому, в результате вторичных реакций [6] $(C_6H_5)_2SnCl_2 + SnCl_4 \rightarrow 2C_6H_5SnCl_3; (C_6H_5)_4Sn + 3SnCl_4 \rightarrow 4C_6H_5SnCl_3$.

Мессбауэровские спектры оловосодержащих газообразных продуктов после 12 час. термообработки ПВХ с ТФО представляют собой суперпозицию спектров оловоорганических хлоридов и $SnCl_4$.

Выходы

1. Исследованы мессбауэровские спектры композиций поливинилхлорида (ПВХ) с лауратом трибутилолова (ЛТБО), дикаприлатом дигидролова (ДКДБО) и тетрафенилоловом (ТФО) в процессе термообработки. Показано, что для ПВХ с ЛТБО и ДКДБО механизм стабилизации не ограничивается реакциями замещения кислотных остатков на атомы Cl. Предполагается образование промежуточных комплексов.

2. Для ПВХ с ТФО в течение периода индукции происходит замещение фенильных групп атомами Cl.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ю. Александров, Ю. В. Балдохин, Р. П. Брагинский, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, С. С. Лещенко, Э. Ж. Финкель, Химия высоких энергий, 2, 331, 1968.
2. А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Л. А. Корытко, Э. Ж. Финкель, Высокомолек. соед., A11, 2695, 1969.
3. В. И. Гольданский, В. Л. Храпов, О. Ю. Охлобыстин, В. Я. Рочер, Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy, Editors V. I. Goldanskii, New York — London, 1968.
4. Э. О. Крац, Т. Б. Заварова, Г. Т. Федосеева, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A13, 899, 1971.
5. В. И. Гольданский, Н. А. Платэ, Ю. А. Пуринсон, В. В. Храпов, Высокомолек. соед., B11, 498, 1969.
6. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 173