

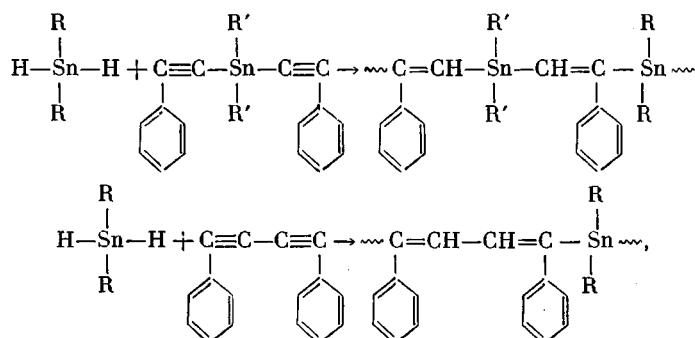
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

B. C. Райда, В. М. Боголюбов, Ю. Г. Кряжев

Как известно, оловоорганические соединения широко применяют в качестве термостабилизаторов, противостарителей и антиоксидантов полимерных материалов [1]. Более перспективными в этом плане являются высокомолекулярные соединения (ВМС), содержащие олово в основной цепи или в боковых заместителях благодаря лучшей совместимости этих соединений с полимерами, меньшей токсичности и летучести [2]. Однако для этой цели применяли лишь насыщенные оловоорганические ВМС. По нашему мнению, значительный интерес представляет изучение ненасыщенных оловоорганических полимеров, так как одним из специфических свойств ненасыщенных полимеров является ингибирующая активность в процессах деструкции полимерных материалов [3].

Удобным методом синтеза таких полимеров является полиприсоединение дигидридов олова к диацетиленовым соединениям [4, 5]. Мы считали целесообразным для получения продуктов с повышенной растворимостью и совместимостью с различными полимерными материалами использовать в качестве исходных веществ дигидриды олова с длинными алкильными заместителями (от бутила до децила). Ниже приведены результаты, полученные при изучении полиприсоединения дигидридов олова к диалкил-(дифенилэтинил)олову и дифенилбутадиину.

Реакция полиприсоединения дигидридов олова к диацетиленам протекает по общей схеме



где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9; \text{C}_6\text{H}_{13}; \text{C}_8\text{H}_{17}; \text{C}_9\text{H}_{19}; \text{C}_{10}\text{H}_{21}$; $\text{R}' = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$.

Состав и свойства полученных полимеров представлены в табл. 1.

В ИК-спектрах всех полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ ($720-725 \text{ см}^{-1}$); С—Н-связей монозамещенного ароматического кольца ($760-765$ и $700-710 \text{ см}^{-1}$); $-\text{C}=\text{C}-$ ($1590-1610 \text{ см}^{-1}$); С—Н ароматических циклов ($3040-3080 \text{ см}^{-1}$); С—Н алифатических радикалов ($2850-2950$ и $1450-1470 \text{ см}^{-1}$). Для полимеров 1, 2, 4—6 (табл. 1) колебаниям групп $\text{Sn}-\text{CH}_3$ соответствует полоса $1150-1200 \text{ см}^{-1}$.

В ПМР-спектрах присутствуют три уширенные резонансные линии с химическими сдвигами $\tau=9,2; 8,8$ и $2,9 \text{ м.д.}$, соответствующие резонансу метильных, метиленовых и ароматических протонов соответственно. Относительные интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетным.

Таким образом, данные элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают предполагаемую структуру полимеров. Некоторые несоответствия найденного и вычисленного элементного состава

Таблица 1

Состав и молекулярная масса полученных оловоорганических полимеров

Поли- мер, №	Значение R в исход- ном дигидриде R_2SnH_2	Ацетиленовое соедине- ние	Элементный состав, %						\bar{M}_n	
			найдено			вычислено				
			C	H	Sn	C	H	Sn		
1	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Диметилди-(фенил- этинил)олово	53,55 53,77	5,91 5,85	39,49 40,02	53,20	6,10	40,4	4000	
2	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	То же	64,10 64,09	8,67 8,76	26,03 26,63	56,07	6,85	37,07	2500	
3	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Дизтилди-(фенил- этинил)олово	56,68 56,54	7,04 7,91	35,53 35,33	57,90	7,16	35,50		
4	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	Диметилди-(фенил- этинил)олово	67,22 67,10	7,54 7,90	26,02 26,09	58,50	7,50	34,10	1900	
5	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	То же	62,56 62,21	8,60 8,88	30,81 30,18	59,50	7,70	32,80	1200	
6	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	»	61,02 60,48	8,21 8,42	30,60 30,22	60,40	7,95	31,60	1200	
7	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1,4-Дифенилбутадиин	62,41 62,50	7,71 7,82	27,54 28,6	62,50	7,80	26,80	1600	
8	<i>n</i> -C ₄ H ₉	То же	67,59 67,24	6,55 6,70	25,74 26,12	66,00	6,90	27,00	1800	
9	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	»	65,09 65,30	8,92 8,39	26,84 26,92	69,90	8,40	21,70	1000	

(табл. 1) связаны, очевидно, с наличием одинаковых концевых групп, что при малой молекулярной массе может внести существенное изменение.

Молекулярная масса полученных образцов зависит от длины алкильных групп у дигидридов олова и уменьшается с их ростом (табл. 1). Так на основе дигидридов дибутил- и дигексилолова с выходом 60–65% получены твердые продукты с т. размягч. 60–100° и довольно большой для данного класса полимеров молекулярной массой. При использовании дигидридов с более длинными алкильными заместителями получены смолообразные олигомерные продукты с небольшой молекулярной массой и выходом 40–50%. Этот факт может быть объяснен уменьшением реакционной способности дигидрида с ростом алкильной цепи у атомов олова и увеличением стерических препятствий. При присоединении дигидрида олова с одинаковыми радикалами к диметил-(дифенилэтинил)олову получены более высокомолекулярные продукты, чем с дифенилбутадиином, что связано с понижением реакционной способности тройной связи в сопряженных диенах.

Полученные образцы полимеров растворимы в широком круге растворителей и растворимость их улучшается с увеличением длины алкильной группы у дигидрида олова.

Одной из особенностей ненасыщенных оловоорганических полимеров является повышенная по сравнению с насыщенными термостойкость. Это может позволить применять их в качестве ингибиторов деструкции полимерных материалов в более широком температурном интервале. Их термостабильность была исследована методами ТГА и ДТА (табл. 2).

На кривых ДТА наблюдается экзоэффект в области температур 300–400° с двумя ярко выраженным максимумами. Положение первого максимума различно для разных образцов и сдвигается в область более низких температур с ростом длины алкильной цепи у атома олова. Этот максимум отвечает, очевидно, процессу отщепления и дальнейшего окисления дли-

ных алкильных цепей и сдвиг его связан с уменьшением энергии диссоциации связи Sn—C при увеличении длины алкильных радикалов. На это указывает также тот факт, что температура начала разложения полимеров понижается с увеличением длины алкильных групп. Второй максимум находится в области температур 350–400° и положение его не зависит от природы полимера. Этот максимум отвечает, очевидно, процессу окисления продуктов разложения основной цепи полимера. Термолиз полимеров в вакууме проходит с выделением металлического олова. Найдено в остатке полимера 6 (табл. 1) после нагревания при 350° в течение 6 час., %: Sn 96,2; C 2,9; H 0,6.

Таблица 2
Данные ТГА и ДТА полимеров

Полимер, №	Температура, °С		
	начала разлож- жения	максимальной скорости разложения	первого макси- мума на кривой ДТА
2	320	360	330
4	300	340	315
6	290	330	295
7	330	380	330
9	330	360	320

Оценку термостабилизирующих свойств полимеров проводили на примерах термоокислительной деструкции ПВХ, полибутилакрилата (ПБА) и синтетического каучука СКБ-35р. С этой целью сняты термограммы образцов с различными добавками полимеров. Температура начала разложения ПВХ 180°, введение 0,5 вес. % добавок полимеров 5 и 9 увеличивает значение этой температуры до 225°. Для ПВХ, содержащего 1 вес. % промышленного стабилизатора — двуххлористого дигексилолова, температура начала разложения равна 220°.

При введении добавок полимеров 5 и 9 в количестве 0,5 вес. % в ПБА и СКБ-35р также наблюдается эффект стабилизации. Значение температуры начала разложения увеличивается для ПБА на 25°, для СКБ-35р на 15°.

Таким образом, полученные образцы обладают ингибирующим действием в процессах термоокислительной деструкции указанных выше полимерных материалов, причем хорошая их растворимость в таких растворителях, как бензол, ТГФ, хлороформ и наличие длинных алкильных заместителей позволяют решить проблему совмещения полимеров.

Реакцию полиприсоединения дигидридов олова к диацетиленам проводили по методике [4]. Диметил-(дифенилэтинил) олово получено по методике [6]; т. пл. 66–67°.

Дигидриды олова получали восстановлением соответствующих дихлоридов литийалюминийгидридом по методике [7].

ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в растворе в CCl_4 или в таблетках из КВг. ПМР-спектры сняты на приборе BS-467C в растворах в CCl_4 .

Молекулярную массу определяли методом измерения теплового эффекта конденсации.

Испытание полимеров методом ТГА и ДТА проводили на дериватографе при скорости нагревания 2,5 град/мин на воздухе. Величина навесок 30–50 мг; вещество сравнения Al_2O_3 .

Для оценки ингибирующей активности полученных образцов использовали промышленный эмульсионный ПВХ, синтетический каучук СКБ-35р и полибутилакрилат. Последний получен согласно методике [8]. Стабилизирующую добавку вводили в полимеры совместным растворением в бензоле с последующей сушкой в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германий-органические соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 157.
2. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, ФАН, 1974, стр. 78.
3. Ю. Г. Кряжев, А. С. Упорова, Е. А. Сорокина, В. Н. Салауров, Каучук и резина, 1975, № 9, 26.
4. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
5. T. G. Noltes, G. I. Kerk, Recueil trav. chim., 81, 41, 1962.
6. M. le Quan, P. Cadiot, Bull. Soc. chim. France, 1965, 35.
7. W. P. Neumann, H. Nirnmann, Liebigs Ann. Chem., 653, 164, 1962.
8. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.

УДК 541.64 : 547.321

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Т. И. Невельская, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов,
В. И. Гольданский

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает ценным комплексом физических и химических свойств и, несмотря на высокую стоимость, производство его неуклонно возрастает [1]. Однако в процессе синтеза этого полимера встречаются значительные трудности. Полимеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) является сильно экзотермическим процессом (теплота полимеризации составляет до 400 кал/г [1, 2]). Для осуществления эффективного теплоотвода полимеризацию ТФЭ обычно проводят в присутствии воды или некоторых аprotонных растворителей [3], что, естественно, влечет за собой увеличение объема реактора. Воду предлагается использовать также и при радиационном способе инициирования полимеризации ТФЭ [3].

Нами было предложено для инициирования полимеризации использовать ТФЭ, облученный ПТФЭ, а в качестве теплоносителя — жидкий мономер [4]. В настоящей статье сообщаются результаты исследования кинетики этого процесса.

В стеклянные ампулы помещали навеску порошка ПТФЭ, дегазировали его до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ тор, а затем туда же намораживали газообразный мономер, предварительно очищенный промыванием 20%-ным раствором H_2SO_4 и пропусканием через колонку с активированным углем, после чего ампулы запаивали. Вес мономера в 10–15 раз превышал навеску ПТФЭ. Серию таких ампул облучали γ -излучением Co^{60} при 77° К. Облучение проводили на установке К-150 000. После облучения образцы медленно разогревали до комнатной температуры, ампулы вскрывали и выход полимера определяли гравиметрически после удаления непрореагировавшего мономера.

В ходе размораживания облученных при 77° К ампул протекает эффективная реакция полимеризации, так что выход ПТФЭ достигает 1000% в расчете на взятую навеску полимера (рис. 1). Следует подчеркнуть, что такие высокие степени конверсии были достигнуты при дозе всего 50 крад (это отвечает радиационному выходу $\sim 10^5$ молекул/100 эв). Поскольку выход гомополимера в таких условиях не превышает 1–5% [5], то столь высокие выходы следует отнести к полимеризации, инициируемой активными центрами, образующимися при низкотемпературном радиолизе ПТФЭ. Действительно, если облученный образец полимера разогреть до комнатной температуры, а затем привести его в контакт с мономером, то прививка при дозах облучения 50 крад не наблюдается.

При рассмотрении механизма такой низкотемпературной полимеризации следует выделить два основных конкурирующих процесса. С одной