

УДК 541.64:536.4

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИ-*n*-НИТРОСТИРОЛА

© 1998 г. В. В. Зуев, П. В. Згонник, Л. Д. Туркова, В. В. Нестеров,  
Т. А. Антонова, Л. А. Шибаев, Ю. Н. Сазанов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 09.10.97 г.

Принята в печать 15.01.98 г.

Методами масс-спектрометрического термического анализа и пиролитической газовой хроматографии изучена термодеструкция поли-*n*-нитrostирола. Показано, что основным процессом термодеструкции является деполимеризация. Сшивка полимера приводит к изменению механизма термодеструкции.

Термическое поведение нитросоединений привлекает к себе повышенное внимание в первую очередь из-за присущих этим соединениям взрывчатых свойств. В то же время, если термохимия низкомолекулярных нитросоединений различных классов широко и подробно изучена, чему посвящены многочисленные обзоры [1–3], термохимии полимерных нитросоединений не уделялось особого внимания. Цель настоящей работы – исследование термического поведения поли-4-нитrostирола (ПНС) в области 200–600°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПНС синтезировали по методу [4]. МТА проводили на масс-спектрометре МХ-1320 со скоростью нагревания 6 град/мин с массой образца 0.1 мг по методике [5].

Термодеструкцию ПНС методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) изучали на установке, включающей хроматограф “Цвет 100” с пиролитической ячейкой проточного типа, снабженной магнитной пипеткой, описанной ранее [6]. Хроматографическая система: стальная колонка длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм, насадка 3% SE-30 на хромосорбе G, газ-носитель гелий, скорость 30 мл/мин. Количественное определение продуктов деструкции проводили как в изотермическом режиме, так и с программированием температуры колонки в интервале 20–170°C на основании калибровочной зависимости, полученной при прямой калибровке прибора смесями соответствующих продуктов.

ДТА и ТГА проводили на приборе “Derivatograph C” системы “Паулик–Паулик–Эрдэй” (Венгрия).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пиролиз ароматических нитросоединений приводит к появлению свободных ароматических радикалов [1–3]. Особенностью полимерных нитросоединений является то, что эти первичные радикалы могут инициировать процесс деполимеризации и, как результат, существенно изменять соотношение продуктов деструкции в сторону мономера. Действительно, МТА показывает (рис. 1, табл. 1),

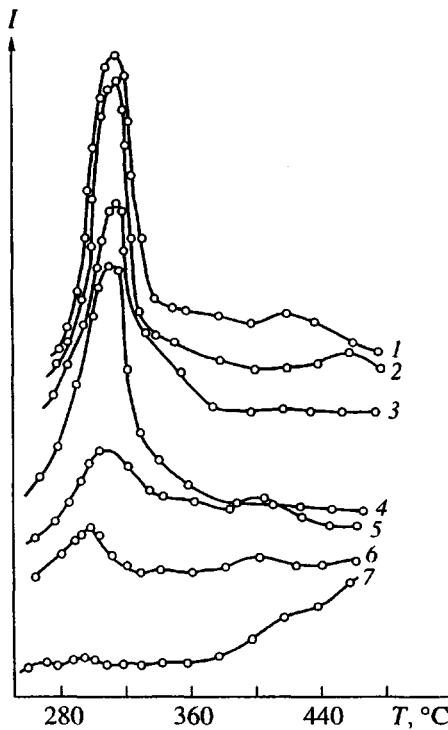
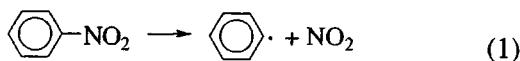


Рис. 1. Масс-термограмма ПНС. Кривые ионных токов разнесены по вертикали; старту соответствует нулевая интенсивность. Пояснения в тексте.

что основными продуктами термодеструкции на начальных этапах являются мономер и продукты его протонирования в масс-спектрометрических условиях, причем из двух возможных реакций образования первичных радикалов из нитросоединений [7] доминирует реакция (1):



Температура, при которой наблюдается максимальный выход продуктов деструкции по данным МТА составляет 316°C, по данным ДТА – 315°C (рис. 2). При 335°C по данным ТГА остается ~45% продукта, который представляет собой свитый полимер. Хорошо известно, что механизм термодеструкции линейного и свитого полимера может существенно различаться [8], что и наблюдается в данном случае. Это видно, в частности, по изменению наклона кривых ДТА и ТГА. Судя по данным МТА (рис. 1), в качестве первичных реакций генерации радикалов доминирует реакция (2). Таким образом, действительно, происходит смена механизма инициирования термодеструкции. Сравнивая результаты МТА и ПГХ, отметим, что различия в составах продуктов термодеструкции ПНС, определенные этими методами, вызваны тем, что в ПГХ отсутствуют продукты масс-спектрометрических реакций, вызванных ионизирующими электронами.

Проведенный анализ показывает, что преобладающим направлением термодеструкции ПНС является деполимеризация, причем с ростом температуры этот процесс становится доминирующим (рис. 3). В целом составы продуктов термодеструкции ПНС, определенные этими методами, близки (табл. 2). Набор минорных продуктов оп-

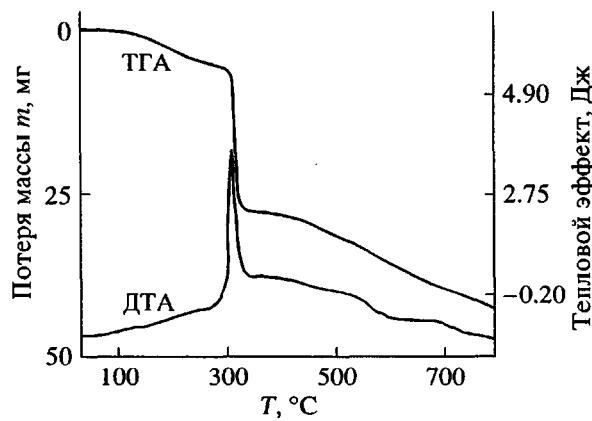


Рис. 2. Кривые ТГА и ДТА для ПНС.

Таблица 1. Ионы, наблюдаемые в масс-спектре ПНС

Структура	Масса	Кривые на рис. 1
<chem>C6H5·</chem>	77	4
<chem>C6H5O·</chem>	93	7
<chem>C6H5CH=CH2</chem>	119	5
<chem>C6H5O·</chem>		
<chem>C6H5CH=CH2</chem>	149	3
<chem>C6H5NO2</chem>		
<chem>C6H5CHCH3</chem>	150	1
<chem>C6H5NO2</chem>		
<chem>C6H5CH2CH3</chem>	151	2
<chem>C6H5NO2</chem>		
<chem>C6H5·CH</chem>	91	6

ределяется вторичными реакциями фенильных и феноксидных радикалов и хорошо коррелирует с соответствующими продуктами, образующимися в ходе пиролиза нитробензола [3]. Деструкция

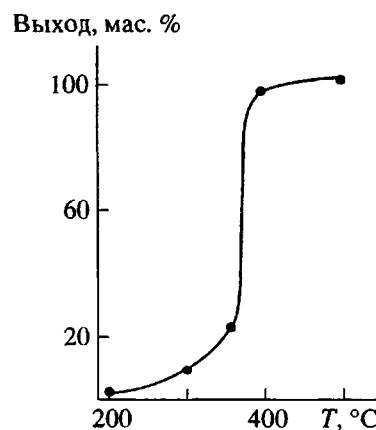


Рис. 3. Температурная зависимость выхода мономера при пиролизе ПНС, по данным ПГХ.

**Таблица 2.** Содержание продуктов при деструкции 4-нитростирола и ПНС при различных температурах пиролиза

Продукт	Содержание продуктов при деструкции, мас. %			
	4-нитростирол (200°C)	ПНС		сшитый ПНС* (400°C)
		200°C	500°C	
Алифатические и нитроуглеводороды	35	52.0	2.0	25*
Бензол	1.0	14.4	0.02	—
Толуол	4.0	1.0	0.17	—
Стирол	8.0	—	0.2	Следы
Фенол	1.3	—	<0.2	65.0
Анилин	Следы	—	<0.2	Следы
Нитробензол	8.0	—	0.1	Следы
Нитротолуол	6.0	7.8	0.08	1.1
Бифенил	1.0	—	0.17	—
Мономер	30	15.0	95.0	8.1
Дифенилоксид	3.0	0.62	Следы	Следы
α-Метилстирол	—	0.3	Следы	Следы

\* Получен прогреванием до 500°C.

\*\* Алифатические и нитроуглеводороды, бензол, толуол.

мономера может вносить определенный вклад в набор миорных продуктов (табл. 2), однако этот вклад не столь существен, так как выход мономера при 400–500°C составляет 90–95%. ПГХ-анализ термодеструкции сшитого ПНС также подтверждает смену механизма процесса, находясь в соответствии с данными МТА.

Таким образом, введение нитрозаместителей в ПС не приводит к изменению направления термодеструкции, и преобладающим процессом, как и в случае незамещенного ПС, остается деполимеризация.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумбс Р.Дж. // Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1982. Т. 3. С. 419.
2. Batt L. // The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives / Ed. by Patai S. Chichester: Wiley, 1982. V. 1. P. 417.
3. Fields E.K., Meyerson S. // Advances in Free-Radical Chemistry / Ed. by Williams G.H. London: Elek Science, 1975. V. 5. P. 101.
4. Котон М.М., Митин Ю.В., Флоринский Ф.С. // Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. № 8. С. 1469.
5. Шибаев Л.А., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г., Булина Т.М., Жукова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
6. Туркова Л.Д., Беленький Б.Г., Новикова Е.М. // Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М.М. Л.: Наука, 1970. С. 70.
7. Hand C.W., Merrit C.jr., DiPietro C.D. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 5. P. 841.
8. Зуев В.В., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Соловская Н.А., Бурко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1866.

#### Thermal Degradation of Poly(*p*-Nitrostyrene)

V. V. Zuev, P. V. Zgonnik, L. D. Turkova, V. V. Nesterov,  
T. A. Antonova, L. A. Shibaev, and Yu. N. Sazanov

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi proezd 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract**—Thermal degradation of poly(*p*-nitrostyrene) was studied by mass spectrometric thermal analysis and pyrolysis gas chromatography. It was shown that thermal degradation proceeds mainly through depolymerization. Cross-linking of the polymer leads to a change in the mechanism of thermal degradation.