

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 8

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

V. ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

*М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев,
Г. И. Кузнецова, С. П. Калинина, Л. В. Лайне,
А. И. Борисова*

В предыдущих сообщениях [1—3] приведены синтезы тралкилстанилметакрилатов $R_3SnOCOC(CH_3) = CH_2$ и диалкилстаниллендиметакрилатов $R_2Sn[OCOC(CH_3) = CH_2]_2$, где $R = CH_3^-$, $C_2H_5^-$, $C_3H_7^-$, $n-C_4H_9^-$, *изо*- $C_5H_{11}^-$, $C_6H_{13}^-$, $C_7H_{15}^-$, $C_8H_{17}^-$, установлена возможность их полимеризации с различными винильными мономерами, а также показаны некоторые свойства полученных сополимеров.

В настоящем сообщении излагаются результаты дальнейших исследований полученных оловоорганических полимеров и их сополимеров.

Металлсодержащие акрилаты и метакрилаты легко полимеризуются в блоке и в растворе и сополимеризуются с метилметакрилатом и стиролом с образованием твердых прозрачных сополимеров.

Определение степени превращения оловоорганических мономеров в полимер, проведенное на примерах триэтилстанилметакрилата и триэтилстаниллакрилата, показало, что последний полимеризуется несколько медленнее и с меньшим выходом, тогда как алкильные эфиры акриловой кислоты полимеризуются значительно быстрее, чем эфиры метакриловой кислоты.

На рис. 1, а дана зависимость выходов полимеров триэтилстанилметакрилата, триэтилстаниллакрилата и сopolимера триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом в условиях выбранного нами режима. Имеет ли здесь место специфическое поведение производных триэтилолова или это является закономерностью для всех металлсодержащих акрилатов еще предстоит выяснить. Кotonом с сотрудниками [4] было установлено, что металлсодержащие метакрилаты по скорости полимеризации образуют следующий ряд: метакрилат фенилрутти, метакрилат трифенилолова, метакрилат трифенилсвинца, метилметакрилат. Такая же закономерность была ими установлена и для металлсодержащих стиролов.

Нами изучалась зависимость выходов полимеров триэтилстанилметакрилата и триэтилстаниллакрилата от времени полимеризации при различных условиях (разных температурах и инициаторах, а также от количества взятого инициатора). Для этой цели полимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила, динитрила азоизомасляной кислоты или хлористого триэтилбензиламмония при 80 и 100°. Результаты показаны на рис. 1, б и в. На рис. 1, г показана зависимость выхода полимера триэтилстанилметакрилата от концентрации четвертичной соли аммония.

Представлялось интересным установить состав сополимера, полученного полимеризацией триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом при молярных соотношениях исходных мономеров, равных 1 : 1, 1 : 4 и 1 : 12. Мы нашли, что в зависимости от времени полимеризации и температуры состав сополимера изменяется таким образом, что с увеличением

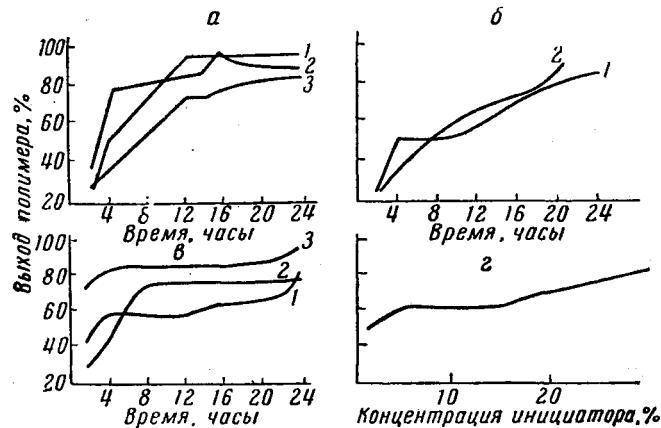


Рис. 1. Выходы полимеров: а — в зависимости от продолжительности реакции; б — в зависимости от природы инициатора при 80°; в — в зависимости от продолжительности реакции и природы инициатора при 110°

а: 1 — триэтилстанилметакрилат; 2 — триэтилстанилметакрилат + метилметакрилат; 3 — триэтилстанилакрилат; б: 1 — 0,1% перекиси бензоила; 2 — 0,1% хлористого триэтилбензиламмония; в: 1 — триэтилстанилакрилат + 0,1% перекиси бензоила; 2 — то же + 0,1% динитрила азойномасляной кислоты; 3 — триэтилстанилметакрилат + 0,1% линитрила азойномасляной кислоты; е — триэтилстанилметакрилата в присутствии хлористого триэтилбензиламмония

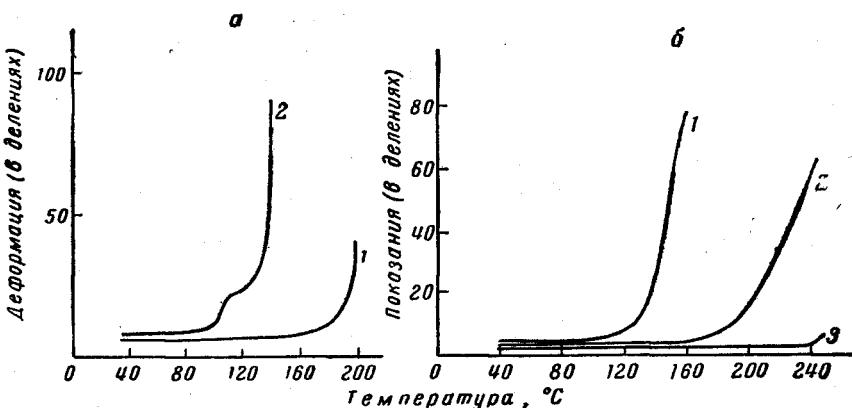


Рис. 2. Термомеханические свойства (консистометр, нагрузка 1 кг): а — полигорючий станилметакрилата (1) и полигорючий станилакрилата (2); б — сополимеров метилметакрилата с трипропилстанилметакрилатом (1), с триэтилстанилметакрилатом (2), с триметилстанилметакрилатом (3)

продолжительности полимеризации и повышением температуры уменьшается количество звеньев метилметакрилата на одно звено триэтилстанилметакрилата. Если исходные компоненты взяты в соотношении 1 : 1, то образуется сополимер, состав которого близок к исходному соотношению; при соотношении же равном 1 : 4, состав сополимера равен 5 : 1. Значительное преобладание метилметакрилата в составе сополимера над

оловосодержащим метакрилатом, наблюдаемое на начальной стадии полимеризации, как будто говорит о том, что триэтилстанилметакрилат полимеризуется несколько медленнее. Состав сополимера устанавливали по содержанию олова и метоксильных групп в пробах, полученных дробным осаждением.

Дальнейшее изучение свойств полученных полимеров позволило нам установить, что области больших деформаций у оловоорганических метакрилатов находятся при более высоких температурах по сравнению с аналогичными акрилатами (рис. 2, а). Эта же закономерность наблюдается и для алкильных эфиров акриловой и метакриловой кислот.

Термомеханические свойства сополимеров триалкилстанилметакрилатов с метилметакрилатом изменяются в обратной зависимости от величины алкильного радикала, как это видно из рис. 2, б.

В дополнение к описанным ранее [2, 3] физико-химическим свойствам полученных полимеров и сополимеров были определены диэлектрические свойства сополимера триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом и триэтилстанилметакрилата со стиролом и акрилонитрилом (табл. 1).

Таблица 1
Диэлектрические свойства полученных сополимеров и полиметилметакрилата

Свойства	Сополимер триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом	Сополимер триэтилстанилметакрилата со стиролом и акрилонитрилом	Полиметилметакрилат
Удельное поверхностное сопротивление, ом	$5,5 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{18}$	—
Удельное объемное сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6	0,031	0,017	0,06
Диэлектрическая проницаемость	4,7	4,8	3,6
Пробивное напряжение, kV/mm	14,6	12,5	40,0

Сополимер триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом легко гидролизуется растворами едких щелочей, но довольно стоек к действию разбавленных серной и соляной кислот и воды (табл. 2).

Таблица 2
Испытание сополимера триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом в растворах кислот и щелочей

Среда	H_2O	5% KOH	10% KOH	5% HCl	10% HCl	5% H_2SO_4	10% H_2SO_4
Время пребывания, дни	550	1	31	150	150	150	150
Характер изменения обраца	Без видимых изменений	Разрушается		Без видимых изменений			

Выходы

- Изучена зависимость выходов полимеров триэтилстанилметакрилата и триэтилстанилакрилата от условий полимеризации.
- Определен состав сополимеров триэтилстанилметакрилата с метилметакрилатом, полученных при различных молярных соотношениях исходных мономеров.
- Установлено, что оловоорганические полиакрилаты имеют область

больших деформаций при более низких температурах, чем соответствующие оловоорганические полиметакрилаты, что согласуется со свойствами полимеров алкильных эфиров этих кислот.

Научно-исследовательский
институт пластических масс
Институт органической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
1 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА:

1. М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, Д. А. Кочкин, Г. И. Кузнецова, С. П. Калинина, В. В. Борисенко, Ж. прикл. химии, 31, 1434, 1958.
2. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., 1, 482, 1959.
3. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне, Л. В. Чернова, А. И. Борисова и В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., 1, 1507, 1959.
4. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., I секция, стр. 167.

ORGANOTIN MONOMERS AND POLYMERS. V. THE DEPENDENCE OF THE FORMATION OF ORGANOTIN POLYMERS UPON THE POLYMERIZATION CONDITIONS AND SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ORGANOTIN COPOLYMERS

*M. F. Shostakovskii, V. N. Kotrelev, G. I. Kuznetsova,
S. P. Kalinina, L. V. Latne, A. I. Borisova*

Summary

The dependence of the yield of triethylstannyl methacrylate and triethylstannyl acrylate polymers upon the polymerization conditions have been investigated. Polymerization was carried out at 29° and 110° in the presence of benzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile and triethylbenzylammonium chloride. The triethylstannyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer composition for various monomer ratios was determined. Comparative data on the thermomechanical properties of trialkylstannyl methacrylate polymers with various alkyl radicals and of triethylstannyl methacrylate polymer with respect to triethylstannyl acrylate polymer have been produced. The dielectric properties of the copolymer of triethylstannyl methacrylate with methyl methacrylate and with styrene and acrylonitrile have been determined. Data on the action of dilute acids, alkalis and water on the triethylstannyl methacrylate—methyl methacrylate copolymer have been presented.