

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) IX

1967

№ 10

УДК 541.64:678.01:53:678.(744+746+68)

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
И СТИРОЛА**

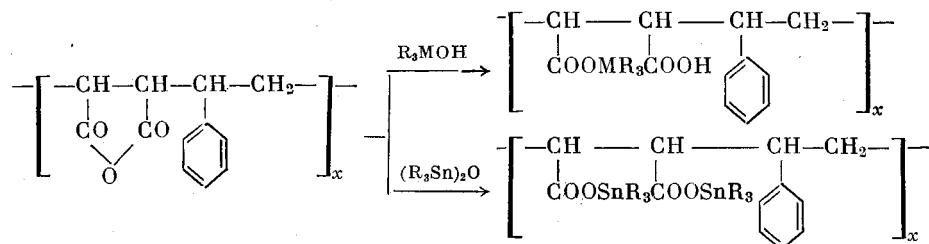
Д. А. Кочкин, З. М. Рзаев, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов

В работах [1—6] описаны способы получения новых пленкообразующих полимеров на основе малеинового ангидрида, стирола и элементоорганических соединений. При исследовании механизма формирования покрытий на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола (стиромала) было показано, что их физико-механические свойства существенно зависят от степени химического взаимодействия исходных компонентов и природы спивающего агента.

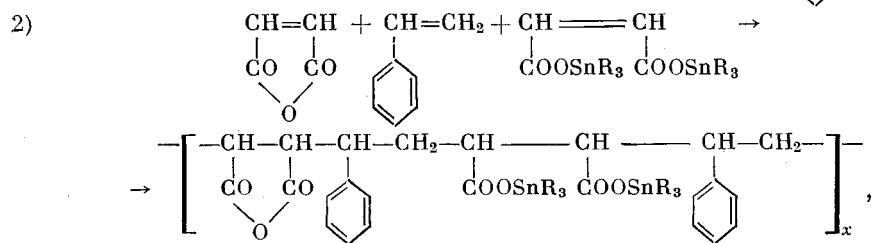
В данной работе описан синтез и физико-механические свойства органических и оловоорганических производных стиромала и покрытий на их основе. Особенность этих покрытий состоит в том, что наряду с высокими физико-механическими свойствами они обладают бактерицидной, антимикробной, а возможно, и противообрастающей активностью, а также комплексообразующими свойствами [1—4, 15].

Стиромаль проявляет характерные реакции, свойственные органическим ангидридам и легко вступает в реакции этерификации с органическими гидроксилсодержащими соединениями [7—14]. Сополимеры на основе стиромала были получены при взаимодействии триалкилсттаннолов или гексалкилдистанноксанов со стиромалем или сополимеризацией малеинового ангидрида, стирола и органических или оловоорганических малеатов:

1)



2)



где M = C, Sn, а R = H, CH₃C₂H₅ . . .

Экспериментальная часть

Получение стиромаля (СМА). СМА был получен сополимеризацией исходных мономеров в толуоле или этилбензоле в присутствии перекиси бензоила. Сополимер хорошо растворяется в полярных органических растворителях, а также в аммиачном растворе и в водных растворах щелочей. Полученный сополимер характеризуется следующими данными анализа.

Найдено, %: С 71,26; 71,34; Н 5,15; 5,12.
 $C_{12}H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 71,28; Н 4,95.

Предельное число вязкости в диметилформамиде (ДМФА) 0,22 (100 $\text{мл}/\text{с}$), т. разм. 205—217°, кислотное число — 340 $\text{мг}/\text{г}$. Среднечисловой молекулярный вес $M_n = 7000—10000$ (определен методом светорассеяния). Содержание карбоксильных групп в продукте гидролиза 8,5 $\text{мг-экв}/\text{г}$. Константа диссоциации COOH-групп $pK_1 = 3,55$, $pK_2 = 7,8$.

Из данных анализа и потенциометрического титрования следует, что малеиновый ангидрид и стирол входят в состав сополимера в соотношении 1 : 1 независимо от соотношений исходных мономеров.

Этерификация СМА. Сополимер малеинового ангидрида и стирола этерифицировали органическими спиртами: метанолом и третичным бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты. Содержание COOH — 4,5 $\text{мг-экв}/\text{г}$, кислотное число — 170 $\text{мг}/\text{г}$. Данные потенциометрического титрования показывают, что при этом образуется монометиловый эфир сополимера малеинового ангидрида и стирола [15].

При использовании в качестве этерифицирующего агента третичного бутилового спирта реакцию проводили в аналогичных условиях в присутствии относительно большего количества серной кислоты, чем в случае метанола.

Взаимодействие СМА с триэтилстанианолом. В двугорлую колбу, снабженную холодильником и термометром, помешали 6,2 г сополимера СМА, 3 г триэтилстанианола (т. пл. 44°) и 80 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали при 80—100° в течение 3 час. Оловоорганическое производное сополимера СМА, осажденное петролейным эфиром из раствора, представляло собой твердый белый порошок с т. разм. 300°, $\eta_{ud}/c = 2,80$ (ДМФА). Содержание карбоксильных групп было равно 2,42 $\text{мг-экв}/\text{г}$.

Найдено, %: С 57,95; 57,03; Н 5,53; 5,76; Sn 18,11; 18,66.
 $C_{30}H_{36}O_6Sn$. Вычислено, %: С 57,47; Н 5,74; Sn 18,9.

Взаимодействие СМА с гексаэтилдистанноксаном. Смесь 4,4 г гексаэтилдистанноксана (т. кип. 125—125,5°/4 мм ; $n_D^{20} 1,4965$), 0,5 г сополимера СМА и 50 мл ацетона нагревали в колбе с обратным холодильником при 50° в течение 3 час. Избыточный гексаэтилдистанноксан отделяли в виде триэтилстанианола, обрабатывали реакционную смесь водой и промывали высаженный продукт несколькими порциями бензола. Продукт высушивали до постоянного веса в вакууме; т. разм. 300°, $\eta_{ud}/c = 1,87$.

Найдено, %: С 64,25; 63,90; Н 5,64; 5,15; Sn 11,04; 10,95.
 $C_{60}H_{60}O_{14}Sn$. Вычислено, %: С 64,13; Н 5,34; Sn 10,50.

Сополимеризация. Смесь 5,2 г стирола, 4,4 г малеинового ангидрида, 2,1 г дитристанилового эфира малеиновой кислоты [3, 5], 0,05 г перекиси бензоила, растворенную в 100 мл толуола, нагревали при 100° в течение часа. Белый порошкообразный сополимер отфильтровали, промыли бензолом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Получено 10,6 г (90,6% от теоретич.) сополимера с т. разм. 300°.

Найдено %: С 64,36; С 64,41; Н 5,56; 5,02; Sn 11,06; 10,87.
 $C_{60}H_{60}O_{14}Sn$. Вычислено, %: С 64,13; Н 5,84; Sn 11,50.

Исследование-физико-механических свойств покрытий на основе органических и оловоорганических производных стиромаля. Исследование термомеханических свойств органических и оловоорганических производных стиромаля проводили на приборе Цетлина при нагрузке 100 г на пултанон диаметром 4 мм .

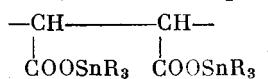
Из рис. 1 видно, что при введении оловоорганических групп в стиромаль наблюдается резкое смещение температуры размягчения в область более высоких значений (примерно на 100°).

На этом рисунке кривые 2 и 3 характеризуют термомеханические свойства третичных бутиловых эфиров стиромаля с различной степенью этерификации *, а кривые 4, 5 и 6 соответствуют триэтилстаниловым произ-

* Содержание этерифицированных карбоксильных групп в сополимере было вычислено на основании данных элементарного анализа и потенциометрического титрования [15].

водным стиромалем. Как видно из кривых, при одинаковой степени превращения карбоксильных групп в сложноэфирные в случае бутанола или триэтилстанинанола в качестве этерифицирующих агентов наблюдается резкое изменение свойств сополимера.

Появление значительной деформации (кривая 4) сополимера, содержащего два триэтилстаниловых заместителя в основном звене



по-видимому, обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия ввиду отсутствия свободных карбоксильных групп.

Состав полученных сополимеров определяли по результатам элементарного анализа и потенциометрического титрования. В табл. 1 представлены некоторые физико-химические характеристики полученных сополимеров.

Пленкообразующие на основе стиромала, модифицированного оловоорганическими соединениями, образуют хрупкие покрытия, которые разрушаются и отслаиваются в процессе формирования при сравнительно небольшой величине внутренних напряжений.

На рис. 2 приведена зависимость внутренних напряжений от содержания триэтилстанинанола в сополимере. Видно, что с возрастанием степени этерификации ангидридных групп триэтилстанинанолом внутренние напряжения резко падают. Это, вероятно, обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия цепочек сополимера по мере уменьшения содержания свободных гидроксильных групп.

При мольном соотношении стиромала и триэтилстанинанола меньшем 1 : 0,04 наблюдалось самопроизвольное разрушение покрытий в процессе формирования и старения.

Модифицирование стиромала бутанолом улучшает физико-механические свойства покрытий. В табл. 2 приведены данные о влиянии содержания третичного бутанола и триэтилстанинанола на внутренние напряжения и прочностные свойства покрытий. Видно, что модифицирование стиромала R_3COH и R_3SnOH (где $R = CH_3, C_2H_5$) по-разному влияет на физико-механические свойства покрытий.

При небольшом содержании этерифицирующих агентов наблюдается резкое нарастание внутренних напряжений в системе; при этом прочность покрытий на разрыв изменяется незначительно по сравнению с прочностью исходного сополимера.

По мере увеличения содержания этих компонентов в системе внутренние напряжения уменьшаются, а прочность покрытий увеличивается при модифицировании третичным бутанолом и падает при модифицировании триэтилстанинанолом. Резкое повышение внутренних напряжений в покрытиях, сформированных из указанных систем, связано, по-видимому, с реакцией третичного бутанола или триэтилстанинанола с ангидридными группами сополимера в процессе пленкообразования. Покрытия на основе

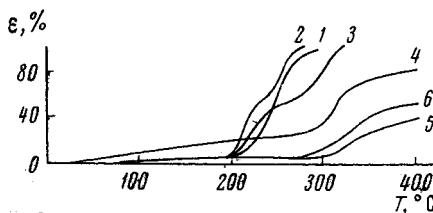


Рис. 1. Термомеханические кривые органических и оловоорганических производных СМА:

1 — СМА; 2, 3 — третичные бутиловые эфиры СМА со степенью этерификации 10 и 25%; 4, 5, 6 — триэтилстаниловые эфиры СМА, 11, 16,6 и 25% соответственно

ются и отслаиваются в процессе формирования при сравнительно небольшой величине внутренних напряжений.

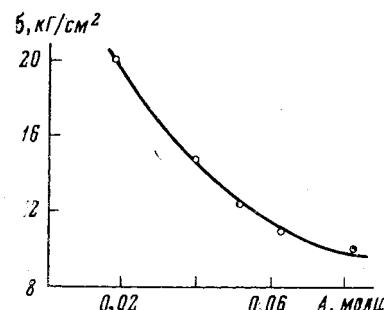


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений (σ) в покрытиях оловоорганических производных стиромала от содержания триэтилстанинанола (A)

Таблица 1
Физико-химические константы синтезированных сополимеров

Сополимер	Т. размягч., °С	Емкость COOH-групп, мэ-экв/г	η_{UD}/c в ДМФА	Анализ, %			
				С	Н	Sn	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	205—217	8,50	0,52 71,26 71,34	5,15 5,12	4,95	—	—
	201—215	2,50	2,65 70,25 70,10	6,35 6,17	6,27	—	—
	300	2,42	2,80 57,95 57,03	5,53 5,76	5,74 18,11 18,66	18,9	
	300	1,87	64,25 63,90	5,64 5,15	5,34 11,01 10,95	10,50	

триэтилстанилового эфира стиромаля самопроизвольно разрушаются в процессе формирования.

Для улучшения физико-механических свойств покрытий на основе стиромаля и его органических и оловоорганических производных была осу-

Таблица 2

Зависимость внутренних напряжений (σ_B) и прочности (σ_F) покрытий на основе стиромаля, модифицированного бутанолом и триэтилстанианолом, от соотношения исходных компонентов

Мольное соотношение компонентов СМА:R ₃ МОН*	(CH ₃) ₃ СОН		(C ₂ H ₅) ₃ SnOH	
	σ_B	σ_F	σ_B	σ_F
1:0	15	180	15	180
1:0,02	35	216	36	164
1:0,04	30	228	30	168
1:0,06	26	274	25	155
1:0,1	22	307	23	115
1:0,2	19	219	23	108

* R = CH₃, C₂H₅; M = C, Sn.

Зависимость внутренних напряжений (σ_B) покрытий на основе триэтилстанилового производного стиромаля, модифицированного диэтиленгликолем (ДЭГ), от соотношений исходных компонентов и условий формирования

Мольное соотношение СМА:R ₃ SnOH:ДЭГ *	σ_B	
	с предварительным нагревом	без предварительного нагрева
1:0:1	3,0	12
1:0:5	5,0	15
1:0,08:5	7,0	17
1:0,13:5	4,8	18
1:0,2:5	3,0	13
1:0,44:5	2,1	10
1:0,1:0	2,8	13
1:0,1:1	4,2	15
1:0,1:3	3,5	16
1:0,1:5	3,0	12
1:0,1:10	2,8	10

* Содержание диэтиленгликоля дано в %

ществлена их совместная поликонденсация с гликолями при 80—100° в органическом растворителе.

На рис. 3 приведены данные о влиянии содержания триэтилстанианола или диэтиленгликоля на внутренние напряжения и прочностные свойства

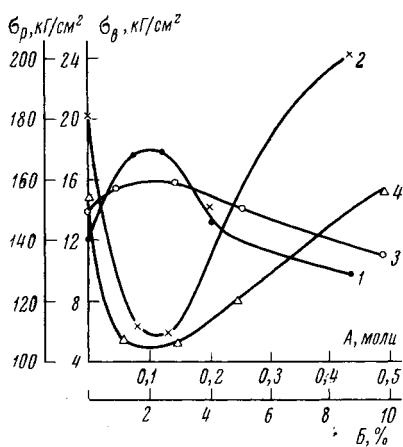


Рис. 3. Влияние содержания триэтилстанианола (A) и диэтиленгликоля (B) на внутренние напряжения (σ_r) (1, 3) и прочность на разрыв (σ_p) (2, 4) сополимеров: стиромаля и диэтиленгликоля (1, 2), стиромаля и триэтилстанианола (3, 4)

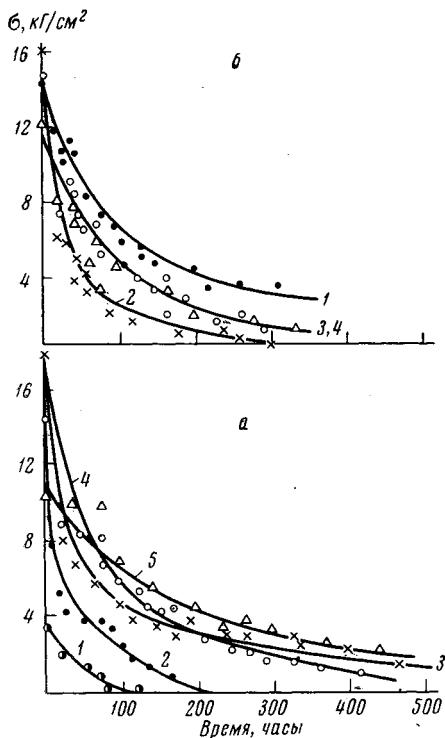


Рис. 4. Изменение внутренних напряжений (σ) в процессе старения полимерных покрытий под действием УФ-облучения:

а: 1 — СМА; 2 — СМА + 5% диэтиленгликоля (ДЭГ); 3 — СМА + 5% ДЭГ + 4% триэтилстанианола (ТЭС); 4 — СМА + 5% ДЭГ + 10% ТЭС; 5 — СМА + 5% ДЭГ + 20% ТЭС.
б: 1 — СМА + 10% ТЭС; 2 — СМА + 10% ТЭС + 5% ДЭГ; 3 — СМА + 10% ТЭС + 5% ДЭГ; 4 — СМА + 10% ТЭС + 10% ДЭГ

покрытий на основе стиромаля и диэтиленгликоля или стиромаля и триэтилстанианола. Видно, что эта зависимость является не монотонной. Введение триэтилстанианола в систему стиромаль — диэтиленгликоль в пределах 0,1—0,15 вызывает нарастание внутренних напряжений; при этом прочность покрытий падает. Дальнейшее увеличение содержания триэтилстанианола приводит к уменьшению внутренних напряжений и значительному нарастанию прочности.

Существенное нарастание внутренних напряжений при определенном соотношении исходных компонентов связано, вероятно, с образованием трехмерной структуры в результате взаимодействия стиромаля с диэтиленгликолем, а также координирующего влияния электронодефицитных оловоорганических групп типа R_3Sn .

Наибольший эффект увеличения прочности и понижения внутренних напряжений наблюдается при модифицировании системы стиромаль — диэтиленгликоль триэтилстанианолом по сравнению с системой стиромаль — триэтилстанианол, модифицированной диэтиленгликолем (рис. 3).

Покрытия из трехкомпонентных систем на основе стиромаля, диэтиленгликоля и триэтилстанианола более стойки к ультрафиолетовому старению по сравнению с покрытиями из одно- и двухкомпонентных систем. На рис. 4 приведены данные об изменении внутренних напряжений при старении под действием УФ-облучения лампой ПРК-2 покрытий на основе стиромаля и его производных. Видно, что наиболее резкое понижение внутренних напряжений, свидетельствующее о деструкции полимера, наблюдается в покрытиях из стиромаля. Модификация стиромаля оловоорганическими соединениями повышает стойкость покрытий к старению.

Предварительная совместная поликонденсация этих компонентов до нанесения раствора на подложку путем прогрева при 80—100° в течение 30 мин. дает возможность улучшить физико-механические свойства покрытий в результате уменьшения в них внутренних напряжений более чем в три раза (табл. 3).

Выводы

- Синтезированы и охарактеризованы низкомолекулярный сополимер стирола и малеинового ангидрида (стиромаль) и его органические и оловоорганические производные.
- Исследованы термомеханические, адгезионные и прочностные свойства сополимеров.
- Установлено, что введение оловоорганических групп R_3Sn в состав сополимера этерификацией или сополимеризацией приводит к резкому смещению температуры размягчения в область более высоких значений (примерно на 100°).
- Модифицирование органических или оловоорганических эфиров стиромала диэтиленгликолем дает возможность получать иленкообразователи с более высокими физико-механическими свойствами.
- Сополимеры, содержащие оловоорганические группы R_3Sn , обладают стойкостью к ультрафиолетовому старению, бактерицидной и antimикробной активностью.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, И. Н. Азарбаев, Л. А. Сухарева, З. М. Рзаев, С. В. Валеева, Программа XV Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, посвященной получению новых полимерных веществ, 1965, стр. 10.
- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, В. И. Вашков, Н. И. Ковалева, Г. В. Щеглова, Рефераты докладов и сообщений IX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Секция химии и технологии лекарственных веществ, Киев, 1965, стр. 187.
- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, Л. А. Сухарева, В. И. Вашков, Авт. свид. СССР 181289, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 9.
- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, В. И. Вашков, Л. А. Сухарева, З. П. Грозинская, Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания по вопросу замены пищевых масел в производстве лакокрасочной продукции, Днепропетровск, 16—18 марта 1966, стр. 26.
- З. М. Рзаев, Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 172, 364, 1967.
- П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, З. П. Грозинская, Л. М. Крылова, Д. А. Кочкин, З. М. Рзаев, Механика полимеров, 1966, № 2, 292.
- Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 1415, 1961; 5, 670, 1963.
- С. Е. Н. Bawn, M. B. Huglin, Polymer, 3, 615, 1962.
- К. Nowa, M. Niwa, K. Iwasaki, Chem. High Polymers, Japan, 20, 646, 1963.
- А. Я. Дринберг, Б. М. Фундилер, Г. Н. Горелик, А. М. Фрост, Ж. прикл. химии, 32, 1348, 1959.
- Г. Н. Лапшин, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 179.
- И. С. Seller, пат. США 2866771, 1958; РЖХим., II, 259, 1961.
- И. М. Butter, пат. США 2676974, 1954; РЖХим., 52691 II, 1956.
- Дж. С. Kirk, Канад. пат., 503430, 1954; РЖХим., 53762 II, 1955.
- Е. А. Чувелева, З. М. Рзаев, П. П. Назаров, Д. А. Кочкин, К. В. Чмутов, П. И. Зубов, Ж. физ. химии, 61, 1389, 1967.

SYNTHESIS AND BEHAVIOUR OF ORGANOTIN DERIVATIVES OF MALEIC ANHYDRIDE-STYRENE COPOLYMERS

D. A. Kochkin, Z. M. Rzaev, L. A. Sukhareva, P. I. Zubov

Summary

Low molecular copolymers of styrene with maleic anhydride and their organic and organotin derivatives have been synthesized and their thermomechanical adhesion behaviour and strength have been studied. Introduction of R_3Sn -groups into copolymer by esterification or copolymerization brings strong shift of T_g into higher temperatures on some 100°. Modification of the organic or organotin esters with diethyleneglycole enables to get coating resins with better properties. The copolymers with R_3Sn -groups are resistant to UV-aging and have bacteriocidic antimicrob behaviour.