

УДК 678.(742+86)-13:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СОПОЛИМЕРА ТРИЭТИЛМЕТАКРИЛОКСИСТАННАНА И ЭТИЛЕНА**

*Д. А. Кочкин, И. С. Новодережкина, М. А. Чубарова,
А. Н. Зельдин, П. И. Зубов, В. И. Касаточкин,
Р. А. Тертерян, В. Б. Лосев*

Ранее были описаны полимеры и сополимеры на основе оловоорганических акрилатов и малеатов, которые обладают гибостойкими и антимикробными свойствами [1–10].

В данной работе показано, что полимерный материал, полученный при сополимеризации триэтилметакрилоксистаннана (ТЭМАОС) и этилена, обладает улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с полиэтиленом и эффективной гибостойкостью.

Установлено, что при увеличении содержания ТЭМАОС в сополимерах температура размягчения смещается в область более высоких значений.

При изучении ИК-спектров полимера ТЭМАОС и его сополимеров с этиленом сделано предположение, что в них появляются ковалентная и ионная формы связи между карбоксилатной группой и атомом олова.

Экспериментальная часть

При исследовании сополимеров было показано, что при проведении реакции образуются только сополимеры взятых мономеров. Это подтверждается данными по фракционированию и растворимости. С одной стороны, продукты сополимеризации не растворяются в ацетоне и бензole, в которых растворяется полимер ТЭМАОС, а с другой — сополимер с большим содержанием олова не растворяется в ксиоле, в котором растворяется полиэтилен.

Фракционирование сополимеров проводили на колонке в токе азота при 140° по методу дробного растворения (табл. 1). При прессовании пленок из сополимеров получали прозрачные однородные пленки, что также свидетельствовало об образовании истинных сополимеров.

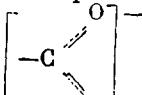
Исследование термомеханических свойств сополимеров проводили на весах Каргина. ИК-спектры снимали на двухлучевом ИК-спектрофотометре, UR-10 в области 400—4000 см⁻¹ (призмы KBr, NaCl, LiF).

Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что в сополимере наблюдается смещение температуры размягчения в область более высоких температур. На этом рисунке кривая 1 характеризует термомеханические свойства полиэтилена, кривые 2 и 3 соответствуют сополимерам с различным содержанием оловоорганического производного.

Как видно из табл. 2, введение ТЭМАОС в сополимер вызывает возрастание разрывной прочности. По-видимому, это можно объяснить высокой полярностью звеньев ТЭМАОС.

Как указывалось ранее [11, 12], олово- и свинецорганическим метакрилатам присуща ионная форма связи между оловом и карбоксилатной группой. В пользу этого предположения, как видно из рис. 2 и 3, свидетельствует наличие двух полос в спектре поглощения в области 1400 см^{-1} и 1580 см^{-1} , характерных для симметричных и асимметричных колебаний

CO группы в ионе карбоксилата  при одновременном отсутствии

полосы $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, присущей нормальному положению карбонила [13].

Так же как и в случае свинецорганических производных, сдвиг частоты карбонила можно объяснить наличием двух эффектов: уменьшением насыщенности двойной связи за счет оттягивания электронов от электроотрицательного атома олова ($\nu_{\text{C=O}}$ падает) и уменьшением кратности связи карбонильной группы и частоты $\nu_{\text{C=O}}$ за счет сопряжения $\text{C}=\text{O}$ с π -электронными системами двойных связей. Сопряжение карбонильной группы с углерод-углеродной двойной связью приводит к понижению обеих валентных частот, что, возможно, объясняется миграцией электронного облака [14]

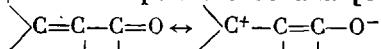


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры:

1 — полиэтилен; 2 — сополимер этилена и ТЭМАОС (1,24 мол.%); 3 — то же 4,38 мол.% ТЭМАОС

Увеличение полярности углерод-углеродной двойной связи обычно приводит к значительному увеличению интенсивности их проявления.

Значение частоты связи $\text{Sn}-\text{O}$, ослабленной за счет оттягивания элек-

Таблица 1

Результаты фракционирования сополимера
ТЭМАОС с этиленом

Продукт	Количество продукта		Содержание олова, %	Содержание ТЭМАОС в сополимере, моль %
	г	%		
Исходный полимер	0,50	100	4,71	1,24
Фракции:				
I	0,054	44,0	5,01	1,33
II	0,141	28,2	4,93	1,32
III	0,220	10,8	4,79	1,26
IV	0,039	7,8	4,69	1,24
V	0,022	4,4	4,64	1,22
Потери	—	4,8	—	—

tronov, должно быть понижено в мономерах за счет образования ионной формы в отличие от полимеров, где, по нашим данным, она проявляется менее интенсивно. Действительно, в мономере ТЭМАОС значение $\nu_{\text{Sn}-\text{O}} = 622 \text{ см}^{-1}$, а в его полимере — 645 см^{-1} (и интенсивность меньше).

Значение частоты карбонила в полимере 1640 см^{-1} понижено по срав-

нению с нормальным значением (нормальное значение 1700 см^{-1}) и повышенено по сравнению с положением карбоксилата в мономере (1560 см^{-1}). Снижение нормальной частоты карбонила в полимере можно, по-видимому, объяснить оттягиванием электронов от атома олова и, следовательно, уменьшением ненасыщенности группы C=O ($\nu_{\text{C=O}}$ падает). В силу от-

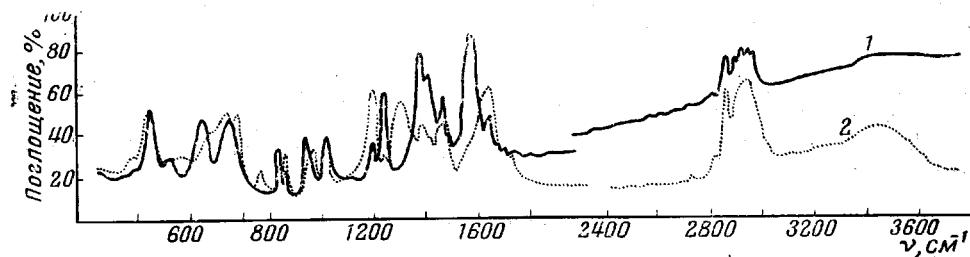


Рис. 2. ИК-спектры ТЭМАОС: 1 — мономер; 2 — полимер

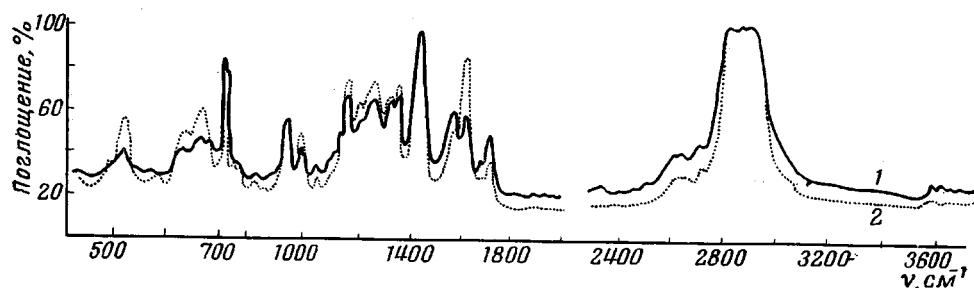


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров этилена и ТЭМАОС, содержащие: 1,24 (1) и 4,38 (2) мол. % ТЭМАОС

существия связей C=O в полимере интенсивно проявляется ковалентная (молекулярная) связь между карбоксилатной группой и оловом, характерная для сложных эфиров.

В спектре сополимера наблюдаются полосы поглощения, характерные для полиэтилена и полимера ТЭМАОС (рис. 2, 3). Так, у сополимеров

Таблица 2

Свойства сополимеров ТЭМАОС и этилена

Показатели	Поли- этилен	Сополимер I (1,24 мол. % ТЭМАОС)	Сополимер II (4,38 мол. % ТЭМАОС)
Индекс расплава, $\text{g}/10 \text{ мин}$	2,2	2,26	2,72
Характеристическая вязкость, <i>спуззы</i>	0,82	0,89	0,92
Уд. вес, $\text{g}/\text{см}^3$	0,9218	0,9224	0,9311
Предел прочности при разрыве, $\text{kГ}/\text{см}^2$	130	190	165
Относительное удлинение, %	400	450	450
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 Мец	0,00031	0,00042	0,00058

(рис. 3) следует отметить дублет $722—732 \text{ см}^{-1}$, который указывает на присутствие в молекуле полиэтиленовой цепочки с числом CH_2 -групп больше четырех, а также полос, характерных для полиэтилена, в частности 1300 , 1370 и 1460 см^{-1} (сильные). Но наряду с этими полосами наблюдаются полосы ТЭМАОС (см. рис. 2). Спектр сополимера I с меньшим содержанием олова несколько отличается от спектра сополимера II

с большим содержанием олова. У сополимера I имеются две полосы 1590 и 1640 см^{-1} , одну из которых можно отнести, по-видимому, к колебаниям карбоксилатной группы $[-\text{C}\text{O}_2^-]$ (1590 см^{-1}), а другую — к группе карбонила, находящегося в соединении в форме сложноэфирной группировки. В сополимере II в этой области частот имеются четыре полосы: 1590 и 1640 (слабая), а также 1700 см^{-1} (средняя) и 1730 см^{-1} (слабая).

На основании этих данных можно сделать предположение, что в изученных сополимерах проявляются как ковалентная, так и ионная форма связи между карбоксилатной группой и атомом олова.

Сополимер обнаружил высокую стойкость по отношению к грибковым культурам.

Выводы

Показано, что гомополимер триэтилметакрилоксистаниана и его сополимер с этиленом обладают улучшенными физико-механическими свойствами и гибкостью в отличие от полиэтилена. Установлено также, что при увеличении содержания оловоорганического компонента наблюдается повышение температуры размягчения. Согласно данным ИК-спектров следует, что в гомополимерах и сополимерах проявляются как молекулярная, так и ионная формы связи между карбоксилатной группой и атомом олова.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
6 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, И. Н. Азербаев, Л. А. Сухарева, З. М. Рзаев, С. В. Валеева, Программа 15 конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1965, стр. 10.
- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, В. М. Вашков, Н. И. Ковалева, Г. В. Щеглова, IX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и технологии лекарственных веществ; рефераты докладов и сообщений, Киев, 1965, № 5, стр. 187.
- Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, К. П. Заботин, И. Н. Азербаев, Л. А. Морозов, Г. А. Эльханов, И. С. Новодережкина, З. П. Грозинская, Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания по вопросу замены пищевых масел в производстве лакокрасочной продукции, Днепропетровск, 1966, стр. 32; Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, В. И. Вашков, Л. А. Сухарева, З. П. Грозинская, там же, стр. 26.
- П. И. Зубов, Д. А. Кочкин, З. М. Рзаев, Л. А. Сухарева, В. И. Вашков, Авт. свид. 181 289, 1966. Бюлл. изобретений, 1966, № 9.
- Д. А. Кочкин, А. Г. Губанов, П. И. Зубов, О. А. Захарова, Г. Э. Эльханов, И. С. Новодережкина, Тезисы докладов республиканской научной конференции по применению полимеров в хирургии, изд-во «Здоровье», 1965, стр. 32.
- Д. А. Кочкин, З. М. Рзаев, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A9, 2208, 1967.
- З. М. Рзаев, Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 172, 564, 1967.
- Д. А. Кочкин, И. Н. Азербаев, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, В. И. Вашков, Н. И. Ковалева, Г. В. Щеглова, Вестник АН КазССР, 1966, № 10, 45; № 12, 53.
- Д. А. Кочкин, Тезисы докладов XXI Интернационального конгресса чистой и прикладной химии, Токсикологическая секция, Прага, 1967, стр. 79.
- Д. А. Кочкин, И. Н. Азербаев, Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры, изд-во «Наука», КазССР, 1968.
- Д. А. Кочкин, Г. Э. Эльханов, М. А. Чубарова, З. М. Смуткина, В. И. Касаточкин, П. И. Зубов, Ж. физ. химии, 42, 2345, 1968.
- Л. Н. Лейтес, Ю. П. Егоров, С. П. Давыдова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1976.
- К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
- Дж. Бранд, Г. Эглинтон, Применение спектроскопии в органической химии, изд-во «Мир», 1967.

'STUDYING OF PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR
OF ETHYLENE-TRIETHYLtinMETHACRYLATE COPOLYMER

*D. A. Kochkin, I. S. Novoderezhkina, M. A. Chubarova,
A. N. Zel'din, P. I. Zubov, V. I. Kasatochkin,
R. A. Terteryan, V. B. Losev*

S u m m a r y

It has been shown that the polymer obtained at the copolymerization of triethyl tin methacrylate and ethylene acquires improved physico-chemical properties and the more effective fungicide action in comparison with polyethylene. It has also been established that increase of the content of triethyltinmethacrylate in the copolymer leads to the displacement of the softening temperature to the higher values. Infrared spectrum suggests that the copolymer prepared has a mixed type of bonds.