

УДК 541.64:678(744+746):678-1

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1- И 2-ТРИЭТИЛСТАНИЛБУТАДИЕНОВ-1,3
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИХ СО СТИРОЛОМ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

***К. А. Макаров, В. С. Завгородний, Е. Н. Мальцева,
А. Ф. Николаев, А. А. Петров, А. И. Андреев***

Оловоорганические соединения в последнее время приобретают все большее значение. Известно их применение в качестве стабилизаторов пластмасс, антиоксидантов, физиологически активных веществ и т. д. Наряду с простейшими оловоорганическими соединениями, резко возрос интерес к полимерам и сополимерам, содержащим в своем составе атомы олова. Это объясняется возможностью увеличения эффективности вышеупомянутых свойств оловоорганических соединений в полимерах. Кроме того, особенность строения электронной оболочки атома олова, заключающаяся в наличии вакантных d -орбит, позволяет надеяться на возможность синтеза оловоодержащих полимерных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами. В связи с этим возникает практическая потребность в разработке доступных путей синтеза реакционноспособных оловоодержащих мономеров и полимеров на их основе.

Особый интерес представляет возможность модификации ряда промышленных пластиков (полистирола, полиметилметакрилата) путем введения в них оловоодержащих заместителей реакцией сополимеризации. Введение в цепь полистирола и полиметилметакрилата оловоодержащих группировок позволяет ожидать улучшения ряда свойств пластиков и расширения круга применения этих дешевых полимеров. При этом наибольшего влияния атома олова на свойства следует ожидать в макромолекулах, оловоодержащий заместитель в которых непосредственно связан с главной полимерной цепью.

Винильные соединения олова, полимеризация и сополимеризация которых должна была бы приводить к образованию полимеров, не только не полимеризуются, но и ингибируют полимеризацию других мономеров [1, 2].

С целью увеличения полимеризационной способности были разработаны удобные методы синтеза нового класса оловоорганических мономеров — триэтилстанилалкаценов-1,3 [3—5].

В настоящей работе приведены результаты исследования реакционной способности двух соединений этого класса 1-триэтилстанилбутадиена-1,3 (1-ТЭСБ) и 2-триэтилстанилбутадиена-1,3 (2-ТЭСБ) к полимеризации и сополимеризации со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА).

Экспериментальная часть и результаты

1-Триэтилстанилбутадиен-1,3, полученный взаимодействием триэтилстанилгидрида с винилацетиленом, имел следующие показатели [3, 4]: т. кип. 43—43,5° / 0,08 мм, n_D^{20} 1,5057; d_4^{20} 1,1842.

2-Триэтилстанилбутадиен-1,3, синтезированный действием триэтилстанилнатрия на хлоропрен, имел т. кип. 46—47° / 0,1 мм, n_D^{20} 1,5008, d_4^{20} 1,1993 [4, 5].

Ст и MMA, очищенные обычным путем, имели показатели чистых веществ.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из этилового спирта; т. пл. 103—104°.

Полимеризацию и сополимеризацию 1- и 2-триэтилстанилбутадиенов, Ст и MMA проводили в цилиндрическом сосуде с термостатирующей рубашкой и капилляром для отбора проб, соединенным с «зaborным резервуаром». Герметизацию резервуара осуществляли самозатягивающейся резинкой, прокалывая которую

производили отбор проб с помощью микроширица. Реакцию вели в токе аргона. Сополимеризацию смеси мономеров проводили в блоке и в растворе этилбензола при общей концентрации мономеров 70%, в присутствии 0,5% инициатора от общего количества мономеров.

Концентрацию непрореагировавших мономеров определяли из результатов хроматографирования пробы реакционной смеси на хроматографе ХЛ-4 и Хром-2 с пламенно-ионизационным детектором, по методике [6]. Состав сополимеров рассчитывали из данных по убыли мономеров в реакционной смеси во времени и по элементарному анализу.

Константы сополимеризации 2-ТЭСБ с Ст рассчитывали на малых степенях превращения (до 5%) по дифференциальному уравнению и на больших (выше 15%) по интегральному уравнению состава сополимера.

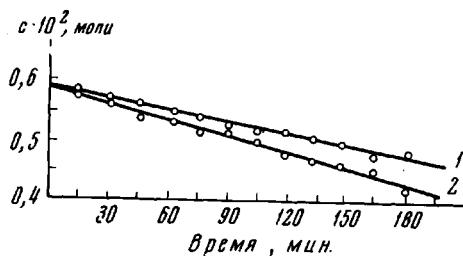


Рис. 1. Изменение концентрации (c) мономеров во времени при сополимеризации равномолярных количеств стирола (1) и 2-ТЭСБ (2) при 70°.

получены растворимые полимеры. Условия получения полимеров и сополимеров представлены в табл. 1.

Строение полимеров и сополимеров устанавливали с помощью ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и данных элементарного анализа.

Таблица 1

Состав сополимеров 1-ТЭСБ и 2-ТЭСБ со стиролом и метилметакрилатом

(Мольное соотношение мономеров при сополимеризации
1 : 1, 80°; 0,5 вес. % ДАК; продолжительность
сополимеризации для 1-ТЭСБ — 20 час.,
для 2-ТЭСБ — 18 час.)

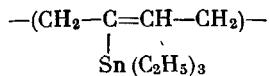
M ₁	M ₂	Структура сополимера	Состав сополимера, * мол. %	
			x	y
1-ТЭСБ	Стирол	(M ₁) _x (M ₂) _y	37,7	62,4
2-ТЭСБ	Стирол	(M ₁) _x (M ₂) _y	64,0	36,0
1-ТЭСБ	MMA	(M ₁) _x (M _y)	51,2	48,8
2-ТЭСБ	MMA	(M ₁) _x (M ₂) _y	71,0	29,9

* На основании данных элементарного состава и ГЖХ.

ИК-спектры продуктов, очищенных переосаждением этиловым спиртом из хлорированных углеводородов, представлены на рис. 2.

В ИК-спектре гомополимера 2-ТЭСБ (рис. 2) полосы 2149, 1009, 956 и 930 cm^{-1} , характерные для всех триэтилстанильных производных, подтверждают наличие атома олова в макромолекуле. Отсутствие в ИК-спектре полос, отвечающих концевой метиленовой группе (3088 и 3044 cm^{-1}), и наличие полосы 1608 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{CSn}}$) [6] дают основание сделать вывод

о том, что имеет место 1,4-полимеризация с образованием полимера строения



ИК-спектр сополимера 2-ТЭСБ со стиролом (рис. 2) содержит полосы, отвечающие как структурным единицам оловодиена (2140, 1009, 956 и 940 cm^{-1}), так и поглощению фенильного кольца (3086, 3065 и 3033 cm^{-1}).

Сополимер с ММА имеет в ИК-спектре интенсивную полосу 1730 cm^{-1} , отвечающую группировке



группировке

MMA ($\nu_{\text{C=O}}$), и полосы мономера 2-ТЭСБ ($2138, 1009, 955$ и 941 cm^{-1}).

Гомополимер 1-триэтилстанилбутадиен а - 1,3 (1-ТЭСБ) также содержит в ИК-спектре полосы $2133, 989, 956$ и 941 cm^{-1} , указывающие на наличие в макромолекуле триэтилстанильной группы. Полосы поглощения концевой метиленовой группы (3088 и 3044 cm^{-1}) в ИК-спектре этого гомополимера также нет, однако частота валентных колебаний двойной связи полимера ($1593-1599 \text{ cm}^{-1}$ для $\nu_{\text{C=C}}$) указывает, что в этом случае имеет место 3,4-полимеризация по двойной связи, удаленной от атома олова, с образованием полимера строения

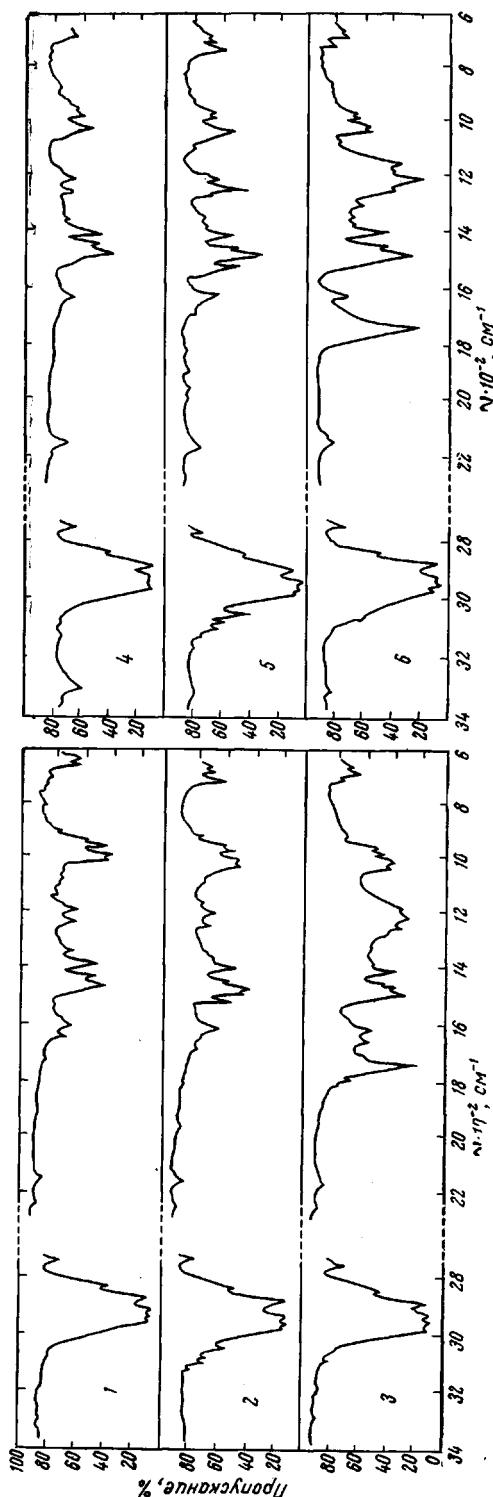
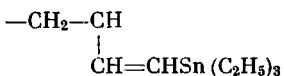


Рис. 2. ИК-спектры:
1 — гомополимер 1-ТЭСБ; 2 — сополимер 1-ТЭСБ; 3 — сополимер 1-ТЭСБ с MMA; 4 — гомополимер 2-ТЭСБ; 5 — сополимер 2-ТЭСБ с Ст; 6 — сополимер 2-ТЭСБ с ММА

ИК-спектр сополимера 1-ТЭСБ со стиролом содержит полосы, отвечающие структурным единицам обоих мономеров: 2133, 1599, 991, 958 и 940 cm^{-1} для звена $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



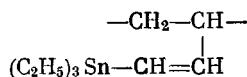
и 3088, 3063, 3037 cm^{-1} , указывающие на наличие фенильного кольца. В ИК-спектре сополимера 1-ТЭСБ с ММА (рис. 2) наряду с аналогичными полосами структурной единицы 1-ТЭСБ, присутствует интенсивная полоса 1732 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), указывающая на наличие в макромолекуле и звена $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{monomer}$ метилметакрилата.



Данные элементарного состава гомополимеров и сополимеров ТЭСБ полностью подтверждают выводы об их строении, сделанные на основе анализа ИК-спектров и, кроме того, дают возможность количественной оценки состава сополимеров. Составы сополимеров, рассчитанные по аналитическим данным, показывают хорошее совпадение с результатами, полученными по данным ГЖХ.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных экспериментальных данных, оба исследованных оловосодержащих диена способны к полимеризации и сополимеризации со Ст и ММА. При этом для 2-ТЭСБ наблюдается 1,4-полимеризация, в то время как 1-ТЭСБ полимеризуется с раскрытием двойной связи, удаленной от атома олова, давая полимер со структурной единицей



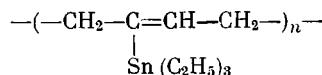
Такое различие в направлении полимеризации следует, по-видимому, объяснить пространственным затруднением присоединения в 1,4- положение при наличии в положении 1 объемистой триэтилстанильной группы.

При протекании же 3,4-полимеризации влияние атома олова должно оказываться значительно слабее, ввиду большей удаленности его от раскрывающейся двойной связи. Этим, видимо, и вызвано некоторое понижение относительной активности 1-ТЭСБ по сравнению с изомером изоструктуры (более низкое содержание звеньев 1-ТЭСБ, чем 2-ТЭСБ в сополимерах, полученных при одинаковом мольном составе исходной смеси и прочих равных условиях (табл. 1)).

Таким образом, можно констатировать, что при рассмотрении способности к полимеризации непредельных оловоорганических соединений следует учитывать активирование двойной связи атомом олова и пространственное затруднение ее полимеризации объемистым три(алкил)станильным остатком.

Активирующее действие триэтилстанильной группы делает оба изученных соединения способными к полимеризации и сополимеризации с vinylильными мономерами. Однако в случае 1-ТЭСБ стерические препятствия, создаваемые наличием триэтилстанильной группы в положении 1 диеноевой системы, приводят к 3,4-присоединению и оловосодержащий заместитель, таким образом, отделен от основной цепи макромолекулы двойной связью.

В молекуле 2-ТЭСБ диеновая система также активирована триэтилстанильной группой и, кроме того, в этом мономере отсутствуют стерические препятствия 1,4-присоединению. В результате этого 2-ТЭСБ обладает значительной активностью и дает полимер типа



Таким образом, 2-ТЭСБ представляет собой единственный в настоящее время оловоорганический мономер, способный к полимеризации с образованием карбоцепного полимера, оловоорганический заместитель в котором непосредственно связан с главной полимерной цепью макромолекулы.

Константы сополимеризации 2-ТЭСБ со стиролом (r_1 и r_2), рассчитанные методом Файнемана — Росса [7] с построением прямой методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Полученные величины констант совпадают с величинами r_1 и r_2 , рассчитанными методами Штрайхмана [8] и Майо — Льюиса [9].

Таблица 2
Сополимеризация 2-триэтилстанилбутадиена (M_1)
со стиролом (M_2)

Мольное соотношение 2-ТЭСБ : Ст	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$F = \frac{M_{10}}{M_{20}}$	$x = \frac{F}{f}$	$y = \frac{F}{f} (f - 1)$
1 : 1	0,694	1,0	1,44	-0,585
2 : 1	0,88	2,02	4,6	0,275
1 : 2	0,600	0,458	0,352	-0,311
1 : 4	0,313	0,252	0,203	-0,552
4 : 1	1,65	4,02	9,82	1,58

$$r_1 = 0,68; r_2 = 0,23; Q_1 = 1,50; e_1 = 0,57$$

Приложение. M_{10} и M_{20} — мольные концентрации мономеров в исходной смеси; m_1 и m_2 — мольные концентрации соответствующих мономеров в сополимере; f , F , x , y — результаты математических преобразований с величинами M_{10} ; M_{20} ; m_1 ; m_2 и входящие в уравнение Файнемана — Росса [8].

Удельная активность 2-ТЭСБ (Q_1) и полярность его радикала (e_1) рассчитаны при использовании соответствующих значений для стирола ($Q_2 = 1$; $e_2 = -0,8$) [10].

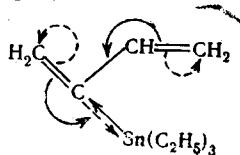
Как видно, 2-ТЭСБ является более активным мономером при сополимеризации со стиролом и, очевидно, может быть использован в небольших количествах для модификации его свойств. Введение в цепь макромолекул полистирола атомов олова, находящихся в боковых цепях можно использовать для увеличения инсектицидных и гербицидных свойств этого пластика с целью расширения областей его применения.

Полученные величины констант сополимеризации показывают, что здесь как и в случае других элементосодержащих диенов [11—13] переход от винильных к диеновым аналогам сопровождается увеличением сополимеризационной активности последних, вследствие введения второй винильной группы, увеличивающей возможности сопряжения исходных мономеров и резонансной стабилизации образующихся из них радикалов.

Сравнение полученных величин с константами сополимеризации бутадиена со стиролом показывает, что введение станильной группировки понижает радикальную реакционную способность диеновой системы, очевидно, в результате взаимодействия π -электронного облака сопряженной системы кратных связей с d -орбитами атома олова.

Изучение строения оловоалкадиенов-1,3 физическими методами показало, что электронное облако диеновой системы находится под возмущающим влиянием двух факторов, действующих в разном направлении: $+I$ -эффекта триалкилстанильной группировки и взаимодействия π -электронов диеновой системы с вакантными d -орбитами атома олова. Суммарное распределение электронной плотности диеновой системы в оловоалкадиенах-1,3 можно

выразить следующей схемой [13].



Приведенные данные показывают, что уже в статическом состоянии решающее влияние на распределение электронной плотности внутри диеновой системы оказывает акцепторный эффект триэтилстанильной группировки; так как d — π -взаимодействие в возбужденном состоянии значительно больше, чем в основном, следует ожидать, что этот фактор должен быть определяющим и в поведении оловоалкадиенов в реакциях сополимеризации. Подтверждением этому является и положительное значение $e = -0,5$, найденное нами для 2-триэтилстанилбутадиена-1,3.

Выводы

1. Синтезированы оловосодержащие гополимеры 1- и 2-триэтилстанилбутадиенов и сополимеры этих мономеров со стиролом и метилметакрилатом. Строение полученных полимеров подтверждено ИК-спектрами и данными элементарного анализа.

2. Определены константы сополимеризации и факторы активности 2-триэтилстанилбутадиена (M_1) и стирола (M_2) в растворителе при 70° : $r_1 = 0,68$; $r_2 = 0,23$; $Q_1 = 1,50$; $e_1 = 0,57$.

3. Показано, что введение триалкилстанильной группировки в диеновую систему понижает сополимеризационную способность последней, очевидно, за счет d — π -сопряжения.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
23 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, Высокомолек. соед., 2, 13, 1960.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1959, 178.
3. Е. Н. Мальцева, В. С. Завгородний, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 39, 152, 1969.
4. В. С. Завгородний, Е. Н. Мальцева, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 39, 159, 1969.
5. В. С. Завгородний, Е. Н. Мальцева, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 39, 991, 1969.
6. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.
7. F. Finegan, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
8. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншеййт, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
9. F. R. Mayo, E. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
11. Ф. В. Майо, Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 12.
12. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, Высокомолек. соед., Б10, 712, 1969.
13. Е. Н. Мальцева, Диссертация, 1969.

POLYMERIZATION OF 1- AND 2-TRIETHYLSTANNYLBUTADIENES-1,3 AND COPOLYMERIZATION WITH STYRENE AND METHYLMETHACRYLATE

K. A. Makarov, V. S. Zavgorodniy, E. N. Mal'tseva, A. F. Nikolaev,
A. A. Petrov, A. I. Andreev

Summary

Novel tin-containing polymers have been obtained by polymerization of 1- and 2-triethylstannylbutadienes (1- and 2-TESB) and copolymerization with styrene and methylmethacrylate. Copolymerization constants of 2-TESB (M_1) with styrene (M_2) at 70°C in ethylbenzene have been determined by chromatographic technique ($r_1 = 0,68$, $r_2 = 0,23$, $Q_1 = 1,50$ and $e_1 = 0,573$).