

## СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛКИЛДИЭПОКСИСТАННАНОВ

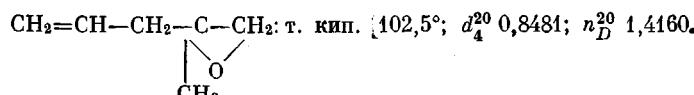
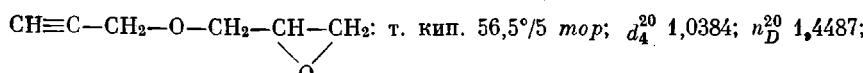
*C. И. Садых-заде, З. М. Рзаев, Ш. К. Кязимов,  
С. М. Мамедов*

Ранее [1—3] было сообщено о синтезе оловоорганических эпоксидных мономеров и смол, обладающих стабилизирующей и биологической активностью.

Цель настоящего сообщения — исследование полимеризационных свойств и выяснение некоторых особенностей образования высокомолекулярных диалкилдиэпоксистаннанов (ДАЭС).

### Экспериментальная часть

Исходные диалкилдигидридстаннаны  $R_2SnH_2$  и непредельные эпоксида — аллил-(пропаргил) глицидиловые эфиры и 1,2-эпокси-2-метилпентен-4 получали по известным методикам [4, 5], и они имели следующие показатели:  $(C_2H_5)_2SnH_2$ : т. кип.  $80,5^\circ$ ;  $(n-C_3H_7)_2SnH_2$ : т. кип.  $54,5^\circ/20$  *mop*;  $(n-C_4H_9)_2SnH_2$ : т. кип.  $75,2^\circ/12$  *mop*;



Реакцию диалкилдигидридстаннанов с соответствующими непредельными эпоксидами проводили в массе в атмосфере очищенного азота в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Продукты реакции выделяли двукратной перегонкой под высоким вакуумом в системе, изолированной от влаги воздуха. Они являются высококипящими смолообразными веществами, хорошо растворимыми в полярных органических растворителях.

Некоторые характеристики синтезированных оловоорганических диэпоксидов представлены в табл. 1.

Полимеризацию ДАЭС проводили в среде бензола при  $30^\circ$  и в массе при той же температуре в контакте с воздухом. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Полимеризацию модельных систем — этиленоксида в присутствии диалкилдихлоридстаннанов осуществляли в металлических ампулах при  $70^\circ$  в атмосфере азота. ИК-спектры были сняты на спектрометре UR-20.

### Результаты и их обсуждение

Целесообразно рассмотреть некоторые особенности структуры исходных оловоорганических эпоксидов. Из данных ИК-спектроскопии (табл. 2) следует, что характерные полосы поглощения эпоксидного кольца в области  $3010$  и  $1100 \text{ cm}^{-1}$  в оловоорганическом диэпоксиде сдвигаются до  $3055$  и  $1115 \text{ cm}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $500$  и  $610 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие нормальному положению связи  $C-Sn$ , появляются в области  $510$  ( $\nu_{C-Sn}^{\text{сим}}$ ) и  $595$  ( $\nu_{C-Sn}^{\text{асим}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Наблюдающееся увеличение напряжения эпоксидного кольца в оловоорганических эпоксидах можно объяснить влиянием электроноакцепторных групп  $R_3Sn-$ . По-видимому, последние находятся в координационном взаимодействии с эпоксидным кислородом молекулы ДАЭС.

Таблица

## Некоторые физико-химические показатели ДАЭС

	Т. мин. °C, $\eta_{sp}$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Эпоксидное число	$\eta_{20}^0, \text{см}^2$	Sn, %
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(-\text{CH}_2-)_3- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(-\text{CH}_2-)_3- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(-\text{CH}_2-)_3- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-(-\text{CH}_2-)_3- \end{array} \right]_2 - \text{Sn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	208/1  225/1  236/1  190/0,5  205/0,5	1,5114 1,5146 1,5196 1,5185 1,5105	1,2694 1,2515 1,2437 1,2584 1,2501	21,12 19,78 18,41 19,66 18,75	281 285 293 276 259	29,33 27,13 26,12 27,24 26,07
(с разл.)						

Таблица 2

Данные ИК-спектроскопии ди-( $\gamma$ -глицидилоксипропил)-ди- $n$ -бутилстаниана до и после полимеризации

Группы и связи	$\nu, \text{см}^{-1}$			
	I	II	III	IV
$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ эпоксидного кольца	{ 1265 1100 925 860	1255 1115 965 855	1250 1145 965 845	— 1155 960 —
$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	3010	3055	—	—
$\text{R}_2\text{Sn}$	—	510	490	445
$\nu_{\text{C}-\text{Sn}}^{\text{сим}}$	—	595	585	575
$\nu_{\text{C}-\text{Sn}}^{\text{асим}}$	—			

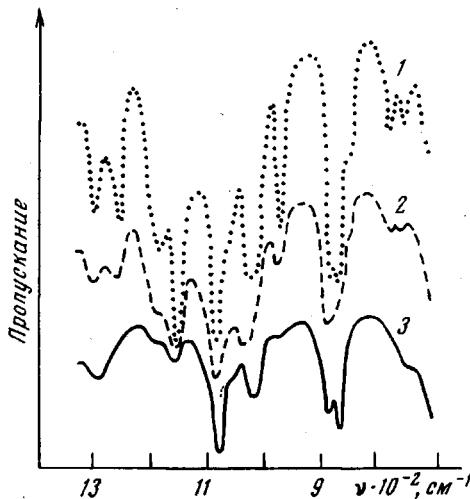
Причина. I — аллилглицидиловый эфир, II — ди-( $\gamma$ -глицидилоксипропил)ди- $n$ -бутилстаниан, III — после 1 час. полимеризации и IV — конечный порошкообразный полимер.

Полимеризация ди-( $\gamma$ -глицидилоксипропил)ди- $n$ -бутилстаниана в массе в атмосфере воздуха или в среде бензола при  $30^\circ$  сопровождается постепенным увеличением вязкости и выпадением белого порошкообразного продукта с количественным выходом. Продукт полимеризации растворим в полярных органических растворителях и в горячих ароматических углеводородах, что свидетельствует о линейной структуре макромолекул оловянного полимера.

В спектрах образцов, взятых из реакционной среды в различное время, обнаружили уменьшение интенсивности полос поглощения частот в области 1250, 1145 и  $965 \text{ см}^{-1}$ , характерных для эпоксигрупп (рис. 1).

Поскольку спонтанная полимеризация наблюдается только в контакте с воздухом и в среде необезвоженного бензола, то естественно ее связать с катализитическим влиянием следов воды на раскрытие эпоксидного кольца, находящегося в координационном взаимодействии с атомом олова.

Рис. 1. ИК-спектры ди-( $\gamma$ -глицидилоксипропил)ди-*n*-бутилстаниана до (1) и после полимеризации в течение 1 (2) и 6 час. (3)



В пользу такого предположения можно привести следующее: во-первых, добавление в полимеризационную среду незначительного количества воды вызывает мгновенную полимеризацию вплоть до полного превращения вязкой массы в порошкообразный продукт, во-вторых, аналогичное явление не наблюдается в органических и кремнийорганических аналогах указанных соединений [6] и, в-третьих, диалкилоловопроизводные оказывают катализитическое влияние на полимеризацию эпоксидных соедине-

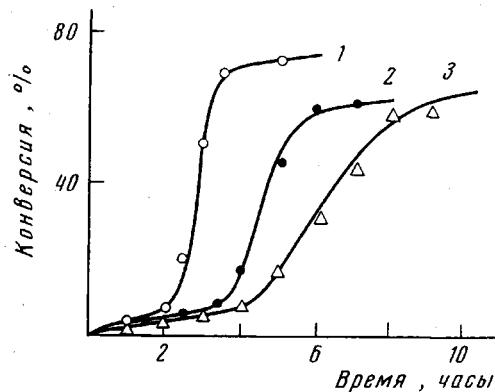


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этиленоксида в присутствии 2% диалкилдихлоридстанианов при 70°:  
1 —  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ , 2 —  $(n-C_3H_7)_2SnCl_2$ , и 3 —  $(n-C_4H_9)_2SnCl_2$

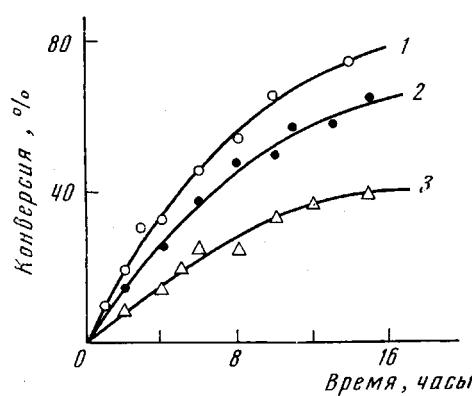


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые спонтанной полимеризации ди-( $\gamma$ -глицидилоксипропил)-диалкилстанианов в среде бензола при 30°. Обозначения см. рис. 2

ний [7]. Вышеуказанные соображения привели к необходимости исследования полимеризации модельных систем — этиленоксида в присутствии диалкилдихлоридстанианов.

Из рис. 2 видно, что  $R_2SnCl_2$  проявляет значительную активность в качестве катализатора полимеризации этиленоксида, причем с увеличением длины алкильного заместителя скорость полимеризации заметно уменьшается.

Аналогичная зависимость имеет место и в случае полимеризации ди-( $\gamma$ -глицидилоксипропил)диалкилстанианов (рис. 3).

Полученные данные позволяют предположить, что причиной заметного изменения скорости полимеризации ДАЭС являются, с одной стороны, стерические факторы, с другой — электроноакцепторность групп  $R_2Sn^+$ , изменяющаяся с ростом длины заместителей у атома олова.

Сумгайитский филиал института  
нефтехимических процессов  
АН АзербССР

Поступила в редакцию  
3 V 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Садых-заде, З. М. Раев, Ш. К. Кязимов, С. М. Мамедов, А. М. Гулиев, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971.
2. Д. А. Кочкин, З. М. Раев, Н. А. Воронков, П. И. Зубов, Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по эпоксидным мономерам и смолам, Сумгайт, 1969.
3. З. М. Раев, С. М. Мамедов, Ш. К. Кязимов, Азерб. химич. ж., 1972, № 3, 85.
4. W. P. Neumann, Die Organische chemie des Zinns, Stuttgart, 1967.
5. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962; Р. Г. Пономарев, Докл. АН СССР, 108, 648, 1956; Ф. Я. Первоеев, Н. А. Ампилова, Ж. органич. химии, 5, 1509, 1969.
6. Р. А. Султанов, Диссертация, 1971.
7. S. Matohuda, N. Matohuda, N. Iwamoto, A. Ninagawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 2054, 1968.

УДК 541.64 : 543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР

*Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы*

При изучении системы полимер — низкомолекулярное вещество методом ЯМР было показано, что межмолекулярное взаимодействие компонентов вызывает отклонение второго момента резонансной линии поглощения ЯМР смеси от аддитивной величины на  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  [1]. Применение аддитивной схемы для расчета второго момента систем каучук — пластификатор позволило установить, что в области малых концентраций пластификатора наблюдаются положительные значения  $(\Delta H_2^2)_{вз}$ , свидетельствующие о сильном межмолекулярном взаимодействии компонентов [1].

С целью получения дополнительной информации о межмолекулярном взаимодействии каучука с пластификатором было проведено изучение ориентационных эффектов в растянутых пластифицированных каучуках.

Объектом исследования служил бутадиеннитрильный каучук СКН-26; в качестве пластификаторов использовались дибутилсебацинат (ДБС), дибутилфталат (ДБФ) и вазелиновое масло (ВМ). Образцы растягивали на 400% по ранее описанной методике [2,3]. Приготовленный образец охлаждали в датчике спектрометра JNM-3 (рабочая частота 30 мгц) жидким азотом до  $-196^\circ$ , после чего проводили съемку спектров ЯМР при различных углах между осью вытяжки и направлением магнитного поля.

Для исходного непластифицированного каучука наблюдалась характеристическая угловая зависимость  $\Delta H_2^2$  с минимумом при значении угла  $45^\circ$  и наибольшим значением второго момента при угле  $90^\circ$  [2, 3]. Степень ориентации в данной работе оценивали по разности  $(\Delta H_2^2)_{90^\circ} - (\Delta H_2^2)_{45^\circ}$ .