

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Г. О. Пхакадзе, Т. Л. Терещенко, Я. Калал, Й. Копечек, Л. Шпринцл, Вісник АН УРСР, 1976, № 3, 34.
2. L. Sprinkel, J. Kopeček, D. Lim, Effect of the Structure of Poly-(Glycol Honomethacrylate) Cel on the Calcification of Implants, 13, 1973, 63.
3. У. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972.
4. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, В кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.

УДК 541.64:547.431

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ С АЦИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЛКИЛОЛОВА

Клебанов М. С., Шологон И. М.

Ранее сообщено о получении полимеров реакцией диглицидных эфиров с дibenзоатом дибутилолова [1]. В настоящей работе приведены некоторые закономерности синтеза полимеров реакцией диглицидных эфиров с ацильными производными триалкилолова — бис-(трибутилолово)изофтатом, бис-(трибутилолово)адипинатом, бензоатом трибутилолова.

Диглицидные эфиры резорцина (ДГР) и гидрохинона очищали по методике [1].

Бис-(трибутилолово)изофтат (ТБОФ) получали реакцией изофтальевой кислоты с гексабутилдистаноксаном в ксиоле с отгонкой азеотропа растворителя с водой; т. пл. 45° (из бензола). Найдено, %: C 51,93; H 7,84; Sn 31,31. $C_{32}H_{58}O_4Sn_2$. Вычислено, %: C 51,61; H 7,79; Sn 31,98.

Бис-(трибутилолово)адипинат (ТБОА) получали аналогично из адипиновой кислоты и гексабутилдистаноксана в толуоле; т. пл. 100° (из толуола). Найдено, %: C 49,71; H 8,69; Sn 32,54. $C_{30}H_{62}O_4Sn_2$. Вычислено, %: C 49,58; H 8,56; Sn 32,87.

Бензоат трибутилолова (БТБО) получали аналогично из бензойной кислоты и гексабутилдистаноксана в толуоле или бензоле; т. кип. 150°/1 тор. Найдено, %: C 51,52; H 8,33; Sn 28,56. $C_{19}H_{32}O_2Sn$. Вычислено, %: C 51,47; H 47,79; Sn 28,95.

Реакцию исходных соединений проводили в конденсационной пробирке в токе аргона при температуре 170±1°. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в растворе в CCl_4 или в таблетке с КВг. Молекулярную массу определяли криоскопически в бензоле или методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) в диксане [2].

При взаимодействии глицидных эфиров с ацильными производными триалкилолова в ИК-спектрах реакционной смеси наблюдаются те же изменения, что и при реакции с диацилатами диалкилолова; очевидно, и в этом случае возможно протекание всех четырех реакций, отмеченных в работе [1], при этом начальная реакция эпоксидной группы с оловоацильной связью приводит к линейному полимеру, остальные — к разветвлению и спшивке.

Продуктом реакции ДГР с ТБОФ являлся твердый стеклообразный полимер, который растирали в порошок и извлекали растворимую фракцию ацетоном. Зависимость выхода спищего полимера и содержания олова в нем от соотношения мономеров приведена на рис. 1. Эта зависимость напоминает таковую для реакции ДГР с дibenзоатом дибутилолова [1] (следует отметить, что при мольном соотношении ТБОФ:ДГР больше, чем 2:1, мономеры плохо совмещаются); зависимость же содержания олова в спищем полимере носит иной характер: содержание олова линейно растет с увеличением избытка ТБОФ, причем содержание олова в спищих полимерах ТБОФ и ДГР значительно выше, чем в соответствующих полимерах.

ДГР и дибензоата дигидролуола. Объяснить полученные результаты не представляется пока возможным; по-видимому, это связано с различным соотношением скоростей реакции эпоксидной группы с оловоацильной и оловоалкоксильной группой и, возможно, с неодинаковой реакционной способностью первой и второй оловоацильной групп в ТБОФ.

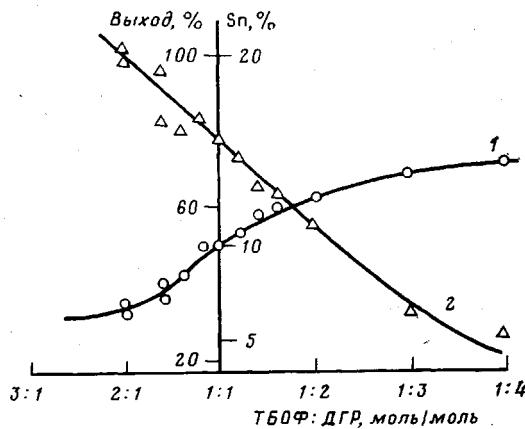
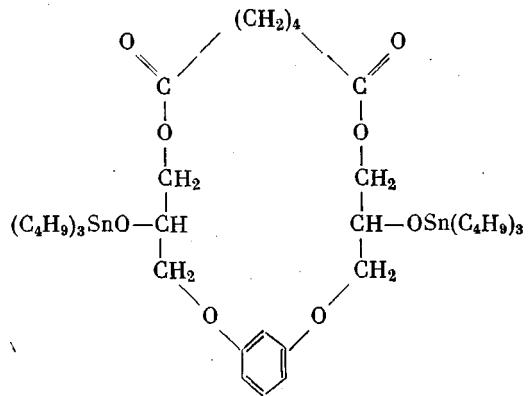


Рис. 1. Зависимость выхода спицтого полимера (1) и содержания в нем олова (2) от мольного соотношения ТБОФ-ДГР в процессе их взаимодействия при 170°

При взаимодействии ДГР с ТБОА смешанного полимера практически не образуется — порядка 1—2% при соотношении мономеров 1:1, причем, нерастворимая фракция появляется в виде отдельных частиц в расплаве реакционной массы, тогда как в случае ТБОФ образуется однородный, твердый при температуре синтеза, полимер. В ИК-спектре продукта реакции ДГР с ТБОА обнаружены полосы поглощения карбоксильных групп (1750 cm^{-1}); полосы поглощения эпоксидных (920 cm^{-1}) и карбоксильных групп, связанных с атомом олова, в спектре нет. Молекулярная масса продукта реакции (ИТЭК) составляет ~ 900 . На основании этих данных можно предположить, что продуктом реакции ТБОА с ДГР является циклический продукт следующего строения:



Если вместо ДГР использовать диглицидный эфир гидрохинона, то в этих же условиях образуется однородный стеклообразный полимер, содержащий 33% гель-фракции.

Поскольку при реакции эпоксидной группы с оловоалкоксильной (реакция (2) [1]) образуется алкоксипроизводное олова, возможна полимеризация эпоксидных соединений в присутствии оловоорганических ацилатов. Собственно катализатором будет являться алкоксипроизводное, образующееся в ходе первичной реакции (1) из ацилата [1]. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые расходования эпоксидных групп и нарастания молекулярной массы (криоскопия) для реакции

ДГР с БТБО при мольном соотношении 10:1, 25:1 и 50:1. Гелеобразование в системе во всех случаях происходит при степени превращения эпоксидных групп 33%, что соответствует условию Флори [3] для полимеризации полифункционального мономера ($f \geq 2$): $P_{kp} = \alpha_{kp} = 1/f - 1$ (функциональность диэпоксида в этой реакции равна 4). Содержание спиртовой фракции в

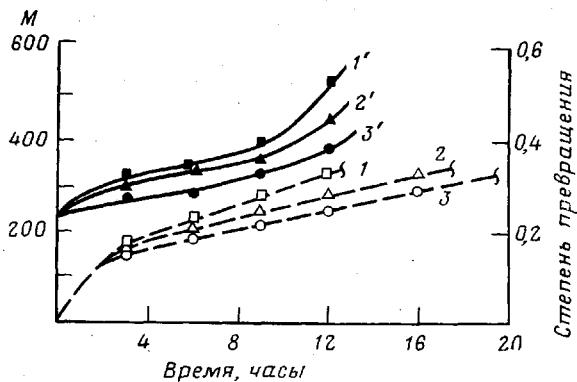
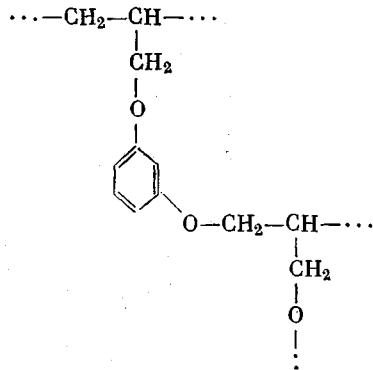


Рис. 2. Кинетические кривые расходования эпоксидных групп (1–3) и нарастания молекулярной массы (1'–3') в процессе взаимодействия при 170° ДГР и БТБО

Мольное отношение ДГР : БТБО: 1, 1' – 10 : 1; 2, 2' – 25 : 1; 3, 3' –

полимере составляет $\sim 62\%$ и мало зависит от количества БТБО. Полимер построен из звеньев диглицидного эфира с концевыми оловоалкильными группами. По своим характеристикам такой полимер близок к спиртовому по-



лимеру с малым содержанием олова, полученному реакцией ДГР с дибензоатом дигидрофталового.

Украинский научно-исследовательский
институт пластмасс

Поступила в редакцию
21 II 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Клебанов, И. М. Шологон, Высокомолек. соед., B19, 777, 1977.
2. Сб. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, «Мир», 1968, стр. 55.
3. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.