

**СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
СОПОЛИМЕРА ТРИ-*n*-БУТИЛСТАННИЛМЕТАКРИЛАТА
С АЛЛИЛХЛОРАЦЕТАТОМ**

Мамедова С. Г., Рзаев З. М., Расулов Нк. Ш.,
Ризаева С. З., Агаев У. Х.

Оловосодержащие полифункциональные полимеры благодаря своим уникальным свойствам, таким, как бактерицидная, фунгицидная, антивирусная, антиобрастающая, стабилизирующая активности, светочувствительность и др., привлекают внимание многих исследователей.

В литературе отсутствуют какие-либо данные по синтезу и исследованию свойств сополимеров три-*n*-бутилстаннилметакрилата (ТБСМ) с аллиловыми мономерами.

В настоящей работе рассматривается синтез олово- и хлорсодержащего светочувствительного сополимера и некоторые особенности его образования и фотохимического превращения.

ТБСМ синтезировали по известной методике; т. пл. 17,5°; т. кип. 170–170,5°/7,9·10² Па; d_4^{20} 1,5652; n_D^{20} 1,4806.

Аллилхлорацетат (АХА) очищали двукратной перегонкой; т. кип. 84,5°/6,5·10³ Па; d_4^{20} 1,1468; n_D^{20} 1,4460.

Сополимеризация ТБСМ (M_1) с АХА
(Растворитель – бензол, инициатор – ПБ (0,3%), $[M]_{\text{сум}} = 2$ моль/л,
продолжительность 30 мин, степень превращения $\leq 10\%$, 70°)

$[M_2]$, мол. %	$v \cdot 10^3$, %/с- ⁻¹	Анализ, %		$[m_2]$, мол. %	$\eta^* = \frac{F(f-1)/f}{\alpha + F^2/f}$	$\xi^* = \frac{F^2/f}{\alpha + F^2/f}$
		Sn	Cl			
75	13,2	22,45	7,83	53,3	-0,065	0,17
60	10,0	25,90	4,88	38,0	0,29	0,31
50	7,8	26,07	4,76	37,3	0,34	0,50
40	6,0	27,34	3,68	30,3	0,54	0,62
25	2,1	28,42	2,75	23,9	0,60	0,82

* $F = [M_1]/[M_2]$, $f = [m_1]/[m_2]$, $\alpha = \sqrt{F^2/f}_{\text{мин}}(F^2/f)_{\text{макс}}$; используя значения η и ξ из уравнения $\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \xi - \frac{r_2}{\alpha}$ находим величины r_1 и r_2 .

Синтез сополимера осуществляли реакцией радикальной сополимеризации эквимольной смеси мономеров в стеклянных ампулах и дилатометрах в среде бензола в присутствии инициатора – ПБ при 70° в атмосфере азота. После выделения продукта реакции из реакционной среды переосаждением метанолом и очистки промывкой несколькими порциями эфира получен сополимер ТБСМ – АХА с выходом 78,5%: т. размягч. 118–122°, $\eta_{\text{пп}}$ в бензоле при 25° 0,22 дл/г. Содержание Sn 26,07% и Cl – 4,76%.

ИК-спектр (пленка), см⁻¹: 525 и 610 ($\nu_{\text{Sn-C}}$); 775 (δ_{Sn} в CH_2-Sn); 790 ($\nu_{\text{C-Cl}}$); 970 и 1020 ($\nu_{\text{Sn-O}}$); 1080, 1190 и 1300 ($\nu_{\text{C-O}}$); 1460 (δ_{CH_2} в CH_2-Sn); 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$ в $\text{R}_3\text{SnOOC-}$); 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$, ацетатные группы); 2855 и 2925 (ν_{CH_3}); 2860 и 2970 (ν_{CH_2}).

Относительные реакционные способности исследуемой пары мономеров (r_1 и r_2) определяли методом Келена – Тюдеша [1] на основании экспериментальных данных, представленных в таблице: $r_1 = 1,26 \pm 0,02$ и $r_2 = 0,13 \pm 0,005$.

Полученные значения r_1 и r_2 свидетельствуют о значительном увеличении активности АХА в радикальной сополимеризации с ТБСМ по сравнению с органическим аналогом ТБСМ, в частности для пары ММА – АХА [2].

Скорость сополимеризации возрастает с увеличением доли ТБСМ, в исходной мономерной смеси (таблица); реакция имеет порядок 0,51 по инициатору и 1,2 – по мономерам.

Из данных зависимости констант скорости сополимеризации от обратной величины температуры найдено значение энергии активации, равное 79 кДж/моль.

Найденные значения r_1 и r_2 , порядка по инициатору и характеристической вязкости позволяют считать, что радикальная сополимеризация ТБСМ и АХА протекает со значительным подавлением реакции деградационной передачи цепи, характерной для аллиловых мономеров. Подтверждением могут служить также данные ИК-спектроскопии (рис. 1). Как видно из сравнительного анализа спектров мономеров и сополимера, характерные полосы поглощения оловоорганической карбоксилатной ($\nu_{\text{C=O}} = 1620$, $\nu_{\text{Sn-C}} = 535 \text{ см}^{-1}$) и ацетатной группы ($\nu_{\text{C=O}} = 1755 \text{ см}^{-1}$) мо-

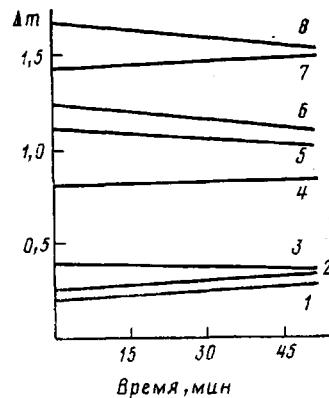
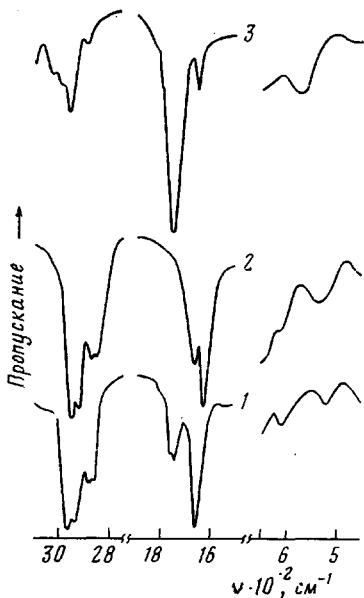
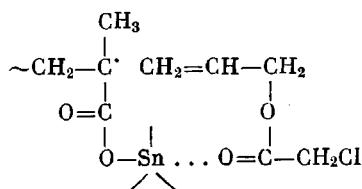


Рис. 1

Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров сополимера ТБСМ - АХА (1), ТБСМ (2) и АХА (3)

Рис. 2. Зависимость относительных интенсивностей полос поглощения m^{1465} от продолжительности УФ-облучения сополимера ТБСМ - АХА, $\nu, \text{ см}^{-1}$: 1020 (1), 970 (2), 1080 (3), 1740 (4), 1190 (5), 2855 (6), 1650 (7) и 2925 (8)

номеров заметно смещаются при образовании сополимера (1655, 520 и 1735 см⁻¹), что свидетельствует о наличии координационного взаимодействия между атомами олова и ацетатного карбонила, обеспечивающего значительное участие в реакциях роста цепи АХА по схеме



Присутствие в макромолекулах исследуемого сополимера координационно-связанных фрагментов аналогично сополимеру ТБСМ с малеиновым ангидридом [3] придает им высокую чувствительность к УФ-облучению и тем самым делает их весьма интересным объектом для исследования фотохимических реакций в макромолекулах.

Под действием УФ-облучения и монохроматического света (405 нм) сополимер ТБСМ – АХА легко переходит в нерастворимую форму.

Результаты ИК-спектроскопического исследования тонких полимерных пленок сополимера (Sn 26,1% и Cl 4,8%) на различных стадиях облучения показывают, что в спектрах происходят изменения относительных интенсивностей характерных полос поглощения. Наблюдается уменьшение относительных интенсивностей полос поглощения связей Sn–C₄H₉, C=O и C–O–C и увеличение групп Sn–O и –COOSnR₃ (рис. 2).

Квантовый выход фотосшивания сополимера Φ_c определяли по уменьшению оптической плотности полосы поглощения метиленовой группы бутильного заместителя при атоме олова в области 2855 см⁻¹, являющейся наиболее чувствительной к свету (405 нм) и легко подвергающейся фотоокислению. При толщине пленки 18 мкм, времени экспонирования 30 с, интенсивности света $1,377 \cdot 10^{-10}$ Эйнштейн · с⁻¹ Φ_c составляет 0,62 моль/Эйнштейн.

Таким образом, пентакоординационное состояние атома олова играет существенную роль в реакциях образования и фотопревращения макромолекул; эта роль заключается в подавлении аллильного резонанса и структурировании сополимера ТБСМ – АХА под действием УФ-облучения и монохроматического света, что позволяет использовать его в качестве основы для создания фоточувствительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 3, p. 1.
2. Хэм Д. Сополимеризация/Под ред. Кабанова В. А. М.: Химия, 1971. 616 с.
3. Рзаев З. М., Меджакова Л. Б., Мамедова С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 111.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию:
20.VIII.1985.

УДК 541.64 : 542.952

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРА ДИБЕНЗО-(24)-КРАУН-8

Романова М. С., Гусинская В. А., Николаева С. Н.,
Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.

Ранее нами был получен ряд термостойких полимеров на основе краун-эфира дibenzo-(18)-краун-6, пленки которых имели хорошие прочностные свойства, но обладали сравнительно небольшими значениями относительного удлинения при разрыве (7,9–12,7%) и были нерастворимы в органических растворителях [1].

Представлялось целесообразным получить термостойкие полимеры, содержащие в своем составе 24-членный макроцикл – дibenzo-(24)-краун-8. Последний по способу синтеза и свойствам близок к дibenzo-(18)-краун-6, однако обладает большим по размеру и более гибким полиэфирным кольцом [2]. Действительно, пленки ПИ на основе диамина дibenzo-(24)-краун-8 и ряда диангидридов тетракарбоновых кислот отличаются более высокими значениями относительного удлинения при разрыве (36–135%) при сохранении прочностных характеристик и термостойкости на уровне ПИ на основе краун-эфира дibenzo-(18)-краун-6. Они также нерастворимы в органических растворителях [3]. При изучении влияния макроциклической структуры в основной цепи полимеров на их свойства были получены ПА, полиамидоимид и полиэфиримид на основе диамина дibenzo-(24)-краун-8. ПА и полиамидоимид в отличие от полимеров с