

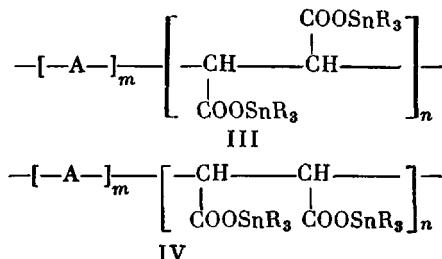
УДК 541.64:539.2:547.258.11

© 1990 г. В. А. Зубов, В. Вульф, В. Б. Консулов

СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Методами ИК-спектроскопии и дериватографии анализируются внутримолекулярные превращения бис-три-*n*-бутилстаниловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот, а также их сополимеров. Термической изомеризации малеатов в фумараты не происходит вплоть до температур начала разложения веществ. При свободнорадикальной сополимеризации малеатов со стиролом происходит частичная изомеризация и в структуре цепи обнаруживаются звенья диэфиров малеиновой (85–90%) и фумаровой (10–15%) кислот. В чередующихся сополимерах стирол – малеиновый ангидрид после этерификации оловоорганическими оксидами количество изотактических диад может составлять 10%. Изменение микротактичности объясняется образованием поликарбанионов. Нагрев сополимеров до 500 К приводит к экзотермическому изменению конформации звеньев малеатов, а затем к их циклизации с образованием звеньев малеинового ангидрида.

Оловоорганические эфиры фумаровой (I) и малеиновой (II) кислот применяют для синтеза биостойких сополимеров [1, 2]. Естественно предположить, что в процессе радикальной полимеризации термодинамически стабильная форма I должна привести к образованию синдиотактической конфигурации звена (III); термодинамически лабильная форма II может привести как к изотактической (IV), так и синдиотактической конфигурации III, если в процессе полимеризации произойдет изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую. В конечном итоге это отразится на биостойкости сополимеров [3].



Цель настоящей работы – синтез сополимеров оловоорганических эфиров малеиновой и фумаровой кислот и исследование их микроструктуры.

Мономеры I и II получали по методике [4], $T_{\text{пл}} = 394\text{--}396$ и 322 К соответственно. Стирол перегоняли, т. кип. 419 К. Сополимеризацию соединений I и II со стиролом проводили при 333 К в течение 2 ч и при 353 К в течение 4 ч в присутствии 0,1 вес.% ДАК. Сополимер II – стирол (V) дважды переосаждали из бензола в петролейный эфир, сополимер I – стирол (VI) – из бензола в этанол и сушили при 333 К. Содержание олова в соединении V составило $4,7 \pm 0,1$ вес.%, в соединении VI $2,2 \pm 0,1$ вес.%. Сополимер стирол – малеиновый ангидрид получали сополимеризацией в бензоле при 333 К в течение 4 ч, промывали бензолом и этерифицировали три-*n*-бутилоловооксидом (VII) по методике [5]. При этом реакционная масса окрашивалась в желтый цвет, который исчезал после переосаждения соединения VII в ацетон. Содержание олова в этом сополимере $28,7 \pm 0,3$ вес.%. Поли-три-*n*-бутилоловометакрилат (ПТБГМ) получали по методике [6] при 333 К (VIII). Гидролиз полимеров проводили в системе диоксан – ацетон – вода соляной кислотой при 293 К. Гидролизованные полимеры очищали переосаждением из диоксана в воду. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» дериватограммы на Q-дериватографе системы Паулик (модель 3428).

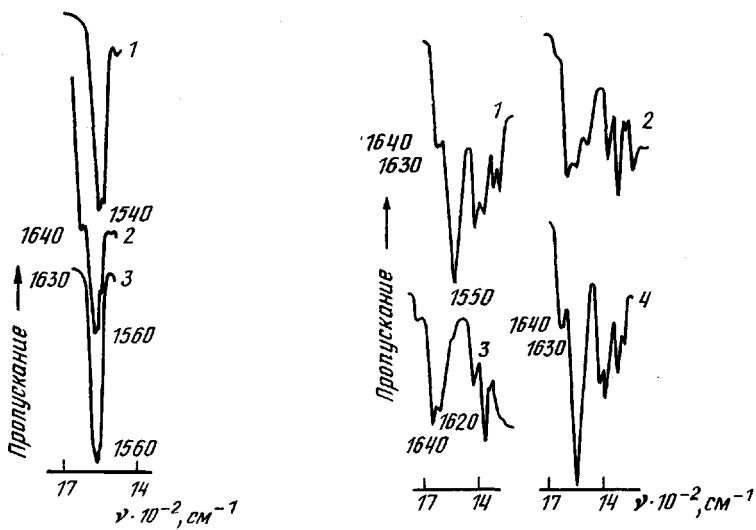


Рис. 1

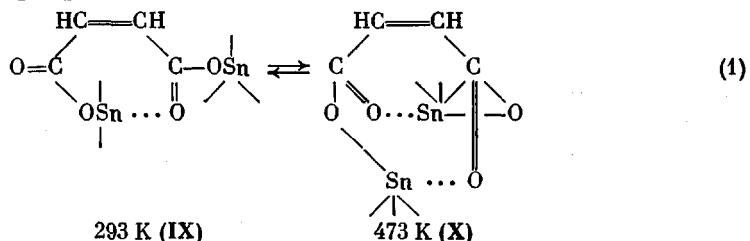
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры бис-три-*n*-бутилстанилового эфира фумаровой (1), малеиновой (2) и янтарной кислот (3). Суспензии в вазелиновом масле

Рис. 2. ИК-спектры бис-трин-*n*-бутилстаниллового эфира малеиновой кислоты. Температура 293 (1), 403 (2), 473 К (3); 4 – то же, что и 3 после охлаждения до 293 К

При определенных конформациях оловоорганических мономеров и полимеров атом олова вследствие наличия вакантной *d*-орбитали может вступать во взаимодействие с различными нуклеофильными центрами [5, 7] с образованием пяти и шести координационных структур. Как показано в работе [5], наличие поглощения в области 1660–1620 см^{−1} однозначно указывает на координацию, а поглощение в области 1580–1530 см^{−1} — на ее отсутствие.

В ИК-спектре соединения II (рис. 1) присутствует дублет при 1640 и 1630 см^{-1} средней интенсивности и сильная полоса при 1550 см^{-1} . Ввиду того, что в области $1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ проявляются $\nu_{\text{C=C}}$ и $\nu_{\text{C=O}}$ (группы COOSnR_3), нами были проведены исследования, позволившие выяснить природу этих полос. В результате анализа изменений, происходящих в ИК-спектрах мономера II при нагревании до 473 К было обнаружено, что с ростом температуры интенсивность полосы при 1550 см^{-1} уменьшается и при 473 К она полностью исчезает (рис. 2). Во всем интервале температур интенсивность полос дублета остается постоянной, но позиция полосы при 1630 см^{-1} при нагревании вещества смещается в низкочастотную область до 1620 см^{-1} . После охлаждения соединения II спектр его совпадает со спектром исходного образца. Очевидно, что наблюдаемые изменения в ИК-спектрах не являются следствием изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую, а являются следствием различной координации для разных конформеров.



Четырехкоординационное олово в соединении IX характеризует полоса 1550 см^{-1} , пятикоординационное — 1630 см^{-1} , в соединении X имеется только пятикоординационное олово (1620 см^{-1}), поскольку полоса при 1550 см^{-1} отсутствует. В спектре мономера I нет полос поглощения в об-

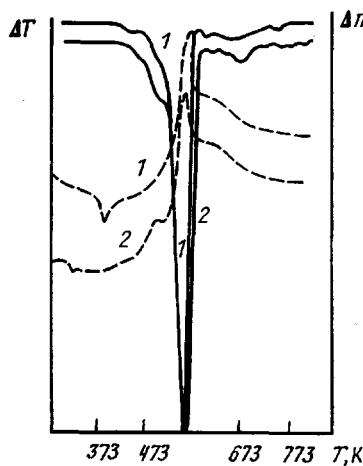


Рис. 3

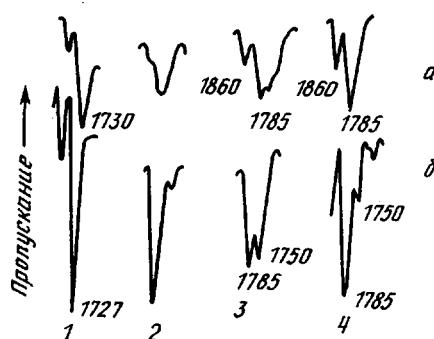


Рис. 4

Рис. 3. Дериватограммы бис-трин-*n*-бутилстанилового эфира фумаровой (1) и малиновой кислот (2). Навеска 98 мг, чувствительность 100 мг, скорость нагревания 10 град/мин. Чувствительность методов ДТА и ДТГ составляет 1/10. Скорость записи 2 мм/мин. Эталон оксид алюминия, среда воздух

Рис. 4. Изменения в полосах ИК-спектров пленок сополимеров V (а) и VI (б), предварительно подвергнутых гидролизу, при их нагревании. Температура 273 (1), 303 (2), 483 (3) и 523 К (4)

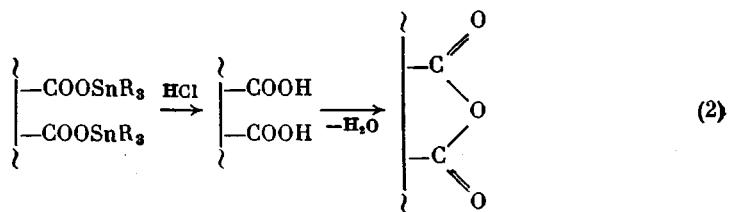
ласти 1660–1620 см^{−1}, что указывает на отсутствие координации в этом соединении. Спектр его сходен со спектром оловоорганического производного янтарной кислоты, для которой не может быть реализована внутримолекулярная координация.

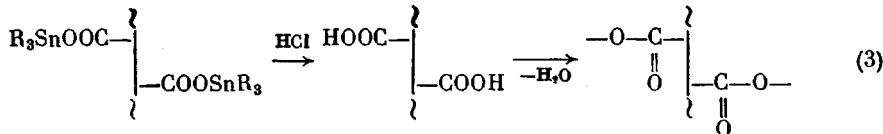
Отсутствие факта изомеризации вытекает и из результатов дериватографических исследований (рис. 3). При нагревании мономера II до температуры термической деструкции (~473 К) на кривой ДТА после пика плавления (322 К) присутствуют два экзоэффекта, окисления (520–530 К) и изменения конформации II по схеме (1) (473–500 К). Этот экзоэффект подтверждает наличие в мономере II внутримолекулярных координаций, стабилизирующих конформеры IX и X. Межмолекулярная координация для них термодинамически невыгодна, так как она приводит к более открытым, развернутым конформациям.

Таким образом, мономер II устойчив к термической изомеризации, что противоречит утверждению авторов работ [1, 9] о легкости его изомеризации в мономер I, протекающий уже при комнатной температуре.

На основании сказанного можно полагать, что при нагревании реакционной смеси мономеров I – стирол и II – стирол до 333 и 353 К термической изомеризации соединения II в мономер I не происходит, что, однако, не дает основания утверждать, что изомеризации не будет при инициировании полимеризации происходить по свободнорадикальному механизму.

Для выяснения факта изомеризации в процессе полимеризации сополимеры I – стирол и II – стирол были подвергнуты химическим превращениям согласно схемам (2) и (3) для соединений V и VI соответственно.





По этим схемам отсутствие изомеризации II при сополимеризации со стиролом должно привести к изотактической конфигурации звена, которая после гидролиза и термической дегидратации даст элементарные звенья циклического ангидрида ($\nu_{C=O}=1865$ (симм.) и 1785 см^{-1} (асимм.) [10]). Если произойдет изомеризация, то должна образоваться синдиотактическая конфигурация звена, которая при дегидратации приведет к образованию ациклических ангидридных структур ($\nu_{C=O}=1787$ (симм.) и 1750 см^{-1} (асимм.) [10]).

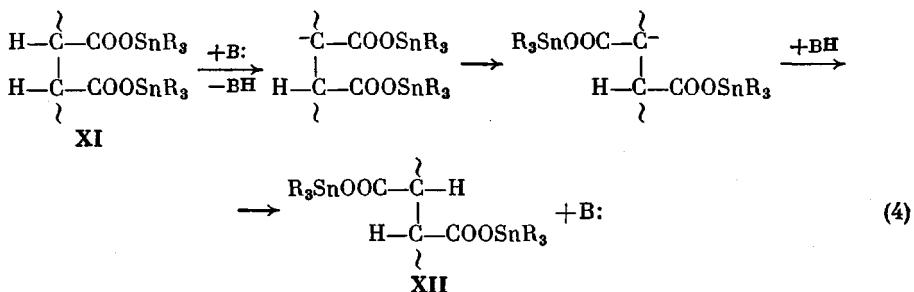
На рис. 4 представлены ИК-спектры пленок гидролизованных оловоорганических сополимеров, снятых при различных температурах. Видно, что в пленке гидролизованного полимера V при нагревании полоса при 1730 см^{-1} ($\nu_{\text{с=о}}$ карбоксильной группы) исчезает и появляются две полосы при 1860 и 1785 см^{-1} , указывающие на образование циклических ангидридных структур. В пленке гидролизованного полимера VI, нагретой до 523 К появляются полосы при 1785 и 1750 см^{-1} . Позиции полос и соотношение их интенсивностей свидетельствуют об образовании ациклических ангидридных структур [10].

Анализ спектров гидролизованных полимеров V, подвергнутых дегидратации, показывает, что в процессе сополимеризации мономера II со стиролом все-таки происходит его частичная изомеризация. Количественное определение карбоксильных групп (1727 см^{-1}), не вступивших в реакцию дегидратации и не приведших к образованию ангидрида, составляет 10–15%.

Многими авторами было замечено, что взаимодействие сополимера стирол — малеинового ангидрида с основаниями, в частности с три-*n*-бутилоловооксидом, сопровождается появлением интенсивной пурпурной окраски реакционной массы [5, 11–13], причем такое окрашивание исчезает при подкислении среды. В связи с этим появились сомнения в правильности интерпретации микроструктуры оловоорганических производных сополимеров малеинового ангидрида.

В пленках гидролизованных соляной кислотой сополимеров VII при нагревании были обнаружены как звенья малеинового ангидрида (1860 и 1785 см^{-1}), так и ациклические ангидридные структуры (1785 и 1750 см^{-1}). Ориентировочно рассчитанное по соотношению интенсивностей этих полос количество звеньев малеинового ангидрида, т. е. изотактических диад в полимере VII оказалось в ~ 10 раз меньше, чем звеньев фумаровой кислоты, т. е. синдиотактических диад.

В соответствии с работой [14, с. 551] появление пурпурного окрашивания растворов с максимумом поглощения при 560 нм может указывать на образование карбанионов, которые способны изменять вследствие своего sp^2 -состояния конфигурацию звеньев, т. е. способствовать изменению микротактичности полимеров с С—Н-кислотными центрами.



Моделирование структур XI, XII в цепях сополимеров с учетом внутримолекулярных координаций с помощью шаростержневых моделей

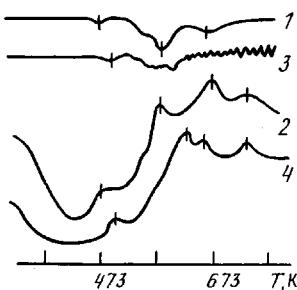


Рис. 5

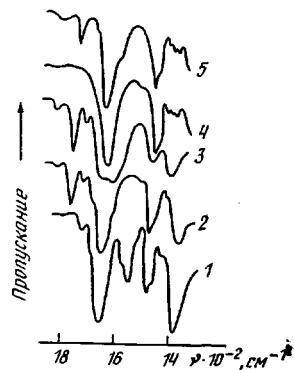


Рис. 6

Рис. 5. Дериватограммы полимеров VIII (1, 2) и VII (3, 4): 1, 3 – ДТГ; 2, 4 – ДТА. Чувствительность метода ДТА составляет 1/3. Скорость нагревания 5 град/мин. Эталон – оксид алюминия. Среда – воздух

Рис. 6. ИК-спектры полимеров VII (1), VII при 423 К через 15 мин (2), VII при 473 К через 15 мин (3) и VIII (4), VIII при 463±10 К через 15 мин (5)

Стюарта – Бриглеба подтверждает возможность изменения микротактичности по схеме (4).

На рис. 5, 6 приведены дериватограммы и ИК-спектры сополимеров VII и VIII. Как видно из дериватограмм, в области 473–500 К наблюдаются экзоэффекты, которые интерпретируются как внутримолекулярные перегруппировки, аналогичные превращению соединения IX в структуру X по схеме (1). Как следует из дериватограмм, вновь образуемые структуры X неустойчивы и при дальнейшем повышении температуры разрушаются с образованием звеньев малеинового ангидрида (рис. 6, поглощение при 1785 и 1860 см⁻¹). По данным ЯМР ¹³C, содержание изотактических диад в полимере VIII составляет 4–8% [6], а по результатам проведенных дериватографических исследований получено значение >4,7%, практически совпадающее с этим интервалом.

Более низкие температуры распада изотактических диад в полимере VIII (443–473 К) по сравнению с диадами в сополимере VII (483–503 К) можно объяснить присутствием в диадах VIII метильных групп, обладающих +I-эффектом и тем самым уменьшающих полярность связи полианионов с катионами олова, что делает связь с полимерной цепью менее устойчивой, чем в сополимере VII.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочкин Д. А. // Обрастание и биокоррозия в водной среде. Биологические повреждения. М., 1981. С. 164.
2. Imazaki H., Kitano Y., Kitao T., Murakani S., Doi H. Pat. 381275 Sweden // РЖХим. 1977. 4T638.
3. Мищенко В. Ф., Зубов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 184.
4. Рзаев З. М. // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 3. С. 544.
5. Мищенко В. Ф., Зубов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2061.
6. Dambatta B. B., Ebdon J. R. // Brit. Polymer J. 1984. V. 16. № 6. P. 69.
7. Хоршев С. Я., Егорочкин А. И., Севастьянова Е. И. // Химия элементоорганических соединений. Горький, 1980. С. 3.
8. Dietzels S., Jurkschat K., Tzschunke A. // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1986. B. 537. № 6. S. 163.
9. Кочкин Д. А., Ботченко О. К., Кураков Г. А. // Строение вещества и физико-химический анализ. Калинин, 1973. С. 102.
10. Наканиси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 216.
11. Барамбай Н. К., Фомина Р. Г. // Тр. ин-та легкой пром-сти. 1967. Вып. 33. С. 126.
12. Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д. // Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. Л., 1976. С. 88.
13. Hardy Gy., Kovacs G., Boudevska H., Neitchev V. // Тез. кр. сообщ. Междунар. симпоз. по макромолекулярной химии. Т. 4. Ташкент, 1978.
14. Общая органическая химия. Т. 1. М., 1981. С. 736.

Высший педагогический институт,
Шумен, Болгария

Поступила в редакцию
25.01.89

SYNTHESIS AND MICROSTRUCTURE OF ORGANOTIN POLYMERS

S u m m a r y

Intramolecular transformations of *bis-tri-n-butylstannylyl* esters of maleic and fumaric acids and of their copolymers have been studied by IR-spectroscopy and derivatography methods. Thermal isomerization of maleates to fumarates does not proceed up to temperatures of beginning of their decomposition. Free-radical copolymerization of maleates with styrene is accompanied by partial isomerization, and both diesters of maleic (85-90%) and fumaric (10-15%) acids are present in the copolymer chain. In alternating copolymers of styrene with maleic anhydride after esterification with organotin oxides the amount of isotactic diades can be equal to 10%. The change of the microtacticity is explained by the formation of polycarbanions. Heating of copolymers up to 500 K results in the exothermal change of configuration of maleates units and then in their decay with formation of maleic anhydride units.