

кулярных структур. Так, при использовании гидрофобной углеродной подложки частицы некристаллизующегося ПЭК представляют собой отчетливо выраженные глобулярные образования со средним размером глобул 10–20 нм (рис. 2, а). Если же образец получали нанесением водной суспензии на гидрофильную подложку из слюды, то на электронных микрофотографиях наблюдали бесструктурные образования произвольной формы и размеров, иногда соединенных тяжами (рис. 2, б). По-видимому, морфология некристаллизующихся ПЭК в основном определяется кинетикой испарения капель суспензии, нанесенных на подложки, и существенно зависит от соотношения происходящих при этом изменений поверхностной и объемной энергий.

Исследование кристаллических комплексов (продуктов полимеризации 4-ВП на изо-ПАК) обнаружило, что как ПЭК типа А, так и ПЭК типа Б образуют надмолекулярные структуры плоскостного типа (независимо от типа подложки) (рис. 3), существенно отличающиеся от структур, образуемых исходными компонентами этих ПЭК, т. е. изо-ПАК и ионеном. На электронных микрофотографиях (рис. 3), хорошо видны кристаллические плоскости, не имеющие правильного ограничения и произвольно накладывающиеся друг на друга. Наименьшая толщина плоскостей (погоданным электронной микроскопии) составляет 10–20 нм.

Следует отметить, что несмотря на различие в составе и, следовательно, на различие в строении ПЭК А и Б, оба они кристаллизуются в однотипных морфологических формах. Следует отметить также, что суспензии, использованные для приготовления ПЭК, получаются непосредственно в ходе матричной полиреакции. Отсюда можно полагать, что описанные выше надмолекулярные структуры (плоскости, характерные для кристаллических ПЭК) формируются в результате процесса, сопряженного с химической реакцией, происходящей на матрице изо-ПАК.

В настоящее время мы не располагаем данными, которые позволили бы судить о строении кристаллических областей ПЭК. Одна из возможностей заключается в том, что изо-ПАК входит в них в характерной для нее упорядоченной спиральной конформации, а цепи ионена (или молекулы димера) регулярным образом укладываются вдоль оси спирали поликислоты. Вопрос этот требует специального изучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Каргина О. В., Ульянова М. В. Кристаллизующиеся полиэлектролитные комплексы на основе изотактической полиакриловой кислоты.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 795.
2. Kabanov V. A., Kargina O. V., Ulyanova M. V. Formation of Crystalline Polyelectrolytic Complexes on Matrix Polymerization.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 795.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
25.IX.1980

УДК 541(127+64):547.258.11

#### КИНЕТИКА ЭТЕРИФИКАЦИИ АНГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ *бис*-ТРИ-*n*-БУТИЛОВООКСИДОМ

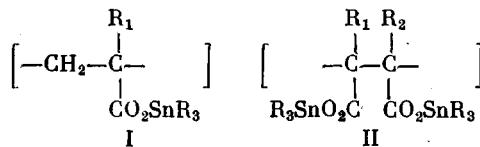
*Мищенко В. Ф., Зубов В. А.*

Среди многочисленных способов предохранения материалов от биологического разрушения оловоорганические полимеры занимают особое место. Это связано как с высокой эффективностью защиты, так и с минимальным вредным эффектом воздействия ядов этой группы на окружающую среду.

Биостойкие полимеры получают путем сополимеризации оловооргани-

ческих акрилатов с другими мономерами, придающими продукту необходимые физико-механические свойства, или путем модификации карбоксил-содержащих акрилатов оловоорганическими реагентами [1, 2].

В первом случае полимер можно представить элементарным звеном I, во втором случае — II



Особый интерес представляют сополимеры малеинового ангидрида (МА), которые этирифицируют оловоорганическими окисями или гидроокисиями [3].

Установлено, что полимеры типа II оказываются более эффективными средствами предохранения от биоповреждения, чем полимеры типа I, хотя содержание олова в них в 3 раза ниже [3]. Разработка новых способов получения биостойких материалов на основе оловоорганических полимеров требует поиска оптимального пути их синтеза. В литературе не обнаружено информации по таким важным аспектам химизма, как кинетика процесса, механизм реакции, выбор растворителя. Это касается, в первую очередь, материалов, получаемых модификацией оловоорганическими окисями или гидроокисями сополимеров МА.

В настоящей работе представлены результаты реакции *bis*-три-*n*-бутиловооксида (ТБТО) с терполимером МА — стирол *n*-бутилметакрилат (БМА) в ТГФ, *m*-ксилоле, метилизобутилкетоне (МИК).

Очистку стирола, БМА и ТБТО осуществляли перегонкой в атмосфере аргона при пониженном давлении. После очистки мономеры имели следующие показатели:  $n_D^{20}$  1,5462 (для стирола); 1,4239 (для *n*-БМА); 1,4871 (для ТБТО). МА марки ч.д.а. перекристаллизовывали из смеси  $\text{CCl}_4$ — $\text{C}_6\text{H}_6$  т. пл. 53°. Терполимеризацию мономеров проводили в блоке в запаянных ампулах и в растворах *м*-ксилола и МИК в присутствии ДАК при 60–115° в атмосфере аргона. В реакцию брали МА, стирол и БМА в соотношении 1 : 1 : 5. Продукт очищали двукратным переосаждением в этанол. Терполимеры сушили под вакуумом при 40–50° до постоянного веса. Молекулярная масса, определенная по методу светорассеяния, составила соответственно 150 000, 125 000, 100 000. Растворители ТГФ, *м*-ксилол, МИК использовали марки х. Исходная концентрация теркополимера (по ангидриду) составляла 0,1 моль/л, по ТБТО 0,007–0,1 моль/л. Кинетику реакции изучали методом отбора проб. Пробы высаждали в охлажденный этанол или в смесь этанол – вода (1 : 1). Полимер отделяли фильтрованием, а жидкую fazу анализировали на содержание ТБТО титрованием 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  на высокочастотном титраторе ТВБЛ-1. Относительная ошибка составляла 1,8%. ИК-спектры снимали на приборе ИКС-22.

Из зависимости  $1/c - t$  (рис. 1) видно, что этерификация ТБТО терполимера описывается уравнением второго порядка.

Расчет констант скоростей (таблица) проводили по уравнению

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{c_{02} - c_{01}} \cdot \lg \frac{c_{01}(c_{02} - c_x)}{c_{02}(c_{01} - c_x)},$$

где  $c_{01}$  — начальная концентрация ТБТО;  $c_{02}$  — начальная концентрация ангидрида;  $c_x$  — концентрация ТБТО во времени  $t$ .

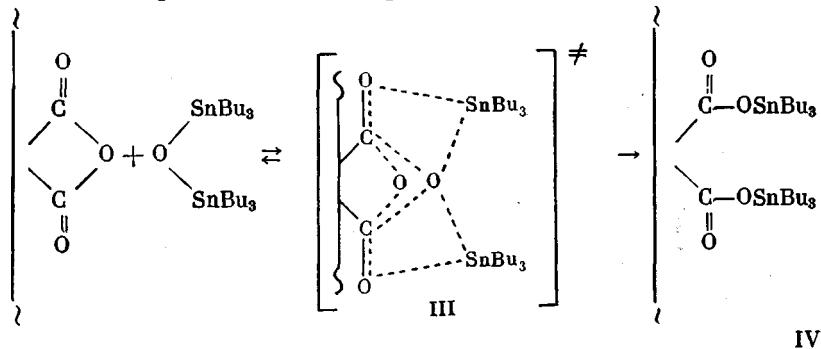
Константы скорости, энергии, энталпии и энтропии активации взаимодействия ТБТО с терполимером при  $0\pm0,2^\circ$

Растворитель	$k$ , л/моль·с	$E^\neq$ , кДж/моль	$\Delta H^\neq$ , кДж/моль	$\Delta S^\neq$ , Дж/моль·град	$\varepsilon$ [4]
МИК	0,014±0,0011	26±2	24±2	-185±14	13,1
ТГФ	0,011±0,0009	48±4	46±4	-107±9	7,4
$\alpha$ -Ксиол	0,0037±0,0003	50±4	48±4	-107±9	2,4

При одинаковых начальных концентрациях обоих реагентов использовали уравнение вида

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau$$

Схематически реакцию можно представить следующим уравнением:



Вследствие нуклеофильной атаки ТБТО электронодефицитного ангидридного цикла образуется активированный комплекс III. Характерным

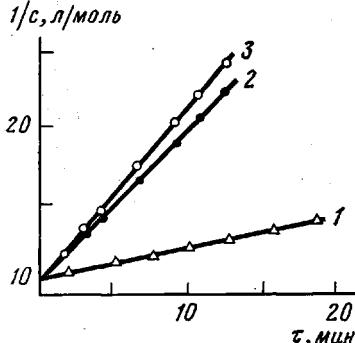


Рис. 1. Зависимость  $1/c$  от продолжительности реакции этерификации ТБТО теркополимера МА – стирол – БМА ( $M=1,5 \cdot 10^6$ ): 1 –  $m$ -ксилол, 2 – ТГФ, 3 – МИК

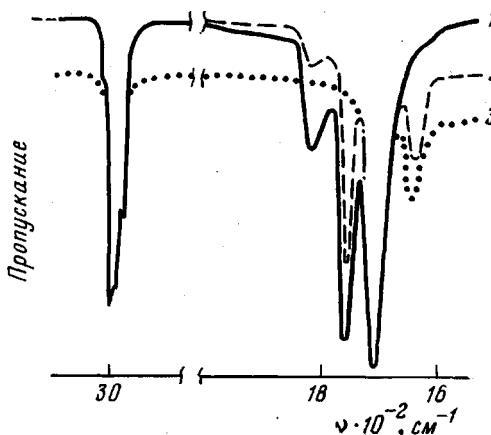
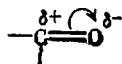


Рис. 2. ИК-спектры пленок терполимеров: 1 – МА – стирол – БМА; 2, 3 – МА – стирол – БМА, этерифицированный на 50 и 100% (по ангидридным звеньям) ТБТО соответственно

признаком образования комплекса является появление интенсивной малиновой окраски системы в начале реакции, особенно заметное в МИК и ТГФ, которая быстро исчезает вследствие синхронного нуклеофильного замещения при  $sp^2$ -гибридном электрофильном центре



приводящего к образованию бисэфира IV.

На основании кинетических исследований, проведенных при 0 и  $-20^\circ$ , по уравнению Эйринга [5] определены энергии, энталпии и энтропии активации этерификации ТБТО теркополимера в разных растворителях. Результаты сведены в таблицу.

Значения констант скоростей этерификации в указанном выше диапазоне молекулярных масс практически не зависят от величины молекулярной массы.

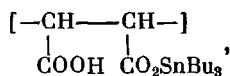
Как видно из таблицы, скорость реакции ТБТО с ангидридсодержащим терполимером сильно зависит от природы растворителя и повышается с увеличением полярности последнего, что согласуется с уравнением Борна — Кирквуда о максимальном влиянии диэлектрической постоянной среды на скорость реакции до значений  $\epsilon=15-20$ . Однако аномальным является резкое увеличение энергии активации для активированного комплекса в ТГФ.

Если эту особенность объяснить уменьшением  $\epsilon$  до 7,4, то снижение  $\epsilon$  для *m*-ксилола до 2,4 должно было бы привести к еще большему увеличению энергии активации, что, как следует из таблицы, не имеет места.

По-видимому, аномальное поведение системы в ТГФ является следствием высокой основности растворителя, стабилизирующего исходное состояние по типу специфической сольватации, а следовательно, являющегося конкурентом оловоорганическому реагенту.

Таким образом, при исследовании настоящей и подобных ей систем имеет место как неспецифическая, так и специфическая сольватация.

Результаты кинетических исследований и ИК-спектроскопии полностью отрицают возможность образования соединения



которое должно получаться по схеме этерификации ангидридсодержащих полимеров ТБТО, представленной в работах [1, 6].

На рис. 2 приведены ИК-спектры пленок исходного и модифицированных ТБТО терполимеров. Практически независимо от количества ТБТО, взятого для этерификации, в области  $3000 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют полосы валентных колебаний ОН свободной карбоксильной группы (рис. 2, кривые 1, 2), но сохраняются полосы  $1860$  и  $1785 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями ангидридного кольца и карбонила соответственно. При 100%-ной этерификации полимера исчезают частоты  $1860$ ,  $1785 \text{ см}^{-1}$  (кривая 3) и появляется полоса  $1640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебанию группы С=О в частично ионизированной карбоксилатной группе  $\text{COOSnBu}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Азербаев И. Н., Раев З. М., Кочкин Д. А., Мамедова С. Г. Макромолекулы с ангидридной группой в цепи и некоторые их химические превращения.— Вестник АН КаэССР, 1970, № 9, с. 13.
2. Pat. 2458064 (FRG). Verfahren und Masse zum Verhindern des Bewuchses von untergetauchten Gegenständen/Dychman E. J., Montemarano J. A.
3. Pat. 381275 (Sweden). Filmbildande beväringsskyddsmedel innehållande organotennhalting sampolymer/Jmarzaki H., Kitano Y., Kitao T., Murakani S., Doi H.
4. Справочник химика, т. 1. Л.-М.: ГНТИХЛ, 1962, с. 953.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 158.
6. Щеглова Г. В., Раев З. М., Вашков В. И., Миронова М. В., Ковалева М. И., Кочкин Д. А. Изучение антимикробной активности оловоорганических производных сополимера малеинового ангидрида и стирола.— Тр. Н.-и. дезинфекц. ин-та. М., 1969, вып. 20, с. 130.

Симферопольский государственный  
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию:  
30.IX.1980