

С увеличением температуры скорость полимеризации проходит через максимум в области 130–140°. Характерно, что при этом не наблюдается необратимой дезактивации катализатора. Так, при 200° скорость полимеризации этилена на катализаторе, содержащем основание Шиффа, полученное из салицилового альдегида и метиламина, уменьшилась. Однако после охлаждения катализатора и дополнительной обработки его сокатализатором ДИБАХ скорость процесса была вновь воспроизведена (рис. 2, 140°).

Исходя из зависимости скорости реакции от температуры в области 20–50°, где соблюдается аррениусовская зависимость этих параметров, была оценена эффективная энергия активации полимеризации этилена на указанном выше катализаторе. Она составила 28.8 ± 0.84 кДж/моль, что значительно меньше, чем в случае обычных катализитических систем типа Циглера – Натта (37–62 кДж/моль). Этот факт можно объяснить диффузионным затруднением, которое в случае гель-иммобилизованных катализитических систем лимитирует скорость реакции.

Интересно отметить, что использование оснований Шиффа в качестве полимерного лиганда при прочих равных условиях приводит к уменьшению ММ образующегося ПЭ не только по сравнению с классическими металлокомплексными катализитическими системами, но и по сравнению с ПЭ, полученным в присутствии катализаторов на основе комплексов $TiCl_4$ с другими типами полимерных лигандов [2, 3].

Результаты данной работы иллюстрируют возможность использования полимерных оснований Шиффа как носителей для конструирования гель-иммобилизованных катализитических систем. Обнаруженные особенности полимеризации этилена на синтезированных нами катализаторах в основном согласуются с данными работ [2, 3].

Необходимо отметить, что низкая активность гель-иммобилизованных катализитических систем не должна служить препятствием для их практического применения.

Высокая термическая стабильность и стационарность катализитического действия полученных катализаторов позволяет достичь высокой производительности процесса увеличением количества катализатора в зоне реакции и непрерывным отводом образующегося полимера в виде раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров Ю. А., Кабанов В. А., Мартынова М. А., Попов В. Г., Сметанюк В. И., Федоров В. В. А. с. 492298 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1975, № 43.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 335.
3. Кабанов В. А., Иванчев С. С., Сметанюк В. И., Баулин А. А., Мартынов М. А., Коньков В. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 345.
4. Bonds W. P., Brubaker C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, № 8, с. 212.
5. Francis P. S., Cooke R. C., Elliott J. U. J. Polymer Sci., 1958, v. 31, № 123, с. 453.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

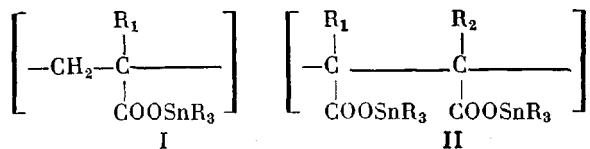
Поступила в редакцию
19.XI.1980

УДК 541.64:542.93

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Мищенко В.Ф., Зубов В.А.

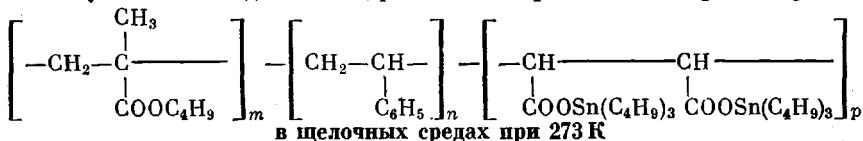
В литературе имеется большое количество работ по синтезу оловоорганических полимеров и сополимеров и исследованию их биологической активности [1–3]. На основании литературных данных можно выделить два типа полимеров, содержащих элементарные звенья



В связи с тем что полимеры типа II проявляют аномальные биоидные свойства [2], они заслуживают более детального исследования.

Следует заметить, что структуры типа II можно получить только реакцией полимераналогичных превращений. Полимеризационный метод получения приводит к транссоидному расположению оловоорганических функциональных групп [4].

Результаты исследования гидролиза оловоорганических терполимеров



$M \cdot 10^{-3}$	Условия гидролиза			Остаток олова в твердой фазе, %	Sn : NaOH *
	концентрация полимера, г-атом Sn/л	$c\text{NaOH}$, моль/л	$c\text{H}_2\text{O}$		
150	0,142	0,0170	1,70	100	2,0
150	0,125	0,0250	2,50	100	1,9
150	0,116	0,0380	3,80	100	2,0
130	0,192	0,0096	0,96	100	2,0
130	0,053	0,0260	2,60	100	2,0
130	0,053	0,0210	2,10	100	2,0
90	0,111	0,0077	0,77	100	2,0
130	0,054	0,0220	1,30	59,1	1,5
130	0,052	0,0210	0,85	40,5	1,5
150	0,097	0,0470	1,60	34,0	1,5
130	0,072	0,0290	0,72	24,8	1,2
90	0,096	0,0380	0,96	25,2	1,3
130	0,120	0,1200	2,60	21,7	1,0
130	0,055	0,0220	0,11	5,0	0,7
150	0,067	—	8,10	—	—
				100	

* Отношение количества олова, выделившегося при гидролизе, к исходному количеству щелочи.

В литературе нами не обнаружено работ, посвященных изучению механизма гидролиза оловоорганических полимеров, обладающих биологической активностью.

Настоящее исследование проведено с целью выяснения механизма гидролиза оловоорганических полимеров, знание которого поможет разобраться в причине, обуславливающей различие в активностях полимеров типов I и II.

Гидролиз проводили в растворе ТГФ, который, являясь конкурентом *bis*-три-*n*-бутилоловоксиду, стабилизирует конечное состояние, т. е. смещает реакцию в сторону образования конечных продуктов.

Исходные материалы. Терполимер малеиновый ангидрид — стирол — *n*-бутилметакрилат получали радикальной полимеризацией очищенных мономеров при соотношении 1 : 1 : 5 в присутствии ДАК (0,1%) в блоке, *m*-ксилоле и метил-*изо*-бутилкетоне при 333–388 К в течение 8 ч в атмосфере аргона. Продукт очищали двукратным переосаждением в метанол; ММ, определенная по методу светорассеяния, составляла $(90–150) \cdot 10^3$. Этерификацию терполимера *bis*-три-*n*-бутилоловоксидом проводили в метил-*изо*-бутилкетоне при 353 К в течение 4 ч. Очищали полимер пе-

реосаждением в смесь этанол – вода (1 : 1). Гидролиз проводили в растворе предварительно очищенного ТГФ при 273 К. Концентрация полимеров в реакционной смеси в пересчете на олово составляла 0,052–0,192 г-атом/л, щелочи – 0,0077–0,12 моль/л, воды – 0,11–8,1 моль/л. Кинетику изучали методом отбора проб. Пробу предварительно высаждали в охлажденную смесь этанол – вода (1 : 1). Полимер отфильтровывали и промывали водно-спиртовой смесью. Жидкую фазу анализировали на содержание олова титрованием 0,1 н. растворов HCl на высокочастотном титраторе ТВ-6Л1. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-22.

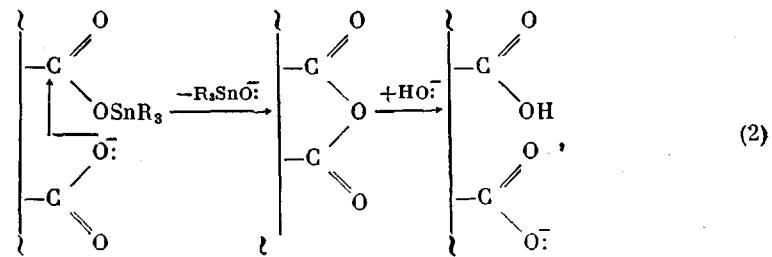
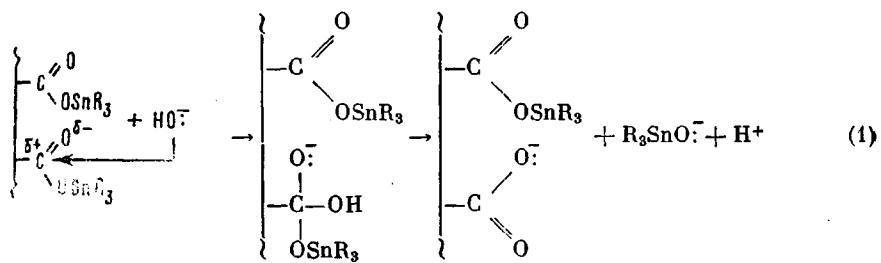
Гидролиз полимеров типа I в нейтральных или слабоосновных средах может быть представлен как результат нуклеофильной атаки водой или гидроксид-ионом электрофильного углерода карбонильной группы или олова, электрофильность которого обусловлена *d*-вакантной орбитальной.

Для полимеров типа II гидролиз усложняется близостью двух оловоорганических групп, которые могут оказывать друг на друга довольно сильное влияние. Исследование гидролиза оловоорганических полимеров этого типа в нейтральных средах в растворе ТГФ не дало никаких результатов, по-видимому, по причине обратимого характера реакции.

В щелочных средах гидролиз зависит от концентрации как щелочи, так и воды.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что количество олова, выделившееся в результате гидролиза, практически равно удвоенному количеству щелочи. При этом чем больше воды (отношение $H_2O : NaOH$), тем четче проявляется эта закономерность.

Для больших отношений $H_2O : NaOH = 60–100$ (таблица) можно привести схему гидролиза, состоящую из двух элементарных реакций

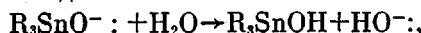


приводящих к отщеплению двух грамм-атомов олова.

Первая элементарная реакция протекает в результате нуклеофильной атаки гидроксид-ионом, вторая – в результате анионного содействия, обусловленного внутримолекулярной нуклеофильной атакой карбоксилат-ионом электрофильного атома углерода соседней группы, приводящего к гетеролитической диссоциации связи C–OSnR₃.

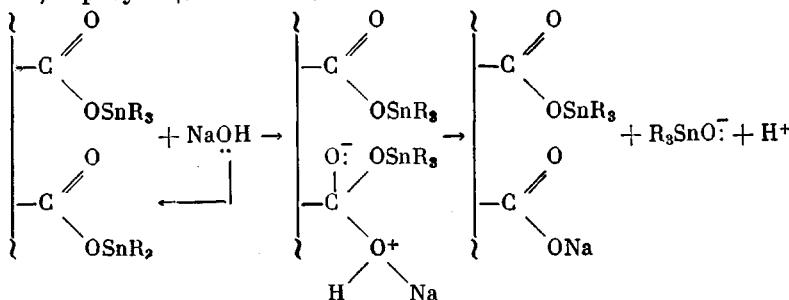
По данным работ [5–7], а также в соответствии со схемами, приведенными в работах [8, 9], анионное выталкивание должно привести к образованию ангидридного цикла, как это представлено на схеме (2). Однако это не согласуется с экспериментом. Так, в ИК-спектрах гидролизованного оловоорганического терполимера (рисунок, кривая 2) отсутствуют характеристические частоты 1860 и 1785 см⁻¹, обусловленные симметричными и асимметричными валентными колебаниями карбонильной группы ангидрида. Невозможно появление ангидридного цикла в присутствии гидроксид-

иона, образовавшегося при взаимодействии оловоорганического аниона (как жесткого основания) с водой по схеме



что в полной мере подтверждается наличием в ИК-спектрах (рисунок, кривая 2) полос поглощения в области 1580, 1715, 3440 cm^{-1} , характерных для солевой формы карбоксила, карбонильной и ассоциированной OH-группы свободной карбоксильной группы соответственно.

В случае малых отношений $H_2O : NaOH = 1-25$ (таблица) воды оказывается недостаточно для диссоциации как $NaOH$, так и группировки $-COONa$, образующейся по схеме

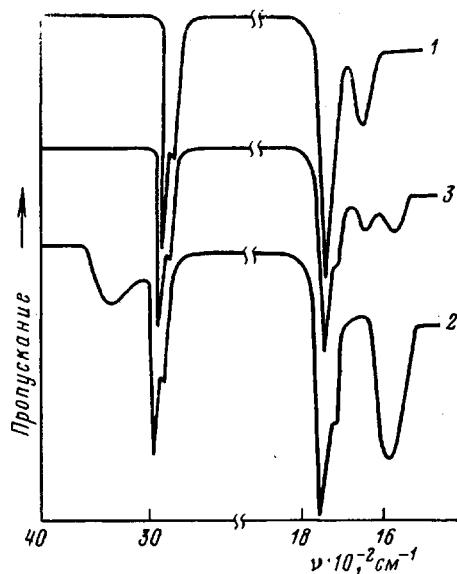


Следовательно, протекание элементарной реакции типа (2), вызванной анхимерным содействием, становится невозможным.

Отсутствие анхимерного содействия при малых отношениях $H_2O : NaOH$ подтверждается ИК-спектрами гидролизованных оловоорганических полимеров (рисунок, кривая 3), на которых не наблюдается поглощение, обусловленное наличием свободной гидроксильной группы, но имеются характеристические частоты 1640, 1580 cm^{-1} , ответственные за валентные колебания группы $C=O$ в оловоорганической и солевой карбоксилатных группах соответственно.

Особое место занимает область, в которой отношение $H_2O : NaOH = 25-60$. В этой области, по-видимому, гидролиз протекает как по механизму нуклеофильного замещения, так и с участием анхимерного содействия, причем вклад анхимерного содействия превалирует над простым замещением.

Приведенные выше рассуждения позволяют предположить, что пленки полимеров типа II, эксплуатируемые в агрессивных жидкостях средах ($pH 8-8,5$), оказываются более эффективными средствами защиты от биологического повреждения при значительно меньшем содержании олова по той причине, что в таких структурах реализуется анхимерное содействие, приводящее, с одной стороны, к ускорению гидролиза и, как следствие, к увеличению концентрации олова на границе раздела пленка — вода, с другой — к более полному использованию оловоорганических биоцидных групп.



ИК-спектры исходного оловоорганического полимера (1) и гидролизованного терполимера при $Sn : NaOH = 2 : 1$ и $H_2O : NaOH = 100$ (2) и 5 (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Dyckman E. J., Montemarano J. A., Anderson D. M., Fischer E. C., Ressler R. R. Auszüge aus den Offenlegungsschriften, 1975, v. 33, № 2458064.
2. Imazaki H., Kitano V., Kitao T., Murakami S., Doi H. Пат. 381275 (Швеция).—Опубл. в РЖХим., 1977, 4T638.
3. Щеглов Г. В., Раев З. М., Ващков В. И., Миронов М. В., Ковалева М. И., Кочкин Д. А. В кн.: Тр. ЦНИИ дезинфекции. М.: 1969, вып. 20, с. 130.
4. Кочкин Д. А., Ботченко О. К., Кураков Г. А. В кн.: Строение веществ и физико-химический анализ. Калинин: 1973, с. 102.
5. Bender M. L., Neveu M. C. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 20, p. 5388.
6. Bruice T. C., Pandit V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 22, p. 5858.
7. Gaetjens E., Morawetz H. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 20, p. 5328.
8. Мусеев Ю. В., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1976, т. 45, № 3, с. 510.
9. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 561.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
23.XI.1980

УДК 541(14+64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОБЛУЧЕННОГО УФ-СВЕТОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, АДСОРБИРОВАННОГО В ВИДЕ УЛЬТРАТОНКОЙ ПЛЕНКИ

Поздняков О.Ф., Табаров С.Х., Регель В.Р.

В работах [1, 2] было показано, что исследование процесса термической деструкции полимеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, позволяет получать информацию о характере взаимодействия между макромолекулами и поверхностью адсорбента. Отличительные черты радикальных реакций деструкции полимеров в слое, близком к мономолекулярному, могут быть обусловлены катализитическим действием подложки, изменением условий диффузии продуктов реакции в ультратонких слоях макромолекул по сравнению с блоком, могут также отражать изменение макромолекулярной подвижности в адсорбированном состоянии. Данных о кинетике и механизме элементарных стадий термической деструкции в ультратонких пленках в литературе мало, между тем они представляют интерес как для развития представлений об особенностях термической деструкции в таких особых условиях, так и потому, что ультратонкие пленки могут моделировать граничные слои в соответствующих композиционных материалах с полимерной матрицей. Сведения о процессах, протекающих на границе раздела полимер — твердое тело, важны также для понимания природы сил адгезии полимеров.

В настоящей работе изучена кинетика деполимеризации макрорадикалов ПММА, адсорбированного на естественноокисленную никелевую ленту. Был использован ПММА, полученный методом анионной полимеризации, с $M=300\,000$. Для генерирования исходных макрорадикалов образец ПММА подвергал предварительному УФ-облучению при комнатной температуре. При облучении ПММА УФ-светом в вакууме образуются и могут длительно сохраняться при комнатной температуре только концевые радикалы типа $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCCH}_3)_2$. Другие типы радикалов не стабильны и превращаются в концевые радикалы [3, 4]. При повышении температуры выше комнатной процесс деполимеризации, приводящий в выбросу молекул мономера, протекает достаточно интенсивно.

Слои ПММА получали на ленте-адсорбенте (используемой одновременно в качестве нагревателя) путем нанесения определенного объема капель раствора ПММА в хлороформе (концентрация 10^{-3} вес.%) при помощи микрощипца. Нанесенная капля после растекания занимала площадь $\sim 10^{-4}\text{ m}^2$ рабочей поверхности ленты. Эту площадь учитывали при расчете усредненной, весовой, толщины полимерного слоя δ . После испарения растворителя образец помещали в вакуумную камеру время-