

Как следует из приведенных выше данных, закономерности совместной сорбции двух низкомолекулярных соединений ДФА и ФБ полиэтиленом качественно согласуются с представлением о существовании определенного количества центров сорбции, часть из которых может сорбировать оба эти вещества. Количественная сторона этого вопроса достаточно сложна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1409.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
3. Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1377.
4. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6, с. 1362.

Вильнюсский государственный университет  
им. В. Капсукаса

Поступила в редакцию  
19.III.1981

УДК 541.64:547.258.11

### НОВЫЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ИМИДОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

*Семчиков Ю. Д., Щербаков В. И., Хватова Н. Л.,  
Столярова Н. Е., Дьячковская О. С., Разуваев Г. А.*

Недавно получены водорастворимые сополимеры бис-триэтилстанилмалеатов с винилацетатом и стиролом, придающие высокую противогрибковую устойчивость ПВХ при добавлении в концентрации 0,05–0,30 вес. %, а также стимулирующие рост растений [1]. Биологическая активность этих полимеров связана с наличием группы  $R_3Sn$ . Один из способов введения металлоорганического фрагмента в полимер — металлизование органического полимера [2, 3]. Цель данной работы — получение оловосодержащих полимеров прямой гомо- и сополимеризацией оловоорганических мономеров, в качестве которых были использованы синтезированные нами [4, 5]  $N$ -триэтилстанилмалеинимид  $(C_2H_5)_3Sn-NCO(O)CH=CHC(O)$  (ТЭСМИ).

ТЭСМИ очищали двукратной перекристаллизацией из пентана непосредственно перед использованием, т. пл. 41°. Стирол очищали по общепринятой методике, чистоту контролировали хроматографически. Иницирование полимеризации осуществляли перекисью бензоила (ПБ). Кинетику полимеризации исследовали методом ДТА, характеристическую вязкость полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде (acetон, 25°). Гидролиз полимеров проводили в кипящей смеси спирт — вода (1 : 1). Фунгицидность образцов оценивали по ГОСТ 9.051-75 (метод Б).

На рис. 1 представлены данные по полимеризации ТЭСМИ в расплаве. Процесс полимеризации протекает без заметного гель-эффекта, конверсия с увеличением температуры растет. При полимеризации ТЭСМИ в растворе хлорбензола (хлорбензол : ТЭСМИ : ПБ = 190 : 10 : 10 вес. %) при 80° в течение 2 ч был получен бесцветный порошкообразный полимер с 98 %-ным выходом следующего состава. Найдено, %: C 39,67; H 4,91; N 5,20; Sn 38,70. Вычислено для ТЭСМИ, %: C 39,73; H 5,61; N 4,63; Sn 39,40. Из этого следует, что в данных условиях полимеризации практически не происходит потери фрагментов  $R_3Sn$  из полимерной цепи.

Порядок реакции полимеризации по ПБ равен 0,5. Кислород и гидрохинон ингибируют процесс. Энергия активации реакции полимеризации ТЭСМИ на ПБ, рассчитанная из графической зависимости константы скорости реакции от обратной температуры, равна 114,28 Дж/моль. Характе-

ристическая вязкость ПТЭСМИ, полученного в расплаве при 80°, равна 0,072 дл/г.

Анализ ИК-спектров гомополимеров подтверждает радикальную схему полимеризации ТЭСМИ за счет участия двойных связей гетероцикла: исчезают полосы, отвечающие деформационным колебаниям связи C—H во фрагменте CH=CH ( $690\text{ cm}^{-1}$ ), и полосы, соответствующие связи C=C

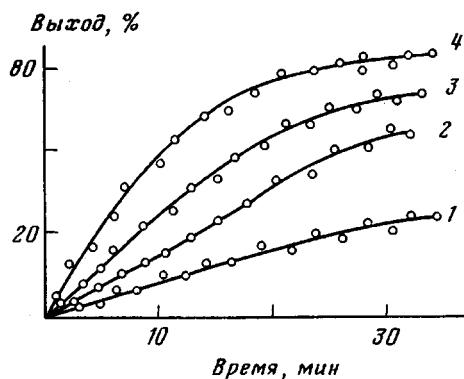


Рис. 1

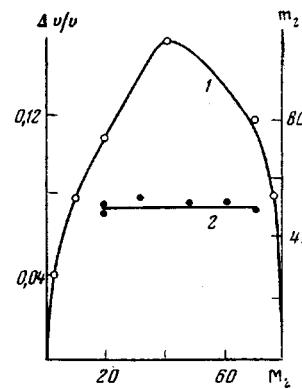


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация ТЭСМИ ( $[\text{ПБ}]=0,5$  вес.%) при 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80° (4). Рис. 2. Относительная скорость сополимеризации ТЭСМИ M<sub>2</sub> со стиролом (1) и состав сополимера (2) в зависимости от состава мономерной смеси (80°,  $[\text{ПБ}]=0,5$  вес.%)

(1592  $\text{cm}^{-1}$ ) при сохранении полос, характерных для карбонильной группы в пятичленном имидном цикле N-триалкилстанилимидов (1730–1740, 1690–1660  $\text{cm}^{-1}$ ) [4].

При использовании значительных концентраций ПБ становится заметным конкурентное взаимодействие инициатора с оловоорганическим мономером. Продуктами модельной реакции (ТЭСМИ : ПБ = 1 : 1), проведенной в кипящем бензоле в течение 30 ч, были (в молях на моль): бензоат триэтилолова (0,84), трибензоат этилового (0,07), окись триэтилолова (0,01), углекислый газ (0,50), этилбензоат (0,15), дифенил (0,06), этилбензол (0,01) и полимер (18 вес.% от суммы реагентов), содержащий олово (0,06 молей на моль исходного ТЭСМИ). Обращает на себя внимание низкое содержание металла в полимере наряду с большим выходом бензоата триэтилолова, образование которого можно объяснить расщеплением связи Sn—N в исходном ТЭСМИ либо в гомополимере. Однако ПТЭСМИ, как показал проверочный опыт, практически не реагирует с ПБ в течение 30 ч в условиях, аналогичных предыдущей реакции. Поэтому наиболее вероятным является образование бензоата триэтилолова в реакции ТЭСМИ с ПБ по связи Sn—N с последующей полимеризацией малеинимидного фрагмента.

В ИК-спектре полученного полимера появляются полосы слабой интенсивности с максимумами при 3500 и 3250  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний групп NH в первичных амидах, что свидетельствует о частичном раскрытии имидного цикла.

Известно, что некоторые N-замещенные малеинимиды при сополимеризации со стиролом дают сополимеры с регулярным чередованием мономерных звеньев [6]. Полученные данные по сополимеризации ТЭСМИ со стиролом (рис. 2) свидетельствуют о том, что состав сополимера не зависит от состава исходной мономерной смеси, а скорость процесса сополимеризации проходит через максимум. Следовательно, и в этом случае получается чередующийся сополимер ТЭСМИ — стирол в широком интервале конверсий (от 5 до 80%).

Были проверены фунгицидные свойства полимеров согласно требованиям ГОСТ 9.051-75 (метод Б). Минимальная концентрация полимерного вещества, при которой полностью отсутствовал рост грибов на поверхности питательной среды инокулированных чашек Петри, составила 50 мг/1000 мл среды. В связи с этим было интересно определить потерю триэтилстанильных групп, обеспечивающих фунгицидность образцов, при действии воды на полимеры. Опыт показал, что гидролиз образцов полимеров, оцениваемый по выходу окиси триэтилолова, протекает в жестких условиях (100°) лишь на 8% за 10 ч.

Таким образом, в результате радикальной полимеризации ТЭСМИ и сополимеризации его со стиролом получены фунгицидные оловоорганические имидосодержащие полимеры.

Авторы благодарят А. А. Анисимова за помощь в определении фунгицидных концентраций синтезированных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рзаев З. М., Исаева Ф. Г., Мамедова С. Г., Джабаров В. Д., Гусейнов Д. М. А. с. 648188 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 7.
2. Рзаев З. М., Мейбалиев Т. М., Мамедова С. Г., Джабаров В. Д. Азерб. хим. ж., 1978, № 1, с. 74.
3. Кошкин Д. А., Рзаев З. М., Сухареева Л. А., Зубов П. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2208.
4. Щербаков В. И., Столярова Н. Е., Дьячковская О. С., Чулкова Т. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, № 10, с. 2294.
5. Щербаков В. И., Столярова Н. Е., Дьячковская О. С., Разуваев Г. А. В кн.: Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. М., 1979, ч. 1, с. 104.
6. Bezděk M., Hrabák F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 9, p. 2857.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
19.III.1981

---

УДК 541.64:535.32

#### РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

Гзырян А. Г., Бархударян В. Г., Даниелян В. А.

Ранее была исследована свободнорадикальная полимеризация 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП) [1, 2] и получены новые сополимеры указанного мономера с винилацетатом (ВА) и метакриловой кислотой (МАК) [2].

В настоящей работе исследованы ММ вышеуказанных сополимеров. Исходя из ионогенного характера сополимера ВМП с МАК, исследована также вязкость его растворов в смесях ДМФ с водой, являющейся средой диссоциации для кислотных и осадителем для пирацольных звеньев.

Сополимеры синтезировали в массе, согласно работе [2], при инициировании ДАК при 323 К. Мономеры очищали двукратной перегонкой, инициатор дважды перекристаллизовывали из этанольного раствора. Сополимеры ВМП с ВА и ВМП с МАК двукратно растворяли в метаноле и осаждали водой, осадки были высушены под вакуумом при 323 К до постоянного веса. Турбидиметрические исследования проводили на турбидиметре ФЭТ. Вискозиметрические измерения были выполнены с применением вискозиметра Уббелоде при 298 К. Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-23 при 298 К. Рассеяние света растворами сополимеров было исследовано на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3 при длине волны 546 мкм. Растворители и растворы тщательно обеспыливали многократной фильтрацией через стеклянный фильтр № 4.

Образец сополимера ВМП с ВА имел состав 25,7 вес.% ВА (30,3 мол.%) и 74,3 вес.% ВМП (69,7 мол.%) (состав определен ИК-спектральным методом согласно работе [2]). Рефрактометрические и светодисперсионные измерения сополимера