

Более сложный случай представлен на рис. 3, где одновременно и по разным законам изменяются шаг закручивания эллипсоидов поляризумости и размеры структурных элементов в гидратцеллюозных пленках, полученных коагуляцией в ДМФА при различных концентрациях H_2SO_4 . Искаженная форма дифрактограмм рассеяния связана с правосторонним закручиванием спирали [4]. Результаты вычисления величин r и L представлены на рис. 4. Анализ этих результатов совместно с данными поляризационной микроскопии показал, что максимум на кривой 2 связан с тем, что при концентрациях серной кислоты от 6 до 15 вес. % палочкообразные структурные элементы агрегируются в крупные сферолиты. При меньших концентрациях кислоты рассеяние обусловлено наличием структуры типа фрагментов разрушенных или полуразрушенных сферолитов, а при больших — палочкообразными структурными элементами. Непрерывное увеличение r при повышении концентрации серной кислоты в ДМФА может быть связано с образованием менее упорядоченных, менее закрученных структур вследствие увеличения скорости коагуляции, которая определяет, по-видимому, и возможность взаимного упорядочения первичных структурных элементов в сферолиты. Медленная коагуляция в присутствии малых количеств серной кислоты должна способствовать образованию сферолитов, однако причины их разрушения пока не вполне ясны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rhodes M. B., Stein R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 9, p. 1539.
2. Murakami Y., Hayashi N., Hashimoto T., Kawai H. Polymer J., 1973, v. 4, № 4, p. 452.
3. Meeten G. H., Naward R. Polymer, 1982, v. 23, № 12, p. 1727.
4. Hashimoto T., Ijitsu T., Yamaguchi K., Kawai H. Polymer J., 1980, v. 12, № 10, p. 745.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

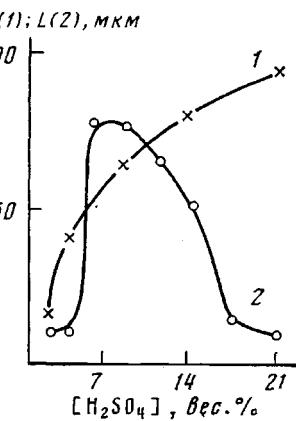


Рис. 4. Зависимость шага закручивания эллипсоидов поляризумости (1) и размеров структурных элементов (2) в гидратцеллюозных пленках, полученных при различном содержании H_2SO_4 в ДМФА

Поступила в редакцию
24.I.1984

УДК 541.64:546212:542.938

ГИДРОЛИЗ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДЕ И ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Мищенко В. Ф., Зубов В. П., Еременко Ю. Г.

Оловоорганические полимеры (ООП) используют для защиты материалов, изделий и конструкций от биологического повреждения и разрушения [1, 2]. Наиболее перспективны ООП, полученные этерификацией ангидридов содержащих полимеров [3, 4]. Химическая связь оловоорганической биопсидной группы с полимерной цепью нестойкая, что обуславливает биологическую активность ООП. Деструкция ООП в воде и водном растворе солей в литературе освещена крайне недостаточно [5, 6].

Цель настоящей работы — исследование продуктов гидролиза оловоорганических производных сополимеров малеинового ангидрида в воде и водном растворе хлорида натрия.

Оловоорганические соединения: бис-три-*n*-бутилоловооксид (ТБТО) и три-*n*-бутилоловохлорид (ТБТХ) перегоняли при пониженном давлении (т. кип. 463–473 К/400 Па и 403–413 К/670 Па соответственно). Три-*n*-бутилоловоацетат (ТБТА) (т. пл.=353–354 К) получали реакцией ТБТО с уксусной кислотой. Бензол, гексан и гептан использовали марки ч.д.а.

ОПП получали сополимеризацией малеинового ангидрида с винилацетатом (сополимер I), винилхлоридом (сополимер II) и стиролом (сополимер III) с последующей этерификацией полимеров ТБТО. Реакцию проводили в гексане при 293 К. Полноту прохождения реакции контролировали ИК-спектроскопически. Сополимеры пересаждали в апетон, сушили до постоянного веса, анализировали на содержание олова. Содержание олова: найдено, вес.%: сополимер I $23,6 \pm 0,5$; сополимер II $29,3 \pm 0,5$; сополимер III $28,8 \pm 0,5$; вычислено, вес.%: сополимер I 30,5; сополимер II 31,5; сополимер III 29,8.

ИК-спектры пленок сополимеров снимали на спектрофотометре «Specord-75 IR». Кислотно-основное титрование проводили на ВЧ-титраторе ТВ-6Л4; pH измеряли на pH-метре pH-121. Анализ продуктов гидролиза, выделенных из водной фазы и органического растворителя, проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 по методике, приведенной в работе [7]. Исследование химических реакций оловоорганических соединений и гидролиз полимеров проводили с использованием их 1%-ных растворов в бензole, находящихся в контакте с водой или водным раствором хлорида натрия при 293 ± 2 К. Все исследования проводили в химической посуде, защищенной от прямого попадания света.

В табл. 1 представлены составы изученных систем.

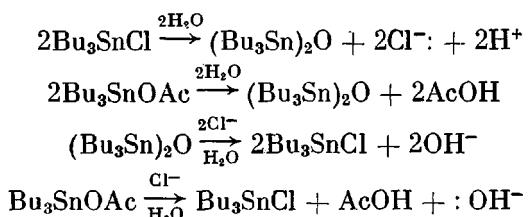
Таблица 1
Составы исследованных систем

Система, №	Органическая фаза	Водная фаза	Система, №	Органическая фаза	Водная фаза
1	ТБТО — бензол	Бидистиллат	7	Сополимер I — бензол	Бидистиллат
2	ТБТХ — бензол	»	8	Сополимер II — бензол	»
3	ТБТА — бензол	»	9	Сополимер III — гептан	»
4	ТБТО — бензол	NaCl, 6%	10	Сополимер I — бензол	NaCl, 6%
5	ТБТХ — бензол	»	11	Сополимер II — бензол	»
6	ТБТА — бензол	»	12	Сополимер III — гептан	»

В ходе исследований было установлено, что сополимеры I и II растворяются в бидистилляте и в 6%-ном растворе NaCl. Анализ водной фазы показал, что при растворении полимеров происходит гидролиз звеньев ангидрида с образованием карбоксильной функции. Появление в структуре сополимеров свободных карбоксильных групп обеспечивает растворимость полимеров в воде и водном растворе NaCl. Каких-либо изменений, происходящих со звеньями других сомономеров, не обнаружено.

Изучение межфазных реакций низкомолекулярных оловоорганических соединений показало, что в ходе реакции происходит их перераспределение между органической и водной фазами. В табл. 2 представлены результаты ТСХ-анализа изученных систем по истечении 60 сут эксперимента.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что ТБТХ и ТБТА при контакте с водой частично гидролизуются, образуя ТБТО; при контакте с водным раствором хлорида натрия вместо ожидаемого ТБТО во всех системах образуется ТБТХ. Очевидно, что хлорид-ион в роли нуклеофилы — серьезный конкурент воде. Описанные превращения можно представить следующими схемами реакций:

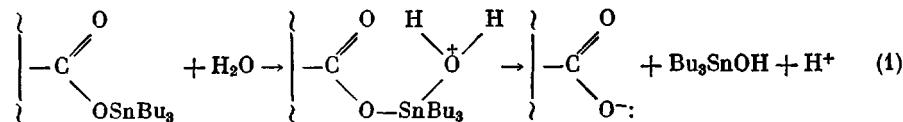


Соответствие приведенных схем реакции реально протекающим процессам подтверждалось данными потенциометрических измерений. Изменение pH водных растворов полностью соответствовало приведенным схемам.

Изучение реакций низкомолекулярных оловоорганических соединений позволило с большой достоверностью определить факторы, обуславливающие образование тех или иных продуктов при гидролизе оловоорганических сополимеров.

Из ОПП наиболее простым по продуктам гидролиза является сополимер III. При гидролизе водой он образует одно оловоорганическое соеди-

нение — ТБТО. Это дает основание считать, что гидролиз водой не осложнен какими-либо побочными реакциями и протекает по схеме



Образовавшийся три-*n*-бутилоловогидроксид неустойчив [8] и вследствие гидратации легко превращается в ТБТО.

При гидролизе того же сополимера 6%-ным раствором хлорида натрия в органической и в водной фазах кроме ТБТО обнаружен ТБТХ. Это свидетельствует о том, что среда в данном случае является и реагентом. Хлорид-ион является конкурентом воде по причине более легкой поляризации.

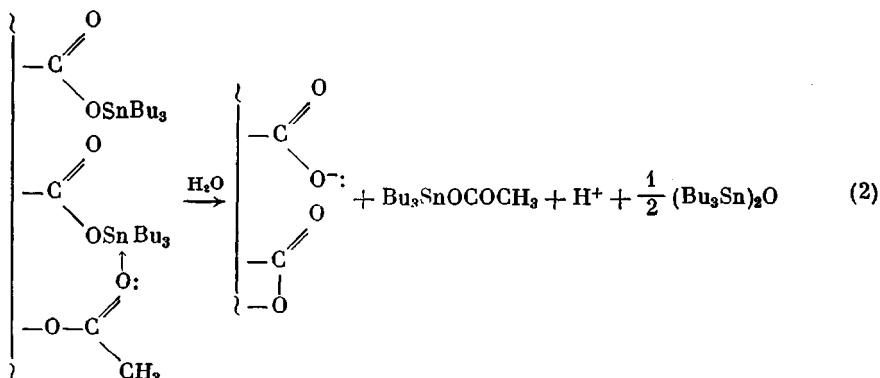
Таблица 2
Результаты ТСХ-анализа органической А и водной Б фаз исследованных систем*

Система, №	Оловоорганические соединения		Система, №	Оловоорганические соединения	
	А	Б		А	Б
1	ТБТО	ТБТО	6	ТБТО	ТБТА, ТБТХ
2	ТБТХ	ТБТО, ТБТХ	7	ТБТО, ТБТА	ТБТО, ТБТА
3	ТБТА	ТБТО, ТБТА	8	ТБТХ, ТБТО	ТБТХ, ТБТО
4	ТБТО	ТБТО, ТБТХ	9	ТБТО	ТБТО
5	ТБТХ	ТБТХ, ТБТО	10	ТБТА, ТБТХ	ТБТА, ТБТХ
			11	ТБТХ	ТБТХ
				ТБТО, ТБТХ	ТБТО, ТБТХ

* Значение R_f ТБТО, ТБТХ и ТБТА соответственно равны 0,47, 0,73 и 0,93.

сти его как нуклеофила по сравнению с водой [9] и проявляет большее сродство к льюисовой кислоте, в качестве которой выступает оловоорганическая группировка, благодаря наличию у атома Sn вакантной *d*-орбитали.

Сополимер I при контакте с бидистиллатом в органической и водной фазах образует ТБТО и ТБТА. С учетом сведений о том, что при контакте сополимеров I и II с водой и растворами NaCl каких-либо изменений, происходящих с сополимерами, не обнаружено, можно считать, что образование ТБТО идет по обычной схеме (1), а в образовании ТБТА принимает участие ацетатная группа, являющаяся соседней с оловоорганической, что можно представить следующей схемой:

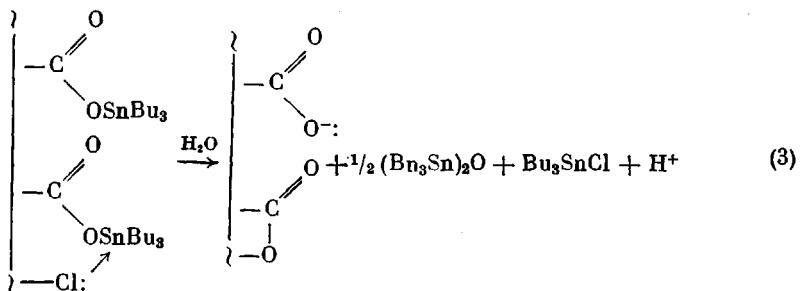


Протекание гидролиза по приведенной схеме подтверждалось ТСХ, потенциометрическими измерениями, появлением в ИК-спектре полосы 1780 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ лактонной группы) и значительным уменьшением интенсивности полосы 1735 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ ацетатной группы).

При контакте с водным раствором хлорида натрия вместо ТБТО в органической и в водной фазах обнаружен ТБТХ. Как и в случае сополимера III, наличие хлорид-иона в системе оказывает существенное влияние

на природу образующегося низкомолекулярного оловоорганического соединения. Схема его образования может быть сведена к гидролизу сополимера III при контакте с водным раствором NaCl.

Сополимер II, согласно данным табл. 2, при контакте с бидистиллатом образует ТБТХ и ТБТО, распределяющиеся между органической и водной фазами. Образование ТБТО, надо полагать, протекает аналогично образованию ТБТО при гидролизе сополимера III (схема 1). Образование ТБТХ можно объяснить только участием в реакции соседней винилхлоридной группы. Общая схема гидролиза может быть представлена следующим образом:



Кроме ТСХ и потенциометрических измерений данная схема подтверждена наличием полосы 1780 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ лактона) в ИК-спектре полимера.

При контакте с водным раствором NaCl к схеме (3) следует добавить реакцию с хлорид-ионом, приводящую к увеличению концентрации ТБТХ в органической и водной фазах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в образовании низкомолекулярных оловоорганических продуктов гидролиза принимает участие не только вода, но и хлорид-ион, являющийся составной частью среды, а также атомы или атомные группировки соседних с оловоорганической группой элементарных звеньев полимерной цепи. Это прежде всего сказывается на природе образующихся при гидролизе низкомолекулярных продуктов, что может оказывать существенное влияние на эффективность ОП, используемых для защиты от биологического повреждения и разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

- Янков В. В., Ширяев В. И., Цветков О. Н. В кн.: Биокоррозия, биоповреждения, обрастания. М.: ЦНИИСК им. Кучеренко, 1976, с. 94.
- Фрост Е. И., Щербакова Л. И., Янков В. В., Синельникова Н. Р., Гуревич Е. С., Рожков Ю. П. В кн.: Обрастание и биокоррозия в водной среде. М.: Наука, 1981, с. 194.
- Jmazaki H., Kitano Y., Kitao T., Murakami S., Doi H. Pat. 381275. (Sweden).—Опубл. РЖХим, 1977, 4T638.
- Щеглова Г. В., Раев З. М., Вашков В. И., Миронова М. В., Ковалева Н. И., Кочкин Д. А. В кн.: Проблемы дезинфекции и стерилизации. М.: Тр. Центр. института дезинфекции, 1969, выш. 20, с. 130.
- Pittman C. V. J. Coat. Technol., 1976, v. 48, № 617 (VI), p. 31–37.
- Игер В., Кастиэли В. В кн.: Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981, с. 190.
- Woidich H., Pfannhauser W. In: Internat. Symp. Macrochem. Technol., Davos, 1977.
- Оловоорганические соединения и жизненные процессы гидробионтов/Под ред. Строганова Н. С. М.: Изд-во МГУ, 1975.
- Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974, с. 283.

Симферопольский государственный университет
им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
25.I.1984