ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 9

УДК 541.64 : 542.938

В. А. Зубов, В. Вульф, З. М. Рзаев

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА БИОСТОЙКИХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ГРАФОВ

Представлен и описан орграф распада биостойких полимерных покрытий метакрилатного типа в морской воде. Лимитирующей стадией распада является диффузия воды в макромолекулярные клубки к гидролитически нестойким связям биоцидов с полимерной матрицей. Рассчитанный коэффициент диффузии воды совпал по порядку с найденным на основе экспериментальных данных по потоку оловоорганических биоцидов из покрытия в стационарном режиме. Предложена схема и последовательность гидролиза полимера в покрытии.

Использование метода потоковых орграфов для моделирования и описания физико-химических процессов в настоящее время широко применяются многими исследователями [1, 2]. Метод позволяет выявить лимитирующие стадии сложного процесса, которые определяют его максимально возможную скорость.

Биостойкие оловоорганические полимеры (ОП) — материалы, обладающие собственной активностью против живых организмов, способных повреждать или разрушать их [3]. Механизм защитного действия таких полимеров обусловлен гидролитическим отщеплением биоцидных функциональных групп от полимерного каркаса, диффузии их к поверхности покрытия и собственно биологическим действием низкомолекулярных ядов [4]. В литературе нами не обнаружено работ, посвященных детальному изучению механизма защитного действия ОП.

В данном сообщении рассмотрены потоковые орграфы для описания гидролитического распада ОП в статических условиях, исключающих эффект самополирования покрытия, наблюдаемый, например, при движении судна в море.

Процесс защитного действия ОП, содержащего функциональные группы $-SnR_3$, связанные гидролитически нестойкими связями с полимерной цепью, можно разбить на следующие стадии: *а* — адсорбция компонентов жидкой среды на поверхности полимера; *б* — диффузия воды внутрь макромолекулярного клубка, зависящая от доступности оловоорганических функциональных групп для низкомолекулярного реагента; *в* — диффузия компонентов жидкой среды $X^-(Cl^-, HO^-)$ внутрь макромолекулярного клубка; *г* — реакция по схеме [5]

$$\int -COOSnR_3 \overset{aq}{\rightleftarrows} \int -COO^- + R_3Sn^+ \overset{H_2O}{\rightleftarrows} \int -COOH + R_3Sn^+ + HO^-; \quad (I)$$

д — реакция по схеме [6]

$$\int -COOSnR_3 + X^- \rightleftarrows \int -COO^- + R_3SnX; \quad (II)$$

е — реакция по схеме [6, 7]

$$R_3Sn^+ + X^- \rightleftarrows R_3SnX; \quad (III)$$

ж — диффузия R_3SnX к поверхности покрытия; *з* — диффузия R_3Sn^+ к поверхности; *и* — диффузия R_3SnX внутрь покрытия; *к* — диффузия R_3Sn^+

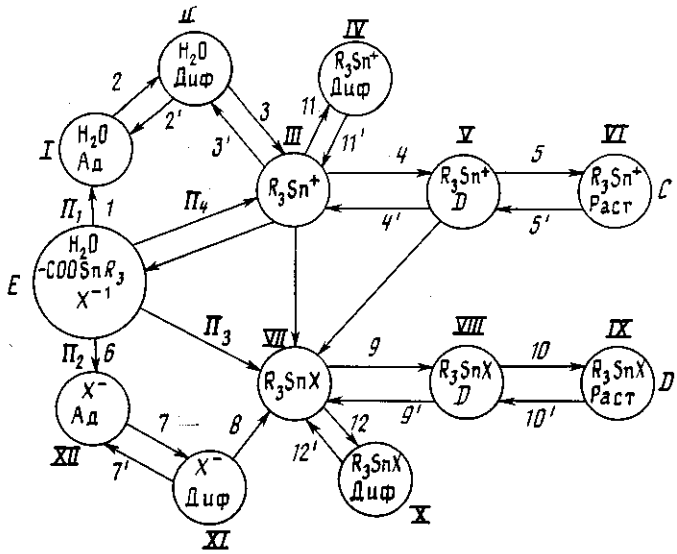

Рис. 1. Принципиальная схема процесса гидролитического распада биостойкого оловоорганического покрытия, представленного в виде орграфа. $П_1$ – условный поток воды из массы раствора к поверхности; $П_2$ – условный поток реагента X^- к поверхности; $П_3$, $П_4$ – условные потоки фрагмента цепи содержащего функциональные оловоорганические группы; *E* – база орграфа. Максимальные потоки $C_{n\,макс}$ в прямом направлении (n=1, 2, 3, . . . , 10); *1* – адсорбция воды; *2* – диффузия воды; *3* – по реакции (2); *4* – диффузия биоцида к поверхности покрытия; *5* – растворение биоцида. Максимальные потоки $D_{n\,макс}$ в прямом направлении; *6* – адсорбция реагента X^-; *7* – диффузия X^-; *8* – по реакции (3); *9* – диффузия биоцида R_3SnX к поверхности; *10* – растворение биоцида. Максимальные потоки $C_{m\,макс}$ в обратном направлении (m= =2, 3, . . . , 5); *2'* – диффузия воды из пленки к поверхности; *3'* – по реакции (2); *4'* – диффузия биоцида внутрь покрытия от поверхности с водой моря; *5'* – адсорбция биоцида. Максимальные потоки $D_{m\,макс}$ в обратном направлении (m= =7, 9, 10); *7'* – диффузия из пленки X^- к ее поверхности; *9'* – диффузия R_3SnX от поверхности покрытия внутрь пленки; *10'* – адсорбция R_3SnX. Потоки, связанные с распределением низкомолекулярных биоцидов внутрь полимерного покрытия, представлены ребрами *11* и *11'* для биоцида R_3Sn^+ и *12* и *12'* для биоцида в форме R_3SnX для висячих вершин IV и X

внутрь покрытия; *л* — растворение R_3SnX в водной среде; *м* — растворение R_3Sn^+ в водной среде. Целесообразность включения в общий процесс таких стадий, как *б*, *в*, *е*, *и*, *к* вытекает из следующих соображений. Диффузия (стадий *б* и *в*) полярных веществ (вода, HO^-, Cl^-) в поры неполярной полимерной пленки, а затем в макромолекулярные клубки к оловоорганическим функциональным группам может являться одним из факторов, лимитирующих весь процесс, так как известно, что проникновение воды в гидрофобные полимеры процесс очень длительный и характеризуется отрицательной концентрационной зависимостью коэффициента диффузии [8]. Стадия *е* — возможностью протекания химических реакций внутри покрытия между отщепившимися инградиентами и компонентами жидкой среды. Стадии *и*, *к* — диффузией гидрофобных биоцидов в нижние слои защитного покрытия, например, в гидрофобные антикоррозионные слои.

Описанный процесс можно записать в виде орграфа с вершинами, соответствующими веществам и дугам — массопотокам. Такой орграф (рис. 1) представляет собой сложную конструкцию с множеством взаимосвязанных и взаимовлияющих вершин. Для выяснения лимитирующей стадии этого процесса необходимо применить теорему Форда и Фалкерсона о максимальном потоке и минимальном разрезе [9]. Разрез орграфа с минимальным значением максимального потока будет определяющим звеном всего процесса. Ввиду множества разрезов орграфа может оказаться существование нескольких с одинаково низкой максимальной пропускной способностью, что приведет к смешанному влиянию этих разрезов на процесс выделения биоцидов из покрытия в водную фазу. Для решения

этой задачи необходимо иметь ярлыки для всех дуг, представленных в орграфе. К сожалению, в литературе отсутствует данная информация для большинства процессов.

Предприняты попытки изучения гидролитического распада ОП в их растворах при контакте с водой и водными растворами хлористого и едкого натрия [6, 10], защитных покрытий на основе ОП в условиях морского обрастания [11], суммарного потока оловоорганических биоцидов из пленок ОП [12]. Из этих работ следует, что ярлыки массопотоков $П_3$ и $П_4$ должны учитывать микроструктуру ОП, а массопотоки I – II, XII – XI – плотность упаковки макромолекул в пленке покрытия.

Авторы работ [4, 13] считают, что кинетическая стадия (дуги *E*-III и *E*-VII) процесса выделения биоцида из пленки определяет его способность защищать от обрастания, при этом гидролиз протекает по уравнению первого порядка [4]. Однако это требует высокой концентрации воды в макромолекулярных клубках. Вместе с тем для гидрофобных полимеров с учетом данных работы [8] массопоток по дуге *2* должен быть крайне мал. Движущей силой этого процесса для ОП может быть только появление в структуре макромолекул гидрофильных карбоксилат-анионов в результате диссоциации по схеме (I). При этом вода необходима для разделения зарядов [7].

Из рис. 1 следует, что для увеличения биостойкого действия ОП надо массопотоки III – IV и VII – X максимально уменьшить. Это достигается подбором соответствующих подложек, на которые наносится ОП. Важность этих массопотоков нельзя недооценивать, так как известно, что под влиянием фронта диффузионной воды в полимере будет происходить миграция низкомолекулярных соединений в глубинные слои покрытия [14]. Поэтому применение различных антикоррозионных систем для данного необрастающего покрытия или разных наполнителей для одного и того же оловоорганического пленкообразующего может вносить элемент невоспроизводимости конечных результатов. С учетом этого ОП необходимо наносить непосредственно на защищаемую поверхность, либо на слой антикоррозионного покрытия, не содержащего нуклеофильных реагентов, способных координационно связывать оловоорганические биоциды и тем самым рассеивать их в своей массе, уменьшая прямой массопоток по маршрутам *C* и *D*. В случае использования ОП в качестве пленкообразующего для красок массопотоки III – IV, VII – X можно рассматривать так же, как адсорбцию биоцидов на частицах наполнителя, пигмента и т. п.

Выделение биоцидов по маршруту *D* предусматривает протекание реакций, согласно схемам (II) и (III). В случае, если X^- является гидроксидионом, концентрация которого в морской воде при pH~8 очень мала, появление в пленке покрытия карбоксилат-анионов, препятствующих диффузии одноименно заряженных частиц (HO^-), и равновесный характер реакции (I) позволяют рассматривать дугу 8 формально, т. е. существенного влияния на величину массопотока по маршруту *D* она не оказывает. Сказанное справедливо и для Cl^-, диффузия которого в неполярный полимер будет затруднена. Это подтверждается фактом высокой биостойкости ОП в пресной воде, не содержащей таких анионов. В связи с этим вклад маршрута *D* в общий массопоток вымывания биоцидов будет заметен только при глубоких степенях деструкции полимера, т. е. при больших временах эксплуатации покрытия, когда его гидрофобность значительно снижена. Такой вывод подкрепляется также тем, что ОП более эффективны для защиты от обрастания, чем полимерные композиции с низкомолекулярными биоцидными добавками соответствующих типов [4, 11].

Стабилизация оловоорганического катиона в результате неспецифической сольватации [7] по схеме

$$R_3Sn^+ + nH_2O \rightleftharpoons R_3Sn^+ \cdot nH_2O \qquad (IV)$$

с одной стороны, несколько увеличит размеры частиц, что будет препятствовать процессам (III)–(V), с другой – уменьшит ее гидрофобность, а значит, будет способствовать процессу (V)–(VI). Оба эти процесса не

будут лимитирующими в силу следующих фактов. При одинаковом содержании олова в виде низкомолекулярного биоцида в полимерной композиции и в связанном виде в ОП последний более продолжительное время защищает от обрастания вследствие более низкой скорости и более продолжительного времени вымывания биоцида. Это означает, что при условии одинаковой скорости диффузии одинаковых биоцидов из покрытия к его поверхности ОП и композиции концентрация низкомолекулярных оловоорганических соединений в ОП будет значительно ниже, чем в полимерной композиции. А это свидетельствует о медленном протекании предыдущих процессов, которые способствуют отщеплению биоцидов от полимерных цепей, а именно (I)—(II) или (II)—(III). Процесс (II)—(III), как процесс диссоциации полярной группы $COO^-SnR_3^+$ (ИК, $\nu_{C=O}$= =1650—1550 см$^{1-}$), является быстрым и поэтому не будет лимитирующим. Известны некоторые значения констант устойчивости в воде оловоорганических солей, например для трипропилоловоформиата и ацетата, равные соответственно $4{,}5\cdot10^2$ и $4{,}3\cdot10^3$ [15]. Эти значения позволяют отнести оловоорганические соли к электролитам средней силы.

Таким образом, из орграфа, представленного на рис. 1, только разрез (I)—(II) будет характеризоваться минимальным значением максимального потока, а значит, являться лимитирующей стадией всего процесса гидролитического распада ОП с данной микроструктурой. Изменить величину этого потока, т. е. изменить и биостойкость покрытия можно путем варьирования его гидрофобных свойств, например введением объемных алкильных, арильных [3, 16], фторалкильных радикалов [5], использования композиций ОП с гидрофобными наполнителями (тефлон) [17] и, наоборот, биостойкость можно сильно понизить, если в структуре ОП будут фрагменты полярных сомономеров [18]. Результаты этих работ подтверждают правильность сделанного вывода.

Известно, что любое полимерное покрытие характеризуется пористостью. Проникновение воды даже через специальные антикоррозионные полимерные покрытия протекает быстро и может исчисляться часами [19]. Этому потоку полимерная пленка не является препятствием, так как основной массопоток воды движется по макропорам и дефектам структуры [20]. Для биостойких ОП этого не достаточно. Вода должна диффундировать внутрь макромолекулярного клубка к гидролитически нестойким связям биоцидов с полимерной матрицей, т. е. процесс диффузии надо рассматривать на уровне изосвободных объемов в аморфных полимерах. Тогда коэффициент диффузии можно рассчитать по формуле применительно к диффузии пара в жидкости высокой вязкости [21].

$$D_{H_2O} = \frac{kT}{6(V_{H_2O}/V_п)^{1/6}\eta}\left(\frac{N_A}{V_п}\right)^{1/2}\left(\frac{M_п}{M_{H_2O}}\right)^{1/2}\exp A, \qquad (V)$$

где k — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро; V_{H_2O} — мольный объем диффундирующей кинетической единицы воды, м^3/моль; $V_п$ — моль-

Значения рассчитанных и найденных коэффициентов диффузии воды в ОП метакрилатного типа

Полимерное покрытие	Скорость выделения олова $v\cdot10^7$, г/м$^2\cdot$с	Литература	$D_{H_2O}\cdot10^{24}$, м^2/с	
			найдено	вычислено
На основе ПТБТМ				
$M=110\cdot10^3$	12,1	[12]	120	10
$M=56\cdot10^3$	5,2	[12]	50	10
$M=27\cdot10^3$	2,8	[12]	30	10
Прочие ОП	5,8	[23]	60	10
	0,6	[23]	6	10
Сополимер с				
$M=130\cdot10^3$	4,4—1,6	[33]	160—50	10
$M=109\cdot10^3$	0,4—0,5	[34—36]	5	10

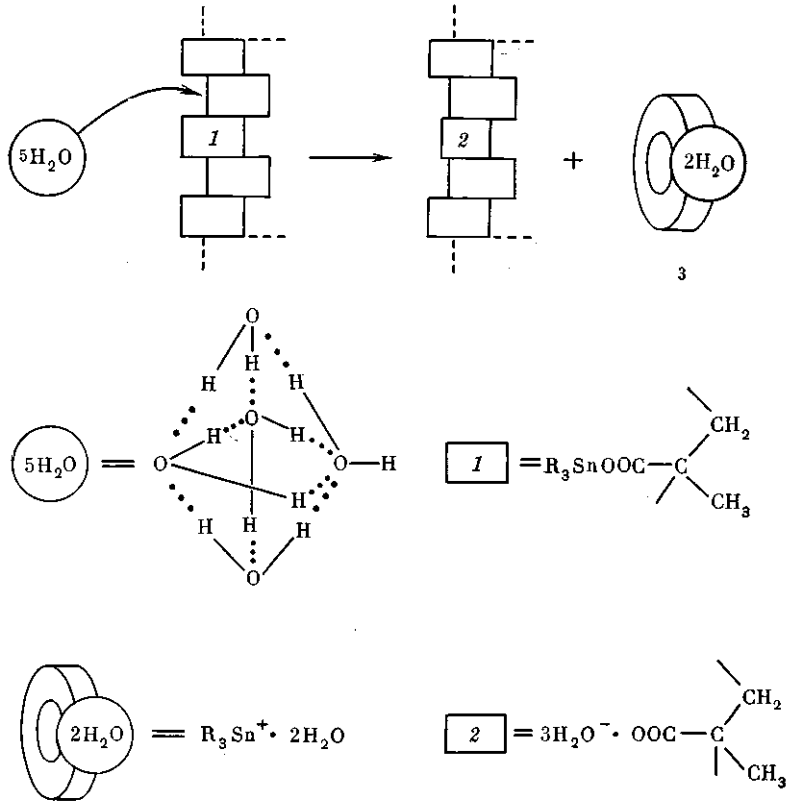

Рис. 2. Модель гидролитического распада ПТБТМ: *1* – звенья ТБТМ представленные в виде «шайб» с щелями доступности; *2* – продукт гидролиза – звено метакриловой кислоты (МАК·$3H_2O$ [29]); *3* – низкомолекулярный биоцид ($R_3Sn^+ \cdot 2H_2O$)

ный объем звена полимера, м³/моль; M_{H_2O} – ММ частицы; $M_п$ – ММ кинетического сегмента полимера (согласно фазовому дуализму, сегмент макромолекулы одновременно считается в двух термодинамических состояниях – жидком и газообразном [22]); T – температура, К; η – вязкость полимера; A – коэффициент, близкий к нулю. Применительно к традиционно используемым в качестве эластомерных ОП поли-три-*н*-бутилоловометакрилата (**ПТБТМ**) или сополимеров ТБТМ с (мет)акрилатами, содержащими 15–30 вес.% олова [12, 23] можно задать в уравнение (V) следующие числовые значения, например, для ПТБТМ: $V_п = 187{,}8 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, рассчитано по работе [24]; $M_п \approx 2500$ [25]; $T = 300$ К. Для кинетических единиц воды, состоящих из пяти молекул [26], $V_{H_2O} = 7{,}8 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $M_{H_2O} = 90$; $\eta \sim 10^{13}$ П [27]. Рассчитанные значения D_{H_2O} представлены в таблице.

Отличительной особенностью ОП является их пролонгированное защитное действие, связанное с режимом стабильного потока выделения яда на поверхность покрытия [12, 23]. Количество выделяемого в стационарном режиме биоцида в пересчете на олово представлено в таблице. Для этого массопотока можно записать уравнение

$$D = m/(tS)dx/dc, \qquad \text{(VI)}$$

где m – масса биоцида, г; t – время, с; S – поверхность массопотока, м²; dx/dc – градиент концентрации биоцида, моль/м⁴. Проникновение кинетических единиц воды внутрь звеньев ОП на глубину, равную размерам щели внедрения (рис. 2), $1{,}35 \cdot 10^{-10}$ м ((5,7–3)/2, где 5,7 – рассчитанный диаметр «шайбы» ТБТМ, Å; 3 – диаметр сечения цепи ПМАК, Å [28, с. 130]) с последующим быстрым актом гидролитического отщепления биоцида, позволяет рассчитать значение коэффициента диффузии воды

для соотношения 1 моль олова—5 молей воды (3 моля воды связывают 1 моль карбоксильных групп [29] и 2 моля воды входит в координационную сферу 1 моля оловоорганических катионов). Результаты такого расчета представлены в таблице. Из нее видно хорошее совпадение рассчитанного значения коэффициента диффузии воды в ОП с найденным из потока вымывания биоцида.

Уменьшение стационарной скорости вымывания олова из покрытий на основе ПТБТМ явно коррелирует с уменьшением ММ полимера и может быть объяснено возрастанием средней плотности звеньев в клубке [30, 31] или то же самое с изменением свободного объема [32]. Увеличение плотности упаковки должно привести к уменьшению коэффициента диффузии воды к гидролизуемым звеньям ОП, что хорошо видно из таблицы. Это означает, что приведенные в таблице коэффициенты являются эффективными величинами, зависящими как от плотности клубка, так и от стереохимии гидролизуемого звена ОП.

Таким образом, распад необрастающих оловоорганических полимеров метакрилатного типа в морской воде лимитируется диффузионной областью процесса, и не кинетической, как считалось ранее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. И.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск, 1983. С. 252.
2. *Вейцман Э. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1140.
3. *Мищенко В. Ф., Зубов В. А., Ерёменко Ю. Г., Садовская И. А.* // Пласт. массы. 1985. № 4. С. 17.
4. *Chromy L., Uhacz K.* // J. Oil and Colour Chemists' Assoc. 1978. V. 61. № 2. P. 39.
5. *Dawans F.* // Double Liaison. Chem. des Peint. 1984. V. 343. № 5. P. 6.
6. *Мищенко В. А., Зубов В. А., Еременко Ю. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 341.
7. *Мищенко В. Ф., Зубов В. А.* // Обрастание и биокоррозия в водной среде. М., 1981. С. 185.
8. *Чалых А. Е., Донцов А. А., Петрова Т. Ф., Лапшова А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1211.
9. *Уилсон Р.* Введение в теорию графов. М., 1977. С. 253.
10. *Мищенко В. Ф., Зубов В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 184.
11. *Мищенко В. Ф., Зубов В. А., Бугорская О. В.* // Обрастание и биокоррозия в водной среде. М., 1981. С. 170.
12. *Фрост А. М., Синельникова Н. Р., Рзаев З. М., Генник Н. М.* // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1982. № 2. С. 13.
13. *Akagane K., Matsuura K.* // J. Japan Soc. Col. Mat. 1972. V. 45. № 2. P. 65.
14. *Донцов А. А., Тарасова Г. И., Лапшова А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1895.
15. Gmelin Handbuch of Inorganic Chemistry. Organomet. Compounds. N. Y., 1985. B. 35. P. 12.
16. *Мищенко В. Ф., Зубов В. А., Еременко Ю. Г.* / Космич. биология и аэрокосмич. медицина. 1985. № 5. С. 89.
17. *Bigner C.* Pat. 434517 Sweden // РЖХим. 1985. 10 Y241П.
18. *Messicha N. N., Ikladious N. E., Abd-El-Malek M. M., Ayoub M. M. H.* // Farbe und Lack. 1987. B. 93. № 8. S. 630.
19. *Шигорин В. Г., Волнистов А. Г., Марченко В. А.* // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 1. С. 38.
20. *Раевский В. Г., Живова Э. А., Васенин Р. М., Гуль В. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 10.
21. *Akgerman A., Gainer J. L.* // J. Chem. Engng Data. 1972. V. 17. № 3. P. 372.
22. *Baranov V. G., Elyashevich G. K.* // Structure and Phys. Prop. of Polymer Solid. Moskow, 1978. P. 45.
23. *Dawans F.* // Double Liason. Chem. des Peint. 1984. V. 341. № 3. P. 9.
24. *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
25. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. С. 544.
26. *Яшкичев В. И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 709.
27. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 391.
28. *Сказка В. С.* Седиментационно-диффузионный анализ полимеров в растворе. Проблемы конформационного анализа макромолекул. Л., 1985. С. 252.
29. *Крылов Е. И., Кутырев Р. Н., Исулова Н. И.* // V Всесоюз. конф. термодинам. орган. соед. Куйбышев, 1985. С. 167.
30. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 720.
31. *Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарибан А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1978.

32 *Липатов Ю. С.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 332.
33. *Dyckmann E. J., Montemarano J. A., Fischer E. C.* // Naval Engng J. 1974. V. 86. № 4. P. 59.
34. *Хоффман Дж., Кеппел К., Френцель Л., Гуд М.* // Металлоорганические полимеры. М., 1981. С. 211.
35. *Игер В., Кастелли В.* // Металлоорганические полимеры. М., 1981. С. 190.
36. *Messicha N. N., Abd-El-Malek M. M., Ayoub M. M. H.* // Pigm. and Resin Technol. 1986. V. 15. № 7. P. 4.

Комбинат Кали-Хем,
Берлин, ГДР

Поступила в редакцию
22.02.88

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

V. A. Zubov, V. Vul'f, Z. M. Rzaev

ANALYTIKAL DESCRIPTION OF HYDROLYTIC DECAY OF BIORESISTANT ORGANOTIN POLYMERS USING THE THEORY OF GRAPHS

Summary

The orgraph of decay of bioresistant polymer coatings of the methacrylate type in the sea water is described. The diffusion of water into macromolecular coils to the hydrolytically unstable bonds of biocides with a polymer matrix is the limiting stage of the decay process. The calculated value of the coefficient of diffusion of water is of the same order with that obtained from experimental data on the flow of organotin biocides from a coating in the stationary regime. The scheme and sequence of polymer hydrolysis in a coating are discussed.