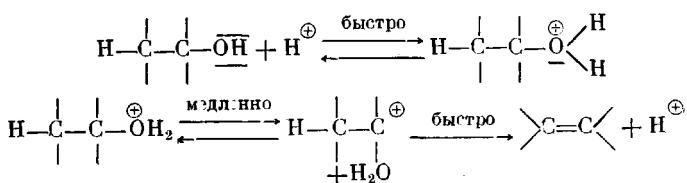


**ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОГО ВОЛОКНА
НА РЕАКЦИЮ ЕГО ДЕГИДРАТАЦИИ**

Ю. К. Кириленко, З. А. Урбан, Л. А. Вольф, А. И. Мес

Как известно, примером мономолекулярной реакции ионного элиминирования является кислотная дегидратация спиртов [1]. В процессе этой реакции на спирт действует протонная кислота или ее кислая соль, в результате чего образуется ион оксония. Последний, будучи сильно поляризован, распадается и дает ион карбония, стабилизирующийся превращением в олефин [1].

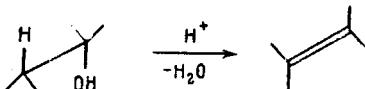


Поскольку ион карбония быстро переходит в олефин, не успевая принять плоскую конфигурацию, в случае отсутствия фиксирующих групп должно происходить *транс*-элиминирование [2—4]. Известно, что при

транс-элиминировании четыре участвующих в реакции центра располагаются в единой плоскости, причем отщепляемые заместители занимают трансоидное положение [2—4].

Стереоэлектронные требования *транс*-элиминирования состоят в том, что орбиты связей двух отщепляемых групп должны быть параллельны и находиться в одной плоскости, которая затем становится плоскостью π -связи образующегося олефина [2].

На основании этих представлений реакцию дегидратации поливинилового спирта (ПВС) в присутствии кислых катализаторов можно представить как *транс*-элиминирование в следующем виде:



Влияние степени вытяжки ПВС-воклюна на количество двойных связей (Q) при его дегидратации при 240° в присутствии катализатора в количестве:

1 — 0,18 $\text{KOH}/\text{г}$ волокна, 20 сек и
2 — 0,13 $\text{KOH}/\text{г}$ волокна, 40 сек.

Было замечено, что степень дегидратации ПВС-воклюнов увеличивается с ростом величины их натяжения в процессе термообработки. Между тем известно, что у полимеров, в зависимости от воздействия внешних напряжений, становятся возможными конформационные изменения макромолекул [5].

Таким образом, можно ожидать, что на процесс дегидратации обычного (атактического) ПВС в виде волокна существенное влияние оказывает воздействие вынуждающих напряжений (возникающих при термообработке в фиксированном состоянии или при его термопластификационной вытяжке), сопровождающихся изменением конформации макромолекул этого полимера.

Для подтверждения этой предпосылки мы подвергали ПВС-волокно дегидратации в трубе с регулируемым обогревом в атмосфере азота. В качестве катализатора реакции дегидратации использовали бисульфат калия.

Из представленных на рисунке данных видно, что степень дегидратации ПВС-волокон * при прочих равных условиях обработки определяется величиной их натяжения.

Оказываясь минимальной при прогреве волокна в свободном состоянии, степень дегидратации увеличивается в случае термообработки жестко закрепленных образцов и существенно возрастает с увеличением степени их вытягивания.

Можно полагать, что происходящие под влиянием вынуждающих напряжений конформационные изменения в макромолекуле ПВС приводят к возникновению реакционной транс-конформации, т. е. к своеобразному «конформационному инициированию» реакции дегидратации.

Выводы

Процесс дегидратации волокон на основе поливинилового спирта стимулируется конформационными изменениями макромолекул ПВС, возникающими под действием внешних напряжений.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
8 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», 1965.
2. Сб. Успехи стереохимии, под ред. В. Клайн и П. де ла Мар, ГНИТИХЛ, 1961.
3. Э. Илье, Стереохимия соединений углерода, изд-во «Мир», 1965.
4. А. П. Терентьев, В. М. Потапов, Основы стереохимии, изд-во «Химия», 1964.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Наука», 1967.
6. Ю. К. Кириленко, А. И. Мес, Л. А. Вольф, Ж. прикл. химии, 9, 2091, 1965.

УДК 541.64:678.67

ГЕТЕРОЦЕПНОЙ ПОЛИАНГИДРИД ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

И. М. Панайотов, Р. С. Величкова, Е. Г. Иванова

До сих пор в литературе описано большое число полиангидридов и смешанных полиангидридов жирных, ароматических и гетероциклических дикарбоновых кислот, но, по-видимому, нет сообщений о гетероцепных полиангидридах ненасыщенных кислот. Настоящее сообщение посвящено получению гетероцепного полиангидрида фумаровой кислоты (ПАФК) общей формулы $\text{CH}_3\text{COO}[\text{OCCH}=\text{CHCOO}]_n\text{COCH}_3$. Ввиду того, что ПАФК содержит активные двойные связи его можно использовать при синтезе некоторых полимеров в качестве акцептора электронов и т. д.

ПАФК получали обычным способом, исходя из фумаровой кислоты и уксусного ангидрида. Смесь фумаровой кислоты (10 г) и уксусного ангидрида (100—150 мл), очищенного от уксусной кислоты, нагревали с обратным холодильником до слабого кипения и кипятили до получения прозрач-

* Число двойных связей определяли по методике, описанной в [6].