

присоединяет лишь 67% стехиометрического количества HCl. Соединение III вообще не реагирует с HCl и не влияет на скорость дегидрохлорирования ПВХ, очевидно, из-за своего полимерного характера (так же как и II и IV), а SnCl₄, ранее сообщалось [6], ускоряет дегидрохлорирование ПВХ.

Выводы

1. Производные диалкилолова, как и производные триалкилолова, в зависимости от природы заместителя при стабилизации поливинилхлорида проявляют совмещенные функции: термостабилизаторов, связывающих HCl, и ингибиторов реакции дегидрохлорирования. Наиболее эффективными являются карбоксилаты и алкоголяты дибутилолова.

2. Некоторые производные дибутилолова в смеси с обычными термостабилизаторами, а также с антиоксидантами фенольного типа проявляют синергическое действие по показателю τ .

3. Производные монобутилолова не влияют на процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Поступила в редакцию
4 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова, И. П. Малышева, Высокомолек. соед., B10, 454, 1968.
2. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 38, 67, 102.
3. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., A9, 52, 1967.
4. D. Scyferth, Naturwissenschaften, 44, 34, 1957.
5. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A10, 395, 1968.
6. К. С. Минскер, Ю. А. Пурисон, Т. Б. Заварова, Н. А. Платэ, Г. Т. Федосеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2500, 1968.

УДК 541.64-13

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СООТНОШЕНИИ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ

*Л. В. Пивоварова, Б. А. Жубанов, Л. В. Ким,
О. Г. Курмангалиев, Г. И. Бойко*

Ранее было показано, что процесс совместного полиамидирования соли *m*-ксилилендиамина и адипиновой кислоты с аминозантовой и аминоундекановой кислотами, а также соли *n*-ксилилендиамина и себациновой кислоты с аминоундекановой кислотой в растворе в крезоле подчиняется уравнению второго порядка. Было найдено, что константа скорости является промежуточной величиной между константами скорости раздельного полиамидирования [1, 2].

В данном сообщении изложены результаты изучения кинетики реакции совместной поликонденсации при различном соотношении компонентов. В качестве объектов исследования использовали следующие смеси мономеров: *n*-ксилилендиаммонийсебацинат (соль СПК) с аминоундекановой кислотой (АУ), *n*-ксилилендиаммонийсебацинат с гексаметилендиаммонийсебацинатом (соль СГ), а также смесь *m*-ксилилендиаммонийадипината (соль АМК) с гексаметилендиаммонийадипинатом (соль АГ) в различных мольных соотношениях.

Результаты и их обсуждение

Исходные соли СПК, СГ, АМК и АГ были приготовлены по описанному ранее методу [3]; мольные соотношения компонентов были 20 : 80; 50 : 50 и 80 : 20. Изучение кинетики проводили определением в ходе реакции концентрации концевых аминогрупп потенциометрическим титрованием.

Таблица I

Результаты кинетического исследования поликонденсации солей СПК и СГ при различном соотношении их в растворе в *m*-крезоле *

<i>T</i> , °C	<i>k</i> при различном мольном соотношении СГ : СПК, ммол/мин·10 ²		
	1 : 4	1 : 1	4 : 1
150	0,50	0,90	1,09
160	1,01	1,44	2,50
170	2,13	2,40	4,10
180	3,00	3,40	4,90
Энергия активации, ккал/моль	22,3	19,8	20,9

* Константы скорости реакции для чистых СПК и СГ не приведены, поскольку кинетику изучали при других температурах; энергия активации составляет для чистой СПК 19,3, для СГ — 23,7 ккал/моль.

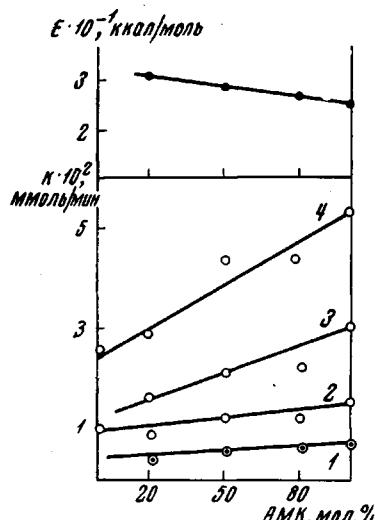
Полученные результаты совместной поликонденсации солей СПК и СГ представлены в табл. 1, из которой видно, что изменение соотношения исходных компонентов оказывает существенное влияние на скорость реакции. Так, например, константа скорости при 160° для соотношения СПК : СГ = 4 : 1 более чем в два раза больше, чем для соотношения 1 : 4. Увеличение содержания соли СПК в смеси повышает скорость процесса при всех температурах, причем константа скорости реакции в зависимости от соотношения изменяется линейно. Зависимость константы скорости

в аррениусовых координатах выражается прямой. Величины энергии активации, рассчитанные по тангенсу угла наклона, также представлены в табл. 1.

Для системы, содержащей *n*-ксилилендиаммонийсебацинат и аминоундекановую кислоту (табл. 2), наблюдаются такие же закономерности. Во всех случаях увеличение доли соли СПК в смеси приводит к значительному росту скорости процесса.

Сравнение кинетических результатов изученных систем показывает, что для смеси солей СПК и СГ константа полiamидирования с повышением температуры и доли СПК растет быстрее, чем для системы СПК + АУ. Из табл. 2 также видно, что для смеси СПК + АУ наблюдается уменьшение энергии активации с увеличением доли СПК, что, вероятно, связано со значительной разницей в энергиях активации раздельного полiamидирования соли СПК и аминоундекановой кислоты.

Для смеси АМК и АГ с изменением состава замечены такие же закономерности, как и для вышеуказанных систем. Константа скорости растет по мере увеличения доли АМК, что особенно заметно



Зависимость константы скорости (*k*) и энергии активации (*E*) реакции совместной поликонденсации АГ и АМК от содержания АМК в исходной смеси:

1 — 150, 2 — 160, 3 — 170, 4 — 180°

при более высоких температурах (170—180°). В то же время энергия активации уменьшается с увеличением содержания *m*-ксилилендиаммонийадипината (см. рисунок).

Таблица 2

Результаты кинетического исследования совместной поликонденсации соли СПК и АУ при различном соотношении их в растворе в *m*-крезоле

T, °C	<i>k</i> при различном мольном соотношении, АУ : СПК, $\text{ммоль}/\text{мин} \cdot 10^2$		
	1 : 4	1 : 1	4 : 1
150	0,29	0,70	0,71
160	0,40	1,20	1,39
170	1,04	2,26	2,58
180	1,39	3,00	3,45
Энергия активации, $\text{ккал}/\text{моль}$ *	23,90	22,00	19,70

* Энергия активации конденсации чистой АУ — 31,5, СПК — 18,3 $\text{ккал}/\text{моль}$.

Таким образом, кинетическое исследование совместного полиамидирования в растворе в *m*-крезоле показало, что во всех случаях наблюдается линейное изменение кинетических параметров в зависимости от соотношения исходных мономеров. По-видимому, такой характер зависимости констант скоростей и энергии активации в растворе связан с тем, что соли диаминов с дикарбоновыми кислотами, а также аминокислоты находятся в растворе в *m*-крезоле в виде линейных ассоциатов различной длины. В результате этого наблюдается линейный рост констант скоростей поликонденсации при переходе от менее реакционноспособного мономера к более реакционноспособному.

Выводы

- Исследована кинетика совместного полиамидирования *n*-ксилилендиаммонийсебацината с аминоундекановой кислотой, *n*-ксилилендиаммонийсебацината с гексаметилендиаммонийсебацинатом, а также *m*-ксилилендиаммонийадипината с гексаметилендиаммонийадипинатом при их различном соотношении в растворе в *m*-крезоле.
- Показано, что во всех случаях константа скорости реакции изменяется линейно с увеличением доли более реакционноспособных солей жирноарomaticких диаминов.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
5 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Жубанов, Л. В. Павлентенко. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 448.
- Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Л. В. Павлентенко, Л. Б. Рухина, Изв. АН КазССР, серия химич., 1967, 69.
- С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Н. Р. Хасанова, К. З. Гумаргалиева, К. Д. Сагинтаева, Высокомолек. соед., 3, 699, 1961.