

2. Показано, что сильноосновные амины активируют структурирование каучуков ГХЭ.

3. Тиомочевина, являющаяся слабоосновным амином, распадается в условиях вулканизации с образованием сильноосновных аминов, активирующих структурирование каучука ГХЭ.

4. Деструкция бутадиенстирольного каучука при вулканизации полигалоидными соединениями осуществляется в незначительной степени.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

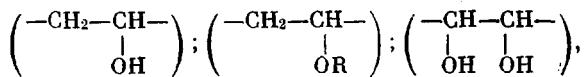
1. H. L. Fischer, Ind. Rubber World, 101, 38, 1940; B. M. Stargis, A. A. Baum, T. H. Tregagnier, Industr. and Engng Chem., 39, 64, 1947.
2. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, О. Л. Ануфельд, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1966, № 2, 15.
3. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1967, № 3, 17.
4. F. H. Allen, G. F. Frame, J. Organ. Chem., 7, 15, 1942.
5. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, Е. Т. Головин, Б. А. Догадкин, Производство шин, РТИ и АТИ, 1967, № 2, 4.

УДК 541.64 : 547.361.2

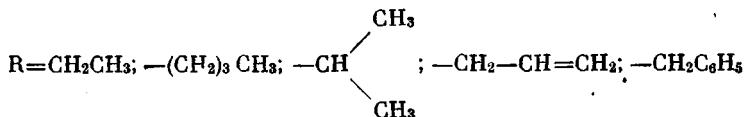
СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

М. В. Волкова, О. М. Климова

При изучении кинетических закономерностей образования простых эфиров полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта было отмечено, что по мере протекания процесса эфиризации наблюдается замедление общей скорости реакции. На интенсивность протекания реакций во времени, при прочих равных условиях, существенное влияние оказывает строение исходных полимеров и природа эфиризующих агентов. Это явление связано с изменением состава исходного полимера в процессе эфиризации, т. е. с превращением его в сополимер, имеющий наряду с гидроксилодержащими звеньями и звенья, в которые входят простые эфирные группы



где



По мере прохождения процесса эфиризации возникают стерические препятствия, меняется характер взаимодействия между полимером и реакционной средой.

Ранее нами был получен ряд простых эфиров и изучены кинетические закономерности процессов эфиризации полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта [1, 2].

Сопоставление данных об изменении скорости эфиризации гидроксильных групп, оставшихся незамещенными, по мере изменения состава исходного полимера показало, что на первых стадиях реакции при введении в состав полимера относительно небольшого количества эфирных групп наблюдается ускорение процесса эфиризации вследствие нарушения системы водородных связей. При достижении определенной степени замещения α , различной для каждого типа радикала, наблюдается замедление реакции.

На основании кривых, характеризующих зависимость степени замещения от времени протекания эфиризации, графическим методом были определены значения констант скоростей $\lg k$ для отдельных равных по продолжительности этапов реакций.

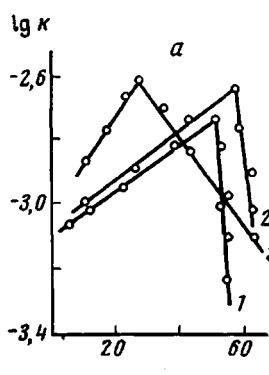


Рис. 1

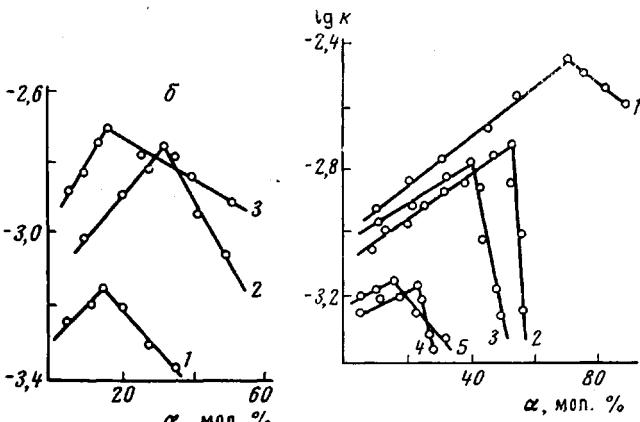


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от α для реакций образования простых этиловых (а) и бензиловых (б) эфиров поливинилового спирта (1), сополимера виниленгликоля и винилового спирта (15 мол. % звеньев виниленгликоля) (2) и поливиниленгликоля (3)

Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от α гидроксильных групп в поливиниловом спирте в процессе образования аллиловых (1), этиловых (2), бутиловых (3), изопропиловых (4) и бензиловых (5) эфиров

Оказалось, что точка перегиба прямой, выражающей зависимость $\lg k$ от α , определяется в каждом отдельном случае и природой алкильной группы, и природой полимера. Рассмотрение указанной зависимости для реакций образования простых этиловых, бутиловых, изопропиловых, аллиловых и бензиловых эфиров, полученных на полимерах, отличающихся по содержанию гидроксильных групп, показало, что во всех случаях наблюдается одна и та же зависимость между расположением точки перегиба и составом исходного полимера (рис. 1).

Ускорение реакции при более глубоких степенях превращения происходит в том случае, когда исходный полимер имеет наиболее рыхлую структуру и нарушенную систему внутримолекулярных водородных связей, как это наблюдается в случае сополимера виниленгликоля и винилового спирта. Замедление реакции происходит при наиболее редких степенях превращения, когда в качестве исходного полимера используется поливиниленгликоль.

Аналогичная зависимость установлена и для простых бутиловых, изопропиловых и аллиловых эфиров полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта (рис. 2). Из рис. 2 следует, что точка перегиба прямой в случае образования аллилового эфира наблюдается при достижении более высоких степеней превращения по сравнению с другими эфирами поливинилового спирта. Это обстоятельство может быть связано как со стабильностью аллильного катиона в случае прохождения реакции по S_N1 -механизму, так и со стабилизацией переходного состояния за счет

перекрывания π-электронами винильной группы образующейся связи нуклеофил — углерод и разрывающейся — углерод — уходящая группа в случае прохождения реакции по S_N2 -механизму [1, 2]. Возможно, что влияние оказывает и плоскостное строение аллильного карбкатиона. Для этилового, бутилового и изопропилового эфиров точки перегибов прямых сдвинуты в сторону наиболее низких степеней замещения соответственно увеличению их объема и положительного индуктивного эффекта. Раньше всего наблюдается перегиб прямой, показывающей зависимость $\lg k$ от α для бензилового эфира, т. е. в том случае, когда присоединяемый к цепи полимера радикал имеет наибольший объем и более резкое отличие по своей природе от природы функциональных групп исходного полимера.

Выводы

1. Установлено, что наблюдаемое по мере образования простых эфиров полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта изменение скорости реакции в каждом отдельном случае определяется не только природой алкильной группы, но и составом исходного полимера.

2. Процесс эфиризации сополимера виниленгликоля и винилового спирта идет с ускорением до более глубоких степеней превращения по сравнению с реакциями эфиризации гомополимеров — поливинилового спирта и поливиниленгликоля.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
2 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волкова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б11, 95, 1969.
2. М. В. Волкова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б12, 62, 1970.

УДК 541.74:547.97:541.18

О ПРИРОДЕ СТУДНЕОБРАЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Л. Г. Дубина, Н. Л. Кузнецова, Л. И. Хомутов,
Е. П. Корчагина*

Изучение взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами и ионами касается вопросов, являющихся коренными одновременно в двух проблемах — проблеме комплексообразования низкомолекулярных веществ с высокомолекулярными и проблеме механизма студнеобразования малоизученного типа студней «спицовых» низкомолекулярным компонентом.

Большинство авторов концентрирует все внимание на изменениях, происходящих только с красителями, игнорируя роль полимера и его структурных особенностей. Восполнить этот пробел мы пытались при спектрофотометрическом изучении взаимосвязи комплексообразования и студнеобразования в системе поливиниловый спирт (ПВС) — конго красный — вода [1]. В данном исследовании различные красители играли роль не только спивающих агентов и зондов для оценки структуры узла, но и явились носителями типичных функциональных групп, определяющих природу связи в узлах каркаса студня. Наряду с полимерами, которые не способны без введения красителей давать студни в обычных условиях