

УДК 541(64+128):532.77:546.226

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мойсеев, В. Ч. Пальванов,
Г. Е. Заиков

Изучена кинетика деструкции пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) разной толщины при 90–126° и в интервале концентраций серной кислоты 53–70%. Исследована кинетика гидролиза модельного соединения этилбензоата. Высказано предположение, что молекулы ПЭТФ распадаются при кислотно-катализической деструкции в концентрированных растворах серной кислоты по закону случая с происходящей быстро одноактной деполимеризацией. При диффузии водных растворов серной кислоты диффузия молекул воды происходит значительно быстрее, чем молекул серной кислоты. Установлен механизм деструкции пленок ПЭТФ в водных растворах серной кислоты и получено уравнение, позволяющее количественно прогнозировать хемостойкость ПЭТФ в широких интервалах температур, концентраций серной кислоты и времени.

Деструкция полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в агрессивных средах является сложным физико-химическим процессом, включающим диффузию агрессивной среды в полимер и химическую реакцию — гидролиз эфирных связей. В предыдущей работе [1] нами была исследована кинетика и механизм деструкции ПЭТФ в водных растворах гидроокиси калия и показано, что реакция происходит практически с поверхности образца. При деструкции ПЭТФ в кислых средах, как отмечалось в работе [2], кислота дифундирует в полимер, и можно ожидать, что реакция деструкции будет происходить в диффузационно-кинетической области.

Данная работа посвящена исследованию кинетики и механизма деструкции ПЭТФ в водных растворах серной кислоты.

Экспериментальная часть *

В работе использовали пленки ПЭТФ толщиной 5 ± 1 , 19 ± 2 и 80 ± 5 мкм, средневязкостный вес ПЭТФ 19 000 (в м-крезоле при 25°), плотность 1,39. Пленки были получены на Кусковском заводе, перед опытами поверхность пленок ПЭТФ промывали спиртом. Растворы серной кислоты необходимой концентрации готовили разбавлением 98%-ного раствора H_2SO_4 . Кинетику деструкции пленок ПЭТФ в водных растворах H_2SO_4 исследовали следующим образом. Пленки ПЭТФ помещали в предварительно терmostatированный раствор серной кислоты, находящейся в стеклянной ячейке с мешалкой. Объем водного раствора серной кислоты 30 мл, вес пленки 0,04 г. Значительный избыток серной кислоты и перемешивание обеспечивало постоянную концентрацию серной кислоты у поверхности пленки. Через определенные промежутки времени пленку ПЭТФ вынимали из ячейки, тщательно промывали водой, высушивали, средневязкостный молекулярный вес определяли по методу, описанному в работе [3].

Количество разрывов в пленке ПЭТФ может быть определено из значений среднечисленного молекулярного веса \bar{M}_n . Попытки определить \bar{M}_n по концевым группам

* При участии С. С. Кулевой и Е. Н. Преображенской.

пам оказались неудачными (большой разброс в экспериментальных данных). Значения \bar{M}_n могут быть найдены по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{2M_v}{2 + (1+a)U},$$

где $\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n} - 1 = U$; $a \sim 0,9$ (постоянная, характеризующая полимер в растворителе,

используемом для определения \bar{M}_v).

Нами была проведена теоретическая проверка изменения МВР в ходе процесса деструкции, протекающего в «толстых» пленках. Смысл этой проверки состоит в следующем: условно пленку полимера можно разбить на n равных зон по толщине. Используя найденные значения коэффициентов диффузии, рассчитывается концентрация кислоты, вошедшей в каждый участок пленки в разные моменты времени. Пользуясь соотношением, которое получено из уравнений $c_n = k \cdot c \cdot t$ и $c_n = 1/\bar{M}_n - 1/\bar{M}_{n_0}$,

$$\bar{M}_n = \bar{M}_{n_0} \frac{1}{k \cdot t \cdot c \bar{M}_{n_0} + 1},$$

где \bar{M}_{n_0} – начальный среднечисленный молекулярный вес пленки, k – константа скорости деструкции, c – концентрация кислоты в пленке в определенный момент времени в данном участке, находим значения \bar{M}_n в отдельных зонах пленки для данного момента времени. Оказывается, что в ходе процесса деструкции отношение \bar{M}_v/\bar{M}_n лежит в пределах 1,9–2,5. Для проверки правильности теоретических расчетов по уравнению для \bar{M}_n были вычислены значения \bar{M}_v . Оказалось, что значения \bar{M}_v , полученные из экспериментальных данных, близки к теоретически рассчитанным \bar{M}_v . Таким образом, использование вязкостного молекулярного веса для оценки количества разрывов полимерной цепи приводит в данном случае к удовлетворительным результатам.

Наряду с изменением \bar{M}_n определяли накопление продукта деструкции ПЭТФ – терефталевой кислоты (ТФК) в растворе серной кислоты спектрофотометрическим методом при $\lambda=260 \text{ нм}$. Так как ТФК плохо растворима в концентрированных растворах серной кислоты, то в реакционную смесь после окончания опыта добавлялось 60 мл ДМФА, что обеспечивало полную растворимость ТФК. Для определения структуры пленок ПЭТФ в ходе деструкции снимали рентгенограммы на аппарате УРС-50.

Кинетику гидролиза модельного соединения этилового эфира бензойной кислоты (ЭЭБК) исследовали по накоплению продукта реакции этилового спирта. Концентрацию последнего определяли на хроматографе ЛХМ-7М с использованием катарометра в качестве детектора. В качестве неподвижной разделяющей фазы использовали ПЭГ-6000 на хромосорбе W; температура колонки 110°. Опыты проводили в терmostатированной ячейке в гетерогенных условиях. На 4 мл серной кислоты брали 0,2 мл ЭЭБК. В ходе каждого опыта через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора серной кислоты, которые нейтрализовали NaHCO_3 до pH 7, затем одинаковые объемы проб (2–10 μl) вводили в испаритель хроматографа. Все расчеты проводили по площадям пиков, причем для расчета в каждом отдельном случае брали среднее значение из трех-пяти опытов. Предварительными опытами показано, что существует линейная зависимость между площадью пика и концентрацией этилового спирта.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения на количественном уровне механизма деструкции ПЭТФ в водных растворах серной кислоты необходимо было решить следующие задачи: установить кинетические закономерности гидролиза эфирных связей в ПЭТФ (эта задача может быть решена при исследовании низкомолекулярных модельных соединений); выяснить тип распада полимерных молекул, т. е. происходит ли распад по закону случая или концевые связи имеют аномальную реакционную способность; исследовать закономерности диффузии водных растворов серной кислоты в ПЭТФ.

Кинетические закономерности кислотно-катализитического гидролиза сложных эфиров. Изучению кинетики гидролиза сложных эфиров в кислых средах посвящено большое количество работ. В настоящее время установлен механизм этого процесса.

В литературе отсутствуют сведения о кинетике кислотно-катализитического гидролиза простейшего модельного соединения ПЭТФ – ЭЭБК. Так как ЭЭБК не растворяется в водных растворах серной кислоты, то реак-

нию гидролиза изучали в гетерогенных условиях. В табл. 1 приведены эффективные константы скорости нулевого порядка k_{eff} , рассчитанные по формуле

$$\frac{dm}{dt \cdot s} = k_{\text{eff}},$$

где m — количество этилового спирта в молях, s — поверхность соприкосновения ЭЭБК с серной кислотой.

Энергия активации процесса гидролиза не зависит от концентрации серной кислоты и составляет 20 ± 1 ккал/моль.

Таблица 1

Зависимость эффективной константы скорости гидролиза ЭЭБК от температуры и концентрации кислоты

($k_{\text{eff}} \cdot 10^{-6}$, г-моль·сек $^{-1}$ см $^{-2}$) *

Количество H_2SO_4 (вес. %)	Temperatura, °C		
	90	80	70
53,0	5,0	2,5	1,0
60,0	1,1	4,5	2,0
70,0	40	18	8,3

* Средняя ошибка при определении k_{eff} составляла $\pm 4\%$.

Таблица 2

Зависимость произведения эффективной константы скорости и растворимости серной кислоты в пленках ПЭТФ от температуры и концентрации кислоты в растворе

($k_{\text{eff}} c^0 \text{H}_2\text{SO}_4$, сек $^{-1}$ г-экв·см $^{-3}$) *

Количество H_2SO_4 (вес. %)	Temperatura, °C		
	126	116	90
53,0	4	1,7	0,3
60,0	8	3,7	0,7
70,0	17	8,0	1,6

* Средняя ошибка при определении $k_{\text{eff}} \cdot c^0 \text{H}_2\text{SO}_4$ составляла $\pm 10\%$.

Тип распада полимерных молекул ПЭТФ. Строение полимерной молекулы ПЭТФ предопределяет практически одинаковую реакционную способность концевых и срединных эфирных связей и, следовательно, распад полимерной молекулы по закону случая. Действительно, данные по кинетике гидролиза волокна ПЭТФ [2] и наши данные, полученные на тонких пленках ПЭТФ, подтверждают это положение.

На рис. 1 приведено изменение \bar{M}_n в пленке ПЭТФ толщиной 5 мкм при 117° в растворах серной кислоты различной концентрации. Далее будет показано, что в пленках ПЭТФ такой толщины процесс деструкции протекает во внутренней кинетической области, и, таким образом, полученная прямолинейная зависимость свидетельствует в пользу распада полимерных молекул ПЭТФ по закону случая. При сопоставлении количества разрывов в полимерных молекулах, определенных по уменьшению \bar{M}_n , с количеством образовавшейся ТФК (рис. 2) видно, что практически при каждом разрыве образуется молекула ТФК. Учитывая, что распад полимерной цепи происходит по закону случая, мы приходим к выводу о том, что ПЭТФ распадается при кислотно-катализитической деструкции в концентрированных растворах серной кислоты по закону случая с быстро происходящей одноактной деполимеризацией. Это заключение нуждается в дополнительной проверке.

Диффузия водных растворов серной кислоты в пленки ПЭТФ. Исследование диффузии водных растворов серной кислоты в пленки ПЭТФ связано с большими экспериментальными трудностями: с одной стороны, при работе с многокомпонентными системами имеют место взаимодействия как между самими компонентами (вода и серная кислота), так и между компонентами и полимером; с другой стороны, исследование диффузии водных растворов серной кислоты в пленки ПЭТФ осложняется деструкцией полимера, что приводит к уменьшению молекулярного веса и массы полимера. Именно по этой причине авторы работы [4] не смогли весовым методом определить коэффициент диффузии D концен-

трированных растворов серной кислоты (>60 вес. %) в пленки ПЭТФ. В работе [5] авторы определили D серной кислоты в полиэфирную смолу CHs104. В интервале концентраций H_2SO_4 , 9,2–56,5% величина D не зависит от концентрации кислоты и практически равна D_{H_2O} .

При исследовании диффузии агрессивной среды большой интерес представляет выяснение состояния кислоты в полимерной матрице, т. е. в какой степени кислота диссоциирована на ионы и в какой степени последние гидратированы молекулами воды. Этот вопрос не исследовался для растворов серной кислоты, однако имеется несколько работ, касающихся состояния соляной кислоты в ПЭТФ. В работе [6] высказано пред-

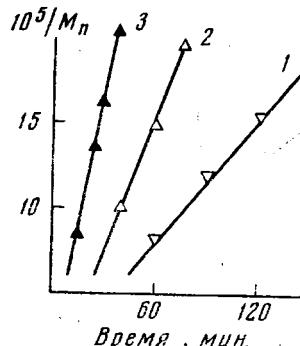


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $1/M_n$ от времени для процесса деструкции пленок ПЭТФ при 116° в 53-(1), 60-(2) и 70%-ной H_2SO_4 (3)

Рис. 2. Зависимость между количеством разрывов в полимерной цепи n/n_0 (n_0 – начальное число эфирных связей) и количеством образовавшейся ТФК (m/m_0 – количество (г-экв) ТФК в начальном образце) для процесса деструкции ПЭТФ (толщина пленки 19 ± 2) в 60%-ной H_2SO_4 при 126 (1), 116 (2) и 90° (3)

Рис. 3. Изменение веса пленки ПЭТФ (начальный вес 1 г, толщина 200 мкм) при 80° в H_2O (1), 25,3 (2) и 46,3%-ной H_2SO_4 , (3)

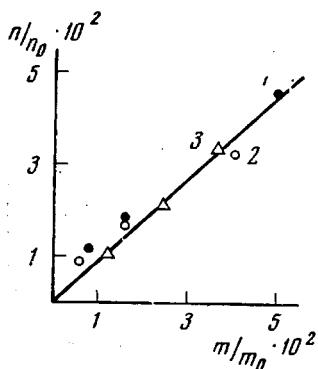


Рис. 2

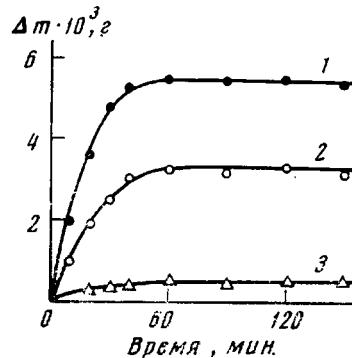


Рис. 3

положение, что перенос соляной кислоты через пленки ПЭТФ осуществляется в виде негидратированных и недиссоциированных молекул. В работе [7] кинетическим методом показано, что соляная кислота в ПЭТФ в очень малой степени диссоциирована на ионы, однако величина константы диссоциации не определялась.

Для определения состава раствора серной кислоты в ПЭТФ была изучена сорбция водных растворов серной кислоты в пленки ПЭТФ при различных температурах и концентрациях серной кислоты. На рис. 3 приведено изменение веса образцов при 80° для воды и растворов серной кислоты различной концентрации. Пленку ПЭТФ во всех экспериментах предварительно тщательно промывали соответствующими растворами серной кислоты для удаления имеющихся в полимере низкомолекулярных примесей. Кроме того, было показано, что в течение эксперимента не происходит изменения M_n полимера.

После установления сорбционного равновесия (для данных, приведенных на рис. 3, через 120 мин.) с целью определения количества серной

кислоты в образце делали среды толщиной 30–40 мкм с образца с последующим прокрашиванием различными кислотными индикаторами; в качестве диффузата использовали серную кислоту, меченную S³⁵, и срезы образца анализировали в счетчике β-излучения*; и наконец, образец помещали в воду и в течение 48 час. фиксировали pH водного раствора.

Указанные выше эксперименты показали, что серная кислота отсутствует в пленке ПЭТФ, а увеличение веса пленок обусловлено только диффузией воды. Следовательно, при контакте пленок ПЭТФ с водными растворами серной кислоты диффузия воды в полимер происходит гораздо быстрее, чем серной кислоты; коэффициент диффузии воды в ПЭТФ не зависит от концентрации серной кислоты и изменяется с температурой по следующему уравнению:

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 4,5 \cdot 10^2 \exp^{-10000 \pm 1000} / RT;$$

растворимость воды в ПЭТФ с увеличением концентрации кислоты уменьшается.

Попытки определить коэффициент диффузии серной кислоты в ПЭТФ не дали положительных результатов, по-видимому, из-за очень малой растворимости серной кислоты.

Механизм деструкции пленок ПЭТФ в водных растворах серной кислоты. В общем случае скорость распада эфирных связей в полимере равна

$$w = \frac{dc_n}{dt} = k(c_n^0 - c_n) \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где c_n^0 – начальная концентрация эфирных связей, c_n – концентрация распавшихся эфирных связей, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – концентрация серной кислоты в полимере, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды в полимере. В формуле (1) вместо активности использовали концентрацию, так как большинство эфиров гидролизуется по механизму, согласно которому $k_{\text{эф}}$ изменяется пропорционально концентрации ионов гидроксония в растворе. Из литературных данных известно, что ближайший аналог ПЭТФ метилбензоат гидролизуется по аналогичному механизму [8]. Кроме того, в нашем случае система полимера – агрессивная среда является весьма разбавленной по отношению к кислоте.

Концентрация катализатора (серной кислоты) в полимере может быть найдена из уравнения Фика

$$\frac{\partial c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{\partial^2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\partial X^2}, \quad (2)$$

где X – координата диффузии. Серная кислота в ходе реакции не расходуется, так как ни эфирные связи в ПЭТФ, ни продукты реакции – ТФК и этиленгликоль в заметной степени в исследуемых растворах серной кислоты не протонизируются [9]. Концентрацию воды находили из уравнения

$$\frac{\partial c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial^2 c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial X^2} - k(c_n^0 - c_n) c_{\text{H}_2\text{SO}_4} c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

Второй член в правой части уравнения учитывает расход воды при актах распада эфирных связей в ПЭТФ. При решении этих уравнений обосновуем ряд предположений.

1. Величины $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и $D_{\text{H}_2\text{O}}$ не зависят от концентрации соответствующих компонентов в полимере, так как система полимер – растворитель является весьма разбавленной по отношению к серной кислоте и воде. Можно ожидать, что при диффузии водных растворов серной кислоты происходит изменение структуры полимера, как это было найдено при

* Эксперименты были проведены Б. Долежелом в Государственном научно-исследовательском институте защиты материалов им. Акимова, Прага, ЧССР.

работе с пленками поликарбоната [10]. С этой целью в ходе деструкции контролировали степень кристалличности ПЭТФ рентгенографическим методом. Как видно из результатов, представленных ниже, степень кристалличности K пленок ПЭТФ (толщина 19 мкм) в ходе деструкции в 53%-ной H_2SO_4 при 90° практически не меняется.

Время, мин.	10	200	300
$K, \%$	35	36	36

2. Значение K сохраняется постоянным в течение эксперимента. В пользу этого можно привести низкую растворимость серной кислоты и воды в ПЭТФ, которые, вероятно, не сильно влияют на диэлектрические свойства полимерной матрицы.

3. Реакция распада эфирных связей в ПЭТФ практически необратима. В литературе отсутствуют какие-либо сведения относительно константы равновесия кислотно-кatalитической реакции распада эфирных связей в ПЭТФ. Данные, полученные при гидролизе ЭЭБК, позволяют считать, что, по-видимому, и реакция распада эфирных связей в ПЭТФ необратима.

4. Эксперименты по деструкции пленок ПЭТФ проводили до небольших степеней превращения ($<0,02$), поэтому концентрация эфирных связей сохраняется в течение эксперимента практически постоянной и $c_n^0 - c_n \approx c_n^0$.

5. Величина $D_{H_2O} \gg D_{H_2SO_4}$, и можно считать, что концентрация воды в полимере в течение эксперимента постоянна и равна растворимости воды в ПЭТФ, т. е.

$$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial^2 c_{H_2O}}{\partial X^2} = 0 \text{ при } c_{H_2O} = c_{H_2O}^0$$

Таким образом, задача упрощается и сводится к решению уравнений (1) и (2), из которых первое принимает вид

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = k c_n^0 c_{H_2O}^0 c_{H_2SO_4} = k_{\phi} c_{H_2SO_4}, \quad (4)$$

Решение уравнения (2) может быть представлено двумя выражениями [11]

$$c_{H_2SO_4} = c_{H_2SO_4}^0 4 \left(\frac{D_{H_2SO_4} \cdot t}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\pi^{1/2}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n i erfc \frac{n \cdot l}{2(D_{H_2SO_4} t)^{1/2}} \right] \quad (5)$$

$$c_{H_2SO_4} = c_{H_2SO_4}^0 \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{D_{H_2SO_4} (2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right) \right], \quad (6)$$

причем первое уравнение более пригодно для начального участка сорбционной кривой, второе более пригодно для среднего и конечного участков. Решение уравнения (4) может быть представлено в виде

$$c_n = \frac{4_F}{\sqrt{\pi}} k_{\phi} c_{H_2SO_4}^0 \frac{1}{l} D_{H_2SO_4}^{1/2} t^{3/2} \quad (7)$$

$$c_n = k_{\phi} c_{H_2SO_4}^0 t \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} [1 - \exp(2n+1)^2 y] \frac{1}{(2n+1)^4 y} \right\}, \quad (8)$$

где l — толщина пленки ПЭТФ, $y = \pi^2 D_{H_2SO_4} t / l^2$.

* Приведено решение для $n=0$, которое с достаточной степенью точности описывает экспериментальные данные.

Рассмотрим два частных решения уравнений (8). При $y \gg 1$

$$c_n = k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t \quad (9)$$

Этот случай реализуется либо для очень тонких пленок, либо при больших временах, когда пленка насытится серной кислотой. При $y < 1$

$$c_n = k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t \frac{8}{\pi^2} \varphi(y), \quad (10)$$

$$\text{где } \varphi(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp - (2n+1)^2 y - 1 + (2n+1)^2 y}{(2n+1)^4 y}$$

С помощью расчетов, проведенных на ЭВМ, была установлена простая связь $\varphi(y) = 0,589 \sqrt{y}$ и

$$c_n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \frac{1}{l} D_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1/2} t^{3/2}, \quad (11)$$

т. е. получается уравнение, идентичное уравнению (7). Это уравнение удобно использовать в логарифмической форме

$$\lg c_n = \lg \frac{4}{\sqrt{\pi}} k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \frac{1}{l} D_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1/2} + \frac{3}{2} \lg t \quad (12)$$

Из рис. 4 видно, что для пленки толщиной 5 мкм, начиная с 30 мин., имеется линейная зависимость степени превращения β от t . Используя уравнение (9), находим произведение

$$k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}, \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$$

Используя эту величину, из графического решения уравнения (12) находим значение $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (рис. 4, б). Для пленок ПЭТФ разной толщины

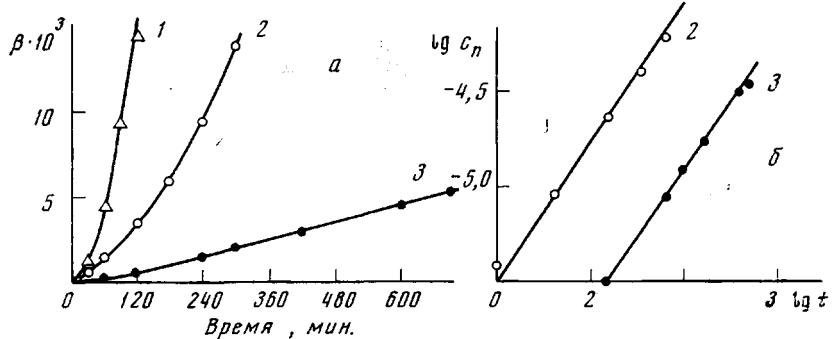


Рис. 4. Зависимость β (а) и $\lg c_n$ (б) от времени процесса деструкции пленок ПЭТФ в 53%-ной H_2SO_4 при 116° для пленок толщиной 5 (1), 19 (2) и 80 мкм (3)

получаются разные значения ($D_{\text{H}_2\text{SO}_4}(l=19 \text{ мкм}) = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}(l=80 \text{ мкм}) = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$). Это может быть обусловлено неоднородностью пленок по толщине и отсутствием учета химической реакции в поверхностном монослое. Средние значения $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ при разных температурах приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 10^{12}, \text{см}^2/\text{сек}$	126	116	90
		7 ± 2	$4,5 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,5$

Энергия активации диффузии серной кислоты в пленке ПЭТФ равна 42 ± 2 ккал/моль и близка по значению к энергии активации проницаемости паров хлористого водорода через пленки ПЭТФ [8]. В данной работе не удалось отдельно определить $k_{\text{аф}}$ и $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$. В табл. 2 приведены произведения этих величин при различных температурах и концентрациях серной кислоты в растворе. Интересно отметить, что температурный коэффициент изменения $k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$, близок к температурному коэффициенту $k_{\text{аф}}$ гидролиза ЭЭБК (табл. 1). Что касается зависимости $k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ от концентрации серной кислоты в растворе, то для этого необходимо знать состояние кислоты в полимерной матрице, что представляет самостоятельную большую задачу. В данной работе были установлены эмпирические соотношения для исследования интервала концентраций серной кислоты

$$(k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)^0 = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^4, \quad (13)$$

где $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — мольная концентрация серной кислоты в растворе $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ и $(k_{\text{аф}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)^0$ имеют смысл предэкспоненциальных множителей. Таким образом, процесс деструкции пленок ПЭТФ в водных растворах серной кислоты описывается уравнением

$$c_n = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^4 \exp\left(-\frac{20000}{RT}\right) \cdot t \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{l^2}\right) \times \right. \right. \\ \left. \times 2.9 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{12000}{RT}\right) \right] \left. \frac{l^2}{(2n+1)^2 \pi^2 t \cdot 2.9 \cdot 10^{-7} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}^4 \exp\left(-\frac{12000}{RT}\right)} \right\}, \quad (14)$$

которое позволяет количественно прогнозировать хемостойкость ПЭТФ в широких интервалах температур, концентраций серной кислоты и времени.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 449, 1972.
2. D. A. Ravens, Polymer, 1, 375, 1960.
3. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», 1964, стр. 718.
4. Б. И. Борисов, Пласт. массы, 1965, № 4, 50.
5. D. Dusková, Z. Loks, K. Dolecek, Chem. průmysl, 20, 273, 1970.
6. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, 33.
7. Химические реакции полимеров, т. 2, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, стр. 12.
8. C. A. Lane, M. F. Cheung, G. F. Dorsey, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6492, 1968.
9. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 195.
10. А. Н. Мачулис, А. В. Ивикилес, Э. Э. Горнай, В. С. Маркин, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Тр. АН ЛитССР, B1, 151, 1971.
11. Diffusion in polymers, ed. J. Crank, G. S. Park, London — New York, 1968.