

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Письман, М. А. Далин, В. В. Касьянов, Э. С. Мамедова, Азерб. химич. ж., 1963, № 1, 31.
2. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, И. А. Арутюнов, Азерб. химич. ж., 1965, № 3, 73.
3. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Высокомолек. соед., Б13, 80, 1971.
4. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, Chimica e industria, 42, 468, 1960.
5. Д. Хем, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 215.
6. A. Zambelli, A. Lity, G. Tosi, J. Pasquon, Makromolek. Chem., 115, 73, 1968.
7. A. Valvassori, C. Sartori, Chimica e industria, 44, 1091, 1962.
8. Вулканизация эластомеров, под ред. Аллигера, «Химия», 1967, стр. 323.

УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА «СОСЕДА» НА СОЛЬВОЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА

К. В. Белогородская, Н. И. Селиверстова, А. Ф. Николаев

Протекание реакций в цепях многих полимеров и сополимеров определяется не только первоначальным химическим строением макромолекул и их конфигурацией, но и в значительной степени зависит от природы растворителя, влияния соседних звеньев и от тех процессов, которые приводят к изменению конформации макромолекул по мере изменения их состава [1]. Имеющиеся в литературе данные недостаточны для полной оценки таких влияний, их сопоставления и количественной интерпретации, хотя в технике очень часто приходится сталкиваться с процессами превращения макромолекул.

Остается неясным поведение при сольволизе новых сополимеров винилацетата (ВА), содержащих в качестве второго компонента этилен [2, 3], стирол [4], метилметакрилат (ММА) [5, 6] и N-винилфталимид (ВФИ) [7], ставших доступными лишь в последние годы. В данной работе изучена кинетика сольволиза указанных сополимеров, отличающихся составом и природой второго звена.

Экспериментальная часть

Сополимеры ВА со стиролом (ВА-Ст), ММА (ВА-ММА), ВФИ (ВА-ВФИ) и ПВА получали в массе в присутствии триацетилацетоната марганца (III) как инициатора [4]. Сополимеры ВА с этиленом (ВА-ЭТ) были предоставлены из НПО «Пластполимер». Сополимер ВА-ЭТ-10,7 (цифра указывает на содержание звеньев ВА в сополимере, мол. %) изготавливали при высоком давлении. Сополимер ВА-ЭТ-80 синтезировали полимеризацией компонентов в эмульсии при небольшом давлении. Все сополимеры подвергали тщательной очистке и сушке до постоянного веса.

Кислотный сольволиз сополимеров проводили в условиях полной гомогенности процесса на всех его стадиях. Так, кинетические закономерности кислотного алкоголиза сополимеров ВА изучали в растворе диоксан: метанол (4:1). Используемые растворители подвергали тщательной сушке и перегонке, при этом их характеристики соответствовали лит. данным.

Сольволиз изучали в разбавленных растворах при концентрации сополимеров, не превышающей 0,15 мол.%, и избытке H_2SO_4 (0,2 моль/л). Процесс проводили в трехгорной колбе, снабженной обратным холодильником, и обрывали помещением пробы в большой объем воды, при этом продукты реакции осаждались в виде хлопьев. После отмычки от H_2SO_4 сополимеры сушили при 50° (10 тор) и определяли состав по методике [8].

Каждую константу скорости гидролиза рассчитывали по интегральному уравнению скорости реакции первого порядка: $k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}$, где a — начальная концентрация звеньев ВА, x — концентрация звеньев ВА, прореагировавших в момент времени τ . Начальную константу k_0 и степень ускорения реакции m находили по формуле, выведенной Сакурада [9]: $k = k_0 (1 + mx/a)$.

Результаты и их обсуждение

Для ПВА и всех сополимеров ВА наблюдается автокатализический характер течения процесса кислотного сольволиза.

Состав сополимеров влияет на основные параметры процесса (таблица). k_0 зависит не столько от количественного состава сополимера, сколько от природы второго компонента. Более обоснованное заключение о влиянии



природы второго компонента можно сделать, сопоставляя константы скорости алкоголиза звена ВА, заключенного между другими $k_{M_{II}-M_{I}}$. Такие константы были рассчитаны на основании данных о константах сополимеризации, мольной доли ВА в сополимере и исходных мольных соотношений мономеров [9, 10]. Как видно из таблицы, значение $k_{M_{II}-M_{I}}$ меняется с природой соседнего звена, уменьшаясь в следующем ряду: ЭТ>ВА>Ст>ВФИ>ММА.

Из полученных данных следует, что основное влияние оказывает стерический фактор, затрудняющий образование переходного комплекса при реакции сольволиза, а не полярность второго звена. Резкое отличие в константе этой реакции, полученное для сополимера ВА-ММА, позво-

Кинетические параметры процесса кислотного сольволиза сополимеров ВА

Сополимер	Содержание ВА в сополимере, мол. %	$k_0 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	m	$k_{M_{II}-BA-M_{I}}$	U , ккал/моль	Доля звеньев ВА, не гидролизующихся в условиях эксперимента, %	$f_{BA-BA-BA}^*$
ПВА	100	2,35	20,3	2,35	12,8	—	1,0
	10,7	5,50	0,52	—	—	—	—
ВА - ЭТ	49,5	3,90	3,46	5,5	—	—	—
	74,5	2,50	6,70	—	10,2	—	—
ВА - ВФИ	50,8	—	—	—	—	—	—
	79,5	2,08	5,20	1,7	15,9	0,27	0,29
	88,9	2,21	5,50	—	—	0,24	0,28
ВА - Ст	11,7	1,80	8,21	—	—	—	—
	15,2	1,81	9,05	1,8	14,6	—	—
	40,5	1,80	14,1	—	—	—	—
ВА - ММА	20,0	0,02	—	—	—	1,0	—
	45,5	1,31	8,1	—	—	0,19	0,20
	68,0	1,40	7,0	1,1	—	0,38	0,34
	77,6	1,68	7,0	—	25,1	0,35	0,32

* $f_{BA-BA-BA}$ — вероятность содержания триад ВА - ВА - ВА в сополимерах

ляет предположить вероятность корреляции не с объемом бокового заместителя (M_{II}), а с величиной потенциального барьера вращения U , который будет максимальным для MMA ($U=20,0$ ккал/моль). Эти представления согласуются с полученными значениями энергии активации начальных процессов (таблица).

Величина автокаталитического эффекта m мало меняется в изученных пределах температур (50–90°) (рисунок). Однако во всех случаях введение второго компонента снижает автокаталитический эффект, что следует из сравнения констант скоростей реакции алкоголиза ВА–ВФИ-79,5 при концентрации кислоты 0,2 моль/л.

$T, ^\circ\text{C}$	70	80	90
$k_0 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	0,88	2,08	2,91
m	5,0	5,2	4,9

Ранее высказанное Сакурада и Сакагути [11] предположение о пропорциональности автокаталитического эффекта содержанию в цепи ВА-звеньев, не подтверждается нашими данными. Скорее всего автокаталитический эффект зависит от величины блоков ВА в цепи сополимера и, видимо, существует критическая величина такого блока, при которой автокаталитический процесс сохраняется.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
14 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 2503, 1972.
2. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, М. Э. Розенберг, А. П. Кейв, М. В. Кирпичева, Т. К. Соловьева, Пласт. массы, 1969, № 6, 8; Н. В. Даниэль, А. Ф. Николаев, Пласт. массы, 1970, № 6, 7.
3. Н. В. Даниэль, А. П. Кейв, А. В. Клопова, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 45, 1530, 1972.
4. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. И. Дувакина, Т. А. Няппи, Высокомолек. соед., A10, 1806, 1968.
5. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Г. П. Стареевская, Высокомолек. соед., B13, 608, 1971.
6. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Л. В. Чашникова, Ж., прикл. химии, 44, 1605, 1971.
7. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневская, Н. А. Воронова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
8. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1965.
9. J. Sakurada, Химия и технол. полимеров, 2, 80, 1964.
10. Н. А. Платэ, Сб. Успехи химии и технология полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
11. J. Sakurada, J. Sakaguti, D. Nisino, K. Fudrito, K. Ino, J. Chem. Soc. Japan, 68, 847, 1965.

УДК 541(64+127):539.107

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИМИДИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,3',4,4'- ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНИЛОКСИДА И БЕНЗИДИНА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т. И. Борисова, Н. А. Адррова, Н. А. Никонорова

Макромолекулы ароматических полиимидов (ПИ) содержат в основной цепи большое количество циклических группировок, в том числе смежных, имеющих общие связи. Внутреннее вращение в таких цепях су-