

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Высокомолек. соед., A15, 2738, 1973.
2. Н. А. Адроба, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. Н. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A16, 1658, 1974.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, М. М. Котон, Н. А. Адроба, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Ю. С. Надежин, Докл. АН СССР, 219, 1382, 1974.
4. Л. Г. Каварян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
5. В. Г. Дащевский, И. О. Муртазина, Сб. Итоги науки, серия химич., Высокомолек. соед., 1969. Теоретические аспекты конформации макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, «Наука», 1970.
6. Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утесский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова, Высокомолек. соед., A15, 2372, 1973.

УДК 541.64:542.952.7

МЕТОД ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХЕМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

**В. С. Лившиц, Л. Ф. Криворотова, И. А. Цируле,
А. Ф. Алкснис, Г. Тейес, Г. Е. Заиков**

Авторы работы [1] предложили метод оценки молекулярно-массового распределения по кинетике деструкции, подробное обоснование которого содержится в монографии [2].

Однако кинетический деструкционный метод в предложенном варианте применим лишь для начальных стадий гомогенной деструкции, когда разрывы в цепи еще не сопровождаются заметной потерей веса полимера.

В настоящей работе продемонстрировано, что, исходя из степеней гетерогенной хемодеструкции, определенных по потере в весе и по числу разрывов в цепи, можно не только определить закон падения ММ, приводящий к сужению ММР, но и оценить начальные значения ММ полимера. Для этого следует знать, олигомеры какой степени полимеризации приобретают растворимость в избранной для изучения хемодеструкции агрессивной среде.

Олигоэтиленоксалат (ОЭО) синтезировали по способу, описанному в работе [3]. Полигликолид получен полимеризацией гликоглида при 170° в присутствии SbF_3 [4]. Щелочной гидролиз названных полизифиров изучали в терmostатированной стеклянной ячейке в растворах KOH соответствующей концентрации при 40–55°. Значение pH среды контролировали с помощью pH-метра – милливольтметра типа РН-673, и расход щелочи на реакцию гидролиза компенсировали непрерывным добавлением более концентрированного (0,1 н.) раствора KOH. Периодическое извлечение, сушка и взвешивание образца полимера, имевшего форму таблетки диаметром 9,5 мм, занимали ~ 80 сек. Отношение исходного объема раствора щелочи к начальному весу образца составляло 200–250 мл/г.

В табл. 1 приведены вычисленные по уравнениям $\sigma_1 = 2/(\bar{P}_n - 1)$ и $\sigma_{1+2} = 4/(\bar{P}_n - 1)$ относительная доля концевых σ_1 и суммарная относительная доля концевых и предконцевых σ_{1+2} связей в полимерах со среднечисленной степенью полимеризации \bar{P}_n в диапазоне от 4 до 3000.

Вследствие того, что скорости щелочного гидролиза второй сложноэфирной группы в дизифирах щавелевой кислоты на ~4 десятичных порядка меньше, чем первой [5], можно полагать, что ОЭО деструктирует по закону случая с чередованием гидролизованных и негидролизованных звеньев.

Таблица 1

Вероятности отщепления мономерных и димерных фрагментов при единичном разрыве цепи по закону случая

\bar{P}_n	σ_1	σ_2	\bar{P}_n	σ_1	σ_2
4	0,667	1,0	32	0,065	0,129
5	0,500	1,0	64	0,032	0,064
6	0,400	0,800	100	0,020	0,040
8	0,285	0,570	500	0,004	0,008
10	0,222	0,444	1000	0,002	0,004
16	0,133	0,266	3000	0,0006	0,0012

Таблица 2

Кинетические данные по щелочному гидролизу олигостиленоксалата и полигликолида

Время, мин	$\text{СГ}_{\text{мол}}$	$\text{СГ}_{\text{вес}}/\text{СГ}_{\text{мол}}$
0	0	0,228/0,0004 *
29/17 *	0,259/0,163 *	(получено экстраполяцией)
44/43	0,394/0,344	0,312/0,0006
70/69	0,627/0,454	0,357/0,102
/92	/0,527	0,405/0,175
		/0,235

* В числителе данные для ОЭО (0,01 н. КОН, 46°), в знаменателе — для полигликолида (0,05 н. КОН, 5°)

Естественно, что по мере увеличения доли разорванных связей δ в макромолекуле каждый следующий разрыв должен сопровождаться все большей и большей потерей веса. При равных δ потеря в весе будет тем меньше, чем больше исходные значения \bar{P}_n . В самом деле, для обоих полимеров потеря в весе увеличивается во времени по параболическому закону.

В табл. 2 приведены кинетические данные по гидролизу ОЭО в растворе КОН, выраженные в виде отношения степеней гидролиза (СГ), оцененных по потере веса ($\text{СГ}_{\text{вес}}$) и по расходу щелочи ($\text{СГ}_{\text{мол}}$) соответственно, а также соответствующие данные по гидролизу полигликолида. Вследствие того, что гетерогенный гидролиз протекает с поверхности S (т. е. по псевдонулевому порядку) при условии, что $S = \text{const}$ (т. е. до средних конверсий), отношение $\text{СГ}_{\text{вес}}/\text{СГ}_{\text{мол}}$ вплоть до конверсий 0,4—0,5 линейно зависит от времени гидролиза.

Если исходить из того, что димеры этиленоксалата нерастворимы в воде, тогда как димер гликолида — дигликоловая кислота — растворим, то уменьшение веса в первом случае реализуется лишь при разрыве цепи вблизи последнего мономерного звена а во втором — и вблизи предпоследнего мономерного звена. Поэтому можно ожидать, что при равном количестве разрывов в ОЭО и полигликолиде и равной степени полимеризации относительно большая потеря веса будет наблюдаться в случае деструкции полигликолида. Следует отметить, что при деструкции по закону концевых групп $\text{СГ}_{\text{вес}}/\text{СГ}_{\text{мол}} = \text{const} = 1^*$.

* Выбор в качестве характеристики процесса отношения $\text{СГ}_{\text{вес}}/\text{СГ}_{\text{мол}}$ удобен тем, что оно не зависит от начальных условий опыта, а только от ММ и ММР образца. Факт несовпадения степеней конверсии, вычисленных по потере веса и по накоплению продукта (шавелевой кислоты), отмечен впервые в работе [6], посвященной гидролизу ароматических поликсалинов, но не получил количественной интерпретации.

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что для исходного образца ОЭО \bar{P}_n составляет ~ 10 , по результатам определения по концевым СООН-группам — 8,05. Для высокомолекулярного полигликолида, полученного в присутствии трехфтористой сурьмы по механизму живых цепей [4], в соответствии с предлагаемым методом возможна лишь приближенная оценка ($\bar{P}_n \approx 3000$) *.

Применимость метода при обычной точности определения СГ_{вес} и СГ_{мол} ограничивается, по-видимому, полимерами с $\bar{P}_n \leq 100$. Предлагаемый метод особенно эффективен для тех полимеров, определение ММ которых обычными методами вследствие малой растворимости затруднительно.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1475, 1968.
2. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
3. Э. Ф. Бейнарович, А. Ф. Алкснис и др., Авт. свид. 403701; Бюлл. изобретений, 1973, № 43.
4. Г. С. Санина, А. К. Хомяков, М. В. Фомина, В. С. Лившиц, В. А. Савин, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 221, 4, 892, 1975.
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетероритических органических реакций, под ред. В. А. Пальма, т. 1 (2), «Наука», 1975, стр. 88.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., 6, 1335, 1964.

УДК 541.64:539.2:547(256.2+28)

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ AlR_3 — ЭФИР — ВОДА — АЦЕТИЛАЦЕТОН

Э. И. Родина, С. Е. Курлянд, Н. А. Силина,
Ю. А. Горин, А. И. Марей

Высокомолекулярные полимеры на основе окси пропилена (ОП), синтезированные в присутствии каталитических систем алюминийалкил — эфир — вода — ацетилацетон представляют значительный интерес, так как на их основе можно получать резины с ценным комплексом свойств [1, 2]. Однако в литературе имеется сравнительно мало данных о структуре полипропиленоксидов (ПОП), полученных в присутствии вышеуказанных катализаторов [3].

В данной работе проведено изучение зависимости структуры ПОП от состава каталитического комплекса и условий полимеризации.

ОП последовательно сушили КОН и цеолитами NaA, перегоняли в токе аргона; т. кип. 34,5—35°, d_4^4 0,8694. Аллилглицидиловый эфир (АГЭ) сушили цеолитами NaA, перегоняли в токе аргона; т. кип. 154°. Алюминийорганические соединения: триэтилалюминий (ТЭА) и триизобутилалюминий (ТИБА) в растворе толуола, анализировали иодометрически [4]. Диэтиловый эфир (ЭФ) очищали сульфатом закисного железа, отмывали водой, сушили цеолитами, кипятили и перегоняли над металлическим натрием. Ацетилацетон (АА) последовательно сушили сульфатом натрия и цеолитом NaA, перегоняли в токе аргона; т. кип. 135,5—137°. Растворители (цикло-

* Степень полимеризации, определенная в предположении, что на каждую молекулу SbF_3 при полимеризации образуется одна макромолекула полигликолида, была равна ~ 3000 . К сожалению, нерастворимость высокомолекулярного полигликолида в известных органических растворителях не позволяет определить эффективность инициирования из значения среднечисленной ММ полимера.