

няя длина силоксановой цепи, приходящаяся на каждую привитую молекулу, остается приблизительно равной.

При гель-хроматографировании фракций не удалось получить четкой зависимости v_{el} от M . Но все становится на свои места, если построить ее с учетом размеров клубков в координатах $v_{el} - \{\lg M[\eta]\}$. Характеристическая вязкость $[\eta]$ была измерена на вискозиметре с висячим уровнем, в этилацетате при $30 \pm 0,05^\circ$. Диаметр капилляра 0,34 мм, время истечения растворителя 179 сек. Ввиду малой вязкости исследуемых сополимеров работали с концентрациями 1,2–0,2%. Полученная универсальная калибровочная зависимость [5] приведена на рис. 3.

Исследование пеностабилизирующей способности * исходных КЭПов и их фракций в простых полизэфирах показало, что с увеличением числа привитых полизэфирных блоков в молекуле сополимера пеностабилизирующая способность возрастает. Фракции с меньшим числом полизэфирных блоков и меньшей молекулярной массой работают как пеностабилизаторы гораздо хуже.

Таким образом, в промышленных КЭПах этого типа для улучшения их пеностабилизирующей способности в системе простых полизэфиров для жестких пен следует стремиться к меньшему количеству низкомолекулярных фракций и узкому распределению по составу.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Вахтина, Т. Беттгер, А. П. Андреев, О. С. Новожилова, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A18, 2138, 1976.
2. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Заводск. лаб., 41, 315, 1975.
3. I. A. Wachtina, O. G. Tarakanow, Plaste und Kautschuk, 1974, 21, 28.
4. И. А. Вахтина, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
5. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, Polymer Letters, 5, 753, 1967.

УДК 541.64:546.27

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИМЕТИЛЛЕВОГЛЮКОЗАНА В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

Перникис Р. Я., Аксите Б. К.

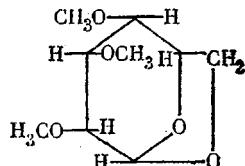
При полимеризации триметиллевоглюказана (ТМЛГ) под действием эфирата трехфтористого бора образуются высокомолекулярные линейные полисахариды [1–5]. В этих работах основное внимание обращено на подбор эффективных каталитических систем, растворителей, других условий реакций, однако в опубликованных материалах не нашли отражение закономерности полимеризации ТМЛГ и ее кинетические характеристики.

В настоящее время довольно подробно исследована полимеризация циклических эфиров [6–9] и ацеталий [10–12]; установлено, что их полимеризация протекает без индукционного периода и характеризуется наличием истинного равновесия. Активный центр в обоих случаях представляет собой триалкилоксониевый ион.

Левоглюказан и его простые эфиры можно рассматривать как замещенные ацетали, и поэтому они являются интересными объектами для

* Определения пеностабилизирующей способности исходных КЭПов и их фракций проводили под руководством Е. Г. Дубяги в ее группе.

изучения тех закономерностей, которые вносит в процесс полимеризации замещенная бициклическая структура левоглюкозана по сравнению с простейшими циклическими ацеталиями.



Цель настоящей работы – исследование общих закономерностей полимеризации ТМЛГ под действием эфирата трехфтористого бора.

ТМЛГ получали из левоглюкозана двукратным метилированием диметилсульфатом [13], дважды перекристаллизовывали из петролейного эфира, сушили в вакууме при 40°C ; т. пл. $61,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -58,8^\circ$ (в воде). Хлористый метилен очищали по

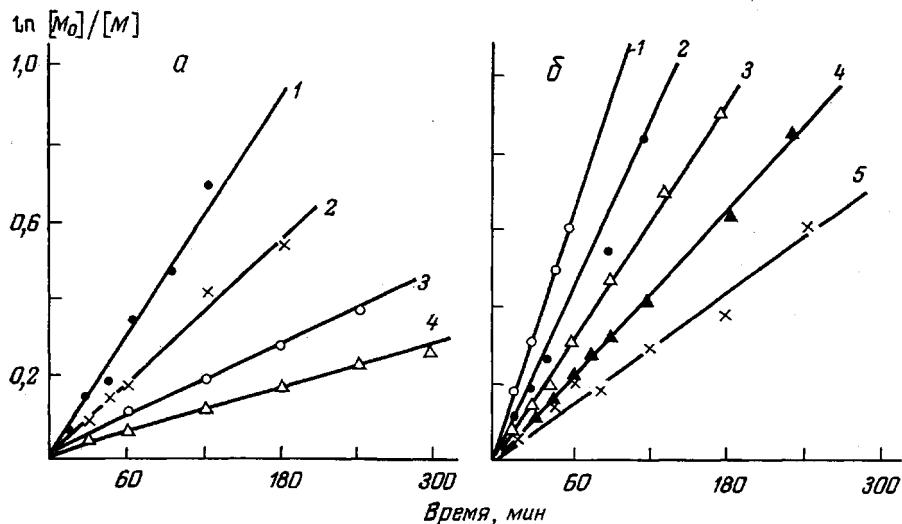


Рис. 1. Влияние начальной концентрации мономера (а) и катализатора (б) на кинетику полимеризации ТМЛГ при -20°C :

а: $[C] = 0,15 \text{ моль/л}$; $[M]_0 = 5$ (1), 4 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4); б: $[M]_0 = 5 \text{ моль/л}$; $[C] = 0,36$ (1); 0,15 (2); 0,15 (3); 0,10 (4) и 0,05 моль/л (5)

методике [12]. Эфират трехфтористого бора дважды перегоняли, собирали фракцию с т. кип. $126-127^\circ$ и дозировали в тонкостенные стеклянные шарики.

Для снятия кинетических кривых применяли ампульный и хроматографический методы. Заполнение ампул проводили на высоковакуумной установке, которую перед опытами подвергали длительному вакуумированию при $1 \cdot 10^{-4} \text{ тор}$.

По окончании полимеризации ПТМЛГ растворяли в хлороформе, растворяли нейтрализовали 10%-ным раствором бикарбоната натрия, после чего хлороформенный раствор дважды промывали водой и осаждали в 10-кратный избыток этилового или метилового спирта.

Для исследования начальной стадии полимеризации применяли газохроматографический метод. Анализ проводили на хроматографе «Вырхром А-1» с плазменно-ионизационным детектором.

Скорости газа-носителя (гелий) 50 мл/мин и водорода 50 мл/мин, скорость воздуха 500 мл/мин. Температура плазменно-ионизационного детектора 300° , испарителя 250° ; чувствительность детектора 10^{-8} г/л .

В качестве жидкой фазы использовали 15 или 10% апиезона на твердом носителе – хроматоне N-AW-HMOS или инертоне AW-HMOS. Время выхода всех компонентов ~ 5 мин.

Исследование кинетики полимеризации ТМЛГ в хлористом метилене связано с известными экспериментальными трудностями из-за того, что

образующийся в ходе реакции ПТМЛГ при 50%-ной конверсии нерасторвим в реакционной среде. Вследствие этого полимеризацию в гомогенных условиях можно исследовать лишь в ограниченной области.

В отличие от полимеризации циклических эфиров [6, 7] и ацеталей [10—12] полимеризация ТМЛГ под влиянием эфирата трехфтористого бора

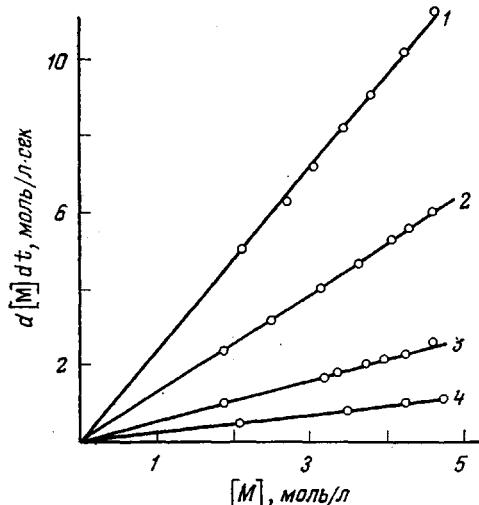


Рис. 2

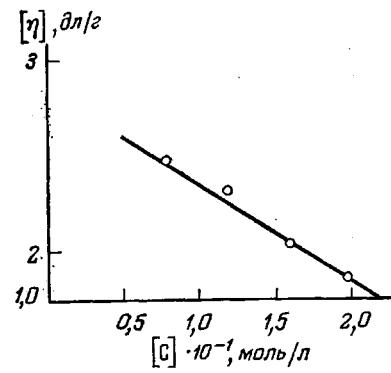


Рис. 3

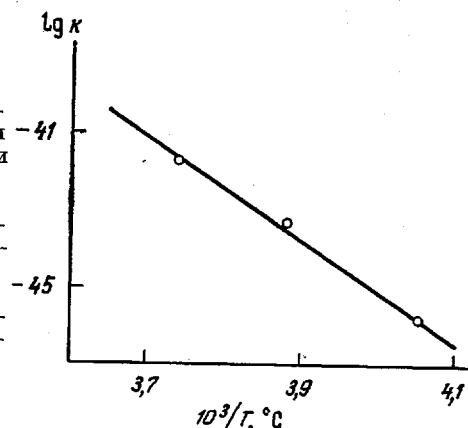


Рис. 4

ра протекает без индукционного периода; кинетические порядки поモノмеру и катализатору равны единице (рис. 1).

Изменение скорости с глубиной полимеризации для различных концентраций катализатора выражается прямыми линиями, пересекающими на оси абсцисс в нулевой точке (рис. 2). В отличие от полимеризации ТГФ и 1,3-диоксолана, для которых была установлена равновесная концентрация, в случае полимеризации ТМЛГ в применяемых нами условиях равновесия в реакции не наблюдалось.

Таким образом, скорость полимеризации ТМЛГ под действием эфирата трехфтористого бора описывается уравнением

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[C]_0[M]_0$$

Константы скорости полимеризации ТМЛГ при -5 , -15 и -20° , определенные из полученных экспериментальных данных, равны $3,95 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ соответственно.

При исследовании влияния концентрации катализатора на молекулярную массу (вязкость) образующегося полимера было показано, что в интервале концентраций катализатора $0,05$ — $0,2 \text{ моль/л}$ вязкость обратно пропорциональна концентрации катализатора, рис. 3.

Исследование реакции в интервале температур -35 — 0° показало значительную зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы от температуры.

На основании зависимости константы скорости полимеризации от температуры были определены энергия активации реакции роста $E_p = -6,37 \text{ ккал/моль}$ (рис. 4), предэкспоненциальный множитель $6,35 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, а также энталпия и энтропия полимеризации $\Delta H = -6,1 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S = -44 \text{ ккал/моль}\cdot\text{град}$.

Полученная величина энергии активации роста для ТМЛГ мало отличается от полученной для диоксолана $E_p = 6,7 \text{ ккал/моль}$ [13].

Согласно литературным данным [14], прочность комплекса фтористого бора с эфирами возрастает при переходе от диэтилового эфира к ТГФ, что обусловлено большей основностью молекулы циклического эфира [15]. Исходя из этого, можно полагать, что кислотность оксониевого иона должна понижаться, а стабильность его будет возрастать при переходе от триэтилоксониевого иона к этилтетраметиленоксониевому [16]. Таким образом, ТМЛГ, близкий по своей основности к эпихлоргидрину [17], образует сравнительно нестабильный комплекс, устойчивый при низких температурах, что и обусловило проведение реакции при температурах -20 — -30° .

Из полученных данных, согласно которым молекулярная масса (вязкость) возрастает с глубиной полимеризации и обратно пропорциональна концентрации катализатора, можно предположить, что процесс полимеризации ТМЛГ протекает по типу «живущих полимеров» и без обрыва реакционных цепей. Катионную полимеризацию с образованием высокомолекулярных «живущих» полимеров в случае ТГФ наблюдали авторы работы [16]. Обрыв молекулярных цепей является результатом взаимодействия активного центра с примесями, в частности со следами воды.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, О. П. Голова, В. А. Сергеев, Н. М. Мерлис, Р. Я. Шнир, Высокомолек. соед., 3, 477, 1961.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Я. А. Сурна, Р. Я. Перникис, Высокомолек. соед., 5, 1593, 1964.
3. Р. Я. Перникис, Я. А. Сурна, Б. Я. Дзвинко, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1970, 501.
4. E. R. Ruckel, S. Schuerch, J. Organ. Chem., 31, 2233, 1961.
5. C. C. Tu, S. Schuerch, Polymer Letters, 1, 163, 1963.
6. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2090, 1964.
7. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 108, 1968.
8. Е. Б. Людвиг, Б. А. Розенберг, Т. М. Зверева, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 269, 1965.
9. D. Vofsi, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., A3, 3261, 1965.
10. Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A11, 200, 1969.
11. З. Н. Нысенко, Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, А. П. Климов, В. А. Пономаренко, Г. В. Исакулянц, Высокомолек. соед., A18, 1696, 1976.

12. J. Jamashita, M. Okada, H. Kasahara, Makromolek. Chem., 117, 256, 1968.
13. W. N. Hawort, G. X. Heiteh, J. Chem. Soc., 113, 194, 1918.
14. H. C. Brown, K. M. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2557, 1942.
15. H. E. Wirth, P. I. Slick, J. Phys. Chem., 66, 2277, 1962.
16. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 203, 1964.
17. Б. К. Аксите, Кандидатская диссертация, Рига, ИХД АН ЛатвССР, 1972.

УДК 541.64:542.954:532.77

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

Камзолкина Е. В., Тейес Г., Маркин В. С., Нечаев П. П.

В последние годы появились работы, в которых экспериментально обнаружено падение ММ полиамидокислот (ПАК) в ходе термической имидизации [1–3]. В работе [1] была предложена схема процесса, учитывающая реакции имидизации, внутримолекулярного распада и синтеза ПАК, позволившая количественно описать экспериментальные данные. Это дало возможность разделить константы скоростей отдельных реакций, но вместе с этим возникла новая задача — о роли каждой реакции в процессе термической имидизации. Однако на практике трудно создать модельный полимер, при имидизации которого какая-либо константа скорости менялась в заданное число раз, а другие оставались неизменными. В таких случаях обычно проводят численное моделирование процесса, меняя каждую из констант скоростей при постоянных других.

Подобный подход был использован в работах [4–6] для описания процесса синтеза ПАК. Авторы учили пять возможных реакций: синтез, имидизацию, гидролиз амидных связей водой, гидролиз ангидридных групп и внутримолекулярный распад *o*-карбоксиамидных связей, оценили вклад каждой реакции и описали экспериментальные результаты. По-видимому, эти пять реакций протекают и при термической имидизации ПАК. Однако, по нашему мнению, вклад реакции гидролиза амидной связи в ПАК будет очень мал, так как константа скорости внутримолекулярного распада на несколько порядков больше константы скорости гидролиза амидной связи *. Отношение этих констант меняется в зависимости от строения объекта. Так например, константа скорости внутримолекулярного распада фталаниловой кислоты больше константы гидролиза бензанилида в $3,6 \cdot 10^3$ [7], в случае фталаминовой кислоты и бензамида в $7,5 \cdot 10^5$ [8], а диметил-*N*-*n*-пропилмаламиновой кислоты и *N*-метилакриламида в $4 \cdot 10^{10}$ раз [9] **. Поэтому в наших расчетах эта реакция не учитывается.

Реакция гидролиза ангидридов, которая является реакцией обрыва полимерной цепи и имеет очень большое значение при синтезе ПАК, в наших расчетах также не учитывается, так как в работе [10] было показано, что эта реакция при температуре выше 200° становится обратимой, поэтому не лимитирует реакцию синтеза, т. е. рост цепи, и не влияет на ход процесса термической имидизации [11].

* Во всех случаях используется константа скорости гидролиза псевдопервого порядка (включающая воду).

** По-видимому, в работах [4–6] используется завышенное значение константы скорости гидролиза амидной связи, что при численном моделировании процесса может приводить к уменьшению вклада реакций гидролиза ангидридных групп и внутримолекулярного распада.