

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРАЗИДОВ КИСЛОТ
НА *цис-транс*-ИЗОМЕРИЗАЦИЮ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

*Асрап Дж., Федотова О. Я., Коршак В. В.,
Брысин Ю. П., Смирнова Т. А.*

При поликонденсации гликолей с малеиновым ангидридом или кислотой последняя, а также ее эфиры обычно превращаются в *транс*-изомеры — фумаровую кислоту и фумараты.

Изучение процесса изомеризации ненасыщенных кислот и установление зависимости его от различных факторов представляют большой интерес [1], так как содержание фумаратных звеньев определяет многие физико-механические свойства отверженных полиэфиров. Так, например, показано, что сополимеры фумаратов во всех случаях имеют более высокие показатели твердости и разрушающего напряжения при изгибе и растяжении [2–4], а также теплостойкости [4]. Это различие связано с большей активностью фумаратов в процессе образования поперечных связей (спицирования) и пониженной, по сравнению с малеинатами, способностью присоединять гликоли по двойным связям.

В качестве катализаторов *цис-транс*-перегруппировки предложено использовать вещества кислого и щелочного характера: NaH_2PO_4 и H_3PO_4 [5], первичные и вторичные амины, в том числе циклические [6], особенно пиридин [4], а также амиды (мочевину) [7].

В связи с применением дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот для модификации ненасыщенных полиэфиров — полиэтиленгликоль-малеинатфталатов [8, 9], мы исследовали влияние этих соединений на процесс *цис-транс*-изомеризации.

Исследовали дигидразиды алифатических кислот от щавелевой до азелainовой. Влияние этих соединений на процесс изомеризации было изучено на примере ненасыщенного полиэфира, получаемого поликонденсацией малеинового и фталевого ангидридов с этиленгликolem при мольном соотношении 0,64 : 0,36 : 1,1.

Исследования проводили в процессе поликонденсации в расплаве при $190 \pm 1^\circ$. Кинетику изомеризации контролировали по изменению содержания фумаровой кислоты в пробах, отобранных в процессе полиэтерификации через 1 час после установления температуры 190° .

Степень изомеризации определяли методом ЯМР и полярографическим методом раздельного определения малеинатных и фумаратных звеньев.

Содержание фумаратных звеньев методом полярографии определяли на полярографе ППТ-1.

Спектры растворов полиэфиров в ацетоне снимали при комнатной температуре на спектрометре «Perkin Elmer R-12», рабочая частота спектрометра 60 МГц. Параллельно определяли концентрацию карбоксильных групп методом потенциометрического титрования.

При определении влияния количества дигидразида щавелевой кислоты на *цис-транс*-изомеризацию было показано, что введение этого вещества в количествах от 0,01 до 0,10 моля воздействует на степень изомеризации малеинатов в фумараты, особенно в начальный период поликонденсации, причем степень изомеризации повышается с увеличением концентрации дигидразида.

Наиболее эффективным оказалось введение 0,1 моля гидразида щавелевой кислоты, поэтому в дальнейшем влияние дигидразидов ряда кислот от малоновой до азелайновой было исследовано при том же количестве дигидразидов.

На основании полученных результатов (рис. 1, таблица), можно сделать вывод, что по истечении 5 час поликонденсации (при к. ч. 50–

60 мг КОН/г) при концентрации 0,10 моля дигидразидов (из расчета на исходную рецептуру) изомеризация практически завершается.

Если через 30 мин после начала процесса без участия дигидразидов фумараты в реакционной смеси не были обнаружены, то в присутствии

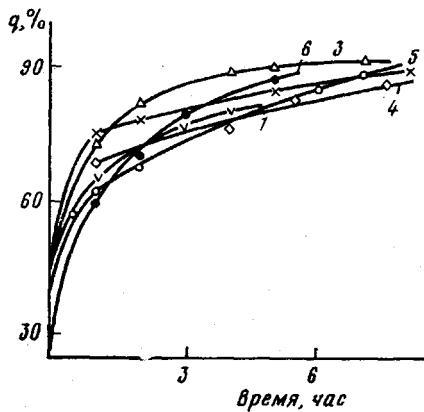


Рис. 1. Зависимость изменения степени изомеризации q от времени в присутствии 0,1 моля дигидразидов малоновой (1), янтарной (2), глутаровой (3), азелainовой (4), пимелиновой (5) и адипиновой кислот (6)

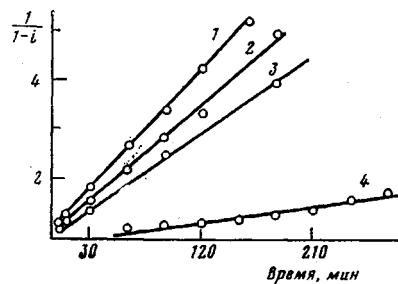


Рис. 2. Зависимость $1/(1-i)$ от времени при проведении процесса в присутствии 0,10 (1), 0,05 (2), 0,01 моля дигидразида щавелевой кислоты (3), 4 — без модификатора

дигидразидов за этот промежуток времени доля фумаратов от общего количества ненасыщенных кислот составляет около 40–50 вес. % (рис. 1).

В конечных продуктах поликонденсации, полученных в присутствии дигидразидов, имела место большая степень изомеризации (до 95%) ма-

ленинатов в фумараты в процессе полизтерификации в присутствии 0,10 моля различных гидразидов

Дигидразид кислоты	Изменение к.ч., мг КОН/г (в числителе) и степени изомеризации, вес. % (в знаменателе) при времени поликонденсации, час							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Малоновой	80	71	50	36	—	—	—	—
	65,2	77,9	76,4	78,2	—	—	—	—
Янтарной	108	90	80	76	58	—	—	—
	73,8	75,0	78,1	86,8	92,5	—	—	—
Глутаровой	102	82,5	77	72	64	49	—	—
	70,0	81,8	88,0	89,0	90,0	90,3	—	—
Адициновой	125,0	108,0	79,0	72,0	64,0	53,0	—	—
	60,0	66,1	82,0	88,0	88,8	90,0	—	—
Пимелиновой	160	125	105	89	75	68	55	44
	60	70	78,5	80,5	82,0	85,0	87,0	88,6
Азелайновой	144,0	94,0	75,0	65,0	57,0	50,0	45,0	—
	66,0	70,0	75,9	78,9	86,1	86,5	86,6	—
Бензойной	190,0	180,0	98,0	90,0	68,0	50,0	46,0	—
	46,3	55,6	55,9	75,5	77,2	78,0	84,0	—

ленинатов в фумараты, которая достигалась значительно быстрее, чем в случае синтеза ненасыщенных олигоэфиров без них. Степень изомеризации конечного продукта увеличивается с увеличением количества дигидразидов.

Представлялось интересным изучить изменение степени изомеризации в присутствии дигидразидов во времени. Для этого синтез олигоэфиров контролировали по изменению степени изомеризации. Была найдена зависимость $1/(1-i)$ от времени. Как видно из рис. 2, процесс изомеризации, как для чистого полиэфира, так и для модифицированного дигидразидом щавелевой кислоты, подчиняется закономерностям реакции второго порядка.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
17 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. S. K. Gupta, R. R. Thanry, Macromolec. Chem., 139, 103, 1970.
2. Д. М. Филиппенко, Л. Н. Седов, Е. А. Хромова, Ф. Г. Алексеева, Пласт. массы, 1974, № 12, 31.
3. E. E. Parker, Ind. Engng Chem., 58, 53, 1966.
4. P. Penczek, T. Lewandoska, Polimery, Trzeczywielkocz, 13, 59, 1968.
5. C. Bischof, R. Kressig, H. John, Plaste und Kautschuk, 17, 801, 1970.
6. H. Janssen, Chimia, 19, 154, 1965.
7. Ю. П. Брысин, О. Я. Федотова, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1977, № 9, 64.
8. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, О. И. Сиверцева, Т. А. Смирнова, Высокомолек. соед., B20, 540, 1978.
9. Дж. Аспар, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, В. В. Коршак, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1978, № 11, 17.

УДК 541.64:539.199

ОБ АНОМАЛЬНОМ ПЕРЕХОДЕ КЛУБОК — ГЛОБУЛА В ГЕТЕРОПОЛИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЕ

Кузнецов Д. В., Хохлов А. Р.

К настоящему времени выяснено как изменяется конформация гомополимерной макромолекулы в предельно разбавленном полимерном растворе при изменении качества растворителя — от рыхлого флюктуирующего клубка (в хорошем растворителе) до плотной сколлапсированной глобулы (в осадителе) [1]. Гетерополимерные макромолекулы изучены намного хуже, несмотря на то, что в этом случае имеется гораздо больше возможностей. Об одной из таких возможностей, не реализующихся в гомополимере, и пойдет речь в данной работе.

Мы рассмотрим макромолекулу статистического сополимера, состоящую из двух сортов мономерных звеньев А и Б. Доля p звеньев типа А пусть будет гораздо меньше единицы ($p \ll 1$). Будем также считать, что взаимодействия Б — Б и А — Б соответствуют чистому отталкиванию за счет непроницаемости мономерных звеньев, а взаимодействие А — А отвечает сильному притяжению*. Другими словами, растворитель является хорошим для звеньев сорта Б и очень плохим для звеньев сорта А.

В данной работе мы покажем, что переход клубок — глобула для описанной макромолекулы будет отличен по своему типу от перехода клубок — глобула в гомополимерной макромолекуле. Известно [1], что этот переход происходит в случае гомополимера несколько ниже θ -температуры и, являясь фазовым, сопровождается существенными предпереходными явлениями в глобуллярной фазе, в результате которых при приближении к точке перехода глобула сильно разбухает. Мы покажем, однако, что в рассматриваемой гетерополимерной макромолекуле переход клубок — глобула

* Разумеется, всюду идет речь о взаимодействиях, перенормированных присутствием молекул растворителя.