

радикалы быстро гибнут в начале хлорирования. Однако если в процессе рекомбинации и миграции радикалов в «шпоре» остается один радикал, то вероятность его гибели значительно уменьшается. Вероятность обрыва цепи близка к нулю и для свободных валентностей, переместившихся за пределы «шпоры». Суммарный эффект накопления связей C—Cl замечен при этом из-за большого количества «шпор» и большой длины кинетической цепи.

Другой возможной причиной осуществления «безобрывного» цепного процесса может быть то, что гибель радикалов при пострадиационном хлорировании является диффузионно-контролируемой реакцией [5] и протекает с заметной скоростью лишь в нестационарном режиме, а при переходе в стационарный режим скорость их гибели падает практически до нуля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан А. М., Ласэрна Б., Стояченко И. Л., Шкларова Е. И., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 829.
2. Левицкий М. Б., Рогинский В. А., Джагацпанян Р. В., Пшежецкий С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 48.
3. Левицкий М. Б., Ронкин Г. М., Джагацпанян Р. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 567.
4. Левицкий М. Б., Джагацпанян Р. В. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 5, с. 387.
5. Беренфельд В. М., Джагацпанян Р. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 638.

Поступила в редакцию
20.III.1981

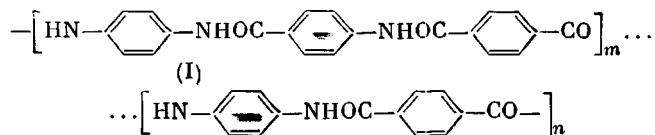
УДК 541.64:546.226

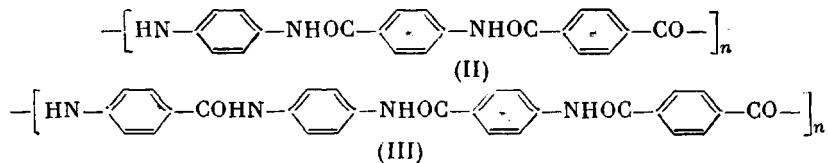
О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИ-*n*-АРАМИДОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б.,
Савинов В. М.*

В работе [1] исследована кинетика гидролиза поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) в концентрированной серной кислоте. Сведения по этому вопросу для других поли-*n*-арамидов (ПАА) в литературе отсутствуют. В настоящей работе сделана попытка в какой-то степени восполнить этот пробел, в частности выяснить влияние структуры цепей на процесс деструкции некоторых ПАА-аналогов ПФТА в 96,5%-ной серной кислоте.

Исследовали сополиамиды структуры типа I, полиамиды со структурой II и III, а также поли-*n*-бензамид (ПБА). Сополиамиды I получали низкотемпературной поликонденсацией смеси солянокислого *n*-фенилендиамина и диаминобензанилида (ДАБА) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (ХАТК) по способу, описанному в работе [2]. Содержание ДАБА в смеси диаминов составляло 10, 30 и 50 мол.%. По этому же способу из ХАТК и соответствующих диаминов (ДАБА и 4,4'-диамино-дibenзоил-1,4-фенидиамина) получали полиамиды II и III. ДАБА — опытно-промышленный продукт (ГУ 6-14 259-75) — промывали этанолом и сушили под вакуумом при 60° до постоянного веса. Полученный таким образом ДАБА имел т. пл. 206° и содержание основного вещества 99,2% (по методу diazotирования). Поли-*n*-бензамид синтезировали низкотемпературной поликонденсацией хлоргидрата *n*-аминобензоилхлорида в DMAA с LiCl [3]. Ниже приведены структурные формулы исследованных полимеров I—III.





Деструкцию в 96,5%-ной серной кислоте и обработку кинетических данных проводили по методике, описанной ранее [1]. В дополнение к ней следует сказать, что величины ММ для ПБА рассчитывали из формулы $[\eta]=1,9 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,7}$ [4]. В случае образцов I–III применяли ту же расчетную формулу, что и для ПФТА [1]. Основанием для этого служило то, что при одинаковом химическом составе с ПФТА и ПБА указанные образцы по структуре цепей занимают промежуточное положение между этими граничными полимерами (ближе к ПФТА). Согласно работе [4], расчетные формулы для ПФТА и ПБА в соответствующем интервале ММ практически не отличаются. Исходные ММ изученных образцов, вычисленные по соответствующим формулам, имели следующие значения:

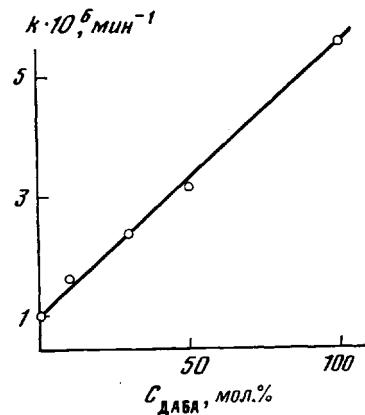
Образец	I (10 мол.% ДАБА)	I (30 мол.% ДАБА)	I (50 мол.% ДАБА)	II	III	ПБА
$M \cdot 10^{-3}$	42	42	30		22	47 17 12

Данные по кинетике деструкции, полученные для исследованных ПАА при 80°, по характеру зависимости обратной средневесовой ММ от времени, не отличаются от приведенных в работе [1].

Чтобы однозначно сравнивать константы скорости гидролиза для всех изученных образцов, расчеты вели на мономерное звено с $M=119^1$. Эффективная константа скорости увеличивается линейно с ростом количества звеньев ДАБА (рисунок). Константы для образца III и ПБА имеют значения $4,5 \cdot 10^{-6}$ и $96 \cdot 10^{-6}$ мин⁻¹ соответственно. Таким образом, исследованные ПАА можно расположить в следующий ряд по гидролитической устойчивости: ПФТА > > I (10%) > I (30%) > I (50%) > III > II > ПБА.

Найденную закономерность в изменении гидролитической устойчивости ароматических полиамидов в зависимости от структуры цепей можно попытаться объяснить качественно, на основе представлений об электронных смещениях в органических молекулах. Если оперировать понятием биполярности резонансных структур амидной группы [6], то в структуре цепей ПФТА диполи соседних групп, в грубом приближении, направлены на встречу друг другу. Это препятствует преимущественному смещению электронов в сторону той или иной амидной группы. Введение в цепь ПФТА сомономера ДАБА, который содержит очень сильное поляризующее звено $-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ [7], приводит к увеличению поляризации амидной связи, а следовательно, и к ее ослаблению. С ростом концентрации сомономера растет число таких ослабленных амидных связей. В результате эффективная константа скорости гидролиза увеличивается (рисунок). В ПБА все амидные группы расположены одинаково, поэтому скорость гидролиза его наибольшая.

На основании вышеизложенного можно заключить, что скорость гидролиза поли-*n*-арамидов в концентрированной серной кислоте коррелирует с поляризацией амидной связи, определяемой первичной структу-



Зависимость константы скорости гидролиза полиамидов I и II в 96,5%-ной H₂SO₄ при 80° от концентрации ДАБА

¹ В отличие от работ [1, 5], в которых расчеты проведены на повторяющееся звено с $M=238$ для ПФТА.

рой их цепей. Для полисопряженных систем, к которым относятся и ароматические полиамиды [8], это означает также корреляцию с сопряжением цепи, или ее ароматичностью.

Поэтому можно сказать, что устойчивость пара-ароматических полiamидов к деструкции в крепкой серной кислоте падает с ростом эффективности сопряжения по цепи, или ее ароматичности; т. е. наблюдается обратная зависимость той, которая имеет место, например для термической и термоокислительной деструкции [9]. По нашему мнению, это обстоятельство может иметь большое значение для установления механизма гидролиза амидов в концентрированных кислотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красноперова А. В., Голубев В. М., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 923.
2. Савинов В. М., Ротенберг Ю. Б., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 151.
3. Калмыкова В. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИИВ, 1975, с. 32.
4. Schaeffgen J. R., Foldi V. S., Logullo F. M., Good V. H., Gulrich L. W., Killian F. L. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 1, p. 69.
5. Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 139.
6. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. 2-е изд. доп. М.: Мир, 1978, т. 2, с. 71.
7. Коган И. М. Химия красителей. 3-е изд. М.: Госхимиздат, 1956, с. 41.
8. Беляков В. К., Каган Г. И., Кособуцкий В. А., Кузнецов Г. А., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 9, с. 657.
9. Берлин А. А. Хим. пром-сть, 1960, № 5, с. 375.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
21.III.1981

УДК 541(64+15):547.995.17

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕПАРИНА С ПРОИЗВОДНЫМИ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Платэ Н. А., Валуев Л. И., Гужирова Ф. Х.,
Лыс Я. И., Федосеев В. М.

Взаимодействие природного олигосахарида — гепарина с хлорангидридом ненасыщенной кислоты приводит к его химической модификации и образованию соответствующих производных, способных к ковалентному связыванию с гидрофильными мономерами в ходе сополимеризации с последними [1, 2]. Поскольку в силу нерастворимости гепарина в большинстве органических растворителей реакцию ацилирования проводят в воде, которая является чрезвычайно активной по отношению к хлорангидридам кислот, то возникает необходимость оценки эффективности ацилирования с учетом параллельно протекающей реакции хлорангидрида с водой.

Целью настоящей работы является исследование реакции ацилирования гепарина хлорангидридами различных кислот и изучение устойчивости иммобилизованного гепарина к действию физиологического раствора и плазмы.

В работе использовали гепарин фирмы «Sigma Chemical Co» (США), хлористый бензоил, акриловую кислоту «Реахим» марки ч. и ^{14}C -меченную уксусную кислоту с удельной активностью 3,2 мкКи/моль. Хлорангидриды акриловой и уксусной кислот