

УДК 541.64:542.938

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗА
ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕЛЬЮ РЕГЕНЕРАЦИИ
МОНОМЕРОВ**

Заиков Г. Е., Нечаев П. П.

Обсуждаются кинетические закономерности кислотно-основного гидролиза амидов, сложных эфиров, имидов и других соединений в свете проблемы регенерации мономеров из гетероцепных полимеров.

Общее свойство гетероцепных полимеров, которое может быть использовано при утилизации отходов,— их сравнительно низкая гидролитическая стойкость. Это дает возможность разлагать гетероцепные полимеры до мономеров, которые затем могут быть выделены в чистом виде. Реакция гидролиза катализируется кислотами и основаниями, причем скорость процесса гидролиза сложным образом зависит от состава среды — катализатора. Выбрать оптимальные условия разложения полимера помогает изучение кинетики гидролиза низкомолекулярных модельных соединений [1].

Общие закономерности кислотно-основного катализа. В растворах кислот и оснований в зависимости от их концентрации многие вещества находятся в нескольких формах: неионизированной, ионизированной, гидратированной различным количеством молекул воды, в виде ионных пар. Эти формы обладают различной реакционной способностью в реакции гидролиза. Сущность каталитического действия кислоты или основания заключается в переводе реагента в реакционноспособную форму. Скорость гидролиза характеризуется измеряемой экспериментально эффективной константой скорости реакции $k_{\text{эфф}}$, которая изменяется с изменением концентрации кислот или оснований. Это вызвано двумя причинами: во-первых, изменяется состав среды-катализатора (для примера, в водной серной кислоте содержится восемь типов частиц, концентрации которых сложным образом зависят от концентрации кислоты [2], и если эти частицы принимают участие в гидролизе, то $k_{\text{эфф}}$ будет зависеть от их концентрации); во-вторых с изменением состава среды-катализатора изменяются равновесные концентрации реакционноспособных форм, что также отражается на $k_{\text{эфф}}$.

В настоящее время изучение механизма гидролитических процессов сводится к установлению зависимости $k_{\text{эфф}}$ от состава среды-катализатора и нахождению постоянных параметров (констант равновесий образования реакционноспособных форм и констант скорости, не зависящих от состава среды-катализатора). Для этой цели необходимо иметь сведения о характере лимитирующей стадии (мономолекулярной или бимолекулярной) и механизме ионизации реагента. Установление механизма ионизации представляет значительные трудности. Для этой цели используют индикаторный метод, заключающийся в изучении равновесия ионизации



где I — индикатор, выбранный для процесса ионизации; H^+ — сольватированный протон (или сольватированный гидроксил OH^-); IH^+ — ионизованная форма индикатора.

Выражение для константы равновесия записывается в следующем виде:

$$K_p = \frac{a_I a_{H^+}}{a_{IH^+}} = \frac{[I]}{[IH^+]} a_{H^+} \frac{f_I}{f_{IH^+}}, \quad (2)$$

где a и f — активность и коэффициенты активности равновесных форм индикатора и катализитической частицы.

Согласно постулату Гамметта [3], для индикаторов одного класса соблюдается соотношение

$$\frac{f_{I_1}}{f_{IH^+}} = \frac{f_{I_2}}{f_{IH^+}} = \dots = \frac{f_{I_n}}{f_{IH^+}} = \text{const} \quad (3)$$

Индикаторное отношение $[I] : [IH^+]$ измеряется спектрофотометрически и, если известна K_p , можно вычислить величину $h_x = a_{H^+} \frac{f_I}{f_{IH^+}}$ характеризующую катализитическую активность среды. Для кислот это кислотность среды, для оснований — щелочность. Значения $H_x = -\lg h_x$ — функции кислотности или щелочности. Если для реагента В соблюдается следующее условие:

$$\frac{f_I}{f_{IH^+}} = \frac{f_V}{f_{VH^+}} \quad (4)$$

то считается, что он ионизуется по механизму ионизации индикатора. В этом случае соблюдается уравнение

$$d \left(\lg \frac{c_V}{c_{VH^+}} \right) / dH_x = -1, \quad (5)$$

в котором c_V и c_{VH^+} — концентрации неионизированной и ионизированной форм реагента.

К настоящему времени накоплено множество фактов о том, что классическая схема ионизации Бренстеда — Лоури (1) не всегда применима для количественного описания равновесной ионизации слабых органических кислот и оснований. Разными авторами высказана точка зрения, согласно которой реагент и сопряженная с ним ионизованная форма могут образовывать разные комплексы, состав которых изменяется в зависимости от концентрации катализатора. В связи с этим в настоящее время имеется много функций кислотности и щелочности, описывающих ионизацию реагентов различных классов. Из этого следует, что функции кислотности или щелочности, определенные индикаторным методом, характеризуют как катализитическую активность среды, так и специфику ионизации реагента. Знание функции H_x для определенного реагента не раскрывает механизма ионизации, но учитывает его

$$h_x = a_{H^+} \frac{f_I}{f_{IH^+}} \cdot X, \quad (6)$$

где X — член, учитывающий специфику ионизации данного индикатора, т. е. учитывающий отличие уравнения (1) от реального уравнения ионизации.

Если для соединений одного класса (амиды, эфиры и т. п.) известна функция, описывающая их ионизацию, то для любого из этих соединений можно экспериментально установить K_p , а зная K_p , вычислить долю различных форм реагента в зависимости от состава среды-катализатора.

Для многих кислотно-основных процессов в настоящее время известен характер лимитирующей стадии. Если лимитирующая стадия мономолекулярна и реакционноспособной формой является ионизованная, то скорость процесса можно записать в виде

$$w = k_{\text{оф}} c_0 = k_{\text{ист}} c_{VH^+}, \quad (7)$$

где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости, не зависящая от состава среды-

катализатора; c_0 — общая концентрация реагента; $c_0 = c_{\text{ВН}^+} + c_{\text{в}}$. Выразив $c_{\text{в}}$ через K_p и подставив в уравнение баланса, получим

$$c_0 = c_{\text{ВН}^+} + \frac{K_p}{h_x} c_{\text{ВН}^+}, \quad (8)$$

откуда

$$c_{\text{ВН}^+} = \frac{c_0}{1 + \frac{K_p}{h_x}} \quad (9)$$

Подставляя значение $c_{\text{ВН}^+}$ в уравнение (7), получаем выражение для $k_{\text{вф}}$

$$k_{\text{вф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{1 + \frac{K_p}{h_x}} \quad (10)$$

Аналогичное выражение получится в случае основного катализа. При малой концентрации катализатора, например в разбавленных растворах кислот $c_{\text{в}} \gg c_{\text{ВН}^+}$, уравнение (10) упрощается

$$k_{\text{вф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_p} h_x \quad (11)$$

Согласно этому уравнению, зависимость $\lg k_{\text{вф}}$ от $\lg h_x = -H_x$ должна иметь угол наклона, равный единице, что наблюдается для большинства мономолекулярных реакций гидролиза и часто служит одним из критериев характера лимитирующей стадии процесса [4]. Для реакций этого типа наблюдается резкое увеличение $k_{\text{вф}}$ с увеличением концентрации катализатора из-за быстрого роста кислотности (например, при возрастании концентрации HCl от 1 до 35% кислотность среды возрастает в 10^4 раз).

Если при увеличении концентрации катализатора h_x станет больше K_p , т. е. $c_{\text{в}} \ll c_{\text{ВН}^+}$, то уравнение (10) принимает следующий вид:

$$k_{\text{вф}} = k_{\text{ист}}, \quad (12)$$

и $k_{\text{вф}}$ не зависит от дальнейшего увеличения h_x .

Аналогичным образом выводятся уравнения для зависимостей $k_{\text{вф}}$ от постоянных и переменных параметров для всех возможных механизмов гидролиза.

Если в мономолекулярной реакции реакционноспособной формой является неионизованная, то выражение для $k_{\text{вф}}$ будет иметь следующий вид:

$$k_{\text{вф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{1 + h_x/K_p} \quad (13)$$

Согласно этому уравнению, $k_{\text{вф}}$ будет сначала постоянной, а затем резко уменьшится с увеличением h_x .

Для бимолекулярной реакции гидролиза возможны несколько вариантов механизмов. Если в лимитирующей стадии реакционноспособная форма взаимодействует с водой, то выражение для $k_{\text{вф}}$ будет следующим:

$$k_{\text{вф}} = \frac{k_{\text{ист}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p/h_x}, \quad (14)$$

где $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды.

В случае реакционноспособной неионизованной формы

$$k_{\text{вф}} = \frac{k_{\text{ист}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + h_x/K_p} \quad (15)$$

Неионизованная форма реагента очень часто реагирует с сольватиро-

ванным протоном (гидроксил-ионом)

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_{\text{ист}} c_{\text{H}_2\text{O}_2^+}}{1 + h_x/K_p}, \quad (16)$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}_2^+}$ — концентрация сольватированных двумя молекулами воды протонов [2].

Если сравнить поведение $k_{\text{аф}}$ для моно- и бимолекулярных процессов с одинаковыми реакционноспособными формами, то окажется, что по уравнению (14) $k_{\text{аф}}$ проходит через максимум; по уравнению (15) $k_{\text{аф}}$ уменьшается пропорционально $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в разбавленных растворах катализатора и более резко в концентрированных; по уравнению (16) $k_{\text{аф}}$ вначале незначительно увеличивается (максимальное изменение $c_{\text{H}_2\text{O}_2^+}$ в H_2SO_4 происходит в ~9 раз [2]) и затем резко уменьшается с увеличением концентрации кислоты.

Анализируя приведенные выше простые механизмы реакций гидролиза, следует обратить внимание на то, что максимальные скорости в большинстве случаев достигаются не при максимально возможной концентрации катализатора. Это необходимо учитывать при выборе оптимальных условий гидролитического разложения полимеров.

При экспериментальном изучении механизма гидролиза какого-либо соединения определяется $k_{\text{аф}}$, как правило, спектрофотометрическим методом. Измерения проводят как по изменению концентрации исходного реагента, так и по накоплению продуктов реакции с целью доказательства кинетической схемы процесса. Исходная концентрация должна быть минимальной, чтобы исключить влияние реагента или продуктов его гидролиза на свойства среды. Для бимолекулярных процессов в этом случае изменяют константы скорости псевдопервого порядка. Измерение необходимо вести в максимально возможном интервале изменения концентрации среды-катализатора с целью выявления характерных для каждого механизма изменений $k_{\text{аф}}$ (запределивание, прохождение через максимум и т. п.). Полученные зависимости $k_{\text{аф}}$ от концентрации среды-катализатора анализируются по уравнениям (10), (13–16). Для этого уравнения $k_{\text{аф}}$ преобразуют к линейному виду, например для выражения (16)

$$\frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2^+}}{k_{\text{аф}}} = \frac{1}{k_{\text{ист}}} + \frac{1}{k_{\text{ист}} K_p} h_x \quad (17)$$

Если полученные в широком интервале концентраций катализатора экспериментальные данные укладываются на прямую в соответствующих координатах, можно предположить, что гидролиз протекает по механизму, соответствующему данному уравнению. Доказательством механизма можно считать совпадение значений K_p , определенных графическим путем из кинетических данных, со значениями K_p , определенными независимым методом. Если механизм гидролиза установлен в какой-либо среде, например в H_2SO_4 , то с достаточной степенью точности можно предсказать изменение $k_{\text{аф}}$ этого же процесса в других средах (HCl , HClO_4 , H_3PO_4 и т. п.), если для них известны переменные параметры (h_x , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2^+}$). Приведенные выше механизмы гидролиза описывают те случаи, когда одна из форм реагента резко отличается по своей реакционной способности от других, в то время как на практике нередко они обладают сопоставимой активностью. Уравнения для $k_{\text{аф}}$ в этом случае усложняются и включают все возможные пути реакции.

Установление механизма гидролиза гидролитически нестойких связей кинетическим методом невозможно провести, работая непосредственно с полимерами, так как они или нерастворимы, или растворяются в слишком узком диапазоне концентраций кислот и оснований. Однако накопленный в последнее время опыт показывает, что пока не найдено ни одного полимера, в котором механизм распада гидролитически нестойких связей отличался бы от механизма гидролиза этих связей в низкомолекулярном модельном соединении [5]. При сравнении оказывается, что незначительно различается реакционная способность $k_{\text{ист}}$ и несколько смешены положе-

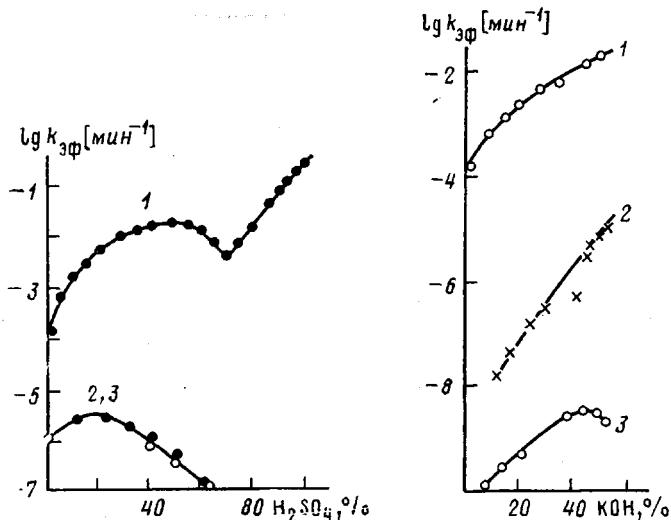


Рис. 1

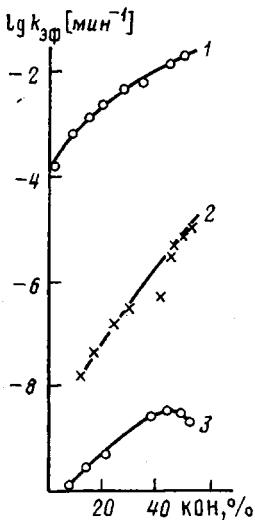


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg k_{\text{3ф}}$ от концентрации серной кислоты для гидролиза 2,4-динитроацетанилида (1), циклического тримера капролактама (2) и поликаaproамида (3)

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{3ф}}$ от концентрации KOH для гидролиза N-метил-ацетамида (1), пленок и блоков поликарбоната «дифлон» (2) и пленок ПЭТФ (3)

ния максимумов зависимостей константы скорости от кислотности (щелочности) среды, что обусловлено различием в K_p .

Закономерности гидролиза некоторых гидролитически нестойких связей. Амиды. Механизм кислотно-катализированного гидролиза амидов был предметом многочисленных исследований. На рис. 1 представлены экспериментальные данные по гидролизу циклического тримера капролактама и поликаaproамида в водных растворах серной кислоты [6]. Эти результаты важны тем, что в утилизации нуждается как сам поликаaproамид, так и его циклические олигомеры, которые всегда образуются при синтезе и служат отходами производства. Ограниченнная растворимость поликаaproамида не позволила провести исследования при концентрациях H_2SO_4 , меньших 40%-ных. В исследованных условиях реакция гидролиза протекает до образования соли аминокапроновой кислоты. Представленная на рис. 1 зависимость характерна для большинства описанных в литературе амидов. В настоящее время известно, что протонирование амидной связи происходит по атому кислорода и описывается амидной функцией кислотности H_a [3]. В работе [6] показано, что протонированная форма амидной связи не является реакционноспособной и лимитирующая стадия процесса заключается в атаке иона $H_5O_2^+$ на неионизованную форму реагента. Экспериментальная зависимость на рис. 1 хорошо описывается уравнением (16) с использованием кислотности среды H_a . В разбавленных растворах H_2SO_4 $k_{\text{3ф}}$ увеличивается из-за увеличения концентрации ионов $H_5O_2^+$, затем появляется нереакционноспособная протонированная форма, концентрация неионизированной формы уменьшается и соответственно уменьшается скорость гидролиза. Следует подчеркнуть, что в 95%-ной H_2SO_4 поликаaproамида в 10^{15} раз более гидролитически стоек, чем в 15%-ной.

В щелочных средах амиды гидролизуются эффективнее, чем в кислотных. Константы скорости всегда возрастают с увеличением концентрации щелочи. Реакция — бимолекулярная, реакционноспособная форма — ионизированная. Ионизация амидной связи в щелочных средах описывается функцией щелочности B_o . Изменение $k_{\text{3ф}}$ гидролиза N-метилацетамида с увеличением щелочности среды представлено на рис. 2 [5].

Для 44%-ной KOH ($B_o \sim 2$) изменение $k_{\text{3ф}}$ описывается уравнением (14). При более высоких концентрациях щелочи наблюдается завышенная константа скорости по сравнению со значениями, полученными из уравнения

(14). Предполагается, что завышение $k_{\text{аф}}$ связано с образованием в этих растворах дважды ионизованной формы BOO^{-2} , являющейся более реакционноспособной, чем форма BOH^- . Экспериментальные данные в этом случае описываются уравнением

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_{\text{ист BOH}} K_{\text{BOO}^{-2}} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{b_0} + k_{\text{ист BOO}^{-2}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_{\text{BOO}^{-2}} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{b_0} + \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{b_0}} \quad (18)$$

Анилиды. В отличие от обычных амидов ионизация анилидов — производных ароматических аминов в растворах кислот не описывается функцией кислотности H_a , отличаются также и сами закономерности их кислотного гидролиза. На рис. 1 представлены типичные для анилидов экспериментальные данные по кислотному гидролизу [7]. Анилиды, как правило, более реакционноспособны по сравнению с амидами, максимум скорости гидролиза находится в более концентрированных растворах. После максимума скорость гидролиза уменьшается, а затем в отличие от амидов увеличивается в концентрированных растворах кислоты-катализатора. По мнению авторов работы [8], гидролиз анилидов протекает через активированный комплекс, включающий неионизированную форму анилида, гидратированный протон и нуклеофильный реагент Y. Изменение $k_{\text{аф}}$ с кислотностью среды описывается уравнением [8]

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2^+} + k_2 c_{\text{H}_2\text{O}_2^+} cY + \frac{k_3}{K_{\text{BH}^+}} h_0 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 + \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_2^+}}{K_r} + \frac{h_0}{K_{\text{BH}^+}}} \quad (19)$$

где K_r — константа равновесия реакции образования комплекса анилида с гидратированным протоном, Y — вода или анионы кислот.

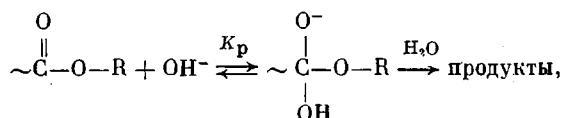
Сложные эфиры. Сложные эфиры протонируются в растворах кислот по карбонильному атому кислорода. Формально ионизация большинства сложных эфиров описывается функцией кислотности H_a . Профиль изменения $k_{\text{аф}}$ от концентрации кислоты для большинства объектов похож на зависимости, полученные для анилидов. Однако при распаде сложных эфиров, соответствующие спирты которых легко образуют ионы карбония, $k_{\text{аф}}$ резко увеличивается с концентрацией кислоты, и реакция протекает по мономолекулярному механизму [9]. Таким образом, гидролиз сложных эфиров может происходить по нескольким механизмам. Согласно работе [10], лимитирующими стадиями процесса являются распад протонированной формы BH^+ (мономолекулярный механизм) и распад BH^+ с одной и двумя молекулами воды (бимолекулярный механизм). Соответствующее этой схеме уравнение

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_1 + k_2 a_{\text{H}_2\text{O}} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{1 + \frac{k_{\text{BH}^+}}{h_0} + K_{\text{HSO}_4} c_{\text{HSO}_4^-} + \sum K_n a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (20)$$

описывает, например, изменение $k_{\text{аф}}$ гидролиза этилацетата в интервале концентраций H_2SO_4 от 1,39 до 99,8% [10]. По мнению авторов работы [8], гидролиз сложных эфиров подчиняется тем же закономерностям, что и для анилидов, и описывается уравнением (19).

Распад сложных эфиров в щелочных средах происходит очень быстро, поэтому кинетика этих реакций может быть исследована только в разбавленных растворах оснований, что затрудняет установление механизма процесса распада. В настоящее время считается, что реакции распада сложных эфиров, как и анилидов, происходят через тетраэдрические промежуточные

соединения



наличие которых было установлено методом изотопного обмена [11].

Деструкция пленок из ПЭТФ в растворах щелочей подробно исследована в работе [12]. При этом отмечены нулевой порядок реакции по полимеру и постоянство ММ вплоть до окончания процесса. Это позволяет считать, что процесс деструкции происходит в неизменяющемся во времени тонком слое, т. е. практически с поверхности образца. В этом случае, как показано в работе [5], кинетические закономерности процесса такие же, как и для низкомолекулярного модельного соединения. Экспериментальные данные работы [12] представлены на рис. 2 и описываются уравнением (14) с функцией щелочности B_0 . Таким образом, гидролиз сложноэфирной связи в ПЭТФ происходит по механизму гидролиза амидов в щелочных средах. Изменение веса пленки во времени для процесса деструкции в водных растворах щелочей дается уравнением

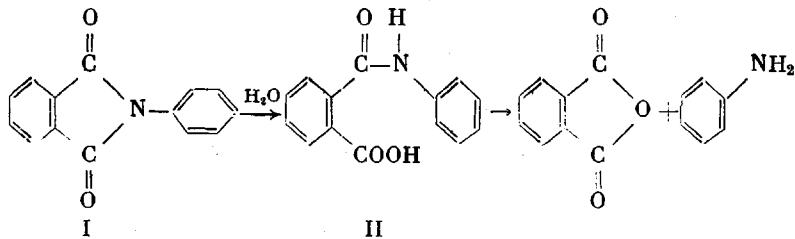
$$m_n = m_n^0 - \frac{6,4 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{16500}{RT}\right) a_{\text{H}_2\text{O}} st}{1 + \frac{4 \cdot 10^2}{b_0}}, \quad (21)$$

где m_n выражено в г, t — в мин, s — в см².

Поликарбонаты, как и полиэфиры, легко разлагаются в щелочах, деструкция протекает в тонком поверхностном слое. Экспериментальные данные по щелочному гидролизу дефлона [13], представленные на рис. 2, описываются уравнением (10), т. е. в отличие от полиэфиров реакция протекает по мономолекулярному механизму. Изменение веса пленки и блоков из дефлона в ходе деструкции описывается уравнением

$$m_n = m_n^0 - 10^4 \exp\left(-\frac{16500}{RT}\right) st b_0 \quad (22)$$

Имиды. Для разрыва полимерной цепи полиимидов необходимо, чтобы произошел гидролиз двух связей — имидной и *o*-карбоксиамидной



В растворах кислот медленной стадией является распад имидного цикла [14]. Константы скорости гидролиза фталаниловой кислоты II более чем на два порядка выше констант скорости гидролиза фталанила I. В области слабокислых растворов различие реакционной способности еще большее за счет внутримолекулярного катализа у фталаниловой кислоты. Профиль изменения $k_{\text{аф}}$ от кислотности среды для фталаниловой кислоты представлен на рис. 3 [14]. Изменение $k_{\text{аф}}$ описывается уравнением

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_0 + k_{\text{ист}} c_{\text{H}_2\text{O}_2^+}}{1 + \frac{h_a}{K_p} + \frac{K_d}{h_a}}, \quad (23)$$

выведенным в предположении о том, что реакционноспособной является

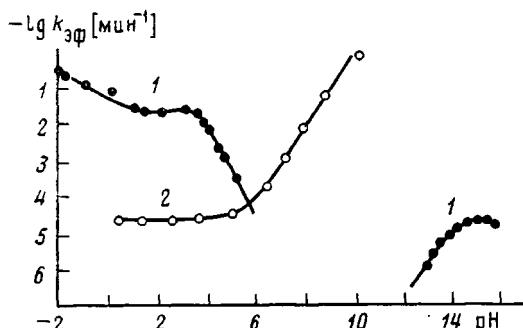


Рис. 3. Изменение $\lg k_{\text{зф}}$ с кислотностью и щелочностью среды в реакции гидролиза фталаниловой кислоты (1) и фталанила (2)

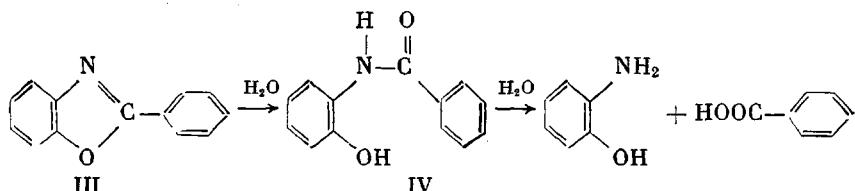
неионизованная форма, распадающаяся по моно- и бимолекулярному механизму. Изменение $k_{\text{зф}}$ для фталанила

$$k_{\text{зф}} = k_{\text{ист}} c_{\text{H}_2\text{O}_2^+} \quad (24)$$

В щелочных средах медленной стадией становится распад *o*-карбоксиамидной связи (рис. 3). Различие в реакционной способности столь велико, что позволяет в разбавленных растворах полностью прогидролизовать имидные циклы и количественно выделить амидокислоту [15]. На практике это было сделано авторами работы [16] (в мягких условиях была выделена полiamидокислота, из которой затем снова получена полиимидная пленка). В концентрированных растворах щелочи полиимид распадается до мономеров. Изменение $k_{\text{зф}}$ (рис. 3) для фталаниловой кислоты описывается уравнением (14), а для фталанила — уравнением

$$k_{\text{зф}} = \frac{k_0 + k a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{K_p}{b_0}} \quad (25)$$

Бензоксазолы. Для разрыва полимерной цепи бензоксазолов необходимо, чтобы произошел гидролиз двух связей



Экспериментальные данные по гидролизу 2-фенилбензоксазола III и *o*-бензамидофенола IV в серной кислоте представлены на рис. 4 [17, 18]. Оптимальные условия для гидролиза — 20 %-ная H_2SO_4 . Изменение $k_{\text{зф}}$ описывается уравнением (16). В щелочных средах бензоксазолы III и IV гидролизуются быстрее (рис. 5), чем в кислотных; медленная стадия — гидролиз амидной связи. Изменение констант скорости описывается уравнением (14). В результате гидролиза в концентрированных растворах щелочи, как и в случае полиимидов, по-видимому, можно выделить полiamидофенол.

Бензоксазиноны. Термостойкие полимеры полибензоксазиноны, обладающие высокой химической стойкостью в концентрированных растворах кислот, легко гидролизуются в разбавленных растворах кислот и щелочей. На рис. 4 и 5 представлены экспериментальные данные по гидролизу бензоксазинона и N-бензоилантраниловых кислот в растворах

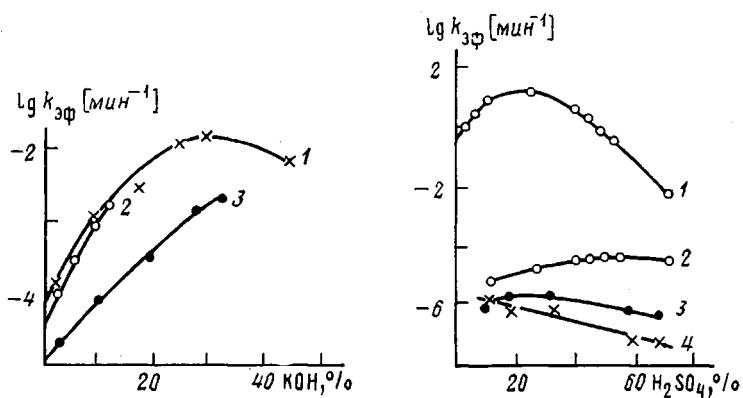


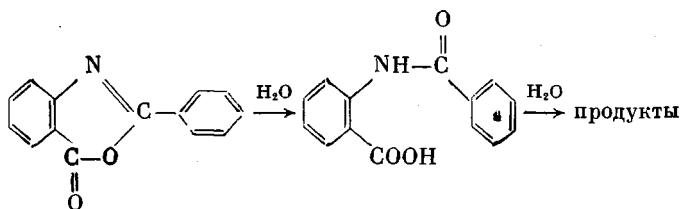
Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\lg k_{3\phi}$ от концентрации KOH для гидролиза бензоилантраниловых кислот (1), 2-фенилбензоксазола (2) и *o*-амидофенона (3)

Рис. 5. Зависимость $\lg k_{3\phi}$ от концентрации серной кислоты для гидролиза бензоксазинона (1), бензоилантраниловой кислоты (2), 2-фенилбензоксазола (3) и *o*-бензамидофенона (4)

серной кислоты и KOH [19, 20]. Для полного гидролиза необходимо, чтобы разорвались две связи



Из рисунков видно, что в разбавленных растворах серной кислоты оксазиновая связь гидролизуется на несколько порядков быстрее, чем амидная, и при этих условиях процесс деструкции можно остановить на стадии полiamидокислоты. В щелочных средах оксазиновый цикл гидролизуется мгновенно. Достаточно быстро гидролизуется и бензоилантраниловая кислота. В щелочах полимер будет разлагаться до мономеров. Экспериментальные данные описываются уравнениями (14) и (16).

Такие термостойкие полимеры, как полибензамидазолы, устойчивы в кислотах и щелочах, и разложить их описанными выше способами не удается.

ЛИТЕРАТУРА

- Zaikov G. E. In: International Conference on Advances and Controlled Degradation of Polymers. Lüzen: Publ. House of N. Y. State Univ. 1982, p. 39.
- Либрович Н. Б., Майоров В. Д. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1977, № 3, с. 684.
- Гамметт Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1967. 420 с.
- Zucker L., Hammett L. P. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, № 10, p. 2791.
- Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
- Нечасев П. П., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1048.
- Винник М. И., Медведецкая И. М. Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 7, с. 1775.
- Винник М. И., Либрович Н. Б. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1975, № 10, с. 2211.
- Yates K. Accounts Chem. Res., 1971, v. 4, № 4, p. 136.
- Сийгур Ю. Р., Хайдна Ю. А. Реакционная способность органических соединений, 1970, т. 7, № 2, с. 341.
- Bender M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, p. 1626.
- Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Астрина В. И., Разумова Л. Л., Власов С. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1791.
- Павлов Н. Н., Хохлов А. Н., Кулева С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1591.

14. Нечаев П. П., Мoiseев Ю. В., Камзолкина Е. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1972, № 12, с. 2723.
15. Нечаев П. П., Симанкина Т. Н., Мoiseев Ю. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1976, № 12, с. 2809.
16. Бласова К. Н., Самохвалова А. В., Руженцева Г. А. Пласт. массы, 1971, № 11, с. 56.
17. Кулагин В. Н., Есакова Т. П., Мoiseев Ю. В., Заиков Г. Е., Брин Э. Ф., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1974, № 8, с. 1770.
18. Донских А. И., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Заиков Г. Е., Мoiseев Ю. В., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1973, № 6, с. 1420.
19. Тейес Г. А., Донских А. И., Кулагин В. Н., Мoiseев Ю. В., Цейтлин Г. М. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1976, № 6, с. 1185.
20. Донских А. И., Кулагин В. Н., Ненашева Т. Е., Мoiseев Ю. В., Заиков Г. Е., Цейтлин Г. М. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1978, № 3, с. 562.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.IX.1983

**ON POSSIBILITY TO USE HYDROLYSIS OF HETEROCHAIN POLYMERS
FOR RECLAMING OF MONOMERS**

ZAIKOV G. Ye., NECHAEV P. P.

S u m m a r y

The kinetic regularities of acidic-basic hydrolysis of amides, esters, imides and other compounds are discussed from the viewpoint of the problem of reclaiming of monomers from heterochain polymers.