

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Андреева М. А., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Лагуткина Е. Г., Захаркин Л. И. А. с. 602513 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1978, № 14, с. 86.
2. Коршак В. В., Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Андреева М. А., Булычева Е. Г., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1988.
3. Scopelianos A. J., O'Brien J. P., Allcock H. R. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, № 4, p. 198.
4. Allcock H. R., Scopelianos A. J., O'Brien J. P., Bernheim M. I. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 2, p. 350.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 137.
6. Олжок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 366.
7. Fewell L. L., Basi R. J., Parker J. A. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 8, p. 2659.
8. Allcock H. R., Kygel R. N., Valan K. J. Inorgan. Chem., 1966, v. 5, p. 1709.
9. Allcock H. R., Schmutz I. L., Kosydar K. H. Macromolecules, 1978, v. 8, № 1, p. 79.
10. Коршак В. В., Павлова С. С.-А., Грибкова П. Н., Полина Т. В., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 119.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
8.1.1985

УДК 541.64 : 542.

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

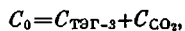
*Хлысталова Т. К., Курганова М. Н., Нечаев П. П.,
Мухина О. А., Тараканов О. Г.*

В производстве искусственных кож, волокон, покрытий широко применяют полиэфируретаны на основе сложных полиэфиров. Обладая достаточно хорошими физико-механическими свойствами, полиэфируретаны под действием влаги гидролизуются и теряют свои первоначальные качества.

В настоящее время считается [1; 2, с. 39], что наименее гидролитически стойкими связями в полиэфируретанах являются сложноэфирные, при гидролизе которых образуются концевые карбоксильные группы, катализирующие процесс гидролиза [3, 4]. Один из возможных способов повышения гидролитической устойчивости — модификация полиэфируретанов путем замены полиэфирной составляющей на сложный полиэфир угольной кислоты. При этом физико-механические свойства полиэфируретанов изменяются незначительно, но улучшается гидролитическая стойкость [5]. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма кислотно-каталитического гидролиза сложных алифатических полиэфиров угольной кислоты.

Исследовали алифатические ПК на основе триэтиленгликоля (ТЭГ-3) и тетраэтиленгликоля (ТЭГ-4). Гидролиз ПК проводили в водных растворах соляной кислоты ($[HCl] = 2,85 - 7,1$ моль/л) в интервале температур $76 - 96^\circ$ в термостатированной колбе (концентрация полимера 0,1 моль/л). Кинетику гидролиза изучали по скорости выделения CO_2 . Количество выделившегося газа определяли по привесу ловушки, заполненной аскаритом, с точностью $\pm 1\%$.

Методом газовой хроматографии было установлено, что кислотно-каталитический гидролиз поликарбоната сопровождается выделением диоксида углерода и гликольной составляющей. На хроматограмме продуктов гидролиза какие-либо пики, соответствующие промежуточным продуктам гидролиза, отсутствовали. В ходе реакции сохранялся баланс веществ



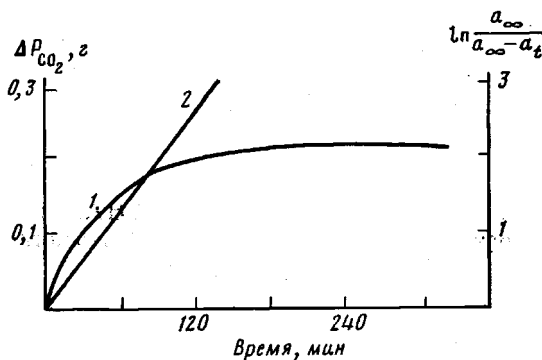


Рис. 1. Выделение диоксида углерода при гидролизе ПК на основе ТЭГ-3 (1) и полулогарифмическая анаморфоза этой зависимости (2).
 $C_{HCl} = 7,1$ моль/л; 86°

где C_0 , $C_{TЭГ-3}$, C_{CO_2} — соответственно концентрации исходного полимера, триэтиленгликоля и диоксида углерода, образующихся при гидролизе. Типичная кинетическая кривая гидролиза приведена на рис. 1.

Константы скорости, рассчитанные по уравнению первого порядка, сведены в таблицу. Из таблицы видно, что ПК подвержены гидролизу в кислой среде и с повышением концентрации соляной кислоты скорость гидролиза возрастает.

Рассмотрим механизм гидролиза сложноэфирной связи, так как по своему строению он близок механизму гидролиза карбонатной связи. Распад сложноэфирной связи в зависимости от строения может протекать по различным механизмам [6]. Если при распаде сложноэфирных групп образуются спирты, которые могут обра-

Зависимость эффективной константы скорости гидролиза алифатических ПК от кислотности среды и температуры

ПК на основе	C_{H^+} , г-ион/л	— H_0	$\lg C_{H^+}$	Значения $k_{эф} \cdot 10^2$ (мин ⁻¹) при T°			
				76	86	96	25
ТЭГ-3	2,85	0,92	0,455	0,23	0,47	0,90	0,0033
	3,40	1,23	0,534	0,27	0,55	1,04	0,0038
	5,10	1,82	0,707	0,38	0,80	1,51	0,0053
	5,70	2,08	0,756	0,45	0,87	1,73	0,0062
ТЭГ-4	2,85	0,92	0,455	0,40	0,72	1,30	0,0076
	3,55	1,23	0,550	0,48	0,90	1,67	0,0093
	5,1	1,82	0,707	0,69	1,30	2,40	0,0130
	5,7	2,08	0,755	0,77	1,45	2,65	0,0150
	7,1	2,70	0,851	0,92	1,77	3,20	0,0180

зовывать ионы карбония, как, например, при гидролизе третичных алкилацетатов, то распад протекает по мономолекулярному механизму А-1. Первичные и вторичные алкилацетаты, соответствующие спирты которых не образуют ионы карбония, гидролизуются по бимолекулярному механизму А-2. Согласно гипотезе Цуккера — Гаммета [7], характерной особенностью механизма А-1 служит линейная зависимость логарифма $k_{эф}$ гидролиза от функции кислотности (H_0) с тангенсом угла наклона, равным единице. Для бимолекулярных реакций, протекающих по механизму А-2, характерны прямолинейные зависимости в координатах логарифма $k_{эф} - \lg C_{H^+}$ с тангенсом угла наклона, равным единице.

На рис. 2 представлены эти зависимости. Из анализа рисунка видно, что гидролиз ПК подчиняется закономерностям механизма бимолекулярной реакции. Уравнение, описывающее константу скорости гидролиза, имеет следующий вид:

$$k_{эф} = k_{ист} C_{H^+},$$

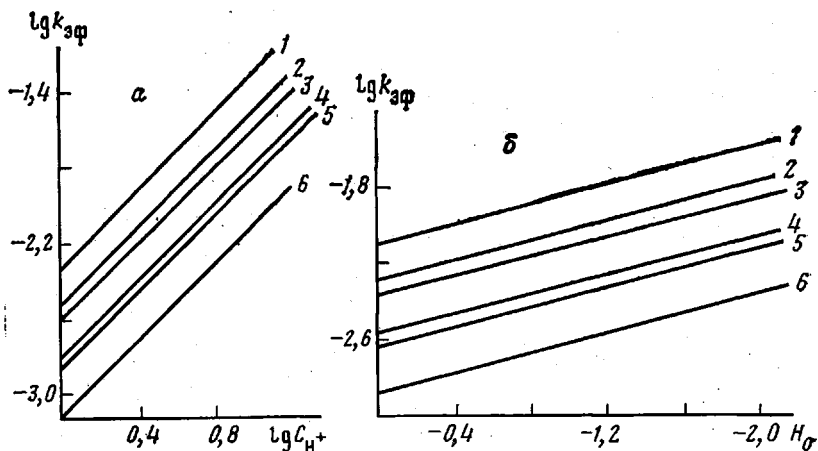


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости гидролиза алифатических ПК от логарифма концентрации сольватированных протонов (а) и от функции кислотности (б): 1, 3, 5 – ПК на основе ТЭГ-3; 2, 4, 6 – ПК на основе ТЭГ-4. Температура гидролиза: 1, 2 – 96; 3, 4 – 86; 5, 6 – 76°. а – $\text{tg } \alpha = 1$, б – $\text{tg } \alpha \neq 1$

где $k_{\text{эф}}$ – константа скорости гидролиза, зависящая от состава среды, $C_{\text{Н}^+}$ – концентрация сольватированных протонов, г-ион/л (в растворах соляной кислоты $C_{\text{Н}^+} = C_{\text{НСл}}$).

Определенные по этому уравнению $k_{\text{ист}}$ при различных температурах (рис. 2, а) удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса, из которого определены значения E_a , равные 73 и 66 кДж/моль для ПК на основе ТЭГ-3 и ТЭГ-4. При сравнении $k_{\text{ист}}$ при 25° видно, что ПК на основе ТЭГ-3 более устойчив к гидролизу, чем ПК на основе ТЭГ-4, т. е. при увеличении количества оксиэтильных звеньев в цепи макромолекулы ПК гидролитическая устойчивость уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schollenberger C. S., Stewart F. D. *Angew. Makromolek. Chemie*, 1973, В. 29/30, S. 413.
2. Липатова Т. Е., Пжакадзе Г. А. В кн.: Полимеры в эндопротезировании. Киев: Наук. думка, 1983. 160 с.
3. Muller E. *Angew. Makromolek. Chemie*, 1970, В. 14, № 1, S. 75.
4. Окунева А. Г., Костенко Т. И., Тихриц К., Заплатин А. А., Хлысталова Т. К. *Пласт. массы*, 1977, № 3, с. 46.
5. Хлысталова Т. К., Тараканов О. Г., Кафенгауз И. М., Заплатин А. А., Непышевский В. М. *Высокомолек. соед. Б*, 1984, т. 26, № 8, с. 635.
6. Yates K. *Assoc. Chem. Res.*, 1971, v. 4, № 4, p. 136.
7. Zucker L., Hammett L. *Amer. Chem. Soc.*, 1939, v. 81, № 11, p. 2791.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
8.1.1985