

УДК 547.91.222

ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В АГРЕССИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков

Рассмотрены физико-химические основы деструкции полимерных материалов в агрессивных жидких средах. Обсуждены особенности протекания процессов деструкции полимеров, механизмы превращений химически нестойких связей и основные типы распада полимерных молекул, а также закономерности диффузии агрессивных сред в полимерные материалы. Получены кинетические уравнения для основных типов химической деструкции полимерных материалов в гетерогенных условиях.

Библиография — 86 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	510
II. Особенности протекания процессов деструкции полимеров	512
III. Механизм превращений химически нестойких связей различных полимеров в агрессивных средах	521
IV. Основные типы распада полимерных молекул	528
V. Диффузия агрессивных сред в полимерные материалы	532
VI. Влияние твердого состояния полимера на процесс деструкции	534

I. ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение полимеров в химической, нефтехимической промышленности, в медицине, строительстве и различных областях новой техники вызвало большое внимание к процессам их деструкции в агрессивных средах. В ряде случаев эти процессы являются нежелательными, поскольку приводят к потере ценных эксплуатационных свойств полимерных изделий. В других случаях эти процессы используются для многочисленных химических превращений, травления полимеров, рассасывания полимеров в организме и т. д.

Вопросы химической стойкости полимеров являются предметом большого числа исследований, однако эти исследования не содержат, как правило, теоретического анализа экспериментальных данных и носят во многих случаях эмпирический характер. Недостаток теоретических работ в области химической деструкции полимеров наряду с большим числом экспериментальных данных обуславливает прежде всего необходимость нахождения количественных закономерностей.

По характеру действия агрессивные среды обычно разделяют на две группы^{1, 2}:

1. Физические агрессивные среды, вызывающие обратимые изменения полимера.

2. Химические агрессивные среды (кислотно-основные и окислительные), под действием которых происходят необратимые изменения полимера*.

* Сюда входят и биохимические среды.

Естественно, что некоторые среды (например, ряд органических кислот) могут являться одновременно и физически, и химически агрессивными.

В настоящее время в литературе и в стандартах² для характеристики разрушения полимерных материалов под действием агрессивных сред используются такие понятия как химическое старение, коррозия, химическая деструкция, долговечность материала.

Термин «старение» взят из биологии и широко применяется в науке и технике. Под старением полимеров понимают совокупность физических и химических процессов, происходящих в полимере в агрессивных средах и вызывающих изменение свойств полимерных материалов. Обычно эти изменения приводят к ухудшению эксплуатационных свойств полимера.

Термин «коррозия» заимствован из металловедения; под химической коррозией металлов подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окружающей агрессивной средой. Разрушение полимерных материалов в агрессивных средах обычно происходит в реакционной зоне, размеры которой могут быть от нескольких монослоев до всего объема полимерного изделия. Поэтому термин «коррозия» в отношении полимеров является слишком узким и не может быть рекомендован к использованию.

Под химической деструкцией обычно понимают все процессы, приводящие к изменению химической структуры полимерных материалов. Таким образом химическая деструкция — совокупность следующих химических процессов, происходящих в полимере в агрессивных средах и вызывающих изменение его молекулярного веса:

а) деполимеризация — реакция отщепления от конца макромолекулы мономера;

б) полимер-аналогичное разложение полимера — реакция отщепления группы атомов от макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации;

в) разложение основной цепи, приводящее к уменьшению степени полимеризации;

г) сшивание — реакции образования химических связей между макромолекулами, приводящие к появлению разветвленных и сетчатых структур.

Химическая деструкция полимеров под действием окислителей является сложным процессом, включающим, как правило, радикальные, молекулярные и ионные химические реакции; деструкция под действием кислот и оснований в основном представляет собой реакции гидролиза, сольволиза или отщепления.

Химическая стойкость — (хемостойкость) — стойкость полимерных материалов к действию агрессивных сред. Критерии химической стойкости полимерных материалов определены в ряде стандартов². Под долговечностью следует понимать промежуток времени, за который полимерный материал при определенных условиях эксплуатации изменяет свои свойства до уровня, установленного в технической документации.

Изучение кинетики химической деструкции представляет чрезвычайно сложную задачу как в отношении получения корректных экспериментальных данных, так и при нахождении кинетических параметров отдельных элементарных актов. Для успешного решения этой задачи необходимо выяснить, во-первых, можно ли процесс химической деструкции разложить на ряд более простых процессов (например, диффузию агрессивной среды в полимер и химическое превращение функ-

циональных групп) с тем, чтобы исследовать их отдельно; во-вторых, в какой мере можно моделировать эти процессы, используя низкомолекулярные аналоги. Такое моделирование необходимо, поскольку не всегда возможно отделить акт химического превращения от диффузионных явлений, и, кроме того, всегда интересно сопоставить полученные в результате расчетов кинетические и диффузионные параметры процесса химической деструкции с соответствующими параметрами модельных процессов.

Целью настоящего обзора является рассмотрение физико-химических основ деструкции полимерных материалов в агрессивных средах, позволяющих характеризовать процесс химической деструкции посредством кинетических и диффузионных параметров и прогнозировать химическую стойкость полимерных материалов в условиях их эксплуатации.

Авторы не ставили своей целью привести все известные факты и данные по химической деструкции полимеров. В обзоре сделана попытка на количественном уровне рассмотреть процессы деструкции полимерных материалов в агрессивных средах. В обзоре будет рассмотрена в основном деструкция полимеров под действием кислот и оснований, наиболее часто встречающаяся на практике.

II. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕКТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Флори³ сформулировал основные принципы независимости реакционной способности функциональных групп в олигомерах и полимерах от молекулярного веса для различных типов реакций. Функциональные группы в полимере должны иметь такую же реакционную способность, как в низкомолекулярном модельном соединении, если соблюдаются следующие условия:

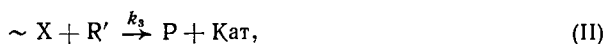
а) реакция протекает в гомогенной среде, в которой растворимы исходные реагенты и продукты реакции;

б) в каждом элементарном акте участвует один тип функциональных групп полимера, молекулы всех остальных реагентов малы по размеру и достаточно подвижны;

в) низкомолекулярный аналог выбран с учетом тех пространственных трудностей, которые возникают при изменении конформации макромолекулы в процессе реакции.

Как отмечает Алфрей⁴, одинаковая реакционная способность функциональных групп в полимере и низкомолекулярном аналоге может наблюдаться, если одно из этих условий и не соблюдено.

В настоящее время известно, однако, большое количество случаев, когда реакционная способность различных групп в полимере имеет аномальный характер, обусловленный специфическим влиянием полимерного состояния⁵⁻⁷. Рассмотрим для простоты гомогенную реакцию каталитической деструкции полимера, протекающую по схеме:



где R — функциональная группа в полимере; Кат — катализатор; X — промежуточное соединение; R' — реагент (например, H₂O в реакции гидролиза); P — продукт реакции.

Растворы полимеров могут иметь вязкость, на несколько порядков более высокую, чем растворы низкомолекулярных аналогов; кроме того,

в полимерах функциональные группы, как правило, расположены близко друг от друга. Поэтому при сравнении реакционной способности R в полимере и низкомолекулярном аналоге (выбранном с учетом пространственных затруднений, возникающих при изменении конформации макромолекулы в процессе реакции) необходимо выяснить влияние макровязкости раствора и взаимодействия функциональных групп на протекание реакции деструкции (I) и (II).

1. Количественная оценка влияния макровязкости раствора на кинетику деструкции

Влияние макровязкости раствора на кинетику деструкции малых молекул рассмотрено в работах ⁸⁻¹⁰. Если, например, скорость реакции R с Кат велика по сравнению со скоростью диффузии Кат к R , то в непосредственной близости от R концентрация Кат может понизиться, что создает градиент концентрации, вызывающий диффузионный поток частиц по направлению к R . В стационарном состоянии скорость этого потока приравнивается к скорости реакции R с Кат. Согласно ⁶, получаем:

$$k_{эф} = \frac{4\pi\rho Dk_{ист} \cdot \beta}{k_{ист} + 4\pi\rho D\beta}, \quad (1)$$

где $k_{эф}$ и $k_{ист}$ — соответственно эффективная и истинная константа скорости; ρ — расстояние между центрами реагирующих частиц; β — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность *молекула*⁻¹; D — коэффициент диффузии Кат или реагента R' в среде. Следует отметить, что даже в том случае, когда функциональная группа в полимере полностью лишена подвижности, частота соударений R с Кат существенно не изменяется.

Из уравнения (1) легко найти условия протекания реакции в кинетической или диффузионной области:

$$\text{при } k_{ист} \ll 4\pi\rho D\beta, \quad k_{эф} = k_{ист},$$

т. е. соблюдается равновесно-статистическое распределение частиц в растворе (кинетическая область реакции);

$$\text{при } k_{ист} \gg 4\pi\rho D\beta, \quad k_{эф} = 4\pi\rho D\beta,$$

т. е. имеет место резкое нарушение равновесно-статистического распределения частиц в растворе (диффузионная область реакции).

При обычных температурах в невязких средах $D_{кат} \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ *см*²·*сек*⁻¹ (табл. 1), а значения ρ для типичных функциональных групп и катализаторов составляют несколько ангстрем. Следовательно, $4\pi\rho D\beta \sim 10^{-12} - 10^{-11}$ *см*³·*сек*⁻¹·*молек*⁻¹, или $10^9 - 10^{10}$ *л*·*моль*⁻¹·*сек*⁻¹. Таким образом, реакции с $k_{ист} > 10^8$ *л*·*моль*⁻¹·*сек*⁻¹ протекают в диффузионной области. Именно в эту область попадают реакции взаимодействия протона, иона гидроксила ⁹ и ферментов ¹⁰ с функциональными группами реагентов (т. е. стадия (I) деструкции полимеров).

Реакции с $k_{ист} < 10^8$ *л*·*моль*⁻¹·*сек*⁻¹ не лимитируются диффузией и протекают в кинетической области. Сюда относятся реакции распада ионизированных форм функциональных групп и большинства фермент-субстратных комплексов с образованием продуктов реакции (стадия (II) деструкции полимеров). В большинстве случаев эта стадия лимитирует скорость всего процесса деструкции. При переходе к вязким системам значение ρ практически не изменяется, а D уменьшается с воз-

растанием вязкости системы. Например, значение D изменяется с увеличением вязкости растворов электролита по уравнению ¹¹:

$$D = D_0 \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right) \left(1 - \frac{e^2 q}{4\epsilon k T} \right), \quad (2)$$

где D_0 и η_0 — коэффициент диффузии и вязкость при бесконечном разведении, соответственно; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; q — переменная величина, зависящая от концентрации электролита; k — постоянная Больцмана.

ТАБЛИЦА 1
Коэффициенты диффузии кислот
в воде

Катализатор	$D_{25^\circ} \cdot 10^6$, см ² ·сек ⁻¹	Ссылки на литературу
HCl	30,0	13
H ₂ SO ₄	12,0	11
H ₃ PO ₄	8,7	14

Следует отметить, что уравнение (2) неприменимо для очень вязких сред. В твердых полимерах для воды $D_{250} \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ см²·сек⁻¹ ¹², а $4\pi r D \beta \sim 10^5 - 10^6$ л·моль⁻¹·сек⁻¹. Из этих данных можно сделать вывод, что даже в очень вязких средах (твердые полимеры) стадия (II) не будет лимитироваться диффузией, т. е. эта стадия бу-

дет происходить в кинетической области (имеется в виду микрокинетическое рассмотрение в отличие от макрокинетического рассмотрения, которому посвящена последняя часть обзора).

Таким образом, макровязкость реакционной среды существенно влияет на скорость реакции взаимодействия катализаторов с функциональными группами реагентов, и практически не влияет на реакцию распада комплексов функциональных групп с катализаторами с образованием продуктов. В большинстве же случаев именно последняя реакция является лимитирующей стадией всего процесса деструкции.

2. Количественная оценка влияния взаимодействия функциональных групп на их реакционную способность в полимере

Если в полимерных молекулах функциональные группы находятся на расстояниях, практически исключающих взаимное влияние, то кинетические параметры реакций деструкции полимеров и их низкомолекулярных аналогов близки, т. е. справедлив принцип независимости реакционной способности от молекулярного веса. В табл. 2 приведены кинетические параметры реакций деструкции полимеров и их низкомолекулярных аналогов; в пределах ошибки эксперимента эти параметры близки. Интересно отметить, что в реакции H—D-обмена реакционная способность ($k_{\text{эф}}$) полимеров акрилового ряда примерно на два порядка ниже, чем соответствующих низкомолекулярных аналогов (табл. 3); это, по мнению авторов работы ²¹, обусловлено уменьшением константы диссоциации воды вблизи амидных групп по сравнению с раствором.

Однако часто функциональные группы расположены близко друг от друга (на расстоянии < 10 Å); именно это является причиной аномальной реакционной способности функциональных групп в полимерах. Выделяют следующие типы аномальной реакционной способности функциональных групп в полимерах: а) эффект соседней группы. Этот эффект может быть либо дальнего порядка («эффект цепи»), либо ближнего порядка (т. е. влияние групп, расположенных непосредственно около данной функциональной группы); б) конформационные эффекты — эффекты, обусловленные изменением реакционной способности за счет изменения формы макромолекулы в данной реакционной среде, либо в ходе реакции.

ТАБЛИЦА 2

Кинетические параметры реакций деструкции полимеров и их низкомолекулярных аналогов

Полимер и его низкомолекулярный аналог	Растворитель, катализатор	$k_{\text{ист.}}^{*}, 25^{\circ}$ сек ⁻¹	$E,$ ккал·моль ⁻¹	$\lg A^{*},$ [сек ⁻¹]	Ссылки на литературу
Поликапроамид	H ₂ O—H ₂ SO ₄	8,3·10 ⁻⁸	20±1	7,2	15
Циклический тример капролактама		8,3·10 ⁻⁸	20±1	7,4	
Целлюлоза	H ₂ O—HCl	1,1·10 ⁻⁸	30±1	14,2	16
	H ₂ O—H ₂ SO ₄				
Целлобиоза	H ₂ O—HClO ₄	1,6·10 ⁻⁸	30±1	14,0	
Поли-(N, N-диэтилакриламид)	H ₂ O—буфер	2,5·10 ⁻⁷	22,0	9,5	17
		(3,1·10 ⁻⁹)	(24,6)	(9,5)	
N, N-диэтилизобутирамид		2,0·10 ⁻⁷	21,7	9,1	(18)
		(8,0·10 ⁻⁹)	(23,7)	(9,5)	
Полиакриламид	»	2,0·10 ⁻⁵	14,2	5,6	19
Изобутирамид		2,0·10 ⁻⁵	14,2	5,6	
Поли-(N-винилпирролидон-2)	»	3,1·10 ⁻⁷	25±1	11,7	20
N-изопропил-5-метилпирролидон-2		4,0·10 ⁻⁸	27±0,5	12,3	

* A — предэкспоненциальный множитель.

ТАБЛИЦА 3

Кинетические параметры реакции Н—D обмена в полимерах и их низкомолекулярных аналогах

Полимер и его низкомолекулярный аналог	Растворитель, катализатор	$k_{\text{ист.}}^{*}, 25^{\circ}$ сек ⁻¹	$E,$ ккал·моль ⁻¹	$\lg A$ [сек ⁻¹]	Ссылки на литературу
Поли(изопропилпропионамид)	D ₂ O—DCl	5,0·10 ⁻⁵	20,0	10,3	21
N-изопропилпропионамид	D ₂ O—KOD	2,5·10 ⁻³	20,0	12,0	
Поли-(N-аминометакрил-2-лизин)	—	6,6·10 ⁻⁵	19,0	9,8	22
ε-Аминоизобутирил-L-лизин		2,5·10 ⁻³	16,0	9,1	
Поли(метилпропионамид)	—	4,0·10 ⁻⁴	18,0	9,7	23
N-Метилацетамид		1,0·10 ⁻²	17,0	10,4	

* Константа скорости в точке минимума зависимости $\lg k_{\text{эф}} - pD$.

По-видимому, эти эффекты могут быть объяснены на основе хорошо известных в органической химии полярного, резонансного и стерического эффектов²⁴ точно так же, как с помощью ясных химических аналогий был объяснен механизм гидролитического действия химотрипсина²⁵.

а. Эффект соседней группы дальнего порядка

Как правило, этот эффект иллюстрируется сравнением реакционной способности полимеров с системой сопряженных двойных связей и модельного соединения с одной двойной связью. Рассмотрим проявления эффекта цепи на примере процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) при высоких температурах. Известно, что процесс дегидрохлорирования происходит ступенчато, причем образующиеся двойные связи активируют последующий акт дегидрохлорирования (аллиль-

ная активация). В работе ²⁶ была сделана попытка разделить сложный процесс дегидрохлорирования на две реакции: 1) возникновение единичных двойных связей по закону случая и 2) рост системы сопряженных связей за счет аллильной активации.

На рис. 1 приведены скорости дегидрохлорирования ПВХ (а) и хлорированного ПВХ (б) при 175° С. Как видно, образование единичных двойных связей не зависит от природы образцов ПВХ и протекает с одинаковой скоростью ($k_1 = 8,6 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$). В общем случае брутто-процесс дегидрохлорирования ПВХ без учета гибели кинетических цепей на начальных стадиях процесса описывается уравнением:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1 + k_2 X_t,$$

где $k_2 = (W_{\text{ПВХ}} - W_{\text{хПВХ}})/X_0 = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$, $W_{\text{ПВХ}}$ и $W_{\text{хПВХ}}$ — соответственно скорости дегидрохлорирования ПВХ и хлорированного ПВХ, X_0 и X_t соответственно число двойных связей и ПВХ в начальный момент времени и в момент времени t .

Интересно сопоставить полученные константы с данными работы ²⁷, для модельных соединений ПВХ (табл. 4).

Наличие двойной связи на конце макромолекулы не оказывает значительного влияния на реакцию дегидрохлорирования (3-хлорпентен-1); двойная связь в положении 2 или 4 сильно ускоряет реакцию дегидрохлорирования, и соединения 4-хлорпентен-2 и особенно 6-хлоргептадиен-2,4 могут моделировать эффект аллильной активации. Следует отметить, что для последнего соединения константа скорости реакции дегидрохлорирования в 10^4 раз больше константы скорости для хлористых алкилов.

ТАБЛИЦА 4

Кинетические параметры реакции дегидрохлорирования модельных соединений ПВХ в газовой фазе²⁷

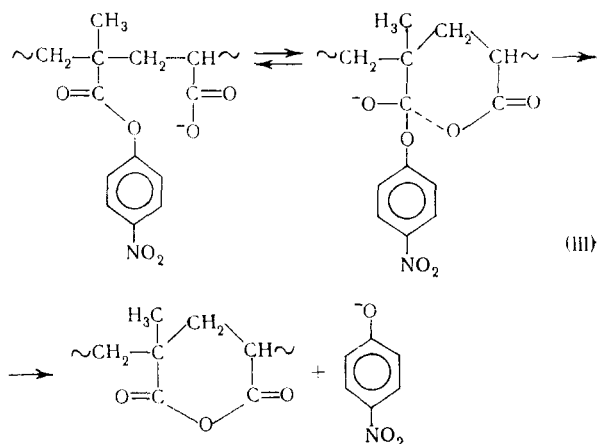
Модельное соединение	Температурный интервал, °С	$k_{175^\circ} \cdot 10^{11}$ сек ⁻¹	E , ккал·моль ⁻¹	lg A
2-Хлорбутан	347—394	3,6	49	13
2,4-Дихлорпентан	347—397	3,3	49	13
2,4,6-Трихлоргептан	346—386	3,4	51	14
4-хлорпентен-2	296—345	859	41	12
6-хлоргептадиен-2,4	302—347	45 900	35	10
3-хлорпентен-1	319—380	8,9	51	15

Таким образом, образование единичных двойных связей и рост системы сопряженных связей за счет аллильной активации могут быть смоделированы реакциями дегидрохлорирования соответственно хлористых алкилов и 6-хлоргептадиена-2,4.

б. Эффект соседней группы ближнего порядка

Эффекты этого типа имеют место, когда находящийся рядом с функциональной группой заместитель благоприятствует или не благоприятствует образованию активированного комплекса.

Например, гидролиз сополимера акриловой кислоты с *p*-нитрофенилметакрилатом происходит быстрее, чем гидролиз *p*-нитрофенилацетата, так как в первом случае легко образуется шестичленный активированный комплекс при атаке эфирной связи карбоксилат-ионом ²⁸:



При 0°С и pH=6 константы скорости для внутримолекулярного (сополимер акриловой кислоты и *p*-нитрофенилметакрилата) и межмолекулярного (*p*-нитрофенилацетат или ацетат-ион) гидролиза равны соответственно $2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ и $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Вопрос о влиянии на данную функциональную группу соседних групп теоретически рассмотрен в работах ²⁹⁻³⁵. В полимерной молекуле при невысоких степенях превращения могут быть функциональные группы трех типов:

- 1) группы, ближайшие соседи которых не прореагировали;
- 2) группы, которые имеют одного соседа, вступившего в реакцию;
- 3) группы, которые имеют двух соседей, вступивших в реакцию.

Скорости превращения функциональных групп в условиях избыточной концентрации катализатора определяются уравнением:

$$-\frac{dx}{dt} = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2,$$

где k_0 , k_1 и k_2 — соответственно константы скорости реакций 1, 2 и 3 типов функциональных групп; N_0 , N_1 и N_2 — молярные доли соответствующих типов функциональных групп. Решение системы соответствующих дифференциальных уравнений, связывающих изменение N_n последовательностей из n прореагировавших групп с соответствующими концентрациями функциональных групп разного типа, константами скоростей и временем, приводит к следующим выражениям ²⁹:

$$N_0 = \exp \left\{ - \left(2 \frac{k_1}{k_0} + 1 \right) k_0 t - 2 \left(\frac{k_1}{k_0} - 1 \right) [(\exp - k_0 t) - 1] \right\};$$

$$N_1 = [\exp k_0 t - 1] \exp \left\{ - \left(2 \frac{k_1}{k_0} + 1 \right) k_0 t - 2 \left(\frac{k_1}{k_0} - 1 \right) [(\exp - k_0 t) - 1] \right\}.$$

Для N_2 решение имеет сложный вид; например, при $k_1/k_0=1$ получаем

$$N_2 = \frac{2}{\left(\frac{k_2}{k_0} - 2 \right) \left(\frac{k_2}{k_0} - 3 \right)} \left[\left(\frac{k_2}{k_0} - 3 \right) \exp(-2k_0 t) - \left(\frac{k_2}{k_0} - 2 \right) \exp(-3k_0 t) + \exp(-k_2 t) \right].$$

На рис. 2 приведена полученная в ³¹ зависимость степени превращения функциональных групп в полимере от времени для различных значений констант скоростей реакций:

$$\begin{aligned} k_0 = k_1 = k_2 & \quad (\text{линейная зависимость}), \\ k_0 = 1, \quad k_1 < 1, \quad k_2 < 1 & \quad (\text{самонигбирование}), \\ k_0 = 1, \quad k_1 > 1, \quad k_2 > 1 & \quad (\text{самоускорение}). \end{aligned}$$

Наиболее часто встречается второй случай, когда процесс деструкции в результате самонигбирования не доходит до конца, т. е. имеет место некоторая предельная степень превращения. В работах ³¹⁻³³ применен вероятностный подход к решению этой задачи.

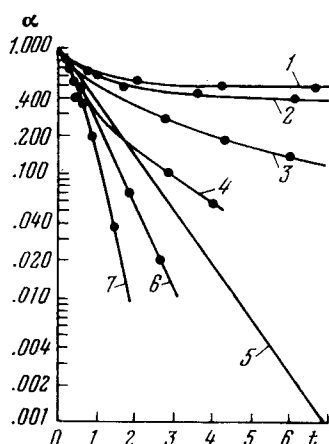


Рис. 2. Зависимость степени превращения функциональных групп в полимере от времени для различных значений констант скоростей реакций ³¹. Значения k_0 , k_1 и k_2 равны соответственно: 1—1,0; $4 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-4}$; 2—1,0; 0,2; $1 \cdot 10^{-2}$; 3—1,0; 0,5; 0,2; 4—1,0; 1,8; 0,5; 5—1,0; 1,0; 1,0; 6—1,0; 1,8; 1,5; 7—1,0; 2,0; 5,0

Ниже приведены предельные степени превращения функциональных групп в полимере (α) при различных соотношениях между k_0 и k_1 ³⁵:

α	0,667	0,632	0,606	0,600	0,586	0,577	0,50
$\frac{k_1}{k_0}$	1	0,5	0,25	0,20	0,10	0,05	0,01

В той же работе ³⁵ была тщательно изучена кинетика щелочного гидролиза полиакриламида. Для описания экспериментальных данных авторы усложнили схему, приняв, что образующаяся карбоксилатная группа может влиять не только на соседнюю, но и на следующую амидную группу. Они приводят следующие данные о влиянии карбоксилатных групп на реакционную способность амидных связей в реакции щелочного гидролиза полиакриламида при 60° С: ³⁵

	—A—A—A—	—A—A—C—A—A—	—C—A—A—C—	—C—A—C—
$k \cdot 10^4, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	10,8	3	2	0,05
$\Delta F^\ddagger, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	0	0,7	1,0	3,0

A—амидная группа, C—карбоксилатная группа

Увеличение свободной энергии активации вследствие влияния соседних карбоксилатных групп определялось по формуле:

$$\Delta F = \frac{e^2 R}{\epsilon \cdot \bar{r} \cdot k},$$

где R — газовая постоянная; \bar{r} — среднее расстояние между амидной связью и карбоксилатной группой, принимаемое равным 3,5 Å.

При рассмотрении эффекта соседней группы важно выяснить: а) каких изменений реакционной способности функциональной группы можно ожидать в результате сближения с соседней функциональной группой; б) каков механизм действия соседней функциональной группы. Рассмотрим в качестве примера реакцию щелочного внутримолекулярного гидролиза монофениловых эфиров дикарбоновых кислот^{36, 37}.

ТАБЛИЦА 5
Влияние структуры на реакционную способность монофениловых эфиров дикарбоновых кислот во внутримолекулярной реакции гидролиза в щелочной среде^{36, 37}

Номер	Реагенты	Относительная константа скорости реакции
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOR} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{---COO}^- \end{array}$	1,0
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{---COOR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{---COO}^- \end{array}$	20
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOR} \\ \\ \text{CH}_2\text{---COO}^- \end{array}$	230
IV	$\begin{array}{c} \text{CH=CHCOOR} \\ \\ \text{CH=CHCOO}^- \end{array}$	10 000
V	$\begin{array}{c} \text{CH=CH-CH=CHCOOR} \\ \quad \\ \text{O} \quad \\ \text{CH-CH-CH=CHCOO}^- \end{array}$ <p style="text-align: center;">$R = \text{C}_6\text{H}_5$ или $p = \text{BrC}_6\text{H}_4$</p>	53 000

Данные, приведенные в табл. 5, показывают, что бициклическое соединение (V) реагирует в 53 000 раз быстрее монофенилглутарата (I), т. е. в ряду низкомолекулярных соединений можно достичь больших различий в реакционной способности, чем в примере, приведенном на стр. 518.

Ускорение внутримолекулярных реакций не может быть обусловлено^{38, 39}:

а) локальным увеличением концентрации реагента около гидролизующей связи при протекании внутримолекулярной реакции. Например, эффективную концентрацию карбоксилатных групп около эфирной связи при гидролизе сополимера акриловой кислоты с *p*-нитрофенилметакрилатом можно оценить из отношения $k_{\text{внутримол}}/k_{\text{межмол}}$. Она составляет $3 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что значительно больше реально достигнутых концентраций;

б) благоприятной взаимной ориентацией реагирующих групп, поскольку кинетические различия между внутри- и межмолекулярной реакциями нельзя свести только к энтропийному эффекту. Значительный вклад в ускорение некоторых внутримолекулярных (в том числе и «полимерных») реакций могут вносить изменения в сольватации. Для образования активированного комплекса во внутримолекулярной реакции гидролиза монофениловых эфиров дикарбоновых кислот необходимо, чтобы молекулы воды, гидролизующие заряженную карбоксилатную группу, были удалены. Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что эта группа в сложном эфире (V) не может быть гидратирована водой с той стороны, с которой происходит атака эфирной связи.

Поэтому при протекании данной внутримолекулярной реакции не требуется энергия для удаления воды из гидратной оболочки.

Можно провести также следующую аналогию. Каталитические свойства протона, выражаемые через функцию кислотности, возрастают по мере удаления из гидратной оболочки протона молекул воды. В неводных растворителях, например, в уксусной кислоте, нитрометане и сульфолане функция кислотности при одинаковой концентрации серной кислоты на несколько порядков выше, чем в водном растворе⁴⁰. Вероятно, именно эти эффекты являются причиной высоких скоростей внутримолекулярных реакций как в полимерах, так и в низкомолекулярных аналогах.

в. Конформационные эффекты

В зависимости от температуры и состава раствора макромолекулы могут находиться в различных конформациях, в которых функциональные группы будут различаться по реакционной способности. Это связано с изменением взаимного расположения функциональных групп и, кроме того, с различной их доступностью для внешнего реагента. Такой случай имеет место при щелочном гидролизе полиакриламида, когда

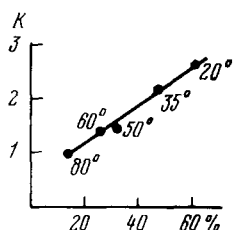


Рис. 3. Зависимость отношения констант скоростей реакции $^1\text{H} \rightarrow ^3\text{H}$ обмена для АМФ и поли-А от доли оснований в поли-А, участвующих в стэкинг-взаимодействии⁴¹

образование карбоксилатных групп приводит к переходу макромолекулы от глобулярной формы к развернутой; к сожалению, кинетическая оценка этого эффекта отсутствует. Подобные эффекты присущи полимерным молекулам, имеющим ярко выраженную вторичную структуру (полипептиды, полиорганосилоксаны и т. д.).

В работе⁴¹ исследовалась реакция $^1\text{H} \rightarrow ^3\text{H}$ -обмена в полирибоадениловой кислоте (поли-А) и в ее низкомолекулярном фрагменте — аденозин-5-монофосфате (АМФ) при рН 7,1. Молекулы поли-А в нейтральных растворах при температуре ниже 0° имеют конформацию жестких палочек, представляющих собой однотипные спирали. Стабилизация таких спиралей определяется, в основном, стэкинг-взаимодействием, осуществляющимся за счет π -электронов пуриновых колец и водородных связей. По мере повышения температуры взаимодействие между основаниями ослабевает, и молекулы полимера становятся более лабильными. Молекулы АМФ при всех температурах сохраняли свою структуру.

На рис. 3 приведена зависимость отношения констант скоростей K реакции $^1\text{H} \rightarrow ^3\text{H}$ -обмена для АМФ и поли-А от доли оснований в поли-А, участвующих в стэкинг-взаимодействии. Последняя величина была определена независимым методом. Наблюдаемую пропорциональность между K и этой долей можно рассматривать как указание на то, что стэкинг-взаимодействие является причиной замедления обмена Н-атомов в С—Н-связях адениловых остатков.

Таким образом, аномальная реакционная способность «полимерных» функциональных групп, обусловленная первичной структурой (эффекты соседней группы ближнего и дальнего порядка), по-видимому, мо-

жет быть определена и смоделирована с помощью низкомолекулярных аналогов. Аномальная реакционная способность, обусловленная вторичной структурой (конформационные эффекты), является спецификой полимерного состояния.

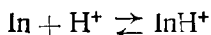
III. МЕХАНИЗМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ НЕСТОЙКИХ СВЯЗЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Растворы кислот и оснований катализируют процессы химической деструкции полимеров. Под механизмом каталитического действия кислот и оснований мы будем иметь в виду совокупность сведений о равновесии ионизированных и неионизированных форм вещества в реагирующей среде и о механизме медленных элементарных стадий, лимитирующих скорость процесса.

1. Мера каталитического действия агрессивных сред

Каталитическое действие кислот и оснований обычно оценивают способностью среды быть донором протонов или гидроксидов. В разбавленных водных растворах кислот и оснований количественной мерой каталитического действия может служить значение pH. Однако при концентрациях электролита, больших, чем 0,1 М, отклонение от идеальных растворов становится значительным, вследствие чего невозможно определить строго количественно активность протона или гидроксидов. Гаммет⁴² предложил эмпирический подход для определения кислотности растворов кислот с помощью индикаторов.

Для протолитического равновесия



константу диссоциации сопряженной кислоты индикатора InH^+ можно выразить следующим образом:

$$K_{\text{InH}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{In}}}{f_{\text{InH}^+}} \cdot \frac{c_{\text{In}}}{c_{\text{InH}^+}}$$

(a — активность, f — коэффициент активности, c — концентрация). Концентрации ионизированной и неионизированной форм индикатора определяются спектрофотометрически. Зная K_{InH^+} , рассчитывают величину

$$h_x = a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{In}}}{f_{\text{InH}^+}}, \quad (3)$$

называемую кислотностью среды. По аналогии с pH функция кислотности равна $H_x = pH_x$. В настоящее время известно больше десяти функций кислотности, определяемых с помощью различных классов индикаторов, причем, по мнению Гаммета, ни одна из этих функций не имеет преимуществ перед другими⁴³.

Таким образом, поскольку кислотность определяется не только способностью среды давать протоны, но и способностью индикаторов присоединять протоны, абсолютную кислотность среды индикаторным методом определить невозможно, хотя в последние годы в этой области достигнут определенный прогресс.

Эйтс с сотр.⁴⁴ рассчитали a_{H^+} в водных растворах серной и хлорной кислоты из уравнения (3), причем коэффициенты активности были определены методом растворимости. Найденные таким способом значе-

ния a_{H^+} согласуются с результатами, полученными электрохимическими методами, при которых в качестве электрода сравнения используется система ферроцен — феррициний. Для растворов оснований также известно несколько функций щелочности^{45, 46}.

2. Классификация механизмов гидролиза

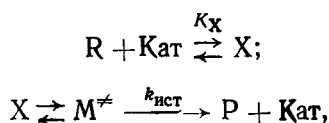
Механизмы гидролиза различных соединений были классифицированы Ингольдом⁴⁷ по двум основным признакам:

1. Вид катализа (А — кислотный, В — основной)
2. Молекулярность лимитирующей стадии процесса

Рассмотрим основные закономерности для моно- и бимолекулярных процессов.

А. Мономолекулярный механизм

Рассмотрим реакцию, протекающую по схеме:



где M^* — активированный комплекс. Скорость реакции можно записать в виде:

$$W = k_{\text{эф}} c_0 = k_{\text{ист}} \cdot \frac{a_{M^*}}{f^*} = k_{\text{ист}} \cdot c_X \cdot \frac{f_X}{f^*}.$$

Учитывая константу равновесия образования X и принимая, что X — комплекс Аррениуса и что скорость распада комплекса на катализатор и субстрат больше скорости образования продукта реакции, получаем:

$$c_R = \frac{K_X c_X}{a_{\text{Кат}}} \cdot \frac{f_X}{f_R}.$$

Принимая во внимание уравнение баланса:

$$c_0 = c_R + c_X,$$

находим общее уравнение для мономолекулярного процесса:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ист}} \cdot \frac{f_X}{f^*}}{1 + \frac{K_X f_X}{a_{\text{Кат}} \cdot f_R}}. \quad (4)$$

Если известен механизм ионизации субстрата, то, используя постулат Гамметта

$$\frac{f_X}{f_R} = \frac{f_{X'}}{f_{In}} = \text{const}$$

вводим в уравнение (4) соответствующую кислотность или щелочность. Кроме того, обычно комплекс X и активированный комплекс одинаковы по составу, заряду и строению, т. е. $f_X/f^* = \text{const}$, что значительно

упрощает уравнение (4)

$$k_{эф} = \frac{k_{ист}}{1 + \frac{K_X}{h_X}} \quad (5)$$

В настоящее время в ряде работ⁴⁸ независимыми методами определены значения c_X , и доказана справедливость уравнения (5).

б. Бимолекулярный механизм

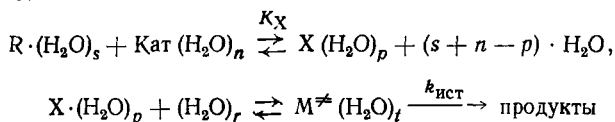
В случае реакций, протекающих по бимолекулярному механизму, в активированный комплекс входит реагент, катализатор и — в реакциях гидролиза — молекула воды. В одних случаях активированный комплекс образуется при взаимодействии X с молекулой воды, в других — при взаимодействии реагента с комплексом катализатора и молекулы воды, например, иона гидроксония.

Скорость реакции можно представить двумя идентичными уравнениями:

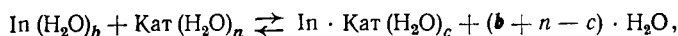
$$W = k_{эф} \cdot c_0 = k_{ист} \frac{a_{\neq}}{f^{\neq}} = \begin{cases} k_{ист} \cdot \frac{a_R \cdot a_{\text{Кат}} \cdot a_{H_2O}}{f^{\neq}} \\ k_{ист} \cdot \frac{a_R \cdot a_{\text{Кат}} \cdot a_{H_2O}}{f^{\neq}} \end{cases}$$

Решить эти уравнения в общем виде невозможно, поскольку пока нет разумных количественных методов оценки изменения f^{\neq} . Однако известен ряд эмпирических подходов. Рассмотрим кратко некоторые из них, предположив для простоты, что концентрация R значительно больше концентрации комплекса X .

Подход Баннета⁴⁹ заключается в том, что всем частицам в реакционной среде приписываются определенные числа гидратации. Записывая уравнение:



и принимая во внимание индикаторное равновесие:



получаем

$$k_{эф} = \frac{k_{ист}}{K_X} \cdot h_X \frac{f_{R(H_2O)_s} \cdot f_{\text{In Кат}(H_2O)_c}}{f_{M^{\neq}(H_2O)_t}^{\neq} \cdot f_{\text{In}(H_2O)_b}} \cdot a_{H_2O}^{(b-c)-(s-p)+r} \quad (6)$$

Используя постулат Гамметта и предполагая, что $f_{\text{In Кат}(H_2O)_c} / f_{M^{\neq}(H_2O)_t}^{\neq}$ не зависит от состава среды, поскольку комплекс реагента с катализатором (или индикатора с катализатором) и активированный комплекс одинаковы по заряду и близки по строению, получаем:

$$k_{эф} = \frac{k_{ист}}{K_X} \cdot h_X \cdot a_{H_2O}^r \quad (7)$$

Баннет с помощью этого уравнения обработал многочисленные данные по реакциям гидролиза различных соединений⁴⁹. Однако (7) часто не-

применимо, если интервал концентраций катализатора достаточно широк. Строго говоря, в (6) нельзя предполагать отношение $f_{\text{In Кат(H}_2\text{O)}}/f_{\text{M(H}_2\text{O)}}$ постоянным, поскольку оба комплекса должны отличаться по составу (различные числа гидратации); однако незнание этого отношения компенсируется эмпирическим параметром r , формально выражающим количество молекул воды, участвующих в активированном комплексе.

Подход Винника⁵⁰ заключается в предположении, что в водных растворах сильных кислот образуется промежуточный комплекс M (R с H_3O^+), который мономолекулярно распадается на продукты реакции. Принимается, что отношение коэффициентов активности f_M/f^* постоянно и коэффициенты активности активированного комплекса и комплекса M выражаются уравнением:

$$f_M = f^* = f_R^\beta \cdot f_{H_3O^+}^\alpha \cdot \text{const},$$

где α и β — параметры, не зависящие от среды,

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_X} \cdot c_{H_3O} + f_R^{(1-\beta)} \cdot f_{H_3O^+}^{(1-\alpha)},$$

а величина f_R может быть определена из данных по растворимости. Таким образом, задача сводится только к нахождению параметров α и β .

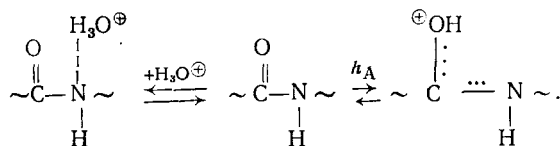
В последние годы Винник⁵¹ сформулировал общее правило для установления механизма лимитирующей стадии реакций каталитического гидролиза в водных растворах: активность активированного комплекса следует выражать через концентрации различных форм реагентов таким образом, чтобы получающийся в кинетическом уравнении множитель с коэффициентами активности не изменялся с изменением концентрации кислоты. Используя большой экспериментальный материал, Винник все реакции гидролиза в водных растворах сильных кислот разделил на четыре группы. В реакциях I и II групп активированный комплекс образуется из неионизованной формы реагента, гидроксоний-иона и нуклеофила — молекулы воды (группа I) и аниона (группа II). В реакциях других групп активированный комплекс образуется из протонизированной формы реагента с участием или без участия молекулы воды (группа III) и с участием аниона (группа IV).

Таким образом, если для мономолекулярных процессов известно простое общее уравнение, полученное в рамках разумных допущений, то для бимолекулярных процессов такого уравнения нет, и в каждом конкретном случае необходимы дополнительные сведения для выбора механизма.

Рассмотрим механизмы распада химически нестойких связей в полимерах.

Амидная связь. Характерной особенностью реакций гидролиза соединений с амидной связью в кислых средах является прохождение эффективной константы скорости через максимум относительно концентрации кислоты. На рис. 4 представлено изменение $\lg k_{\text{эф}}, 25^\circ$ для процесса гидролиза циклического тримера поликапроамида (модель полимера) от амидной функции кислотности водных растворов серной кислоты $H_A^{15, 52}$. Практически на той же кривой расположены значения $\lg k_{\text{эф}}, 25^\circ$ процесса гидролиза полимера с $M_v = 20\,000$. Согласно предложенному механизму, лимитирующей стадией процесса является атака иона гидроксония на амидный N-атом; протонизация карбонильного кислорода приводит к

образованию нереакционноспособной формы



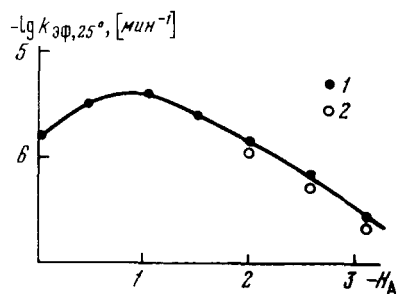
Зависимость $k_{\text{эф}}$ от термодинамических параметров удовлетворительно описывается уравнением

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{нст}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1 + \frac{h_A}{K_{\text{ВН}^+}}} \quad (8)$$

Сплошная линия на рис. 4 теоретически рассчитана по этому уравнению.

Таким образом, процесс гидролиза соединений с амидной связью описывается механизмом А2. Следует обратить внимание на два практически важных факта:

Рис. 4. Изменение $\lg k_{\text{эф}}, 25^\circ$ для процесса гидролиза циклического тримера поликапроамида (1) и поликапроамида с $\bar{M}_v = 20\,000$ (2) от амидной функции кислотности водных растворов серной кислоты¹⁵



1. Гидролитическая устойчивость соединений с амидной связью значительно увеличивается в концентрированных растворах кислот.

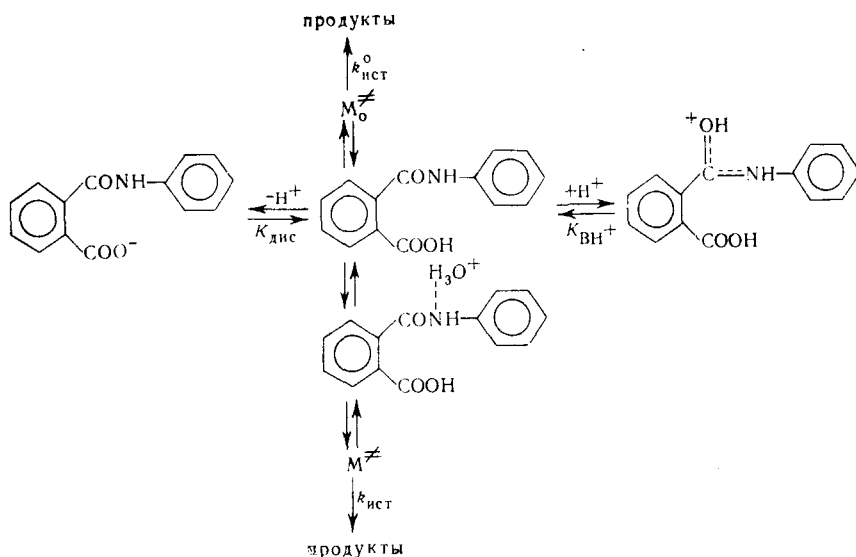
2. В поликапроамиде амидные связи кинетически независимы, так как пять метиленовых групп полностью исключают передачу полярного влияния амидных связей друг на друга.

Большой интерес вызывает исследование гидролиза *о*-замещенных ароматических амидов, моделирующих незациклизованные звенья в гетероциклоцепных полимерах. Присутствие *о*-заместителей обуславливает ряд особенностей кислотного гидролиза этих амидов, а именно реакция гидролиза может сопровождаться реакцией циклизации и в разбавленных растворах кислот может иметь место внутримолекулярный катализ.

На рис. 5 показано изменение $\lg k_{\text{эф}}, 25^\circ$ относительно H_A для реакций гидролиза и циклизации 2-бензамидофенола и гидролиза 2-фенилбензоксазола, модельных соединений полибензоксазола⁵³. Кинетический анализ полученных результатов показывает, что изменение $k_{\text{эф}}$ для трех реакций описывается уравнением (8).

На рис. 6 приведены кинетические данные для кислотного гидролиза *N*-фенилфталаминовой кислоты, модели ароматических полиаминокислот⁵⁴. Для описания экспериментальных данных была принята схема, согласно которой нереакционноспособные формы образуются при протонизации карбонильного кислорода амидной связи и при диссоциации карбоксильной группы. Реакционноспособной является неионизованная форма, которая может реагировать либо с карбоксильной группой (внутримолекулярный катализ), либо с ионом гидроксония (специфический кис-

лотный катализ).

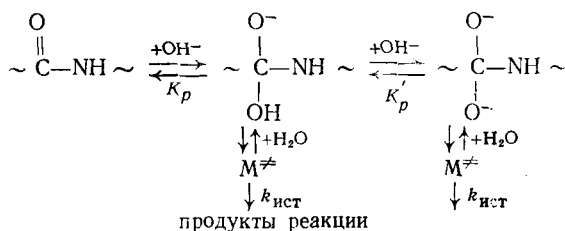


Общее выражение для $k_{эф}$ имеет вид

$$k_{эф} = \frac{k_{ист} \cdot c_{H_3O^+} + k_{ист}^0}{1 + \frac{K_{дис}}{h_A} + \frac{h_A}{K_{BH^+}}},$$

где $k_{ист}$ и $k_{ист}^0$ — истинные константы скорости гидролиза по специфическому кислотному или внутримолекулярному катализу; $K_{дис}$ — константа диссоциации N-фенилфталаминовой кислоты.

В щелочных средах также получается сложный профиль изменения для процесса щелочного гидролиза соединений с амидной связью. На рис. 7 представлена зависимость $\lg k_{эф, 25^\circ}$ процесса гидролиза N-метилацетамида от функции щелочности водных растворов KOH⁵⁵. Методом ИК-спектроскопии показано, что амиды могут находиться в неионизованной форме и в виде однозарядных и двухзарядных ионов. Лимитирующая стадия процесса заключается во взаимодействии этих ионов с молекулой воды:



Кинетическое уравнение процесса гидролиза приводится ниже

$$k_{эф} = \frac{k_{ист} \cdot a_{H_2O}^2 \cdot K_p \cdot \frac{1}{b_0} + k'_{ист} a_{H_2O}}{1 + K'_p \frac{a_{H_2O}}{b_0} + K_p K'_p \frac{a_{H_2O}}{b_0^2}}, \quad (9)$$

где b_0 — щелочность среды.

Справедливость этого уравнения была доказана независимым путем при сопоставлении изменения $k_{\text{эф}}$ с концентрациями ионизованных форм амида⁵⁶.

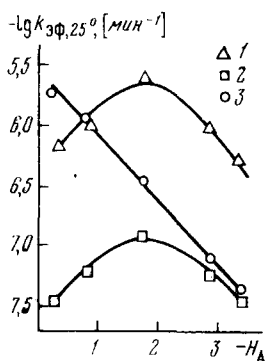


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от амидной функции кислотности водных растворов серной кислоты для реакций гидролиза (1) и циклизации (2) 2-бензамидофенола и гидролиза 2-фенилбензоксазола (3)⁵³

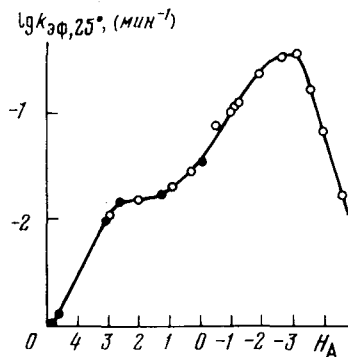


Рис. 6. Зависимость $\lg k_{\text{эф, 25°}}$ от амидной функции кислотности водных растворов серной кислоты для реакции гидролиза N-фенилфталаминовой кислоты⁵⁴

Эфирная связь. Кислотному гидролизу соединений с эфирной связью посвящено большое количество работ, однако пока нет единой точки зрения относительно механизма гидролиза. Подробный анализ

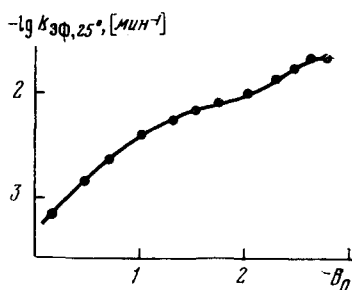


Рис. 7. Зависимость $\lg k_{\text{эф, 25°}}$ от функции щелочности водных растворов гидроксида калия для реакции гидролиза N-метилацетамида⁵⁵

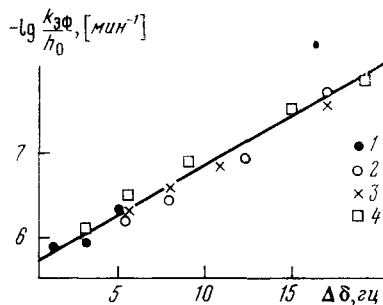


Рис. 8. Экспериментальные данные в координатах $\lg(k_{\text{эф}}/h_0) - \Delta\delta$ для реакции гидролиза целлобиозы в водных растворах кислот: HCl (1), HClO₄ (2), H₂SO₄ (3) и H₃PO₄ (4)⁶¹

возможных механизмов гидролиза приведен в обзоре⁵¹. Гидролиз соединений с эфирной связью в щелочных средах происходит по механизму⁵¹, аналогичному приведенному выше для соединений с амидной связью.

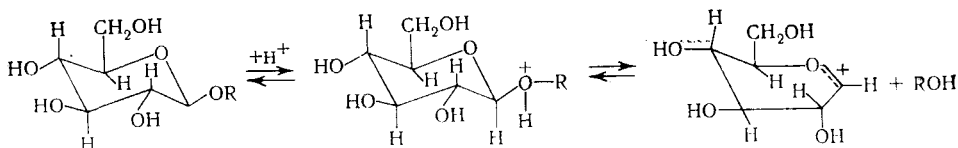
Имидная связь. Гидролиз соединений с имидной связью происходит в кислых и щелочных средах по механизмам, аналогичным приведенному для амидов.

Ацетальная связь. Соединения с ацетальными связями, как известно, устойчивы в щелочах и легко гидролизуются в кислотах. Реакция кислотно-каталитического гидролиза ацеталей является примером мономолекулярного механизма $A1^{58, 59}$. Экспериментальные данные описываются уравнением:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{ВН}^+}} \cdot h_0,$$

где h_0 — кислотность Гамметта.

В случае гидролиза циклических полуацеталей (гликозидов) — не выполняется принцип соответствия строения протонизованной формы и активированного комплекса. Например, лимитирующая стадия процесса гидролиза целлобиозы, модели целлюлозы, включает медленный переход из конформации кресла (протонизованная форма) в конформацию полукресла в активированном комплексе⁶⁰.



В этом случае в уравнении (4) отношение f_x/f^* нельзя считать постоянным. Очевидно, что величина этого отношения будет тем больше, чем сильнее взаимодействие молекулы целлобиозы со средой.

Изменение отношения коэффициентов активностей $f_{\text{ВН}^+}/f^*$ можно оценить по величине химических сдвигов протонов $\Delta\delta$ у С-атома в положении 2⁶¹. Изменение $k_{\text{эф}}$ для процесса гидролиза целлобиозы описывается уравнением:

$$\lg \frac{k_{\text{эф}}}{h_0} = \lg \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{ВН}^+}} + p \cdot \Delta\delta,$$

где p — коэффициент пропорциональности.

На рис. 8 приведены экспериментальные данные в координатах этого уравнения для водных растворов различных кислот.

Для остальных связей, встречающихся в полимерах, механизмы гидролиза обоснованы нестрого.

IV. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РАСПАДА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Строение полимерных молекул определяет характер их распада. С одной стороны, химически нестойкие связи могут быть одинаково реакционноспособными; с другой стороны, концевые связи могут обладать повышенной реакционной способностью, что приводит к усложнению процесса химической деструкции. Кроме того, в полимерах могут быть связи с повышенной реакционной способностью — «слабые связи».

В работе⁶² теоретически рассмотрены кинетические закономерности (изменение числа молекул и массы полимера) для основных типов распада полимерных молекул в процессах деструкции. Остановимся на основных типах распада полимерных молекул в процессах химической деструкции.

а. Распад по закону случая

Этот тип распада часто встречается в процессах химической деструкции и может быть проиллюстрирован примерами из табл. 2 как для реакций основной цепи полимера, так и для полимер-аналогичных превращений.

В целлюлозе концевые полуацетальные связи несколько более реакционноспособны, чем «неконцевые». Это видно при сравнении констант скоростей процесса кислотно-каталитического гидролиза целлюлозы и целлобиозы (табл. 2), а также из данных работы⁶³, в которой показано, что в целлотриозе реакционная способность двух полуацетальных связей отличается в полтора раза. Однако различие в реакционной способности концевых и неконцевых связей незначительно, и поэтому процесс кислотно-каталитического гидролиза целлюлозы в гомогенных условиях в первом приближении можно рассматривать как протекающий по закону случая.

б. Распад по закону деполимеризации

Этот тип распада в чистом виде чрезвычайно редко встречается в процессе химической деструкции; обычно он имеет место в совокупности с разложением полимерной цепи по закону случая.

в. Смешанный тип распада

Типичным примером такого типа распада является кислотно-каталитическая деструкция полиоксиметилена, когда одновременно происходит реакция расщепления цепи с образованием осколков с гидроксильными концевыми группами и реакция деполимеризации этих осколков.

г. Реакция расщепления полимерной цепи

Из экстремальной реакционной способности олигомеров полиоксиметилена с метоксильными группами на концах (ПОМ-ОСН₃) в процессе кислотно-каталитической деструкции (табл. 6) можно сделать вывод⁶⁴, что концевые ацетальные связи обладают большей реакционной способностью, чем неконцевые, а процесс кислотно-каталитической деструкции включает две последовательных стадии: 1) медленный распад концевой ацетальной связи в олигомере; 2) быстрая деполимеризация образующегося полуацетала.

ТАБЛИЦА 6

Алифатические реакционные константы σ^* и константы скорости деструкции олигомеров $\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_n\text{OCH}_3$ в водных растворах серной кислоты⁶⁴

n	R_1^a	R^a	$\Sigma\sigma^*$	$\lg K_{25}^b$	n	R_1^a	R^a	$\Sigma\sigma^*$	$\lg K_{25}^b$
1	CH_3	CH_3	0	-2,82	3	»	$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	0,15	-2,64
2	»	CH_2OCH_3	0,52	-2,18	4	»	$(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	0,05	-2,74

^a Заместители около реакционного центра.

^b $K_{25}^b = \left(\frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{BH}^+}} \right)_{25^\circ}$, где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости распада протонизированной формы реагента, K_{BH^+} — константа основности реагента.

Полученные данные хорошо описываются уравнением Тафта (рис. 9) и позволяют выбрать метилаль ($n=1$) в качестве модели концевой ацетальной связи в полимерах ПОМ-ОСН₃.

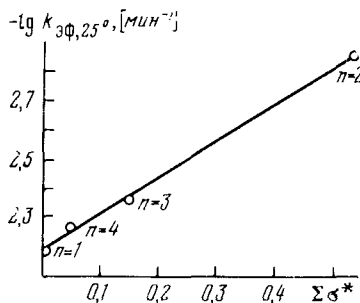


Рис. 9. Корреляция по уравнению Тафта экспериментальных данных для реакции деструкции олигомеров полиоксиметилена с метоксильными группами на концах в водных растворах серной кислоты⁶⁴

В работе⁶⁵ реакционная способность некоторых ацетальных связей была определена из изменения молекулярного веса ПОМ-ОСН₃ в процессе деструкции в водно-гексафторацетоновых растворах НСl. Из табл. 7 видно, что концевые ацетальные связи примерно в 5 раз более реакционноспособны, чем «неконцевые».

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости распада концевых, неконцевых, ацетальных связей и деполимеризации процесса кислотно-каталитической деструкции ПОМ-ОСН₃ в водно-гексафторацетоновых растворах НСl при 25° С

$k, л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$			
Концентрация воды, $моль \cdot литр^{-1}$	Распад концевых связей	Распад неконцевых связей (закон случая)	Деполимеризация
8,99	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10$	$2 \pm 0,4$	$(3 \pm 1) \cdot 10$
55,5	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	—	6 ± 1

д. Реакция деполимеризации

Эта реакция происходит при наличии в молекуле полиоксиметилена ПОМ-ОН гидроксильных концевых групп, являющихся активными центрами деполимеризации.

При ступенчатой деполимеризации полимеров с экспоненциальным молекулярно-весовым распределением молекулярный вес остается прак-

тически постоянным, т. е. $\left(\frac{d \bar{M}_n}{dt} \right)_{деп} \simeq 0$. Поэтому, когда распад поли-

мерных молекул происходит по закону случая с последующей деполимеризацией (длина кинетической цепи деполимеризации много меньше среднечисловой степени полимеризации), получаем систему уравнений:

$$\frac{dm}{dt} = -2k_{з.сл} \cdot N - 2k_{деп} \cdot N; \quad (10)$$

$$\frac{dN}{dt} = k_{з.сл} \cdot m - 3k_{з.сл} \cdot N - \frac{2k_{деп} \cdot N^2}{m}, \quad (11)$$

где m и N соответственно масса полимера и число молекул в момент времени t , $k_{з.сл}$ и $k_{деп}$ — соответственно константы распада по закону случая и деполимеризации. При начальных условиях $m=m_0$ и $N=0$ при

$t=0$ уравнения (10), (11) имеют решение:

$$m = m_0 \exp \left\{ \left(\frac{2k_{\text{деп}}}{k_{\text{з.сл}}} + 1 \right) [\ln(2 - \exp - k_{\text{з.сл}} \cdot t) - k_{\text{з.сл}} \cdot t] \right\},$$

из которого можно рассчитать константу деполимеризации (см. табл. 7).

Такое соотношение между константами скорости распада концевых, неконцевых ацетальных связей и деполимеризации обуславливает практически одинаковую эффективную константу скорости, определяемую по

ТАБЛИЦА 8

Эффективные константы скорости деструкции ПОМ различных молекулярных весов с различными концевыми группами в растворе $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ HCl; 8,99 моль \cdot л $^{-1}$ H $_2$ O в гексафторацетоне при 30° С 66

Полимер	\overline{M}_V	$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин $^{-1}$	Полимер	\overline{M}_V	$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин $^{-1}$
ПОМ-ОСН $_3$	1 500	3,8	ПОМ-ООСН $_3$	50 000	3,4
	6 500	3,6		100 000	3,4
	10 500	3,7	ПОМ-ОН	7 000	19*
	19 500	3,9		220 000	3,5

* В начальный момент времени имеется большое число центров деполимеризации.

накоплению формальдегида при деструкции ПОМ с различными концевыми группами в водно-гексафторацетоновых растворах HCl (табл. 8). Таким образом, в водно-гексафторацетоновых растворах кислотно-каталитическая деструкция ПОМ происходит сложным образом; в начальный период за счет разрывов по закону случая и распада концевых ацетальных связей образуется значительное количество молекул ПОМ-ОН, которые деполимеризуются с выделением формальдегида, причем количество ПОМ-ОН практически не зависит от молекулярного веса исходного полимера и природы его концевой группы.

Следует отметить, что реакции распада по закону случая и деполимеризации происходят по различным механизмам. Реакция распада ацетальной связи происходит по механизму А-1 $^{59, 66}$, а реакция деполимеризации по механизму А-2 67 . Таким образом, при значительном изменении концентрации кислоты будет изменяться соотношение между скоростями этих реакций. В работе 67 получено уравнение, описывающее изменение эффективной константы скорости процесса деструкции ПОМ-ОН, определенной по накоплению формальдегида, в водных растворах серной кислоты (5—50% по массе):

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{деп(ист)}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} \left(\frac{1}{M_{n_0}} + \frac{k_{\text{з.сл(ист)}} \cdot h_0}{K_{\text{ВН}^+} \cdot k_{\text{обр(ист)}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right),$$

где $k_{\text{деп(ист)}}$ — истинная константа скорости деполимеризации, $k_{\text{обр(ист)}}$ — истинная константа гибели активных центров деполимеризации вследствие выгорания полимерной цепи. При

$$\frac{k_{\text{деп(ист)}}}{M_{n_0}} \gg \frac{k_{\text{деп(ист)}} \cdot k_{\text{з.сл(ист)}}}{K_{\text{ВН}^+} \cdot k_{\text{обр(ист)}}} \cdot \frac{h_0}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

происходит только реакция деполимеризации, обусловленная начальной концентрацией НО-концевых групп в ПОМ-ОН. Это условие реализуется в разбавленных растворах серной кислоты (<5% по массе) для

ПОМ-ОН ($\bar{M}_v = 7000$). С увеличением концентрации кислоты большую роль начинает играть реакция деполимеризации, обусловленная концевыми группами, образующимися при расщеплении полимерной цепи по закону случая, и при

$$\frac{k_{\text{деп(ист)}}}{\bar{M}_{n_0}} \ll \frac{k_{\text{деп(ист)}} \cdot k_{\text{з.сл(ист)}}}{K_{\text{ВН+}} \cdot k_{\text{обр(ист)}}} \cdot \frac{h_0}{c_{\text{H}_2\text{O+}}}$$

получаем:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{з.сл(ист)}} \cdot k_{\text{деп(ист)}}}{K_{\text{ВН+}} \cdot k_{\text{обр(ист)}}} \cdot h_0,$$

т. е. кислотно-каталитическая деструкция подчиняется закономерностям механизма А-1.

Тип распада молекул в твердом полимере может отличаться от типа распада в растворе. Например, согласно одной из моделей, молекулы целлюлозы имеют в протофибриллах складчатую конформацию, причем в каждой складке содержится около восьми элементарных звеньев⁶⁸. Исходя из такой структуры, Мэнли с сотр.⁶⁹ предположили повышенную реакционную способность полуацетальных связей в вершинах складок. Для подтверждения этого были проделаны эксперименты по кислотно-каталитической деструкции целлюлозы различных типов в гетерогенных условиях и получены кривые молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов деструкции, растворимых в кислоте, и нерастворимого осадка через различные интервалы времени до 70% превращения. В ходе деструкции молекулы целлюлозы распадались на осколки со средней степенью полимеризации ~ 8 независимо от типа полимера, причем ММР непрореагировавшей части целлюлозы не изменялось. Полученные результаты подтверждают предположение о наличии в целлюлозе, по крайней мере, двух типов связей, значительно отличающихся по своей реакционной способности: полуацетальные связи в вершинах складок обладают более высокой реакционной способностью, чем полуацетальные связи в остальной части складок.

Таким образом, при распаде полимеров в агрессивных средах в общем случае могут иметься наборы связей, обладающих различной реакционной способностью. Именно это и определяет тип распада полимерных молекул.

V. ДИФфуЗИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для установления механизма деструкции полимерных материалов в агрессивных средах необходимо знать, как происходит диффузия агрессивной среды в полимер и каково состояние агрессивной среды в полимере, т. е. в какой степени электролит диссоциирован на ионы и последние сольватированы растворителем.

Поскольку диффузия агрессивных сред в полимеры представляет значительный теоретический и практический интерес (например, прогнозирование защитных свойств полимерных покрытий, проницаемость биологических мембран и т. д.), то в данной части представляется необходимым рассмотреть только общие закономерности диффузии агрессивных сред в полимерные материалы. В настоящее время отсутствует общая количественная теория, связывающая какие-либо параметры строения полимеров с коэффициентами диффузии в них электролитов. Полимеры обычно принято разделять на два класса: гидрофильные и гидрофобные; в ряде работ изложены основные закономерности диффузии растворов электролитов в эти полимеры⁷⁰⁻⁷².

Имеет смысл рассмотреть закономерности диффузии электролитов в полимеры в зависимости от содержания в них растворителя, например, воды. Полимеры можно условно разделить на три группы:

- а) хорошо растворяющие воду (50—80% по массе);
- б) ограниченно растворяющие воду (1—50% по массе);
- в) плохо растворяющие воду (<1% по массе).

Следует иметь в виду, что полимеры групп а) и б), как правило, являются гидрофильными, полимеры группы в) — гидрофобными.

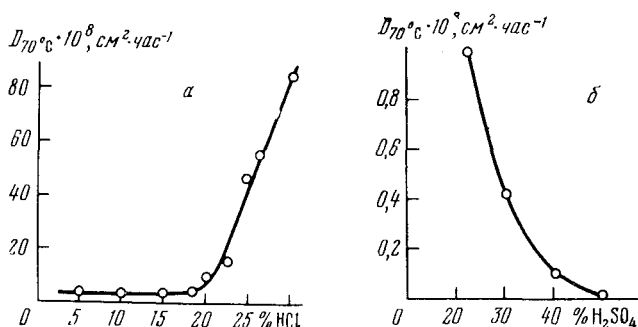


Рис. 10. Изменение коэффициентов диффузии соляной (а) и серной (б) кислоты в эпоксидный компаунд в зависимости от концентрации кислоты⁷²

Полимеры группы а. Типичным полимером этой группы является поливиниловый спирт, растворимость воды в котором в зависимости от способа получения лежит в пределах 60—80%. Влияние полимера на диффундирующие частицы невелико и в основном сводится к огибанию диффундирующим веществом молекул полимера. Теория Мэкки—Мейерса⁷³, учитывающая такое огибание, позволяет достаточно строго рассчитать коэффициенты диффузии. Как правило, электролиты в таких полимерах диссоциируют на ионы, в такой же степени, как и в водных растворах⁷⁴. Если электролит в полимерной матрице диссоциирован не полностью, то в общем случае имеет место зависимость эффективного коэффициента диффузии от концентрации электролита. Этот эффект связан с различной подвижностью ионов и недиссоциированных молекул в матрице полимера⁷⁴.

Полимеры группы б. К полимерам этой группы относятся, например, поликапроамид, эпоксидный компаунд, этилцеллюлоза. Растворимость воды в этих полимерах при 25°С равна для первых двух ~7÷9 и для последнего 2% по массе¹².

В этих полимерах наблюдаются различия в поведении электролитов с высокой и низкой упругостью пара. На рис. 10 приведено изменение коэффициентов диффузии соляной и серной кислот в эпоксидный компаунд при 70°С в зависимости от концентрации кислоты⁷².

По мнению Штеренсона⁷⁵, хлористый водород в полиэтилене может быть в двух формах: в негидратированной и в виде гидратов, причем коэффициент диффузии первой формы значительно выше. С уменьшением содержания воды изменяется соотношение между гидратированной и негидратированной формами хлористого водорода, что и приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии, который в концентрированных растворах соляной кислоты приближается к коэффициенту диффузии газообразного хлористого водорода.

В случае серной кислоты имеет место симбатная связь между коэффициентом диффузии и содержанием воды в полимере. В отличие от полимеров группы а), для указанных полимеров наблюдается избирательная сорбция электролита и воды.

На рис. 11 показано изменение концентрации воды и HCl при диффузии паров 28%-ной соляной кислоты в пленку этилцеллюлозы при 35° С. Диффузия компонентов агрессивной среды происходит с близкими коэффициентами диффузии, однако отношение концентраций воды и HCl в полимере приблизительно в 10 раз больше, чем для газовой фазы⁷⁶.

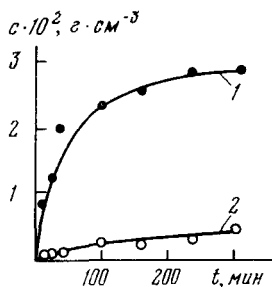


Рис. 11. Изменение концентрации воды (1) и HCl (2) при диффузии паров 28%-ной соляной кислоты в пленку этилцеллюлозы при 35° С⁷⁶

Электролиты в таких полимерах диссоциированы на ионы, однако количественные данные о степени диссоциации отсутствуют.

Полимеры группы в). К этой группе относится большинство промышленно важных полимеров. Электролиты с высокой упругостью пара диффундируют с коэффициентами диффузии, близкими для полимеров группы а) и б). Электролиты с низкой упругостью пара диффундируют в эти полимеры с очень малыми скоростями⁷⁷.

VI. ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРА НА ПРОЦЕСС ДЕСТРУКЦИИ

Протекание реакций деструкции в твердом полимере имеет ряд особенностей, которые связаны как со спецификой структуры полимерных материалов, так и со спецификой кинетики гетерогенных превращений. Остановимся на особенностях структуры полимерных материалов.

1. Неоднородность структуры и свойств полимеров

В полимерных материалах практически всегда имеет место анизотропия структурных особенностей и свойств по объему и или, как это часто называют, имеются пространственные градиенты⁷⁸. В однофазных системах в качестве примеров градиентов структуры можно привести наличие: а) стеклообразных и высокоэластичных участков (сополимеры метилметакрилата и метилакрилата); б) сильно и слабо сшитых областей (вулканизаты эластомеров); в) ориентированных и неориентированных областей (кристаллизующиеся полимеры); г) областей с различными МВР (фракционирование при сдвиговом течении); д) областей в однофазных аморфных полимерах с различной степенью упорядоченности (ассоциация).

Для гетерофазных систем характерны такие градиенты структуры: а) аморфные и кристаллические области (кристаллические полимеры); б) области с различной степенью микронеднородности (стереорегулярные полимеры); в) области с различной пространственной (цис-транс-группировки) или химической структурой (статистические сополимеры).

В реальных полимерных материалах, кроме того, имеются разнообразные структурные градиенты, создаваемые добавками органических и неорганических веществ: стабилизаторов, пластификаторов, порообразователей, наполнителей (стекловолокно в стеклопластиках и сажа в резинах), красителей и т. д.

Вышеперечисленные градиенты структуры обуславливают анизотропию химических и диффузионных свойств в полимерных материалах. В настоящее время отсутствуют строгие количественные данные о влиянии структурных факторов на диффузию агрессивных сред, с одной стороны, и на реакционную способность функциональных групп в полимерных материалах — с другой стороны. Отдельные данные по этим вопросам опубликованы в ^{79, 80}.

2. Кинетика деструкции полимеров

Деструкция полимеров в жидких агрессивных средах протекает через следующие основные стадии:

- 1) адсорбцию агрессивной среды на поверхности полимерного изделия;
- 2) диффузию агрессивной среды в объем полимерного изделия;
- 3) химическую реакцию агрессивной среды с химически нестойкими связями полимера;
- 4) диффузию продуктов деструкции к поверхности полимерного изделия;
- 5) десорбцию продуктов деструкции с поверхности полимерного изделия.

Рассмотрение всех стадий процесса деструкции трудно осуществимо, поэтому обычно полагают, что одна или, в крайнем случае, две стадии являются медленными по сравнению с другими, и, следовательно, лимитируют ход всего процесса деструкции. Стадии 1 и 5 обычно протекают быстрее, чем стадии 2—4. Диффузия продуктов деструкции к поверхности полимерного изделия обычно не играет существенной роли при оценке изменения эксплуатационных свойств в ходе деструкции полимерных изделий, однако, может лимитировать, например, процесс биодеструкции полимера в живом организме.

а. Основные уравнения

В общем случае (полагая, что соблюдается закон действия масс) скорость распада химически нестойких связей в полимере под действием агрессивной среды равна:

$$W = \frac{dc_n}{dt} = k(c_n^0 - c_n) \cdot c_{\text{кат}} \cdot c_{\text{раст}}, \quad (12)$$

где c_n^0 — начальная концентрация химически нестойких связей в полимере; c_n — концентрация распавшихся связей; $c_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора в полимере; $c_{\text{раст}}$ — концентрация растворителя в полимере.

Концентрация катализатора (например, кислоты, основания) в полимере может быть найдена из уравнения Фика:

$$\frac{\partial c_{\text{кат}}}{\partial t} = D_{\text{кат}} \nabla^2 c_{\text{кат}} - \sum_i^0 c_{\text{кат}} \cdot c_i \cdot K_{pi}, \quad (13)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; c_i — концентрация функциональных групп в полимере, способных вступать в реакцию комплексообразования или замещения; K_{pi} — константы равновесия реакций комплексообразования или замещения. Второй член в правой части уравнения (13) учитывает возможность таких реакций, как протонизация, превращение карбоксильных групп в карбоксилатные и т. д.

Если растворитель расходуется при актах распада химически нестойких связей в полимере (например, расходование воды в реакциях гидролиза), то концентрация растворителя находится из уравнения:

$$\frac{\partial c_{\text{раст}}}{\partial t} = D_{\text{раст}} \nabla^2 c_{\text{раст}} - k(c_n^0 - c_n) \cdot c_{\text{кат}} \cdot c_{\text{раст}}. \quad (14)$$

При записи этих уравнений необходимо обосновать ряд допущений:

а) система полимер-агрессивная среда является, как правило, весьма разбавленной по отношению к агрессивной среде, т. е. можно принять, что $D_{\text{кат}}$ и $D_{\text{раст}}$ не зависят от концентрации соответствующих компонентов в полимере. В случае, когда агрессивная среда растворима в полимере в значительной степени, необходимо воспользоваться уравнением, учитывающим связь D с концентрацией диффузата;

б) значение k является постоянным. Это справедливо при низких растворимостях агрессивной среды в полимере. Вообще, влияние агрессивной среды на k можно свести в первом приближении к влиянию растворителя на скорость химической реакции и предсказать на основе существующих теорий¹⁰;

в) реакция распада химически нестойких связей практически необратима. Это условие будет соблюдаться при протекании процесса деструкции в тонком поверхностном слое, либо в некоторой реакционной зоне до небольших степеней превращения ($>0,02$). В этом случае концентрация химически нестойких связей сохраняется практически постоянной, и $c_n^0 - c_n \simeq c_n^0$;

г) свойства полимера однородны по объему. В действительности в полимере имеются области, которые могут иметь неодинаковую реакционную способность (различные значения k) и различную способность сорбировать и проводить агрессивные среды (разные c_0 и D). Поэтому строгое выражение для общей скорости процесса деструкции должно иметь вид:

$$W_{\Sigma} = \sum_i [k(c_n^0 - c_n) c_{\text{кат}} \cdot c_{\text{раст}}]_i \cdot V_i, \quad (15)$$

где V_i — относительный объем каждой области. Применение уравнения (14) сопряжено с большими трудностями, поэтому в большинстве случаев можно оперировать понятием средней скорости. Определим ее как отношение общей скорости процесса ко всему объему полимерного изделия:

$$\bar{W} = \frac{\sum_i [k(c_n^0 - c_n) \cdot c_{\text{кат}} \cdot c_{\text{раст}}]_i \cdot V_i}{\sum_i V_i}. \quad (16)$$

Эта величина и будет использоваться в дальнейшем за исключением специальных случаев. Подобным образом можно записать уравнения (13) и (14).

Таким образом, задача определения скорости распада химически нестойких связей в полимере под действием агрессивных сред сводится к совместному решению уравнений (12) — (14).

Краевые условия. Обычно встречаются следующие граничные условия:

а) концентрация диффундирующих веществ на поверхности полимерного изделия равна постоянной величине. На практике это условие осуществляется при быстром обтекании изделия потоком раствора с постоянной концентрацией диффундирующей агрессивной среды;

б) концентрация диффундирующих веществ на поверхности полимерного изделия является функцией времени, и зависимость концентрации от времени описывается одним из уравнений адсорбции;

в) установление концентрации диффундирующих веществ на поверхности полимерного изделия определяется некоторыми законами массопередачи, простейшим из которых является:

$$j = \beta (c_{\text{пов}} - c_v),$$

где j — поток диффундирующего вещества, $c_{\text{пов}}$ и c_v — соответственно концентрация вещества на поверхности и в объеме раствора агрессивной среды, β — коэффициент массопередачи.

Решение уравнений для полимерных изделий различной формы. Большая часть практических задач сводится к описанию процессов деструкции в телах простой формы. Моделью полимерных пленок и покрытий является слой бесконечной длины волокон — цилиндр и т. д. Ниже будут рассмотрены решения уравнений (12) — (14) для слоя бесконечной длины. В зависимости от соотношения скоростей процессов диффузии и химической реакции химическая деструкция может протекать в различных областях:

а) скорость диффузии агрессивной среды соизмерима со скоростью химической реакции (процесс деструкции происходит в некоторой реакционной зоне, размер которой увеличивается во времени и достигает в пределе размеров полимерного изделия), т. е. реакция протекает во внутренней диффузионно-кинетической области;

б) скорость диффузии агрессивной среды значительно превышает скорость химической реакции. После того, как весь полимер набухает в агрессивной среде, процесс деструкции будет протекать по всей массе полимера, т. е. во внутренней кинетической области;

в) скорость диффузии агрессивной среды значительно меньше скорости химической реакции. В этом случае процесс деструкции происходит в некотором тонком реакционном поверхностном слое или, как принято говорить, с поверхности полимерного изделия, т. е. во внешней диффузионно-кинетической области.

б. Внутренняя диффузионно-кинетическая область

Совместное решение уравнений (12) — (14) представляет трудную математическую задачу, решение которой возможно только с помощью ЭВМ.

При рассмотрении диффузии агрессивной среды в полимеры показано, что часто диффузия растворителя происходит значительно быстрее, чем непосредственно катализатора (кислота, основание), т. е. $D_{\text{раств}} > D_{\text{кат}}$; поэтому можно считать, что концентрация растворителя в реакционной зоне полимерного изделия постоянна и равна растворимости раствори-

геля в полимере ($c_{\text{раст}}^0$), т. е.

$$c_{\text{раст}} = c_{\text{раст}}^0 \quad (17)$$

Таким образом, задача упрощается и сводится к решению уравнений (12) и (13), первое из которых при учете соотношения (17) принимает вид:

$$\frac{dc_n}{dt} = k c_n^0 c_{\text{раст}}^0 \cdot c_{\text{кат}} = k_{\text{эф}} \cdot c_{\text{кат}}, \quad (18)$$

где

$$k_{\text{эф}} = k \cdot c_n^0 \cdot c_{\text{раст}}^0.$$

В уравнении (13) для простоты ограничимся одним слагаемым и положим $c_i = c_n$.

Рассмотрим случай, когда $K_p \rightarrow \infty$, т. е. образующиеся в ходе деструкции функциональные группы реагируют с катализатором практически полностью. С учетом того, что эта реакция происходит гораздо быстрее реакции деструкции, уравнение (13) примет вид:

$$\frac{\partial c_{\text{кат}}}{\partial t} = D_{\text{кат}} \frac{\partial^2 c_{\text{кат}}}{\partial x^2} - k_{\text{эф}} \cdot c_{\text{кат}}, \quad (19)$$

где x — координата диффузии.

Решение уравнения (19) при граничных условиях $c_{\text{кат}} = c_{\text{кат}}^0$ при $x=0$ и l , и начальном условии $c_{\text{кат}} = 0$ при $t=0$ и $0 \leq x \leq l$ имеет вид:

$$c_{\text{кат}}(x, t) = c_{\text{кат}}^0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin b_m x}{(2m-1)(b_m^2 D_{\text{кат}} + 1)} \times \right. \\ \left. \times [k_{\text{эф}} + b_m^2 D_{\text{кат}} \exp - (b_m^2 D_{\text{кат}} + k_{\text{эф}}) \cdot t] \right\}, \quad (20)$$

где $b_m = \pi(2m-1)/l$, $c_{\text{кат}}^0$ — растворимость катализатора в полимере, l — толщина пленки.

Подставляя (20) в (18) и производя двойное интегрирование от 0 до t и от 0 до $l/2$, получаем:

$$c_n = k_{\text{эф}} \cdot c_{\text{кат}}^0 t \left\{ 1 - \frac{8}{\pi l} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{k_{\text{эф}} t (b_m^2 D_{\text{кат}} + k_{\text{эф}}) + b_m^2 D_{\text{кат}} [1 - \exp - (b_m^2 D_{\text{кат}} + k_{\text{эф}}) t]}{(2m-1) b_m (b_m^2 D_{\text{кат}} + k_{\text{эф}})^2 \cdot t} \right\}. \quad (21)$$

Анализ уравнения (21) позволяет различить два случая:

а) $b_m^2 D_{\text{кат}} > k_{\text{эф}}$. В этом случае достаточно ограничиться первым членом ряда. Подробное решение этого случая будет приведено ниже.

б) $b_m^2 D_{\text{кат}} < k_{\text{эф}}$. Ограничиться первым членом ряда нельзя, но следует иметь в виду, что при достаточно больших t

$$c_n = k_{\text{эф}} \cdot c_{\text{кат}}^0 \cdot t. \quad (22)$$

Этот случай также будет разобран ниже.

Если $K_p \rightarrow 0$, т. е. образующиеся в ходе реакции функциональные группы не реагируют с катализатором, то уравнение (19) принимает вид:

$$\frac{\partial c_{\text{кат}}}{\partial t} = D_{\text{кат}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\text{кат}}}{\partial x^2}.$$

Решение этого уравнения при аналогичных граничных и начальных условиях имеет вид:

$$c_{\text{кат}}(x, t) = c_{\text{кат}}^0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin b_m x}{2m-1} \exp -b_m^2 D_{\text{кат}} \cdot t \right). \quad (23)$$

Подставляя (23) в (18) и интегрируя в тех же пределах, что и уравнение (21), получаем:

$$c_n = k_{\text{эф}} \cdot c_{\text{кат}}^0 t \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} [1 - \exp -(2m-1)^2 y] \frac{1}{(2m-1)^4 y} \right\}, \quad (24)$$

где

$$y = \frac{\pi^2 D_{\text{кат}} \cdot t}{l^2}.$$

При $y < 1$ этот случай реализуется в начальный период деструкции для пленок любых толщин:

$$c_n = k_{\text{эф}} c_{\text{кат}}^0 t \frac{8}{\pi^2} \varphi(y), \quad (25)$$

где

$$\varphi(y) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp -(2m-1)^2 y - 1 + (2m-1)^2 y}{(2m-1)^4 y}.$$

С помощью расчетов, проведенных на ЭВМ, была установлена простая связь:

$$\varphi(y) = 0,589 y^{1/2}$$

и, таким образом,

$$c_n = \frac{4}{\pi^{1/2}} k_{\text{эф}} c_{\text{кат}}^0 D_{\text{кат}}^{1/2} \cdot t^{3/2} l^{-1}, \quad (26)$$

т. е. в начальный период деструкции концентрация распавшихся связей зависит от константы скорости химической реакции, коэффициента диффузии, растворимости катализатора, толщины пленки и времени.

в. Внутренняя кинетическая область

Кинетическое уравнение для этой области может быть получено из уравнения (24) при $y \gg 1$. Этот случай реализуется либо для очень тонких пленок, либо при больших временах, когда пленка насытится раствором катализатора.

$$c_n = k_{\text{эф}} c_{\text{кат}}^0 t \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^4 y} \right]. \quad (27)$$

В данном случае можно ограничиться первым членом ряда, тогда

$$c_n = k_{\text{эф}} c_{\text{кат}}^0 \cdot t. \quad (28)$$

Таким образом, концентрация распавшихся связей при небольших степенях превращения пропорциональна константе скорости химической реакции, концентрации катализатора в условиях насыщения и времени реакции.

На рис. 12 приведена зависимость степени превращения эфирных связей α в процессе деструкции пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

различной толщины от времени⁸¹. Для пленок толщиной 5 мкм начиная с 30 мин имеется линейная зависимость α от времени t (пленка к этому времени насытилась раствором катализатора). Используя (28), находим произведение $k_{эф} c_{кат}^0$. Значение $D_{кат}$ определяется из уравнения (26) (рис. 13).

Остановимся на некоторых особенностях протекания процессов деградации во внутренних диффузионно-кинетической и кинетической областях.

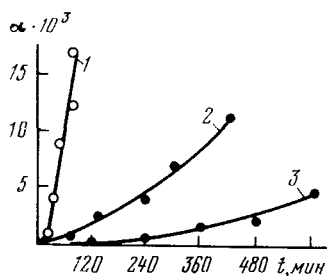


Рис. 12. Зависимость степени превращения слож-ных эфирных связей в процессе деградации пленок ПЭТФ различной толщины от времени в 53%-ной H_2SO_4 при $116^\circ C$; толщина равна: 1 — 5 ± 1 , 2 — 20 ± 2 , 3 — 80 ± 5 мкм⁸¹

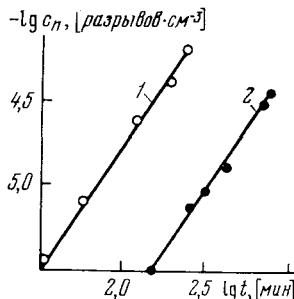


Рис. 13. Зависимость $\lg c_n$ от $\lg t$ для процесса деградации пленок ПЭТФ различной толщины (1) в 53%-ной H_2SO_4 при $116^\circ C$; l равно: 1 — 20 ± 2 , 2 — 80 ± 5 мкм⁸¹

Доступность функциональных групп в реакциях деградации полимеров. В полимерных материалах, имеющих неоднородность структуры (в первую очередь это относится к гетерофазным системам), часто встречается затруднение в определении терминов «реакционная способность» и «доступность» функциональных групп, поскольку оба термина используются для определения способности полимера вступать в химическую реакцию.

Реакционная способность полимерных функциональных групп, как уже указывалось, может быть объяснена на основе полярного резонансного и стерических эффектов, и в большинстве случаев может быть предсказана количественно с помощью корреляционных уравнений или при изучении в соответствующих условиях кинетики низкомолекулярных моделей. Хотя пока отсутствуют строгие количественные данные, можно полагать, что не должно быть существенных различий в реакционной способности функциональных групп, находящихся в областях с различной неоднородностью структуры.

Доступность «полимерных» функциональных групп для молекул, с которыми они должны реагировать, количественно обычно выражается отношением $d = N/N_0$, где N_0 и N — соответственно общее количество и количество доступных функциональных групп. Естественно ожидать, что d будет зависеть от внешних условий и от метода определения. Следует иметь в виду, что «недоступные» функциональные группы вступают в реакции деградации, однако скорости этих реакций малы из-за малой концентрации агрессивной среды около этих групп.

Для полимеров с подвижными водородными атомами удобным методом определения доступности функциональных групп является реакция

H—D-обмена, поскольку в ходе этой реакции не меняется концентрация функциональных групп. Реакция H—D-обмена была детально исследована в пленках поликапроамида^{82, 83}. Доступность амидных связей является функцией температуры (рис. 14). При 150°С все амидные связи, в том числе и в кристаллических областях, доступны для протекания реакции H—D-обмена.

Большое количество работ посвящено исследованию влияния структуры целлюлозы на ее реакционную способность в процессе кислотно-каталитической деструкции⁸⁴. В работе⁸⁵ подробно изучена структура

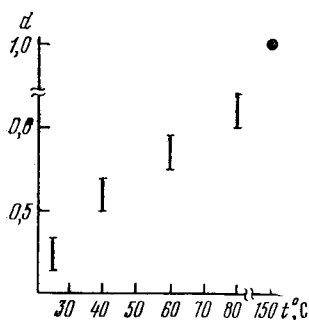


Рис. 14. Доступность амидных связей в пленках поликапроамида в зависимости от температуры

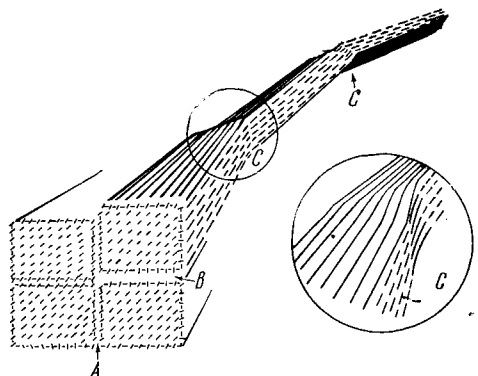


Рис. 15. Схематическое изображение поверхностей кристаллических и неупорядоченных сегментов фибрилл целлюлозы⁸⁶

доступных областей в целлюлозе структурного типа I. В целлюлозу вводились небольшие количества диэтиламиноэтильных заместителей, которые практически не изменяли структуру полимера (производился рентгенографический анализ), и могли быть легко проанализированы количественно в растворимых и нерастворимых продуктах кислотно-каталитического гидролиза методом ГЖХ, позволяющим определить наличие диэтиламиноэтильных групп в 2-О, 3-О и 6-О-положениях *d*-глюкопиранозных остатков.

Реакция гидролиза происходит на поверхности фибрилл, причем имеется два различных типа доступных поверхностей, названные «кристаллическими» и «неупорядоченными сегментами». Существенное различие значений констант скорости первого порядка реакции образования замещенных *d*-глюкопиранозных остатков в ходе кислотно-каталитического гидролиза целлюлозы при 25°С в 2,5 *N* HCl (см. табл. 9) обусловлено, по мнению Миллера⁸⁶, большей доступностью гликозидных связей для протонизации в неупорядоченных сегментах и большей легкостью перехода из конформации кресла в полукресло в этих областях (лимитирующая стадия реакции гидролиза).

Распределение доступной поверхности между неупорядоченными и кристаллическими сегментами из данных по содержанию 2-О-замещенных *d*-глюкопиранозных остатков в этих областях составляет 0,26 : 0,74 в начальный период реакции и изменяется в ходе процесса гидролиза до 0,36 : 0,64, поскольку происходит рекристаллизация целлюлозы.

Схематически поверхности кристаллических и неупорядоченных сегментов фибрилл показаны на рис. 15. В кристаллических областях (поверхности А и В) сегменты ориентированы, и гидроксильные группы

ТАБЛИЦА 9

Константы скорости первого порядка образования различных замещенных *d*-глюкопиранозных остатков в ходе кислотно-каталитического гидролиза целлюлозы при 25° С в 2,5 *N* HCl⁸⁵

<i>d</i> -Глюкопиранозный остаток	Неупорядоченные сегменты; $k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	Кристаллические сегменты; $k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	<i>d</i> -Глюкопиранозный остаток	Неупорядоченные сегменты; $k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	Кристаллические сегменты; $k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$
Незамещенный	1,1	6,5	3-О-Замещенный	1,9	38,6
2-О-Замещенный	4,8	15,8	6-О-Замещенный	3,9	16,7

находятся в регулярно повторяющихся положениях, причем гидроксильная группа в положении 3 связана прочной водородной связью с кислородом в кольце соседнего *d*-глюкопиранозного звена (рис. 16). В неупорядоченных областях (поверхности С) сосредоточена основная часть дефектов кристаллической структуры, обусловленных закручиванием, изгибом фибрилл и наличием внутренних напряжений. Водородные связи 3-ОН...5-О в этих областях являются наименее прочными, что является причиной увеличения константы скорости образования 3-О-замещенных *d*-глюкопиранозных остатков.

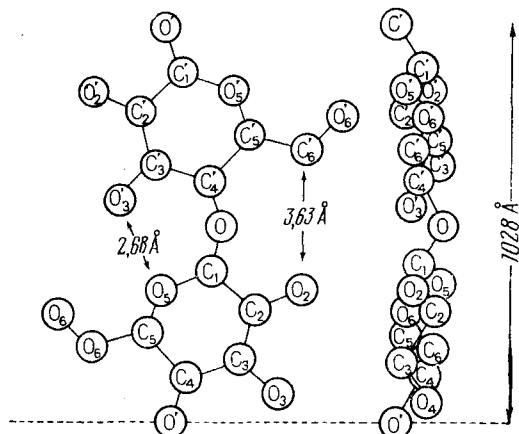


Рис. 16. Конформация целлюлозного сегмента кристаллической целлюлозной цепи⁸⁶

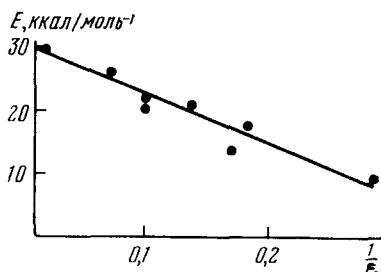


Рис. 17. Зависимость *E* от $1/\epsilon$ для процесса деструкции производных целлюлозы в разных средах⁷⁶

Сравнение реакционной способности функциональных групп полимеров в твердом состоянии и в растворе. На примере реакции деструкции производных целлюлозы интересно сопоставить кинетические параметры, полученные для твердого состояния (деструкция пленок этилцеллюлозы в парах соляной кислоты)⁷⁶ и в растворе (деструкция метилцеллюлозы в водном растворе соляной кислоты)⁶¹. В первом случае константы скорости рассчитывали по уравнению (28); этилцеллюлоза — аморфный полимер, и принималось, что все гликозидные связи равнодоступны. Во втором случае константа скорости в условиях избытка соляной кислоты рассчитывалась по уравнению первого порядка, но была отнесена к единичной концентрации катализатора (см. табл. 10).

В первом приближении можно принять, что процесс деструкции этилцеллюлозы происходит в «растворе»; представляет интерес выяснить, с каким свойством раствора в первую очередь связано изменение кинетических параметров.

ТАБЛИЦА 10
Кинетические параметры процессов кислотно-каталитической
деструкции метил- и этилцеллюлозы

Полимер	$k_{35^\circ},$ мин ⁻¹ · моль · см ⁻³	$E,$ ккал · моль ⁻¹	ΔS^\ddagger энтр. ед.
Метилцеллюлоза	$5,0 \cdot 10^{-6}$	30	4
Этилцеллюлоза	$1,2 \cdot 10^{-1}$	5,5	50

тических параметров. На рис. 17 показано изменение энергии активации процесса деструкции эфиров целлюлозы в различных средах в зависимости от обратной величины диэлектрической проницаемости⁷⁸. Энергия активации антибатно изменяется с величиной $1/\epsilon$. Отсюда следует, что видимо процессы химической деструкции в твердом состоянии могут моделироваться реакциями в растворителях с близкими физическими параметрами. Насколько такой подход правомочен — покажет будущее, когда будет накоплено достаточно большое количество примеров.

г. Внешняя диффузионно-кинетическая область

Процесс деструкции в этой области происходит с поверхности полимерного изделия. В этом случае:

$$\frac{dc_n^{\text{п}}}{dt} = k(c_n^0 - c_n)^{\text{п}} \cdot c_{\text{кат}}^{\text{п}} \cdot c_{\text{раст}}^{\text{п}}.$$

Индекс «п» обозначает концентрации в поверхностном слое.

Независимо от типа распада полимерных молекул $(c_n^0 - c_n)^{\text{п}} \simeq (c_n^0)^{\text{п}}$. Состояние молекул растворителя и катализатора в поверхностном слое не обсуждено в литературе. В первом приближении можно принять, что при достаточном перемешивании термодинамические параметры растворителя и катализатора в поверхностном слое и в объеме жидкой фазы будут близки и, таким образом:

$$c_n^{\text{п}} = k_{\text{эф}}^{\text{п}} \cdot c_{\text{кат}}^V \cdot c_{\text{раст}}^V,$$

где $k_{\text{эф}}^{\text{п}} = k \cdot (c_n^0)^{\text{п}}$, индекс «V» обозначает объемные концентрации.

Рассмотрим, как изменяется масса полимера в процессе деструкции в этом случае. Независимо от типа распада полимерных молекул, можно записать выражение для массы образующихся мономеров:

$$m = k_{\text{эф}}^{\text{п}} \cdot c_{\text{кат}}^V \cdot c_{\text{раст}}^V \cdot t \cdot S,$$

где S — площадь пленки полимера.

Толщина пленки полимера изменяется по уравнению

$$x = l - \frac{k_{\text{эф}}^{\text{п}} \cdot c_{\text{кат}}^V \cdot c_{\text{раст}}^V \cdot t}{\rho},$$

где ρ — плотность полимера. Время полного разложения пленки равно

$$\tau = \frac{m_0}{k_{\text{эф}}^{\text{п}} \cdot c_{\text{кат}}^V \cdot c_{\text{раст}}^V \cdot S}.$$

Изменение массы полимера $m_{\text{пол}}$ будет описываться уравнением

$$m_{\text{пол}} = m_{\text{пол}}^0 \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) = m_{\text{пол}}^0 \left(1 - \frac{k_{\text{эф}}^{\text{п}} c_{\text{кат}}^V c_{\text{раст}}^V S \cdot t}{m_{\text{пол}}^0} \right). \quad (29)$$

При протекании процессов деструкции во внешней диффузионно-кинетической области следует учитывать, что полимерные молекулы в поверхностных слоях обладают свойствами, отличными от объемных свойств образца (молекулярный вес, степень кристалличности, ориента-

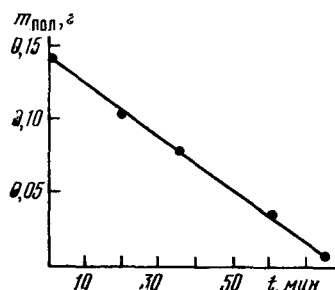


Рис. 18. Изменение массы полимера во времени для процесса деструкции пленки ПЭТФ в 22,1%-ном КОН при 88,2° С ($l=68 \pm 8$ мкм, $S=14$ см²)⁵⁷

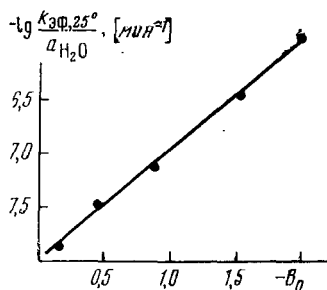


Рис. 19. Зависимость $\lg k_{\text{эф}, 25^\circ} / a_{\text{H}_2\text{O}}$ от функции щелочности водного раствора гидроокиси калия для процесса деструкции пленок ПЭТФ толщиной 68 ± 2 мкм⁵⁷

ция и т. д.). Мы не располагаем данными о реакционной способности полимерных молекул в поверхностном слое. Прогресс в этой области может быть достигнут при исследовании монослоев, нанесенных непосредственно на агрессивную среду.

Изменение массы пленки ПЭТФ в процессе деструкции приведено на рис. 18. Экспериментально было показано⁵⁷, что:

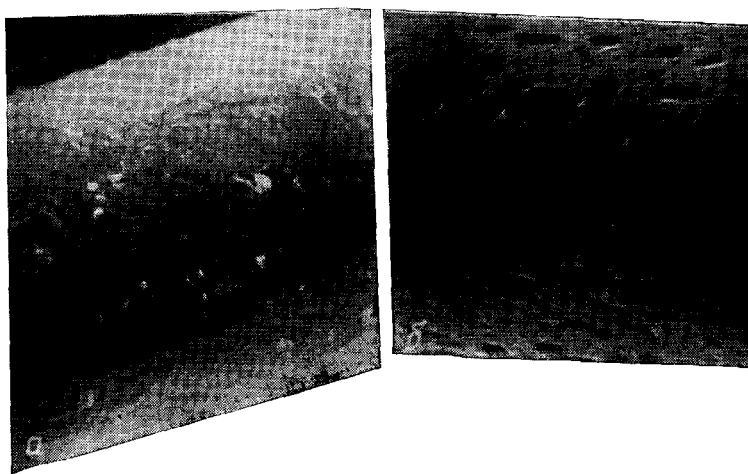


Рис. 20. Микрофотографии ($\times 3000$) волокон ПЭТФ в процессе деструкции в 22,1%-ном растворе КОН при 88,2° С: а — до начала деструкции, б — через 5 мин

- а) реакция имеет нулевой порядок по полимеру;
- б) молекулярный вес полимерной пленки не изменяется вплоть до окончания процесса.
- в) в ИК-спектрах многократного нарушенного полного внутреннего отражения отсутствуют полосы поглощения карбоксильных групп, образующихся при распаде сложноэфирных связей;
- г) значения $k_{эф}^n$, рассчитанные по формуле (29), изменяются в зависимости от термодинамических параметров среды по уравнению (9) (рис. 19), описывающему гидролиз низкомолекулярных соединений в водных растворах щелочей.

Все эти факты позволяют принять, что реакционный слой приближается к монослою. Поверхность пленок оценивалась из профилограмм. Изменение поверхности в ходе процесса деструкции приведено на рис. 20. Микрофотографии волокон ПЭТФ получены под растровым микроскопом. Для деструкции такого типа градиенты структуры (степень кристалличности и ориентация) практически не влияли на кинетические параметры.

* * *

Изложенные выше представления и рассмотренные примеры выявляют основные особенности и закономерности процессов деструкции полимеров в агрессивных средах. В обзоре рассмотрены процессы деструкции полимерных материалов в ненапряженном состоянии в наиболее изученных агрессивных средах — водных растворах кислот и щелочей. Это лишь часть процессов деструкции, встречающихся на практике. Создание и разработка теории химической деструкции полимерных материалов в напряженном состоянии в различных агрессивных средах — одна из ближайших задач современной науки о деструкции полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 17050-71, Старение полимерных материалов. Термины и определения.
2. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», М., 1972.
3. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., Interscience, 1953, p. 47.
4. Т. Алфрей, В сб. Химические реакции полимеров, том 1, «Мир», М., 1967, стр. 9.
5. Г. Моравец, Там же, стр. 16.
6. Н. А. Платэ, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 250.
7. И. А. Тугорский, Успехи химии, 35, 191 (1966).
8. R. M. Noyes, Progress in Reaction Kinetics, vol. 1, Oxford, London — N. Y. — Paris, 1961, p. 129.
9. A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids, N. Y., Wiley, 1964.
10. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», М., 1973, стр. 17.
11. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, том II, ИЛ, М., 1962, стр. 789.
12. I. A. Barrie, Diffusion in Polymers, ed. I. Grank, G. S. Park, Academic Press, L.—N. Y., 1968, p. 274.
13. O. W. Edwards, E. O. Huffman, J. Phys. Chem., 63, 1830 (1959).
14. Handbook of chemical and Physics, Klivlend, 1955, p. 2026.
15. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолекул. соед., 14А, 1048 (1972).
16. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, М. И. Винник, ДАН, 198, 149 (1971).
17. I. Moens, G. Smets, J. Polym. Sci., 2, 931 (1947).
18. G. Smets, W. Van Humbeeck, Там же, A-1, 1, 1227 (1963).
19. G. Smets, Makromol. Chem., 34, 190 (1959).
20. A. Conix, G. Smets, J. Polym. Sci., 15, 221 (1955).
21. J. S. Scarpa, D. D. Mueller, J. M. Klotz, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6024 (1967).
22. Y. Kakuda, N. Perry, D. D. Mueller, Там же, 93, 5992 (1971).

23. A. Hvidt, R. Corret, Там же, 92, 5546 (1970).
24. Р. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 562.
25. R. B. Malcolm, Nature, 195, 202 (1962).
26. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, Д. В. Казанченко, Р. Г. Абдуллина, ДАН, 203, 881 (1972).
27. V. Chyty, B. Obereigner, D. Zim, Conf. on Chem. Transformation of Polymer, Bratislava, June, 1968, p. 15.
28. M. L. Bender, M. C. Nevev, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5388 (1958).
29. T. Alfrey, W. G. Leoyd, J. Chem. Phys., 38, 318 (1963).
30. J. B. Keller, Там же, 37, 2584 (1962); 38, 325 (1963).
31. C. B. Arends, Там же, 38, 322 (1963).
32. L. Lazare, Там же, 39, 727 (1963).
33. D. A. McQuarrie, J. P. McTague, H. Reiss, Biopolymers, 3, 657 (1965).
34. Л. В. Ноа, А. Л. Тоом, Н. Б. Васильев, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомо-мол. соед., 15А, 877 (1973).
35. M. Hianchi, R. Senju, Polym. J., 3, 370 (1972).
36. T. C. Bruice, U. K. Pandit, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5858 (1960).
37. T. C. Bruice, U. K. Paudit, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 46, 402 (1960).
38. М. Бендер, Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», М., 1964, стр. 175.
39. В. Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, «Мир», М., 1972, стр. 21.
40. R. W. Alder, G. R. Chalkley, M. C. Whiting, Chem. Commun., 1966, 405.
41. Р. Н. Маслова, Е. А. Лесник, Я. В. Варшавский, Молек. биология, 3, 728 (1969).
42. L. P. Hammett, Chem. Rev., 16, 67 (1935).
43. Л. П. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 353.
44. K. Yates, H. War, G. Welch, R. A. McClelland, J. Amer. Chem. Soc., 95, 418 (1973).
45. C. H. Rochester, Acidity Functions, Academic Press, L.—N. Y., 1970.
46. М. И. Винник, Ю. В. Моисеев, Tetrahedron, 19, 1441 (1963).
47. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строения органических соединений, ИЛ, М., 1959.
48. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», М., 1969.
49. J. F. Bannett, J. Amer. Chem. Soc., 82, 499 (1960); 83, 4978 (1961).
50. М. И. Винник, И. М. Медвецкая, Л. Р. Андреева, А. Е. Тигер, Ж. физ. хим., 41, 252 (1967).
51. М. И. Винник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 998.
52. П. П. Нечаев, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
53. В. Н. Кулагин, Т. П. Есакова, Ю. В. Моисеев, Г. М. Цейтлин, Э. В. Брин, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1770.
54. П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, Е. В. Камзолкина, Э. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2723.
55. Ю. В. Моисеев, Э. Я. Бахрак, М. И. Винник, Ж. физ. хим., 37, 784, (1963).
56. Ю. В. Моисеев, Г. И. Батюков, М. И. Винник, Там же, 37, 510 (1963).
57. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомо-мол. соед., 14А, 449 (1972).
58. F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Rev., 57, 935 (1957).
59. D. McIntyre, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3240 (1954).
60. I. T. Edward, Chem. Ind. (London), 1955, 1102.
61. Н. А. Халтуринский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1972.
62. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопов, Высокомо-мол. соед., 10, 1475 (1968).
63. M. S. Feather, J. F. Harries, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5661 (1967).
64. Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2501.
65. Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Ал. Ал. Берлин, Высокомо-мол. соед., 16А, 1831 (1974).
66. Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, В. В. Иванов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2236.
67. Л. В. Иванова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомо-мол. соед., 14А, 1057 (1972).
68. R. St. J. Manley, J. Polym. Sci., A-2, 9, 1025 (1971).
69. M. Chang, T. C. Pound, R. St. J. Manley, J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 399 (1973).
70. Б. Долежел, Коррозия пластических масс и резин, «Химия», М., 1962.
71. А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова, Высокомо-мол. соед., 9, 1668 (1964).
72. А. Л. Шевченко, Докт. диссерт., Ин-т нефтехим. и газовой пром., М., 1972.
73. J. S. Mackie, J. Mearg, Procs. Roy. Soc., A232, 510 (1955).
74. А. Л. Иорданский, Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомо-мол. соед., 14А, 801 (1972).
75. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Высокомо-мол. соед., 11, 4 (1969).

76. М. И. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, *Высокомолекулярные соединения*, 17A, 128 (1975).
77. A. L. Glass, I. Smith, *J. Paint Technol.*, 38, 203 (1966).
78. M. Shen, M. Bever, *J. Mater. Sci.*, 7, 741 (1972).
79. S. W. Lasoski, W. H. Cobbs, *J. Polym. Sci.*, 36, 21 (1959).
80. G. Farrow, D. A. S. Raveng, I. M. Ward, *Polymer*, 3, 17 (1962).
81. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, *ДАН*, 210, 395 (1973).
82. P. Schmidt, B. Schneider, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 31, 1896 (1966).
83. R. Puffer, J. Sebenda, *Там же*, 29, 75 (1964).
84. S. Haworth, D. M. Jones, J. G. Roberts, B. F. Sagar, *Carbohydr. Res.*, 10, 1 (1969).
85. S. P. Rowland, E. J. Roberts, *J. Polym. Sci., A-1*, 10, 2447 (1972).
86. J. N. Be Miller, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 22, 25 (1957).

Ин-т химической физики АН СССР, Москва