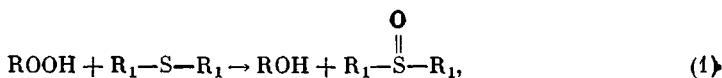


**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ
МЕЖДУ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ
И СУЛЬФИДОМ В СРЕДЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников

Одним из путей торможения процесса окисления полимерного вещества является разрушение гидроперекисных групп и низкомолекулярных гидроперекисей [1], образующихся в ходе окисления и ответственных за разветвление кинетических цепей окисления, с помощью органических сульфидов или фосфитов [2, 3].

Кинетика реакций гидроперекисей с сульфидами в низкомолекулярных растворителях подробно изучена в работах Бейтмана [4, 5] и других исследователей [6, 7]. Реакция может быть описана следующим уравнением:



и в большинстве исследованных случаев имеет первый порядок по каждому из реагирующих веществ.

Особенности кинетики бимолекулярного взаимодействия низкомолекулярных веществ в среде полимера рассмотрены в работе [8], в которой принимается, что молекулы каждого из реагирующих веществ обратимо-взаимодействуют с центрами сорбции, в основе которых лежат дефекты упаковки макромолекул полимера



Комплексы DX неподвижны, поэтому реакция между двумя веществами X_1 и X_2 может протекать либо путем взаимодействия подвижных (истинно растворенных) X_1 и X_2 с неподвижными DX_2 и DX_1 , либо путем «мономолекулярного» превращения более сложных комплексов $\text{D}'\text{X}_1\text{X}_2$, концентрация которых, равная

$$[\text{D}'\text{X}_1\text{X}_2] = \frac{K[\text{D}'][\text{X}_1][\text{X}_2]}{1+K[\text{X}_1][\text{X}_2]} \quad (3)$$

с ростом концентраций X_1 и X_2 в полимере стремится к пределу, равному концентрации центров D' , способных одновременно сорбировать оба реагирующих вещества. Наоборот, концентрации подвижных молекул X_1 и X_2 растут с концентрациями этих веществ в полимере тем быстрее, чем выше эти концентрации. Как было показано в [8], зависимость эффективной константы скорости бимолекулярной реакции в полимере, т. е. величины $W/[\text{X}_1][\text{X}_2]$ (где W — скорость реакции), от концентраций X_1 и X_2 в полимере описывается кривой с минимумом, причем участок кривой слева от минимума отвечает случаю, когда основным путем реакции является «мономолекулярное» превращение комплексов $\text{D}'\text{X}_1\text{X}_2$, а лежащий справа от минимума — случаю, когда основным путем реакции является взаимодействие подвижных молекул одного вещества с комплексами второго.

Цель настоящей работы — показать, что обнаруженные в [8] особенности бимолекулярных реакций в полимерах носят общий характер и определить кинетические параметры практически важной реакции между гидроперекисью и сульфидом на примере конкретной пары реагирующих веществ.

В работе использовали атактический полипропилен (АПП), $M=28\,000$, переосажденный из его раствора в бензоле спиртом и высущенный в вакууме при 150° , гидроперекись дифенилэтана $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (П), перекристаллизованная из гептана.

и дибензилсульфид с т. пл. 47–48°, перекристаллизованный из спирта. Методика работы была описана в работе [8].

Как видно из рис. 1, кинетические кривые исследуемой реакции трансформируются в прямые линии в координатах второго порядка [9] как при равных концентрациях реагирующих веществ, так и в случаях $[P]_0 > [C]_0$ и $[P]_0 < [C]_0$. При этом принималось, что стехиометрия реакции соответствует уравнению (1).

Как видно из рис. 2, эффективная константа скорости исследуемой реакции изменяется с начальными концентрациями реагирующих веществ, проходя через минимум при $[P]_0 = 0,015 \pm 0,005$ моль/кг и при $[C]_0 = 0,15 \pm 0,05$ моль/кг.

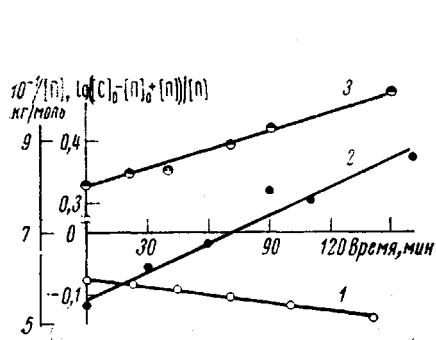


Рис. 1

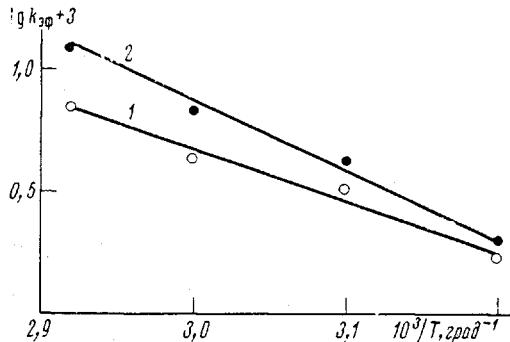


Рис. 3

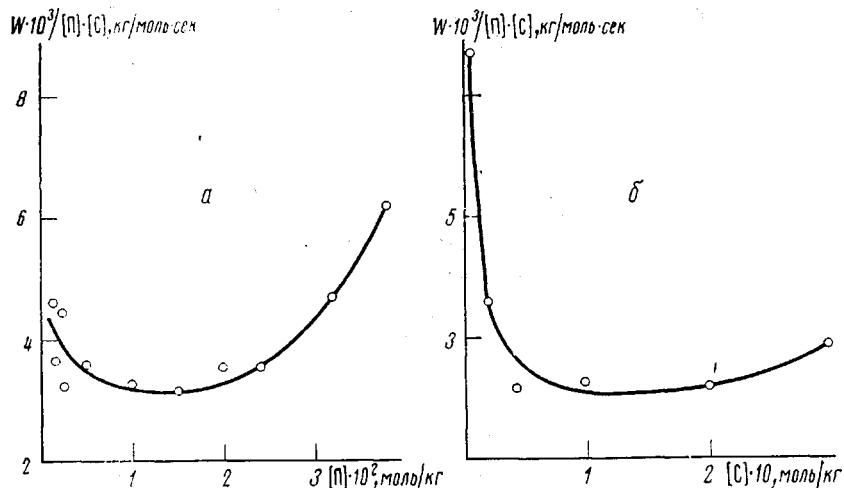


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидроперекиси дифенилэтана с дибензилсульфидом в координатах второго порядка при 50° и начальных концентрациях реагентов, моль/кг: 1 – $[\Pi]_0 = 0,024$, $[C]_0 = 0,02$; 2 – $[\Pi]_0 = 0,02$, $[C]_0 = 0,02$; 3 – $[\Pi]_0 = 0,02$, $[C]_0 = 0,04$.

Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости от концентрации гидроперекиси дифенилэтана (а) и дибензилсульфида (б). Концентрация второго реагента 0,02 моль/кг, 50°.

Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости от обратной температуры при $[\Pi]_0 = 0,004$ моль/кг (1) и при $[\Pi]_0 = 0,03$ моль/кг (2) ($[C]_0 = 0,02$ моль/кг)

Замена гидроперекиси дифенилэтана на гидроперекись кумола не привела к заметному изменению эффективной константы скорости, равной при концентрациях гидроперекисей и сульфида 0,02 моль/кг соответственно $3,6 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль·сек (50°). По данным [10], константа скорости реакции гидроперекиси кумола с тем же дибензилсульфидом в среде хлорбензола при более высокой (80°) температуре составила всего $1,3 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек, т. е. исследуемая реакция протекает в среде полимера значительно быстрее, чем в низкомолекулярном растворителе.

Энергия активации реакции П и С в АПП зависит от концентраций реагирующих веществ и при $[П]_0=0,004$ моль/кг, $[С]_0=0,02$ моль/кг составила 10 ккал/моль, а при $[П]_0=0,03$ моль/кг, $[С]_0=0,02$ моль/кг была равна 14 ккал/моль (рис. 3). Согласно рассмотренной выше модели [8], более высокая энергия активации при высоких концентрациях реагентов объясняется тем, что при всех концентрациях основная масса П и С находится в виде комплексов и взаимодействию X_1 с DX_2 или X_2 с DX_1 , которые представляют основной путь реакции при этих концентрациях, должны предшествовать эндотермические процессы распада комплексов соответственно DX_1 и DX_2 .

Таким образом, общие закономерности реакции согласуются с механизмом, предложенным в [8].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1975.
2. G. H. Denison, P. C. Condit, Industr. and Engng Chem., 37, 1102, 1945.
3. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла (перевод с немецкого), «Химия», 1972, стр. 112.
4. L. Bateman, K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., A224, 389, 1954.
5. L. Bateman, K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., A224, 399, 1954.
6. D. Barnard, J. Chem. Soc., 1956, 489.
7. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2720.
8. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A18, 2401, 1976.
9. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 168.
10. Н. В. Золотова, Л. Л. Гервиц, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 15, 146, 1975.

УДК 539.3:541.64

МЕХАНИЗМ УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

В. И. Веттеренъ, А. В. Савицкий

В настоящее время для упрочнения полимеров широко используется ориентационная вытяжка. Поэтому большой интерес представляют работы по исследованию ее механизма. В [1] были изучены закономерности упрочнения кристаллизующихся полимеров при вытяжке и установлено, что значение прочности образцов растет прямо пропорционально кратности вытяжки λ

$$\sigma = \sigma_0 \lambda = \sigma_0 \frac{l}{l_0}, \quad (1)$$

где σ_0 — прочность неориентированного образца, l_0 и l — длина образца до и после вытяжки соответственно. Поскольку объем полимера при вытяжке не изменяется, то из (1) получаем

$$\sigma S = P = \sigma_0 S \frac{l}{l_0} = \sigma_0 \frac{S_0}{S} S = \sigma_0 S_0 = P_0, \quad (2)$$

где S_0 и S — площадь поперечного сечения образца, а P_0 и P — разрывные усилия до и после вытяжки соответственно. Следовательно, разрывное усилие (нагрузка) от кратности вытяжки не зависит, что и наблюдалось на опыте.

При анализе экспериментальных данных авторы [1] исходили из предположения, что значение прочности полимера обусловлено малым числом