

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 890, 1974.
 2. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б18, 275, 1976.
 3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
-

УДК 541.64:547.567

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ 3,6-ДИ-ТРЕТ. БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОНА С АТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

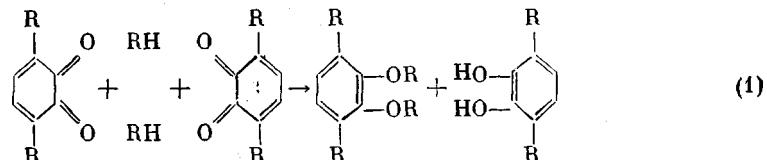
Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А.

В работах [1–4] были изучены некоторые реакции, протекающие с участием низкомолекулярных веществ, растворенных в полимере, и рассмотрены общие принципы анализа кинетики этих реакций. Реакция между замещенным о-бензохиноном и атактическим полипропиленом (АПП), исследованная в настоящей работе, отличается от исследованных ранее реакций тем, что полимер является не только растворителем, но и одним из реагирующих веществ.

В работе использовали АПП с $M=26\,000$, производства фирмы «Монтекатини – Эдисон», очищенный переосаждением спиртом из его раствора в бензоле, и 3,6-ди-трет.бутил-1,2-бензохинон(хинон) с т. пл. 199–201°. АПП смешивали с хиноном сплавлением в вакууме (150°) с последующим механическим перемешиванием при комнатной температуре. Реакцию проводили в отсутствие кислорода, в запаянных ампулах, полностью погруженных в термостатную жидкость, при 160–210°. Непрореагировавший хинон извлекали из АПП отгонкой в вакууме (200°) [5] с последующим спектрофотометрическим определением.

На рис. 1 приведены УФ-спектры продуктов, извлеченных из образцов АПП, содержащих 0,05 моль/кг хинона, после разных промежутков времени прогрева (180°). Из рисунка видно, что в ходе прогрева максимум поглощения хинона (400–420 нм) убывает, и одновременно появляется острый максимум при 270 нм, соответствующий поглощению 3,6-ди-трет.-бутилпирокатехина. Расчеты показывают, что на каждый моль прореагированного хинона образуется 0,5–0,6 моля пирокатехина, причем эта величина не зависит от температуры опыта.

Такой выход пирокатехина можно объяснить следующей схемой:



Кривые изменения концентрации хинона в ходе реакции в среде АПП при 180° и при разных начальных концентрациях хинона приведены на рис. 2. Из рисунка (кривая 4) видно, что при концентрациях, превышающих 0,015–0,02 моль/кг, хинон расходуется с приблизительно постоянной скоростью, при более низких концентрациях скорость расходования хинона приблизительно пропорциональна его текущей концентрации.

Вычисленная по данным рис. 2 зависимость начальной скорости расходования хинона от его начальной концентрации имеет вид кривой, стремящейся к некоторому пределу (рис. 3, а).

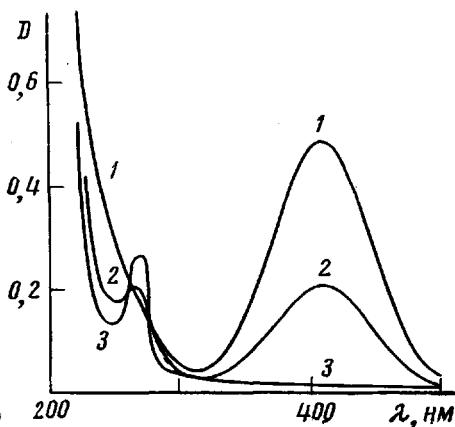


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения продуктов, извлеченные из АПП, содержащего хинон в концентрации 0,05 моль/кг до реакции (1), после 2 (2) и 6 час. реакции при 180° (3)

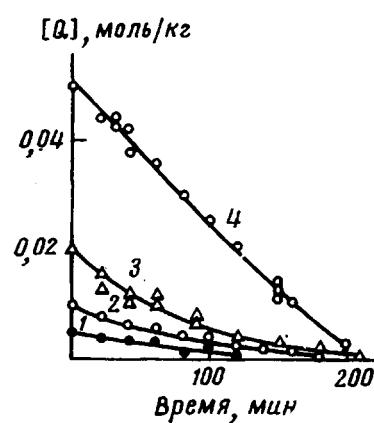


Рис. 2

Рис. 2. Изменение концентрации хинона в образцах АПП в ходе реакции при 180° и начальной концентрации хинона 0,005 (1); 0,010 (2); 0,020 (3) и 0,050 моль/кг (4)

Начальная скорость реакции изменяется с температурой, эффективная энергия активации составляет 24 ± 1 ккал/моль.

Согласно предложенной схеме, исследуемая реакция требует участия двух молекул хинона в каждом элементарном акте. Наиболее вероятным путем протекания такой реакции будет «мономолекулярное» превращение комплексов QQD_2 , образующихся в результате сорбции двух молекул хинона Q одним центром сорбции D_2 [3, 4], который по своей природе является участком полимерного вещества с сильно нарушенным ближним порядком в расположении соседних участков макромолекул. Сорбцию хинона такими центрами можно описать уравнением $2Q + D_2 \xrightleftharpoons{K_1} QQD_2$.

Если реакция протекает в центрах одного типа D_2 , а основная часть растворенного вещества содержится в центрах меньшего размера D_1 , сорбирующих по одной молекуле Q ($Q + D_1 \rightleftharpoons QD_1$), концентрация комплексов QQD_2 будет равна

$$[QQD_2] = \frac{K_2[D_2][Q]_{\pi}^2}{K_1^2[D_1]^2 + K_2[Q]_{\pi}^2}, \quad (2)$$

где $[Q]_{\pi}$ – полная концентрация вещества Q в полимере ($[Q]_{\pi} \approx [QD_1]$). Отсюда скорость реакции будет равна

$$w = k[QQD_2] = \frac{kK_2[D_2][Q]_{\pi}^2}{K_1^2[D_1]^2 + K_2[Q]_{\pi}^2} \quad (3)$$

или

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{k[D_2]} + \frac{K_1^2[D_1]^2}{kK_2[D_2][Q]_{\pi}^2} \quad (4)$$

Как видно из рис. 3, 6, экспериментальная зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации хинона спрямляется в согласии с формулой (4) в координатах $w_0^{-1} - [Q]_0^{-2}$. Нулевой порядок реакции при $[Q] > 0,02$ моль/кг объясняется формулой (3), согласно которой скорость реакции должна быстро стремиться к пределу, равному $w_{\max} = k[D_2]$, с ростом концентрации хинона.

Близкий аналог исследуемого хинона 2,6-ди-трет.бутил-1,4-бензохинон в условиях наших экспериментов практически не взаимодействует с АПП:

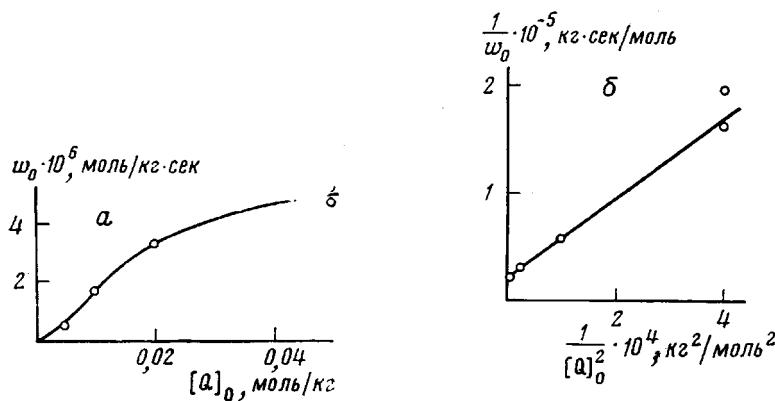


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции хинона с АПП от начальной концентрации хинона (а) и та же зависимость в координатах $w_0 \cdot 10^{-5}$ — $[Q]_0 \cdot 10^4$ (180°) (б)

скорость реакции при концентрации 0,05 моль/кг и температуре 200° не превышает 10^{-8} моль/кг·сек.

Из изложенного выше следует, что предложенные в работах [1—4] модель реакции в полимерах и методы анализа ее кинетики применимы также и к реакциям низкомолекулярного вещества с самим полимером.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
2. А. П. Марьин, В. А. Яблков, А. Н. Сунин, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2251.
3. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А18, 2401, 1976.
4. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б19, 194, 1977.
5. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1966, № 12, 62.

УДК 541.64:532.135

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА С РАЗЛИЧНОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ

Андранинова Г. П., Нарожная Е. Л.

В работах [1—3] был обнаружен и исследован эффект зависимости вязкости расплава полистирола от качества растворителя и от концентрации раствора в хорошем растворителе (*n*-ксилоле), из которого полимер был выделен сублимацией или испарением растворителя. Общее объяснение этого эффекта, представляющего собой необычный случай неоднозначности вязкости расплава полимера, состояло в предположении о структурообразовании в растворе, столь сильном, что оно сохраняется при удалении растворителя и повышении температуры до перехода в текучее состояние. При этом было обнаружено существование двух характерных (крайних) областей концентраций исходного раствора — в одной из них, близкой к диапазону составов, в котором происходит образование флуктуационной сетки зацеплений, структура неустойчива и при выдержке полимера в расплаве вязкость возвращается к исходному первоначальному значению, отвечающему исходному состоянию расплава. В другой области составов — диапазоне высококонцентрированных растворов — образуется иная структура, отвечающее ей значение вязкости меньше исходного в 16—20 раз и не изменяется при длительном термостатировании расплава.