

Синтез соединения I осуществляли по методике, описанной ранее. Синтез по-лиамидогидразида проводили в N,N-диметилапетамиде [11] снейтрализацией окисью этилена; $[\eta]=6,14 \text{ дL/g}$. Волокно, полученное методом мокрого формования, экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета в течение 2 суток и сушили 10 час. при 150° в вакууме. Газохроматографический анализ летучих продуктов показал, что содержание их незначительно и находится в пределах ошибки определения. Волокно подвергали вытяжке при 250° и $K_{\text{выт}}=1,23$.

Полициклоцендесацию ПАГ проводили в среде аргона в замкнутом объеме пиролитического устройства. Для газохроматографического анализа с целью разделения N_2 , CO_2 и воды были применены детектор по теплопроводности, колонка, наполненная «Порапаком R» (длина 2 м); газ-носитель – аргон.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Macromolec. Sci., A7, 67, 1973.
2. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, А. Н. Ломтева, Л. В. Постникова, Ю. Е. Дороженко, Ю. Б. Зимин, Высокомолек. соед., A20, 710, 1978.
3. В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A15, 2662, 1973.
4. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Высокомолек. соед., B10, 578, 1968.
5. Н. В. Калякин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1888, 1975.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, В. В. Крылов, Высокомолек. соед., A16, 1714, 1974.
7. J. Preston, J. Polymer Sci., B5, 1807, 1967.
8. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Докл. АН СССР, 197, 597, 1971.
9. И. П. Брагина, В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., A18, 2318, 1976.
10. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
11. Л. М. Бронштейн, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Кронгауз, В. И. Кленин, А. С. Чеголля, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1977.

УДК 541(127+64):547.567

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ 3,6-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛБЕНЗОХИНОНА-1,2 С ИЗОТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

Торсуева Е.С., Шляпников Ю.А.

В работе [1] авторы изучили кинетику реакции 3,6-ди-трет.бутилбензохинона-1,2 с атактическим полипропиленом (АПП) в среде этого полимера. Реакция протекала с надежно регистрируемой скоростью при температурах, превышающих температуры плавления как АПП, так и изотактического полипропилена (ИПП), поэтому представлялось интересным использовать эту реакцию для выяснения связи между стереорегулярностью и реакционной способностью полимера в условиях, когда оба полимера существуют в виде расплава.

В среде АПП реакция протекает по схеме



т. е. из двух молекул хинона Q образуется одна молекула пирокатехина. Скорость реакции изменялась с концентрацией хинона [Q] по закону

$$w = a[Q]^2(1+b[Q]^2)^{-1}, \quad (2)$$

который был объяснен на основе предложенных в работах [2, 3] представлений о растворах низкомолекулярных веществ в полимерах и бимолекулярных реакциях в этих растворах.

В работе использовали изотактический полипропилен с $M=88\,000$, отмытый от низкомолекулярной и атактической фракций эфиром и гептаном и переосажденный из *m*-ксилола; атактический полипропилен с $M=26\,000$, переосажденный спиртом из бензольного раствора; ди-трет.бутилбензоинон, т. пл. 199–201°; фенилбензоат, т. пл. 69–70°. Образцы готовили, смешивая порошок ИПП с хиноном в присутствии небольших количеств спирта с последующей сушкой при комнатной температуре; приготовление образцов АПП описано в работе [1]. Реакцию проводили в запаянных ампулах в отсутствие кислорода; за ходом реакции следили по неизрасходованному хинону, который отгоняли в вакууме, а затем анализировали спектрофотометрически.

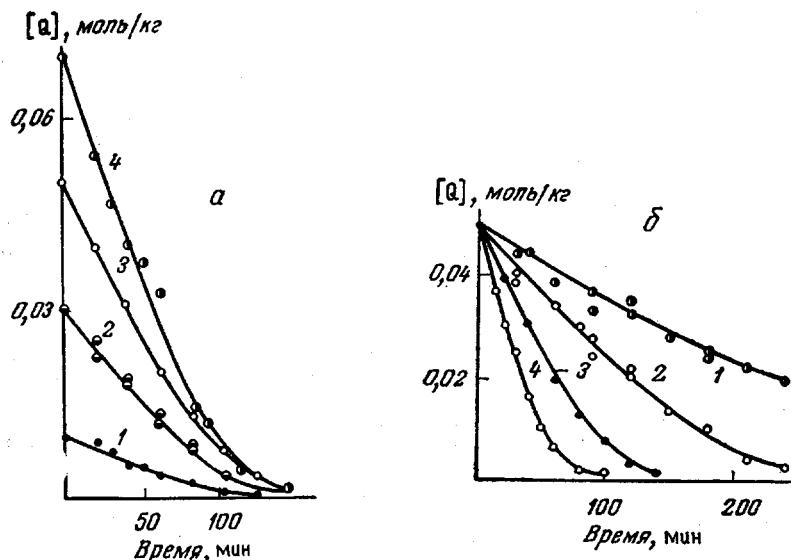


Рис. 1. Изменение концентрации хинона в среде ИПП:
а — при 200° и $[Q]_0=0,01$ (1), 0,03 (2); 0,05 (3) и 0,07 моль/кг (4); б — при $[Q]_0=0,05$ моль/кг и температурах 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210° (4)

Кривые изменения концентрации хинона в ходе реакции, протекающей в среде ИПП, при 200° и разных начальных концентрациях хинона приведены на рис. 1, а. Из рисунка видно, что в ходе отдельной реакции хинон до глубины превращения ~80% расходуется с практически постоянной скоростью, которая, однако, зависит от начальной концентрации хинона. Как видно из рис. 2, эта зависимость в отличие от АПП [1] изображается прямой линией, проходящей через начало координат. В результате скорость реакции оказывается неоднозначной функцией текущей концентрации реагирующего вещества, что также отличает реакцию в ИПП от реакции в АПП.

Кинетические кривые реакции (1) в ИПП при $[Q]_0=0,05$ моль/кг и различных температурах приведены на рис. 1, б. Качественный характер кинетических кривых не меняется с температурой. Скорость реакции на начальном участке, на котором соблюдается нулевой порядок, изменяется с температурой с эффективной энергией активации ($25,3 \pm 0,5$) ккал/моль (в АПП — 24 ± 1 ккал/моль).

Как видно из рис. 3, абсолютное значение скорости расходования хинона в АПП заметно (в 1,6 раза при 200°; 0,05 моль/кг) выше, чем в ИПП. Добавление к ИПП наряду с хиноном второго низкомолекулярного вещества — фенилбензоата, не участвующего в реакции, приводит к некоторому замедлению процесса (от $8,3 \cdot 10^{-6}$ до $6,7 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·сек).

В реакции (1) одновременно участвуют две молекулы хинона. В работе [1] закономерности протекания этой реакции в АПП были объяснены на основе представлений о существовании в полимере нескольких типов центров, часть которых (D_1) сорбируют по одной, а другие — по две молекулы хинона (D_2). При высокой концентрации хинона все центры второго типа заняты хиноном, из-за чего скорость реакции становится постоянной

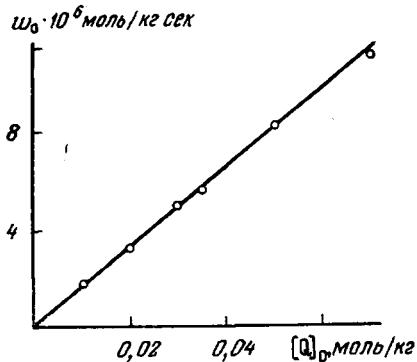


Рис. 2

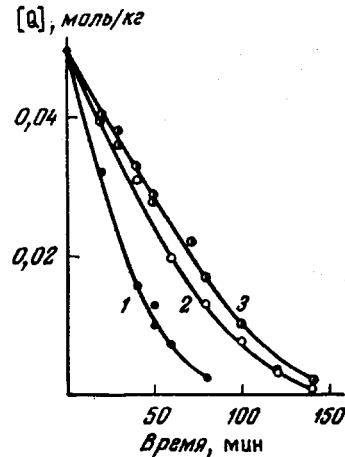


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости реакции в ИПП на участке нулевого порядка от начальной концентрации хинона при 200°

Рис. 3. Кинетические кривые расходования хинона при 200° и $[Q]_0=0,05$ моль/кг: в среде АПП (1), ИПП (2) и ИПП, содержащем 0,1 моль/кг фенилбензоата (3)

и пропорциональной концентрации D_2 . Большую скорость реакции в АПП можно объяснить большей концентрацией в нем таких центров D_2 , а снижение скорости реакции в ИПП в присутствии фенилбензоата — тем, что молекулы третьего вещества, сорбирующиеся теми же центрами, делают их недоступными для молекул реагирующего вещества, т. е. хинона.

Труднее объяснить с той же точки зрения наличие прямой пропорциональности между начальной (но не текущей) концентрацией хинона в ИПП и скоростью реакции в нем. Формально такая зависимость означает, что концентрация центров D_2 , в которых протекает реакция, в течение всего времени остается пропорциональной концентрации хинона в начальный момент. Такое предположение не является невероятным: до начала реакции ИПП представляет собой рыхлый осадочный порошок, структура которого в ходе нагревания до необходимой температуры существенно перестраивается, и характер образующейся при этом структуры может зависеть от присутствия и концентрации в этом порошке низкомолекулярных веществ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., *B19*, 377, 1977.
2. А. П. Марынин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, *219*, 1409, 1974.
3. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., *A18*, 2401, 1976.