

Однако указанный выше механизм образования макрорадикала с выделением  $\text{CS}_2$  в результате окисления ксантоценатных групп при взаимодействии их с  $\text{H}_2\text{O}_2$  не является бесспорным.

При изучении закономерностей реакции блок-сополимеризации акри-

лонитрила с использованием системы ПЭО —  $\text{O}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{SH}-\text{H}_2\text{O}_2$  было обнаружено, что в процессе реакции окисления действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  одновременно с  $\text{CS}_2$  выделяется заметное количество  $\text{H}_2\text{S}$ . Аналогичный факт был установлен и при использовании ксантоценатов целлюлозы и модельного соединения — этилксантогената. Интересно отметить, что  $\text{H}_2\text{S}$

выделяется также при взаимодействии ПЭО —  $\text{C}=\overset{\text{S}}{\text{SH}}$  с другим окислителем —  $\text{KBrO}_3$ .

Пока трудно дать объяснение этому интересному факту. Механизм этого процесса в настоящее время исследуется и результаты будут сообщены дополнительно.

Учитывая, что при полимеризации акрилонитрила обрыв полимерной цепи протекает преимущественно по бимолекулярному механизму путем рекомбинации растущих макрорадикалов, можно предположить, что при использовании в качестве исходных продуктов моноксантоцената ПЭО более вероятно образование блок-сополимера типа АВА, в котором В является блоком ПАН. При полимеризации акрилонитрила в присутствии диксантоцената ПЭО с большей вероятностью может образоваться блок-сополимер с чередованием блоков по типу АВАВ. Полученные блок-сополимеры могут быть использованы для получения модифицированных ПАН-воловокон, обладающих пониженной электризуемостью.

Московский текстильный  
институт  
Лодзинский политехнический  
институт, Польша

Поступила в редакцию  
17 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Konkin, Pirem. Chem., 45, 296, 1966.
2. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, 34, 454, 1965.
3. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 2018, 1966.
4. I. Iosio, N. Nasaku, Chem. High Polymer, 19, 195, 1962.
5. М. А. Новицкая, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 7, 1719, 1965.
6. З. С. Лаккина, Е. В. Яканина, Химич. волокна, 1976, № 2, 71.
7. K. Dimov, P. Pavlov, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2775, 1969.
8. H. Kiässig, Fibrechem. II Kongres chemického vločky, Bratyslava, 1974.

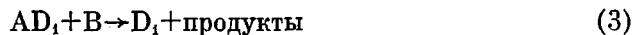
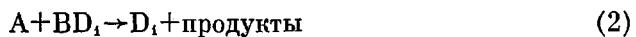
УДК 541(64+127):547.582

#### КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ДИБЕНЗИЛСУЛЬФИДОМ В СРЕДЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А.

Как было показано в наших работах [1–3], бимолекулярные реакции между низкомолекулярными веществами, которые в низкомолекулярных растворителях протекают по закону второго порядка, в среде атактического ПИП протекают по сложному закону: эффективные константы скоростей этих реакций, т. е. отношения скоростей к произведению концентраций реагирующих веществ, оказываются сложными функциями начальных концентраций реагентов и других веществ, растворенных в полимере. При этом качественный характер кривых зависимости эффектив-

ной константы от концентраций каждого из реагентов оказывается одним и тем же для всех исследованных реакций: в области низких концентраций «константа» убывает с концентрацией, а в области высоких — возрастает. Был предложен механизм бимолекулярной реакции между веществами, растворенными в полимере [2, 3]. Согласно этому механизму, большая часть низкомолекулярного вещества, растворенного в полимере, содержится в участках полимерного вещества с сильно нарушенным ближним порядком в относительном расположении макромолекул, в дефектах. При этом в полимере могут существовать дефекты, сорбирующие по одной, по две и т. д. молекулы растворенного вещества ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  и т. д.). Дефекты практически неподвижны, поэтому реакция может протекать либо при взаимодействии двух молекул А и В, сорбированных одним и тем же дефектом  $D_2$ , либо при взаимодействии сорбированной молекулы одного вещества с подвижной, вышедшей из дефекта молекулой второго

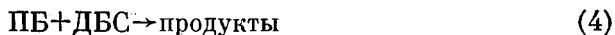


Было показано, что в области низких концентраций реагентов реакция протекает преимущественно по первому пути, а в области высоких — по второму и третьему путям, и были предложены формулы, связывающие скорости этих реакций с концентрациями реагирующих веществ и дефектов каждого типа.

В настоящей работе авторы изучили кинетику реакции между перекисью бензоила и дибензилсульфидом в среде другого аморфного полимера — полизобутилена. Цель работы — показать, что закономерности, обнаруженные при изучении этой реакции в ПП, не связаны с какими-либо специфическими особенностями этого полимера, а справедливы также для других аморфных полимеров, и что предсказываемая теорией связь между концентрациями дефектов и константой скорости существует на самом деле.

В работе использовали ПИБ с  $M=30\,000$ , очищенный переосаждением спиртом из его раствора в гептане. Полимер сушили на воздухе, остаток растворителей удаляли нагреванием в вакууме ( $150^\circ$ , 3 часа). Дибензилсульфид (ДБС), т. пл.  $47-48^\circ$ , и фенилбензоат, т. пл.  $69-70^\circ$ , перекристаллизовывали из спирта, перекись бензоила (ПБ) содержала 98% основного вещества. Методика проведения эксперимента не отличалась от описанной в работе [2], ПБ анализировали иодометрически.

На рис. 1, а приведены кинетические кривые расходования ПБ при разных начальных концентрациях ДБС. Кривые трансформируются в прямые линии в координатах второго порядка [4] в предположении, что стехиометрия реакции соответствует уравнению



Аналогичная зависимость наблюдалась при проведении этой же реакции в среде изооктана и атактического ПП [2], а также при взаимодействии ПБ с другим сульфидом в среде  $CCl_4$  [5].

На рис. 2 показана зависимость эффективной константы скорости исследуемой реакции от начальных концентраций ПБ (рис. 2, а) и ДБС (рис. 2, б) в ПИБ. Качественно обе кривые напоминают аналогичные кривые, полученные при проведении реакции в среде атактического ПП [2], фрагменты которых изображены на рис. 2 пунктиром, однако в ПИБ минимум «константы» наблюдается при более низких концентрациях как ПБ, так и ДБС.

Как следует из теории [3], скорость реакции (1) должна изменяться с концентрациями реагирующих веществ по закону

$$w = \frac{kK[D_2][A][B]}{1+K[A][B]} \quad (5)$$

( $k$  — константа скорости реакции (1);  $K$  — константа равновесия одновременной сорбции А и В центрами  $D_2$ ), т. е. должна быть пропорциональна концентрации дефектов  $D_2$ , а эффективная константа скорости этого процесса должна убывать с ростом концентрации каждого из реагентов. Наоборот, скорости реакций (2) и (3) антибатны концентрации дефектов

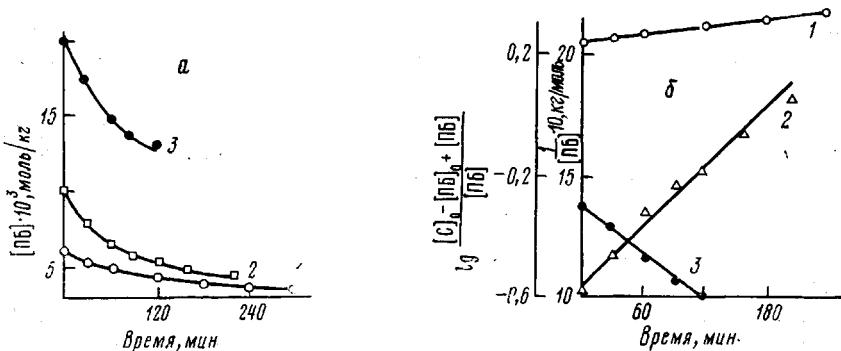


Рис. 1. Изменение концентрации ПБ в ходе реакции с ДБС (а); то же в координатах реакции второго порядка (б);  $[ПБ]_0=0,006$  (1), 0,010 (2) и 0,020 моль/кг (3);  $[ДБС]_0=0,010$  моль/кг, 50°

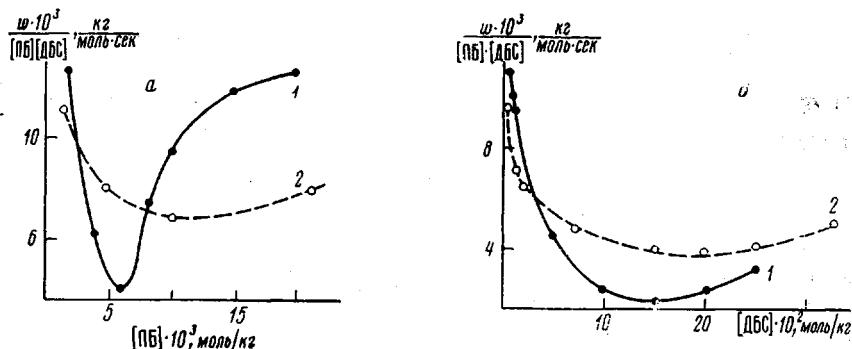


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости реакции в ПИБ от концентрации ПБ при  $[ДБС]_0=0,01$  моль/кг (а) и ДБС при  $[ПБ]_0=0,01$  моль/кг (б) (1); 2 — то же в атактическом ПП, 50°

$D_1$  и должны возрастать при концентрациях реагентов, близких к концентрации дефектов. Это должно приводить к смещению положения минимума на кривой зависимости эффективной константы скорости от концентрации реагента в ту же сторону, в которую изменяется концентрация дефектов  $D_1$ .

Мерой концентрации дефектов, сорбирующих данное вещество, может служить значение растворимости этого вещества в полимере [6]. Для этого измерили растворимость ДБС и устойчивого аналога ПБ — фенилбензоата — в ПИБ и атактическом ПП при 50°, т. е. при температуре, при которой была изучена зависимость скорости реакции от концентраций ПБ и ДБС в этих полимерах. Опыты показали, что растворимости обоих веществ в ПИБ в  $1,6 \pm 0,1$  раза ниже, чем в атактическом полипропилене (ДБС — 0,32 и 0,54 моль/кг, фенилбензоат — 0,15 и 0,23 моль/кг), соот-

ветственно концентрации реагентов, отвечающие минимумам «константы» различаются: ДБС — в 1,5 раза, ПБ — в 1,8 раза.

Зависимость эффективной константы скорости от температуры в среде ПИБ подчиняется закону Аррениуса, эффективная энергия активации, вычисленная из температурной зависимости скорости, равна  $16,0 \pm 0,3$  ккал/моль (в ПП 20,0, а в изооктане 14,0 ккал/моль [2]). Ранее было показано, что энергия активации реакции в полимере зависит от концентраций реагентов, поэтому для изучения температурной зависимости реакцию проводили при равных концентрациях реагентов  $[ПБ] = [ДБС] = 0,01$  моль/кг.

Таким образом, было показано, что реакция между ПБ и ДБС в среде двух разных аморфных полиолефинов подчиняется одним и тем же закономерностям и что положение минимума на кривой «концентрация — константа скорости» смещается при изменении концентрации центров сорбции в сторону, предсказываемую теорией [2].

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
21 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Лукашина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 16, 1169, 1975.
2. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А18, 2401, 1976.
3. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б19, 184, 1977.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 168.
5. W. A. Pryor, H. T. Bickley, J. Organ. Chem., 37, 2885, 1972.
6. Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 202, 1377, 1972.

УДК 541.64:539.3

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА

Нестеров А. Е.

В работе [1] недавно был описан один из представителей нового класса кремнийуглеводородных полимеров — поливинилтритильтрилсилан, представляющий собой аморфное вещество с температурой стеклования, определенной методами термомеханики и ДТА, превышающей  $200^\circ$ . Следовательно, до  $200^\circ$  не должно наблюдаться никаких структурных изменений для этого полимера. Между тем, при попытке использовать образец, полученный и описанный авторами работы [1], в качестве неподвижной фазы для газохроматографических исследований, нами был обнаружен необычный ход зависимости логарифма удерживаемого объема сорбата (в данном случае толуола) от обратной температуры в области  $25-200^\circ$  (рис. 1).

В противоположность обычно наблюдаемому изменению положительного наклона зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной температуры на отрицательный в области расстекловывания или при температуре начала плавления полимера, в данном случае начиная с температуры  $\sim 74^\circ$ , кривая зависимости  $\lg V_s$  от  $1/T$  загибается вниз к оси температур.

В том случае, когда в определенной области температур полимер не расстекловывается и не плавится, зависимость  $\lg V_s$  от  $1/T$  должна быть линейной. Отклонение же зависимости  $\lg V_s$  от  $1/T$  от линейной в сторону оси температур обычно характерно в случае начала кристаллизации полимера при нагревании (если полимер при низких температурах был