

личество С=С-связей, прореагировавших к рассматриваемому моменту в моль/л) и временем проведения реакции существует линейная зависимость, что позволяет рассматривать эту реакцию как мономолекулярную. Расчет констант скорости реакции по уравнениям реакции нулевого, первого и второго порядков также подтверждает, что процесс подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Константы скорости реакции при 245, 260, 275 и 290° оказались равными:  $k_{245} = 1,53 \cdot 10^{-2}$  час<sup>-1</sup>,  $k_{260} = 4,21 \cdot 10^{-2}$  час<sup>-1</sup>,  $k_{275} = 9,53 \cdot 10^{-2}$  час<sup>-1</sup>,  $k_{290} = 28,26 \cdot 10^{-2}$  час<sup>-1</sup>.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной абсолютной температуры (рис. 4) имеет линейный характер, что согласуется с уравнением Аррениуса, которое после обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов имеет вид:  $\lg k = 10,58 \cdot 6,296 \cdot T$ . Вычисленная из него энергия активации процесса составляет 28 800 кал/моль.

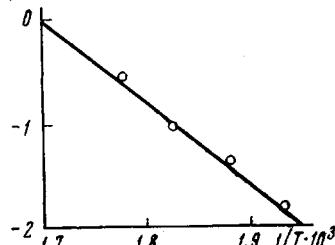


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации от обратной абсолютной температуры

### Выводы

- Исследована кинетика полимеризации ненасыщенного полиэфира из 4,4'-( $\beta$ ,  $\beta'$ -диокситоксифенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты при 245—290°.
- Установлено, что в исследуемом интервале температур реакция подчиняется закономерностям реакций первого порядка. Рассчитаны константы скоростей и энергия активации данной реакции.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 X 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- H. Gilch, W. Funke, K. Hammann, Makromolek. Chem., 31, 93, 1959.
- D. E. Germann, B. H. Clampitt, J. R. Galli, J. Polymer Sci., 38, 433, 1959.
- R. E. Park, R. M. Johnston, A. D. Jesensky, R. D. Cather, SPE Journal, 17, 1088, 1961.
- B. Hayes, W. Read, L. Vaughan, Chem. and Industry, 35, 1162, 1957.
- И. А. Алексеева, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 1645, 1960.
- И. А. Алексеева, Г. А. Смирнова, Л. А. Самарина, М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 6, 265, 1964.
- М. Г. Корчёвой, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 7, 150, 1965.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвой, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
- В. И. Бухгалтер, Л. Н. Пирожная, Б. И. Сажин, Н. И. Сергеева, Высокомолек. соед., 6, 118, 1964.

УДК 678.01:54

### КИНЕТИКА РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

A. Е. Чучин, Г. С. Колесников

Гидроперекись полифениленэтила, о получении и строении которой сообщалось ранее [1—3], представляет собой устойчивое при комнатной температуре соединение. Так, при хранении на воздухе в течение длительного времени содержание гидроперекисных групп в гидроперекиси полифениленэтила не меняется.

Нами изучалась кинетика распада гидроперекиси полифениленэтила (мол. вес  $\sim 6000$ ) в хлорбензоле. Концентрация хлорбензольного раствора гидроперекиси составляла 0,03 моль/л.

Изменение содержания гидроперекисных групп во времени при различных температурах показано на рис. 1. Порядок реакции распада гидроперекиси в выбранных условиях близок к первому, но несколько отличается от него (рис. 2). Значения констант скоростей реакции распада,

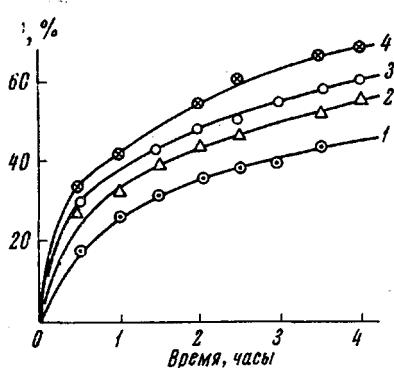


Рис. 1. Зависимость количества распавшейся гидроперекиси ( $A$ ) от продолжительности реакции при различных температурах:

1 — 135, 2 — 140, 3 — 145, 4 — 150°

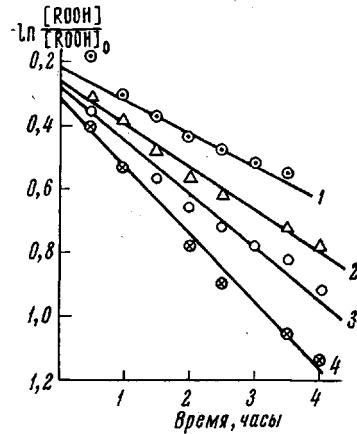


Рис. 2. Зависимость  $\ln([ROOH]/[ROOH]_0)$  от времени

$[ROOH]$  — концентрация гидроперекиси ко времени  $t$ ,  $[ROOH]_0$  — начальная концентрация гидроперекиси; 1 — 135, 2 — 140, 3 — 145, 4 — 150°

вычисленные по первому порядку, при 135, 140, 145 и 150° соответственно равны  $2,84 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,68 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,58 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,97 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ . Энергия активации, определенная по этим константам, составляет 15,1 ккал/моль (рис. 4, прямая 3).

Значение полученной энергии активации близко к значению энергии активации реакции распада гидроперекиси поликумиленэтила в толуоле (13,5 ккал/моль) [4].

Как отмечалось в работе [4], столь низкое значение энергии активации, по сравнению с энергией связи RO—OH, равной приблизительно 35 ккал/моль, может быть обусловлено распадом гидроперекисных групп, индуцированным свободными радикалами, образующимися в процессе реакции. В работе [5] по изучению кинетики распада перекиси полимерного ацила при условиях эксперимента, близких к нашим, была получена энергия активации 12,5 ккал/моль. Низкая энергия активации была получена и при изучении распада гидроперекиси дезоксирибонуклеиновой кислоты [6].

Для оценки роли вторичных процессов при распаде гидроперекиси полифениленэтила нами были вычислены константы скоростей реакции на начальной (первые 2 часа) и конечной (последние 2 часа) стадиях реакции (рис. 3, а и б). Константы скоростей реакции вычисляли, считая, что реакция подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Константы скоростей реакции распада на начальной стадии при 135, 140, 145 и 150° оказались равными соответственно:  $4,22 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,74 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,54 \cdot 10^{-5}$ ;  $6,90 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ; для конечной стадии реакции при температурах 135, 140, 145 и 150° —  $2,04 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,00 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,63 \cdot 10^{-5}$  и  $5,05 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ . Соответ-

ствующие энергии активации для начальной стадии реакции (рис. 4, прямая 1) — 11,5 ккал/моль, для конечной (рис. 4, прямая 2) — 19,9 ккал/моль.

Это объясняется тем, что с уменьшением концентрации гидроперекисных групп, а следовательно, и свободных радикалов в ходе реакции, доля

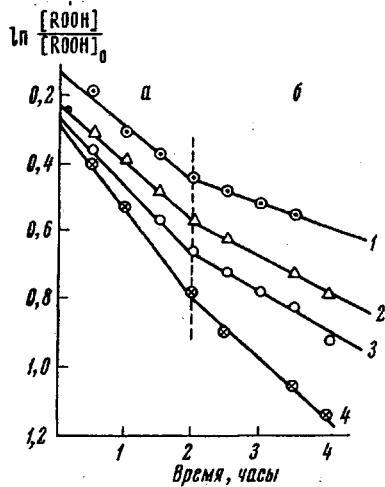


Рис. 3

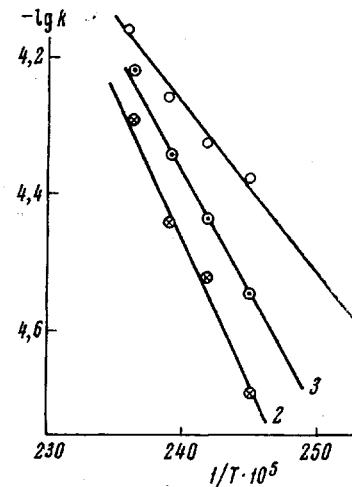


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\ln [\text{ROOH}] / [\text{ROOH}]_0$  от времени для начальной (а) и конечной (б) стадий реакции:

1 — 135, 2 — 140, 3 — 145, 4 — 150°

Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости от величины, обратной температуре, для начальной (1) и конечной (2) стадий реакции (из рис. 3), 3 — для средних значений (из рис. 2).

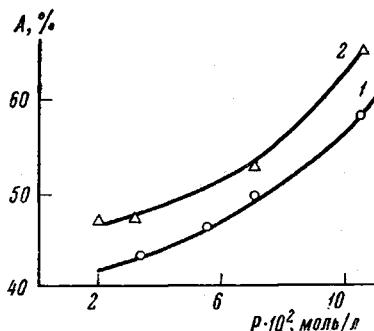


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость количества распавшейся гидроперекиси за два часа ( $A$ ) от начальной концентрации хлорбензольного раствора ( $P$ ) при температурах: 1 — 140, 2 — 145°

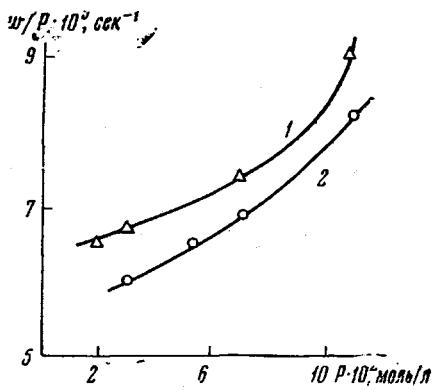


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $w / P$  от  $P$ :

1 — 140, 2 — 145°;  $P$  — концентрация хлорбензольного раствора

индуцированного распада, энергия активации которого ниже энергии активации мономолекулярного распада, уменьшается, а энергия активации процесса приближается к энергии активации мономолекулярного распада.

С увеличением концентрации хлорбензольного раствора гидроперекиси полифениленэтила доля распавшихся гидроперекисных групп увеличивается нелинейно (рис. 5). Такое ускорение распада гидроперекиси с уве-

личением концентрации раствора может быть обусловлено двумя факторами: 1) с повышением концентрации гидроперекиси увеличивается доля распада, индуцированного свободными радикалами; 2) увеличение концентрации гидроперекиси приводит к образованию водородных связей, которые наблюдались нами [2] в концентрированных растворах гидроперекиси полифениленэтила, приводящему к димеризации молекул, о которой сообщал Бейтман [7].

С учетом второго фактора скорость реакции распада будет записана так:

$$w = k_1[\text{ROOH}] + k_2[\text{ROOH}]^2,$$

где  $k_1$  — константа скорости мономолекулярного распада,  $k_2$  — константа скорости бимолекулярного распада, обусловленного димеризацией.

Если бы зависимость была справедлива для данной системы, график был бы линеен в координатах  $w / [\text{ROOH}]$  —  $[\text{ROOH}]$ .

Отклонение от линейной зависимости (рис. 6) может быть обусловлено взаимодействием гидроперекиси с радикалами, образующимися в результате распада гидроперекиси, с растворителем [8—9] и образованием радикалов у неокисленных метиленовых групп полифениленэтила с последующим их участием в реакциях индуцированного распада, подобно тому, как это имеет место при распаде гидроперекиси кумола в кумоле [8].

### Экспериментальная часть

Для кинетических измерений использовали хлорбензол с  $n_D^{20} 1,5251$  и гидроперекись полифениленэтила, содержащую 8% гидроперекисных групп. Разложение гидроперекиси проводили в термостате, температура в котором поддерживалась с точностью  $\pm 0,25^\circ$ .

Раствор помещали в ампулы, которые запаивали после тщательной продувки азотом. Содержание гидроперекисных групп определяли йодометрическим методом [4]. Средняя относительная ошибка йодометрических измерений составляла 0,7%.

### Выводы

1. Показано, что распад гидроперекиси полифениленэтила в хлорбензоле является сложным процессом и включает несколько реакций более высокого порядка, чем первый.

2. Определена энергия активации брутто-процесса, а также энергии активации начальной и конечной стадий реакции распада.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
1 XI 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 327, 1966.
- А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 431, 1966.
- Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 1085, 1966.
- Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., 7, 1753, 1965.
- Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 551, 1965.
- Г. П. Жижина, К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль, Конференция по синтезу, исследованию и применению органических перекисных соединений. Тезисы докладов, Львов, 1965.
- L. Batemann, Quart. Revs., 8, 147, 1954.
- G. H. Twig g, Disc. Faraday Soc., 14, 240, 1953; З. М. Майзус, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, 1959, стр. 35.
- J. R. Thomas, O. L. Hagle, J. Phys. Chem., 63, 1027, 1959; К. Ингольд, Успехи химии, 33, 1107, 1964.