

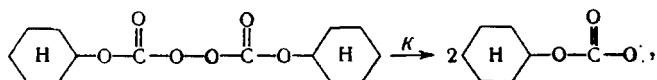
ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЕГО РАСПАДА

*Н. М. Козырева, Р. И. Граматикати, О. Я. Федотова,
Г. С. Колесников*

Известно, что эфиры пероксидикарбоновых кислот являются чрезвычайно неустойчивыми соединениями, разлагающимися при низких температурах [1], что определяет возможность использования их в качестве активных инициаторов полимеризации винильных мономеров.

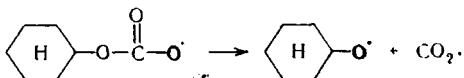
Объектом нашего исследования был дициклогексилпероксидикарбонат (ЦГПК), который в дальнейшем использовался нами как инициатор сополимеризации акрилонитрила с ненасыщенными полиамидами.

Важнейшей характеристикой перекисных соединений является так называемая критическая температура, при которой начинается образование свободных радикалов с заметной скоростью. Эту температуру принимают во внимание при выборе режима полимеризации. Так как реакционная способность характеризуется константой скорости реакции при определенной температуре, а изменение константы с температурой в свою очередь зависит от энергии активации, то реакционная способность определяется величиной последней. Поэтому нам казалось интересным изучить скорость разложения дициклогексилпероксидикарбоната с образованием свободных радикалов и определить энергию активации этой реакции. Предполагается, что термическое разложение перекисей дикарбонатов происходит по цепному механизму [2]. Первым этапом разложения является образование циклогексилоксикарбоксирадикала

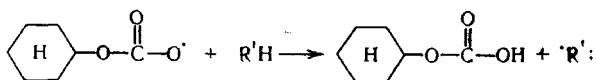


который затем, в зависимости от условий, может:

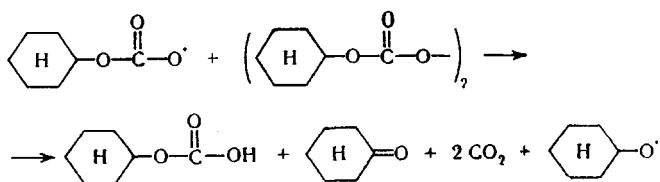
1) подвергаться дальнейшему распаду:



2) отнимать водород у молекулы растворителя:



3) реагировать с перекисью



Таким образом, гомолитический распад одной молекулы ЦГПК и последующее взаимодействие образовавшихся радикалов с неразложившимися

ся молекулами перекиси могут вызвать распад еще нескольких молекул перекиси. Поэтому экспериментально полученная нами энергия активации, равная 22 ккал/моль, представляет собой суммарную энергию активации ряда реакций, имеющих место при распаде ЦГПК в диметилформамиде.

Кинетические исследования распада некоторых перкарбонатов были проведены Стрейном с сотрудниками [2]. Ими было найдено, что энергии активации реакции распада диэтил- и диизопропилового эфиров пероксидикарбоновой кислоты в разбавленных растворах соответственно равны 30,4 и 28,1 ккал/моль.

Разуваев и Терман [3] провели термический распад дибензил- и дициклогексилпероксидикарбонатов в бензоле и изопропиловом спирте. Ими было найдено, что кинетика распада дибензил- и дициклогексилперкарбонатов в бензоле при 45, 50, 55 и 60 ($\pm 0,05^\circ$) и концентрации 0,075 моль/л соответствовала уравнению реакции первого порядка по перекиси. Значения энергии активации были равны 38,1 и 29,7 ккал/моль.

В данной работе проводилось исследование распада ЦГПК в диметилформамиде при различных температурах. Концентрация раствора во всех опытах была равна 1 %. Концентрацию нераспавшейся перекиси определяли титрованием свободного йода, выделяемого перекисью в неводной среде.

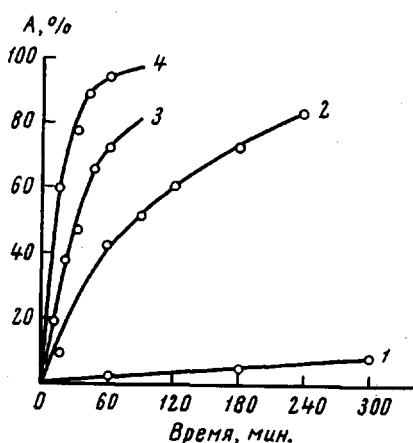


Рис. 1. Разложение ЦГПК в диметилформамиде:
1 — 25, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 60°, A — Количество разложившейся перекиси

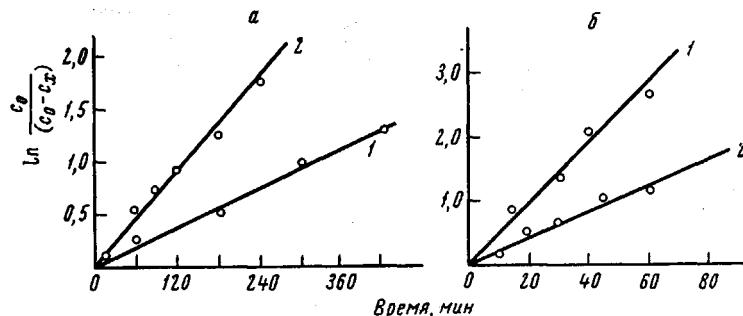


Рис. 2. Зависимость для $\ln c_0 / (c_0 - c_x)$ от t :

c_0 — начальная концентрация перекиси, $(c_0 - c_x)$ — концентрация нераспавшейся перекиси к моменту времени t , а: 1 — 25, 2 — 40; б: 1 — 50, 2 — 60°

Для определения констант скоростей реакций разложения ЦГПК были взяты навески 0,1 г/мл и выдержаны при 25, 40, 50 и 60° в течение нескольких часов. Из кинетических кривых распада ЦГПК, представленных на рис. 1, видно, что с повышением температуры скорость распада возрастает, но реакция распада остается реакцией первого порядка (зависимость $\ln \frac{c_0}{c_0 - c_x}$ от t имеет линейный характер, см. рис. 2, а и б). Графическим

путем были найдены константы скорости реакции распада ($k_{\text{расп}}$), равные (сек^{-1}): при 25° — $0,54 \cdot 10^{-4}$, при 40° — $1,26 \cdot 10^{-4}$, при 50° — $3,5 \cdot 10^{-4}$ и при 60° — $8,1 \cdot 10^{-4}$. Зависимость константы скорости реакции от температуры в аррениусовых координатах имеет линейный характер (рис. 3). Величину энергии активации находили по формуле: $E = 4,57 (\text{tg } \alpha) \cdot x$, где

x — отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат, $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой, представленной на рис. 3. Энергия активации равна 22 ккал/моль.

Экспериментальная часть

Дициклогексилпероксидикарбонат (ЦГПК). Перед употреблением перекись очищали следующим образом: 10 г перекиси растворяли в 20 мл ацетона, фильтрованный раствор выливали в 15 мл ледяной воды и оставляли в холодильнике на 2 часа; выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали холодным метанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Диметилформамид кипятили с пятиокисью фосфора в течение 3—4 час., после чего раствор фильтровали и перегоняли в вакууме (т. кип. 50°/12 мм).

Методика изучения кинетики распада ЦГПК. В ампулу емкостью 50 мл заливали 2 мл 1%-ного раствора ЦГПК в диметилформамиде. Стенки ампулы смывали еще 5 мл диметилформамида, содержимое ампулы продували азотом и освобождали от растворенных газов многократным замораживанием и оттаиванием в вакууме (остаточное давление $1 \cdot 10^{-2}$ мм). Ампулы зашивали и выдерживали при соответствующих температурах в течение различных промежутков времени, после чего их вскрывали и содержимое количественно переносили в конические колбы с притертymi пробками, для чего ампулы промывали 10 мл диметилформамида, который присоединяли к основному раствору, добавляли 10 мл уксусного ангидрида, и содержимое колбы продували азотом. Добавляли 0,1 г тонко измельченного йодистого калия и вновь продували азотом; смесь встряхивали до полного растворения йодида калия и оставляли в темноте на 10 мин., затем приливали 50 мл воды и смесь сильно встряхивали в течение 30 сек. Выделившийся йод титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Точность определения 0,2% [4].

Рис. 3. Зависимость скорости разложения ЦГПК в диметилформамиде от температуры

тонко измельченного йодистого калия и вновь продували азотом; смесь встряхивали до полного растворения йодида калия и оставляли в темноте на 10 мин., затем приливали 50 мл воды и смесь сильно встряхивали в течение 30 сек. Выделившийся йод титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Точность определения 0,2% [4].

Выводы

Изучена кинетика распада дициклогексилпероксидикарбоната в растворе в диметилформамиде, найдены константы скорости и энергия активации реакции распада.

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

Поступила в редакцию
23 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Дж. Хавкинс, Органические перекиси, их получение и реакции, изд-во «Химия», 1964, стр. 422.
2. F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. Y. DeWitt, H. C. Stevens, I. H. Langston, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1254, 1950.
3. Г. А. Рazuваев, Л. А. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
4. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, т. 2, 1963, стр. 574.