

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РАСПАДА ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДАРБОНАТА

**Н. С. Дмитриева, Л. Г. Кочкина, С. Г. Малкевич,  
А. И. Васильева, С. Г. Любецкий**

Механизм термического распада дициклогексилпероксидарбоната (ЦПК) в бензоле и диметилформамиде уже изучался [1, 2]. Так, Разуваев и Терман [1] нашли, что кинетика распада ЦПК в бензole в области 45–60° и концентрации 0,075 моль/л соответствовала реакции первого порядка с энергией активации 29,7 ккал/моль. В работе Козыревой и др. [2] проводилось изучение распада ЦПК в диметилформамиде в области 25–60° и концентрации перекиси в растворе 0,035 моль/л. Энергия активации в этом случае равнялась 22 ккал/моль [2].

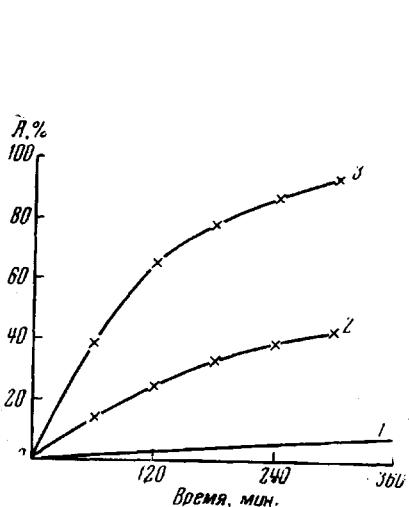


Рис. 1. Разложение ЦПК во фреоне-113 при 40 (1), 50 (2) и 60° (3); здесь и на рис. 4 А—распавшаяся перекись

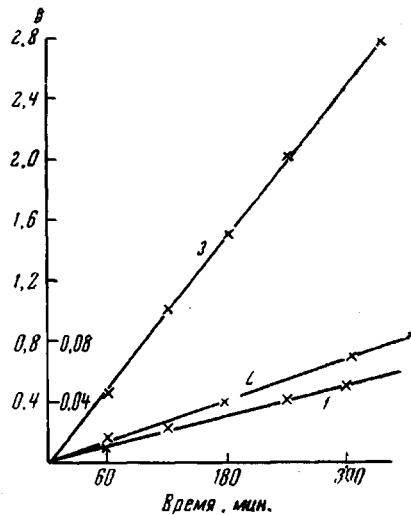


Рис. 2. Зависимость  $\ln \left( c_0 / (c_0 - c_n) \right)$  (B) от времени при 40 (1), 50 (2) и 60° (3)

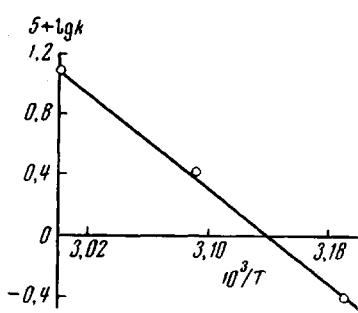


Рис. 3. Зависимость скорости разложения ЦПК во фреоне-113 от температуры

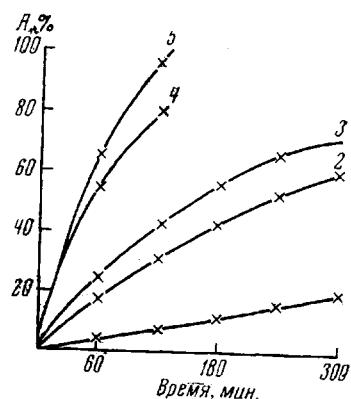


Рис. 4. Разложение ЦПК во фреоне-113 с добавками этилового спирта: 1, 2, 4 — 0,0108, 3 — 0,022 и 5 — 0,108 моль/л при 40 (1), 50 (2, 3, 5) и 60° (4)

Относительно низкое значение энергии активации авторы объясняют индуцированным распадом перекиси с участием первичных радикалов.

Сравнение результатов этих работ позволяет предполагать, что кинетика распада ЦПК находится в сильной зависимости от природы растворителя. Подобные наблюдения отмечались ранее для ряда других перекисных соединений. Показательна в этом отношении перекись бензоила, процесс разложения которой за последнее десятилетие подвергся исчерпывающему исследованию [3]. Установлено, что в ряде классов растворителей происходит более быстрое индуцированное разложение.

В данной работе мы изучали кинетику распада ЦПК в растворе фреона-113 и смеси фреона-113 с небольшими добавками этилового спирта.

Относительно невысокая реакционная способность циклогексилкарбоксирадикала [4] и достаточно прочная связь C—Cl во фреоне-113 [5] позволяли ожидать, что при проведении реакции в чистом фреоне-113 характер кинетики распада ЦПК будет соответствовать кинетике распада в бензole. При использовании смешанного растворителя фреон-113 — спирт ожидалось отклонение от подобной зависимости.

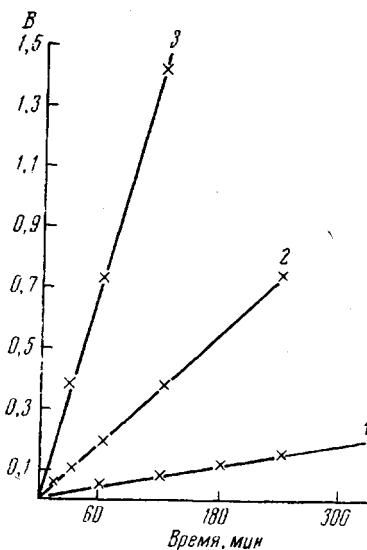


Рис. 5.

Рис. 5. Зависимость  $\ln \left( c_0 / (c_0 - c_x) \right)$  ( $B$ ) от времени при  $40$  (1),  $50$  (2) и  $60^\circ$  (3) (добавка этилового спирта)

Рис. 6. Зависимость скорости разложения ЦПК во фреоне-113 с добавками этилового спирта от температуры

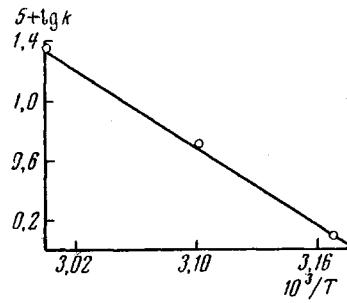


Рис. 6

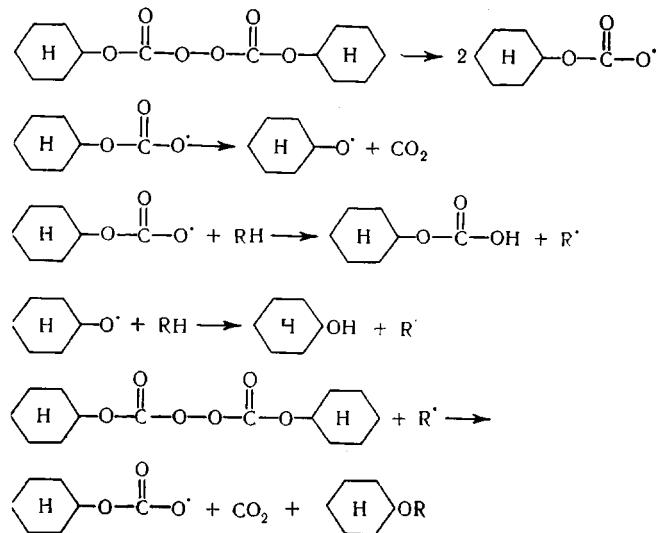
Как показано ниже, эти предположения подтвердились. Исследование распада ЦПК во фреоне-113 проводили при  $40$ ,  $50$  и  $60^\circ$ . Начальная концентрация раствора ЦПК во всех опытах была постоянной и составляла  $0,035$  моль/л. Концентрацию нераспавшейся перекиси определяли титрованием свободного иода, выделяемого перекисью в неводной среде.

Из кинетических кривых распада ЦПК, представленных на рис. 1, видно, что с повышением температуры скорость распада возрастает, при этом сохраняется линейная зависимость  $\ln \left( c_0 / (c_0 - c_x) \right)$  от времени ( $c_0$  — начальная концентрация перекиси,  $(c_0 - c_x)$  — концентрация неразложившейся перекиси к моменту времени), соответствующая реакции первого порядка (рис. 2). Константы скорости реакции распада  $k_{\text{рас}}$  были рассчитаны графически и равнялись: при  $40^\circ$  —  $0,395 \cdot 10^{-5}$ ; при  $50^\circ$  —  $2,78 \cdot 10^{-5}$ , при  $60^\circ$  —  $13,9 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ . Зависимость константы скорости реакции от температуры в аррениусовых координатах имеет линейный характер (рис. 3). Величину энергии активации определяли по формуле  $E = 4,57 \operatorname{tg} \alpha x$ , где  $x$  — отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат. Из рис. 3 следует, что энергия активации составляет  $32 \pm 0,5$  ккал/моль.

В опытах в смешанном растворителе концентрация ЦПК была 0,0035 моль/л, этилового спирта—0,0108—0,108 моль/л. Из кинетических кривых, представленных на рис. 4, видно, что скорость распада ЦПК значительно возрастает с увеличением количества этилового спирта. Соответствующие кажущиеся константы скорости реакции первого порядка, рассчитанные по начальным участкам кривых (рис. 5), составили: при 40° —  $1,04 \cdot 10^{-5}$ , при 50— $5,2 \cdot 10^{-5}$  и при 60° —  $22,5 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>; энергия активации —  $26,2 \pm 0,5$  ккал/моль (рис. 6).

Наблюдаемую зависимость с достаточным основанием можно объяснить большой активностью этилового спирта как агента переноса цепи [6], вторичные радикалы которого вызывают индуцированный распад перекиси.

Энергия активации распада ЦПК в смеси фреон-113 — этиловый спирт (26,2 ккал/моль) сравнима с соответствующей величиной при распаде ЦПК в диметилформамиде (22 ккал/моль), содержащем менее прочные связи. Известно, что термическое разложение перекисей дикарбонатов происходит по цепному механизму [7]. Индуцированный распад ЦПК в присутствии активных агентов переноса цепи, этилового спирта, может быть представлен следующей схемой:



### Экспериментальная часть

ЦПК очищали переосаждением по уже известной методике [2]. Применили фильтрованный и перегнанный фреон-113 ( $T_{\text{кип}} = 47,6^{\circ}$ ).

Кинетику распада ЦПК исследовали следующим образом: в круглодонную колбу, снаженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и устройством для продувания аргоном, заливали раствор ЦПК во фреон-113. Терmostатирование осуществляли в ультратермостате с точностью  $\pm 0,05^{\circ}$ . В процессе проведения опытов через интервалы времени 0,5—1 час. пипеткой отбирали пробы (10 мл) в конические колбы, затем добавляли 3,5 мл ледяной уксусной кислоты, 11 мл 5%-ного раствора щелочного калия в этаноле, смесь встряхивали и оставляли в темноте на 10 мин. Выделившийся иод титровали 0,1 н. раствором гипосульфита натрия. Расчет количества непрореагировавшей перекиси проводили по формуле

$$\text{Количество ЦПК} = \frac{V \cdot k \cdot 0,0143 \cdot a}{b},$$

где  $V$  — объем 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $k$  — фактор 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $a$  — общее количество раствора, мл;  $b$  — взятая проба, 10 мл; 0,0143 — количество ЦПК, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

## Выводы

Изучена кинетика распада дициклогексилпероксидикарбоната во фреоне-113 в присутствии и в отсутствие этилового спирта, определены константы скорости и энергии активации реакции распада.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
16 VI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Рazuваев, Л. А. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
- Н. М. Козырева, Р. И. Граматикати, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б10, 132, 1968.
- Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 378.
- Н. С. Mc Вау, О. Таскер, J. Organ. Chem., 19, 869, 1954.
- М. Лазар, Р. Радо, Н. Климан, Фторопласти, изд-во «Энергия», 1965, стр. 22.
- Краткий справочник физико-химических величин, изд-во «Химия», 1967, стр. 78.
- F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, W. J. De Witt, H. C. Stevens, I. H. Langston, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1254, 1950.

УДК 541.64 : 542.952/954

## ПОЛИАЗОПОЛИАРЕНЫ С ДИАЛКИЛ(АРИАЛАКИЛ)АМИНОГРУППАМИ и С —S—, —SO<sub>2</sub>—, —NR— МОСТИКАМИ МЕЖДУ ЯДРАМИ *В. Г. Mazur, M. П. Терпугова, И. Л. Котляровский*

Как было показано ранее [1], полиазополиарены, получаемые реакцией окислительной поликонденсации ароматических диаминов, обладают низкой электропроводностью и по существу являются диэлектриками. Можно было ожидать, что проводимость этих соединений повысится за счет получения на их основе комплексов с переносом зарядов (КПЗ). Для решения этой задачи необходимо было ввести в основное звено полимерной цепи группы, обладающие донорными или акцепторными свойствами и увеличивающие способность полиазополиаренов к комплексообразованию.

С этой целью нами был синтезирован по методике [2] ряд полимеров, имеющих в основном звене полимерной цепи в качестве заместителей диалкиламино-, арилалкиламиногруппы, а также полимеры, содержащие между ядрами —NH—, —NR—, —S— и SO<sub>2</sub>— мостики H<sub>2</sub>N—Ar—(N=N—Ar)<sub>n</sub>—N=N—Ar—NH<sub>2</sub>,

