

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1976

УДК 541(64+127):547.582

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА
И ДИБЕНЗИЛСУЛЬФИДОМ В СРЕДЕ АТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников

Рассматривается теория бимолекулярных реакций между низкомолекулярными веществами, растворенными в полимере, основанная на предположении о том, что основная часть вещества, растворенного в полимере, существует в виде неподвижных комплексов этого вещества с дефектами упаковки макромолекул. Заметная доля реакции протекает в тройных комплексах, содержащих молекулы обоих реагирующих веществ. Теория иллюстрируется экспериментальными данными, в которых сопоставляется кинетика реакции между перекисью бензоила и дифенилсульфидом в среде изооктана и атактического ПП.

Закономерности сорбции веществ молекулярных масс 100–500, а возможно и выше, могут быть описаны на основании модели, рассматривающей полимер как раствор дефектов (узлов) в относительном расположении макромолекул в упорядоченном полимерном веществе [1]. Согласно этой модели, лишь небольшая часть молекул вещества X_i , сорбированного полимером, находится в нем в виде истинного раствора, а большая часть сорбируется дефектами упаковки макромолекул, образуя комплексы D_iX_j , причем между сорбированными и истинно растворенными молекулами X_i существует равновесие [2, 3]



Комpleксы D_iX_j практически неподвижны, а поэтому реакция между двумя веществами X_1 и X_2 может протекать в среде полимера либо при участии истинно растворенных (подвижных) молекул X_i ,



либо путем мономолекулярного превращения тройных комплексов $D_iX_1X_2$, если в полимере существуют дефекты, способные сорбировать по две молекулы растворенных веществ



Зависимость концентрации подвижных молекул X_i от полной концентрации X_i в полимере в общем случае носит сложный характер. Для каждого типа дефектов D_i будет соблюдаться равенство (X_m – второе вещество, присутствующее в том же полимере)

$$[D_iX_j] = \frac{K_{ij}[D_i][X_j]}{1 + K_{ij}[X_j] + K_{im}[X_m]} \quad (6)$$

Если оба вещества сорбируются одними и теми же дефектами, которые к тому же равнозначны по своим сорбционным свойствам, т. е. для них все $K_{ij}=K_j=\text{const}$ и $K_{im}=K_m=\text{const}'$, мы можем отдельно просуммировать правую и левую части равенства (6) по i

$$\sum_i [D_i X_j] = [DX_j] = \frac{K_j [X_j]}{1 + K_j [X_j] + K_m [X_m]} \sum_i [D_i] = \frac{K_j [X_j]}{1 + K_j [X_j] + K_m [X_m]} [D] \quad (7)$$

Подставляя в выражение (7) $[X_j]_n = [X_j] + [DX_j]$ и полагая $[X_m] = 0$, находим следующую зависимость концентрации истинно растворенных молекул $[X_j]$ от полной концентрации X_j в полимере для этого простейшего случая

$$[X_j] = \frac{K_j [X_j]_n - K_j [D] - 1 + \sqrt{(1+K_j [D])^2 - 4K_j [X_j]_n}}{2K_j} \quad (8)$$

При $[X_j]_n \neq 0$ мы получим достаточно точное решение, заменив $[D]$ на $[D] - [X_j]_n$, т. е. приняв, что все вещество X_j находится в виде комплексов DX_j . Если в полимере существует два типа дефектов, сорбирующих X_j , причем при тех концентрациях X_j , при которых дефекты первого

типа D_1 почти полностью заняты, т. е. $K_{1j}[X_j] \gg 1$, дефекты второго типа остаются почти незанятыми, т. е. для них $K_{2j}[X_j] \ll 1$, зависимость $[X_j]$ от $[X_j]_n$ будет описываться формулой, аналогичной формуле (8), в числителе которой вместо K_j будут стоять $K_{1j}/K_{2j}[D_2]$, а все $[D]$ будут заменены на $[D_1]$. Зависимость $[X_j]/[X_j]_n$, вычисленная по формуле (8), показана на рис. 1.

Скорость взаимодействия X_1 и X_2 в среде полимера равна сумме скоростей ее стадий — реакций (2) — (5)

$$w_{12} = k_2 [X_1][X_2] + k_3 [X_1][DX_2] + k_4 [DX_1][X_2] + k_5 [D_1 X_1 X_2] \quad (9)$$

Если $[X_1]$ и $[X_2]$ достаточно малы по сравнению с $[DX_1]$ и $[DX_2]$, скоростью стадии (2), в выражение которой входит произведение $[X_1] \cdot [X_2]$, можно пренебречь. При том же предположении величины $[DX_1]$ будут совпадать с $[X_j]_n$, а эффективные константы скоростей стадий (3) и (4), т. е. коэффициенты, связывающие скорости этих стадий с произведением концентраций $[X_1]_n [X_2]_n$, будут изменяться с концентрациями $[X_1]_n$ и $[X_2]_n$ соответственно, аналогично изменению соответствующих величин $[X_j]/[X_j]_n$, описываемому формулой (8) (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость отношения $[X_j]/[X_j]_n$ от $[X_j]_n$ при $[D]=0,5 \text{ моль/кг}$,

$K_j=10$ (1), 100 (2) и 1000 кг/моль (3).

Расчет по формуле (8)

скоростью стадии (2), в выражение которой входит произведение $[X_1] \cdot [X_2]$, можно пренебречь. При том же предположении величины $[DX_1]$ будут совпадать с $[X_j]_n$, а эффективные константы скоростей стадий (3) и (4), т. е. коэффициенты, связывающие скорости этих стадий с произведением концентраций $[X_1]_n [X_2]_n$, будут изменяться с концентрациями $[X_1]_n$ и $[X_2]_n$ соответственно, аналогично изменению соответствующих величин $[X_j]/[X_j]_n$, описываемому формулой (8) (рис. 1).

Согласно формуле (7) при внесении в полимер третьего вещества X_3 , не реагирующего с X_1 и X_2 , но сорбирующегося теми же центрами, что и X_1 , концентрация истинно растворенных молекул X_1 повысится, а тройных комплексов понизится, так как в части этих комплексов X_1 будет замещено на X_3 . В результате скорость реакции (3) возрастает, а реакции (5) понизится. Следовательно, изучение влияния третьего компонента на скорость бимолекулярной реакции в полимере может дать информацию о вкладе стадии (5) в общую скорость реакции.

Для проверки рассмотренных выше представлений была выбрана реакция между перекисью бензоила (ПБ) и дибензилсульфидом (ДБС), а в качестве среды для проведения реакции — аморфный неполярный поли-

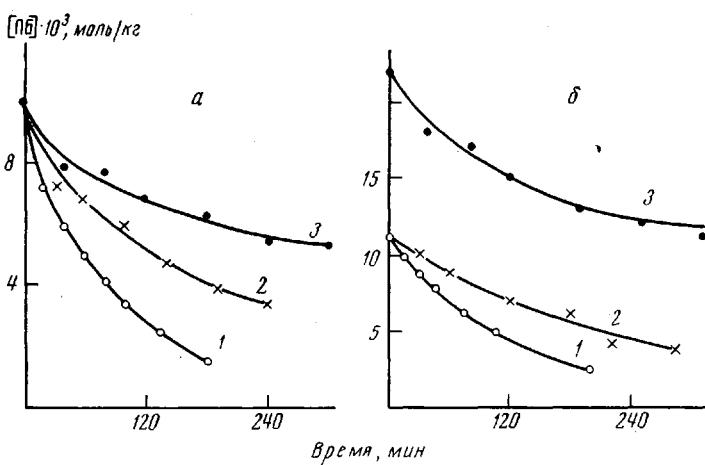


Рис. 2. Изменение концентрации ПБ в ходе реакции при 50°:

a — в среде изооктана; $[ПБ]_0=0,01$ моль/л; $[С]_0=0,02$ (1), 0,01 (2) и 0,005 моль/кг (3); *б* — в среде АПП; $[ПБ]_0=0,011$ (1, 2) и 0,022 моль/кг (3); $[С]_0=0,021$ (1) и 0,011 моль/кг (2, 3)

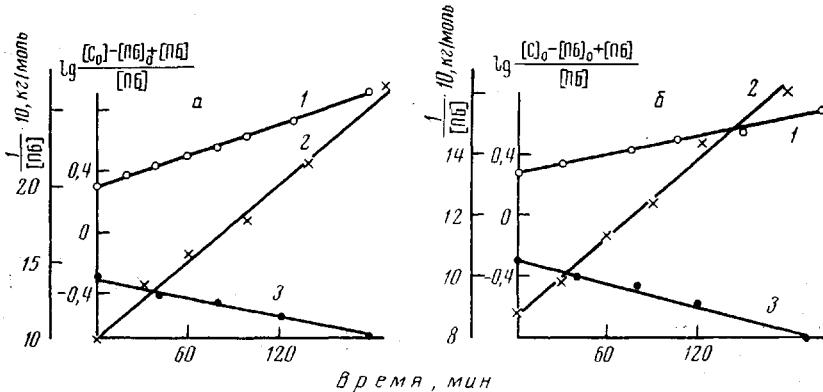


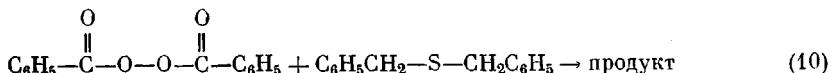
Рис. 3. Кинетические кривые рис. 2, *а* и *б* соответственно в координатах
 $\lg \frac{[С]_0 - [ПБ]_0 + [ПБ]}{[ПБ]}$ — время (1 и 3) и $1/[ПБ]$ — время (2)

мер — атактический полипропилен (АПП) и его низкомолекулярный аналог — 2, 2, 4- trimetilpentan (изооктан).

Как было показано в [4], реакция между ПБ и сульфидами в среде CCl_4 имеет первый порядок по ПБ и первый порядок по сульфиду, а первичным продуктом реакции является сульфуран $(C_6H_5COO)_2SR_2$. Акцепторы свободных радикалов не оказывают заметного влияния на скорость этой реакции.

В работе использовали ПБ, содержащую 98% основного вещества; ДБС с т. пл. 47–48°, перекристаллизованный из спирта; фенилбензоат с т. пл. 69–70°, перекристаллизованный из спирта; изооктан с т. кип. 99,2–99,4° и АПП с молекулярной массой 28 000, переосажденный спиртом из бензольного раствора и высушенный путем длительного нагревания в вакууме. Отдельные вещества смешивали с АПП механически с последующим кратковременным нагреванием, в ходе которого вещества растворялись в полимере; навески АПП, содержащие исходные вещества, смешивали путем многократного совместного прессования при одновременном охлаждении. Реакцию проводили в запаянных ампулах, которые во избежание перегонки веществ на холодную стенку полностью погружали в терmostatную жидкость. За ходом реакции следили, определяя концентрацию неразложившейся перекиси (иодометрически с последующим спектрофотометрическим определением иода [5]).

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения концентрации ПБ в ходе реакции в среде изооктана и АПП при равных и различающихся в 2 раза начальных концентрациях перекиси и сульфида [C]. В обоих случаях при концентрации ПБ, вдвое превышающей концентрацию ДБС, степень превращения перекиси стремится к 50%, т. е. реакция в соответствии с данными [4] следует уравнению



Кинетические кривые реакции в изооктане и в АПП трансформируются в прямые линии в координатах второго порядка [6] (рис. 3). В среде изооктана константа скорости остается постоянной ($k = (13,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек при 50°) при изменении концентраций ПБ от

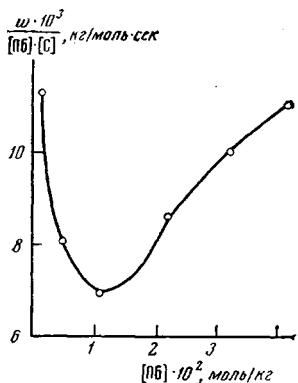


Рис. 4

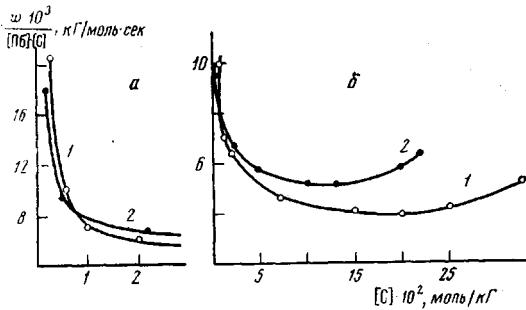


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости реакции в среде АПП, $k = w/[ПБ] \cdot [C]$ от начальной концентрации ПБ при $[C]_0 = 0,01$ моль/кг, 50°

Рис. 5. Зависимость эффективной константы скорости реакции в среде АПП от начальной концентрации ДБС при $[ПБ]_0 = 0,01$ моль/кг:

1 — без добавок третьего вещества, 2 — с фенилбензоатом, 0,1 моль/кг, 50°. Рисунки а и б различаются масштабом

0,006 до 0,01 моль/л и ДБС — от 0,005 до 0,02 моль/л; фенилбензоат в концентрации 0,10 моль/л не влияет на скорость реакции. Вычисленная из температурной зависимости скорости реакции эффективная энергия активации составила 14 ккал/моль.

Зависимость эффективной константы скорости реакции в среде АПП от концентрации ПБ имеет вид кривой с минимумом (рис. 4). Правая часть этой кривой близка по форме к теоретической кривой, приведенной на рис. 1, однако ниже 0,01 моль/кг опытная кривая резко отклоняется вверх от теоретической. Это возрастание константы при уменьшении концентрации недостаточно, чтобы компенсировать снижение скорости в результате снижения концентрации ПБ: скорость реакции во всем исследованном интервале изменяется симбатно концентрации перекиси.

Кривые зависимости константы скорости от концентрации ДБС также проходят через минимум, хотя и менее четко выраженный. Как видно из рис. 5, в области средних и высоких концентраций добавка фенилбензоата увеличивает константу скорости и смещает положение минимума влево на величину, приблизительно совпадающую с концентрацией фенилбензоата (0,1 моль/кг). Однако в области низких концентраций ДБС фенилбензоат, наоборот, снижает константу скорости. В соответствии со сказанным выше это означает, что при низких концентрациях реагирующих веществ заметную роль играет реакция (5), т. е. мономолекулярное превращение тройных комплексов типа DX_1X_2 . При высоких концентра-

циях преобладают реакции между бинарными комплексами и истинно растворенными молекулами.

Эффективная энергия активации реакции в среде АПП, определенная при $[ПБ]_0=[С]_0=0,01$ моль/кг, составила 20 ккал/моль.

Интересно, что при низких концентрациях константа скорости реакции в полимере оказывается выше константы в изооктане.

Для определения концентрации центров сорбции (дефектов) $[D]$ была исследована зависимость между концентрацией ДБС и фенилбензоата в спирте и в АПП (ПБ в спирте и других полярных растворителях неустойчива и быстро разлагается). Было показано, что концентрации обоих веществ в полимере приблизительно пропорциональны их концентрациям в спирте с коэффициентами пропорциональности $[X_j]_n/[X_j]_c$ ($[X_j]_c$ — концентрация X_j в спирте), равными 0,9—1,0 для ДБС и 0,3 для фенилбензоата; более точная обработка данных по методу [2] позволила оценить значения концентраций дефектов, сорбирующих ДБС, как 0,5—1,0 моль/кг, а сорбирующих фенилбензоат — 0,3—0,6 моль/кг. Таким образом, рост скорости реакции с концентрацией ДБС становится заметным при концентрациях сульфида, соизмеримых с концентрацией дефектов (т. е. составляющих 25—50% от $[D]$) в согласии с теоретической кривой на рис. 1.

Таким образом, наблюдаемые закономерности реакции между ПБ и ДБС полностью согласуются с предлагаемой теорией бимолекулярных реакций в среде полимера.

Приблизительное постоянство константы скорости в ходе отдельного опыта объясняется сорбцией продуктов реакции теми же центрами, которые сорбируют исходные вещества, вследствие чего одновременно со снижением $[X_j]_n$ снижается величина $[D]$, и разность $K_j[D]-K_j[X_j]_n$, входящая в формулу (8), остается приблизительно постоянной.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 202, 1377, 1972.
2. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
3. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 219, 1409, 1974.
4. W. A. Pryor, H. T. Bickley, J. Organ. Chem., 37, 2885, 1972.
5. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 350, 1974.
6. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 168.