

УДК 541(64+127):539.199

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ПЕРЕКИСИ
БЕНЗОИЛА В ПОЛИАМИДЕ И ДЕСТРУКЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИМЕРА**

***Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парийский Г. Б.,
Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.***

Проведен кинетический анализ термического расходования перекиси бензоила в полиамиде в инертной атмосфере. Установлено, что распад перекиси происходит одновременно по мономолекулярному и цепному механизмам. Цепной распад перекиси бензоила индуцируется макрорадикалами полимера, а порядок реакции равен 1/2. Термическое разложение перекиси бензоила в полиамиде вызывает деструкцию макромолекул полимера. Показано, что разрывы макромолекул не связаны с актами индуцированного распада перекиси.

Исследование реакций, инициированных перекисью бензоила при ее термическом распаде в ряде полиолефинов [1–4] и в поликарбонате [5], способствовало выяснению важных особенностей деструкции и сшивания этих полимеров. Подобное поведение перекиси бензоила в полиамидах ранее не изучали. Исследование же природы свободно-радикальных процессов и роли инициаторов во вторичных реакциях радикалов полиамидов позволит преодолеть различия в толковании рассматриваемых в литературе механизмов как фото-, так и термоокислительного старения полиамидов.

В настоящей работе проведен кинетический анализ расходования перекиси бензоила в полиамиде и деструкции макромолекул полимера в инертной атмосфере.

Для проведения эксперимента использовали смешанный полиамид марки ПА-548, полученный полимеризацией 40 вес. ч. соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соль АГ), 30 вес. ч. соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соль СГ) и 6 вес. ч. капролактама.

Перекись бензоила (ПБ) очищали от примесей двойной перекристаллизацией из этилового спирта.

Содержащие ПБ пленки полиамида толщиной 5–8 мкм готовили методом полива 5%-ного раствора полимера в этаноле с добавкой ПБ на стеклянные пластины с последующей откачкой в вакуумном шкафу при комнатной температуре.

Образцы полимера помещали в стеклянные ампулы, которые откачивали на вакуумной установке и затем наполняли инертным газом (argon, гелий). После этого ампулы с образцами термостатировали при выбранной температуре.

Контроль за расходованием ПБ осуществляли иодометрически, используя в качестве растворителя полимера метиловый спирт. За деструкцией полиамида следили по изменению средневязкостной молекулярной массы \bar{M}_v , которую определяли по изменению характеристической вязкости $[\eta]$ раствора полимера в 85%-ной муравьиной кислоте. Значения \bar{M}_v определяли по формуле $[\eta] = 2,26 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,89}$ [6].

Термическое разложение ПБ в полиамиде вызывает деструкцию полимера.

Типичные кинетические кривые расходования ПБ в полиамиде и накопления разрывов S макромолекул полимера, полученные при 75, 90 и

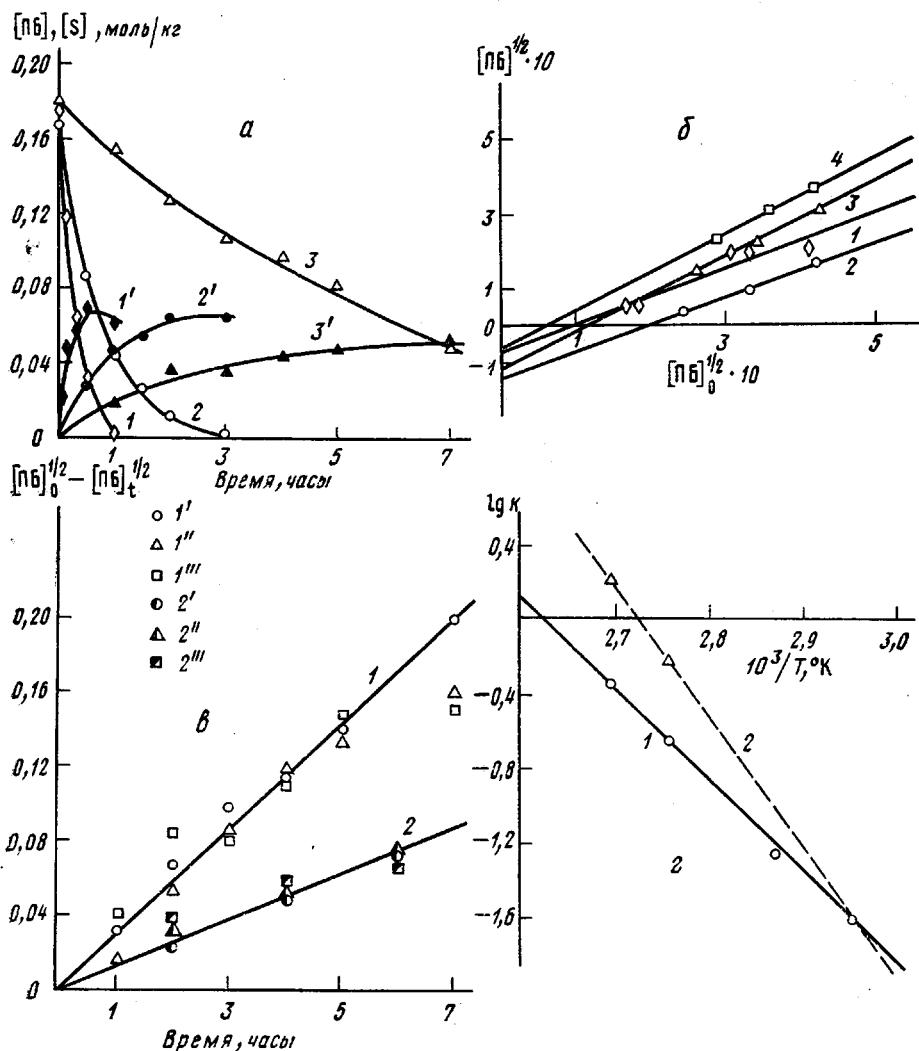


Рис. 1. а – Кинетика расходования ПБ в ПА (1–3) и деструкция ПА (1'–3') в инертной атмосфере; б – уравнение расходования ПБ при фиксированных значениях времени в координатах $[ПБ]^{1/2} - [ПБ]_0^{1/2}$; в – прямые расходования ПБ в ПА в координатах $[ПБ]_0^{1/2} - [ПБ]^{1/2}$ – время; г – зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции распада ПБ в ПА: 1 – k_1 , 2 – k_2 :

а: 1, 1' – 98°, $[ПБ]_0 = 0,176$ моль/кг; 2, 2' – 90°, $[ПБ]_0 = 0,167$ моль/кг; 3, 3' – 75°, $[ПБ]_0 = 0,181$ моль/кг; б: 1 – 98°, 20 мин.; 2 – 90°, 1,5 часа; 3 – 75°, 4 часа; 4 – 65°, 4 часа; в: 1 – 75°, $[ПБ]_0$, моль/кг; 1' – 0,181, 1'' – 0,115, 1''' – 0,067; 2 – 65°, $[ПБ]_0$, моль/кг: 2' – 0,175, 2'' – 0,127, 2''' – 0,084

98° в инертной атмосфере представлены на рис. 1, а. Из приведенных данных следует, что процесс, протекающий в изучаемой системе, имеет две характерные особенности: 1) полное расходование ПБ осуществляется за конечное время; 2) разрывы макромолекул полимера отчетливо преобладают над реакциями спшивания, характерными для фотолиза ПА без инициирующих добавок в отсутствие кислорода [7].

Объяснить кинетику расходования ПБ можно лишь с учетом цепной реакции ее разложения, основываясь на схемах, рассмотренных Бартлеттом и Нозаки для жидких растворов ПБ [8] и Радо для твердых растворов ПБ в полимерах [1–4]. Эти авторы показали, что в отсутствие кислорода ПБ расходуется вследствие одновременного протекания реакции мономолекулярного и цепного распада. Скорость расходования ПБ в общем случае

может быть выражена следующим уравнением:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_1[\text{ПБ}] + k_n[\text{ПБ}]^n, \quad (\text{I})$$

где k_1 и k_n — константы скоростей мономолекулярного и цепного распадов соответственно, n — порядок реакции цепного распада ПБ. Порядок реакции цепного распада перекиси бензоила n зависит от природы акта гибели радикалов и в принципе может быть равен $\frac{1}{2}$, 1 , $\frac{3}{2}$ и 2 . Экспериментальные данные, полученные по разложению ПБ в жидких растворах, соответствуют значениям $n=1$ и $\frac{3}{2}$ [8, 9], а в твердых полимерах — $n=2$ [1–4].

Кинетику расходования ПБ в полиамиде не удается описать ни одним из рассмотренных в литературе механизмов термического разложения ПБ. Как уже отмечалось, кинетические кривые расходования ПБ в ПА не имеют асимптотического приближения к оси абсцисс. Это указывает на то, что в данном случае порядок цепного распада перекиси бензоила $n < 1$. Поэтому для объяснения подобного поведения ПБ мы предположили, что цепной распад ее индуцируется макрорадикалами полимера при квадратичной гибели низкомолекулярных радикалов перекиси. Такой механизм предполагает следующее кинетическое уравнение расходования ПБ:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_1[\text{ПБ}] + k_n[\text{ПБ}]^{\frac{n}{2}} \quad (\text{II})$$

Его решение имеет вид

$$\ln \left[\left([\text{ПБ}]_0^{\frac{n}{2}} + \frac{k_n}{k_1} \right) / \left([\text{ПБ}]^{\frac{n}{2}} + \frac{k_n}{k_1} \right) \right] = \frac{k_1}{2} t \quad (\text{III})$$

или

$$[\text{ПБ}]^{\frac{n}{2}} = [\text{ПБ}]_0^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{k_1}{2} t} - \frac{k_n}{k_1} \left(1 - e^{-\frac{k_1}{2} t} \right) \quad (\text{IV})$$

Нетрудно видеть, что при фиксированных значениях времени уравнение (IV) в координатах $[\text{ПБ}]^{\frac{n}{2}}, [\text{ПБ}]_0^{\frac{n}{2}}$ представляет собой уравнение прямой с тангенсом угла наклона, равным $e^{-\frac{k_1}{2} t}$, и отсекающей на оси ординат в отрицательной области величину, равную $k_n(1 - e^{-k_1 t/2})/k_1$. Как следует из рис. 1, б, экспериментальные точки хорошо соответствуют уравнению (IV). Так как тангенс угла наклона прямых для 90 и 98° меньше единицы, то в этом случае возможно раздельное определение констант скоростей мономолекулярного k_1 и цепного распадов k_n перекиси бензоила. Вследствие относительно низких значений k_1 при 65 и 75° тангенс угла наклона прямых для этих температур близок к единице. В этом случае в пределах имеющейся точности эксперимента не представляется возможным определение константы мономолекулярного распада ПБ. Но если учесть, что $e^{-k_1 t/2} \approx 1$, то уравнение (IV) можно привести к виду

$$[\text{ПБ}]_0^{\frac{n}{2}} - [\text{ПБ}]^{\frac{n}{2}} \approx k_n t / 2 \quad (\text{V})$$

Тогда, используя уравнение (V), выполнимость которого иллюстрирует рис. 1, в, можно определить значение k_n в широком температурном интервале. Найденные значения констант k_1 и k_n представлены в таблице 1. Температурная зависимость этих констант (рис. 1, г) позволила определить энергию активации цепного распада ПБ, которая оказалась равной $E_n = 22,7$ ккал/моль, и оценить величину энергии активации молекулярного распада перекиси бензоила $E_1 = 33$ ккал/моль. Найденное значение E_1 практически совпало с величиной энергии активации спонтанного распада ПБ ($E_1 = 33,3$ ккал/моль) в бензоле, хотя в этом случае $n = \frac{3}{2}$ и $E_n = 25,23$ ккал/моль [8].

Константы скоростей мономолекулярного k_1 и цепного k_{Π} распадов
ПБ в полиамиде

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$ сек^{-1}	$k_{\Pi} \cdot 10^4$, $\text{моль}^{1/2} \text{сек}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$ сек^{-1}	$k_{\Pi} \cdot 10^4$, $\text{моль}^{1/2} \text{сек}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$
98	4,53	1,28	75	-	0,15
90	1,67	0,61	65	-	0,069

Таким образом, можно отметить, что в полиамиде, как и в бензоле, роль цепного распада ПБ в суммарном процессе растет с понижением температуры.

При обсуждении механизма химических превращений, происходящих при распаде ПБ в полиамиде, необходимо учитывать взаимную связь закономерностей расходования ПБ и деструкции полимера. Было установлено, что начальная скорость накопления разрывов макромолекул полиамида находится в прямо пропорциональной зависимости от начальной концентрации ПБ (рис. 2). Кроме того, значение константы начальной скорости деструкции полимера, которое можно определить из данных, приведенных на рис. 2, в пределах точности измерений совпадает с величиной константы скорости мономолекулярного распада ПБ. Таким образом, можно утверждать, что разрывы макромолекул ПА не происходят в актах цепного разложения ПБ. Тогда выражение для скорости деструкции полимера формально можно записать в виде

$$\frac{d[S]}{dt} = k_1[\text{ПБ}] \quad (\text{VI})$$

Решая систему уравнений (II) и (VI), находим связь между числом разрывов макромолекул и расходованием ПБ

$$[S] = [\text{ПБ}]_0 - [\text{ПБ}] - 2 \frac{k_{\Pi}}{k_1} \{ [\text{ПБ}]_0^{1/2} - [\text{ПБ}]^{1/2} \} + \frac{k_{\Pi}^2}{k_1} t \quad (\text{VII})$$

Теоретические кривые расходования ПБ и накопления разрывов молекул полиамида, вычисленные по уравнениям (II) и (VII) соответственно, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (рис. 3).

Имеющихся экспериментальных данных, однако, недостаточно для построения конкретной схемы механизма реакций. Природа акта, ответственного за разрыв макромолекул ПА, остается нераскрытым. Можно проанализировать несколько вариантов формально-кинетических схем, описывающих наблюдаемые кинетические закономерности расходования ПБ и деструкции полимера и допускающих образование разрывов макромолекул как в актах инициирования или обрыва, так и продолжения цепей. Однако совпадение оцененного нами значения энергии активации мономолекулярного распада ПБ в полиамиде с величиной энергии активации спонтанного распада ПБ в бензоле позволяет считать происхождение разрывов макромолекул в акте инициирования маловероятным.

В качестве одного из вариантов можно рассмотреть следующую схему реакций, в которой акт зарождения радикалов является обычной мономолекулярной реакцией, а радикалы инициатора быстро обмениваются на полимерные, не успевая проводить друг с другом:



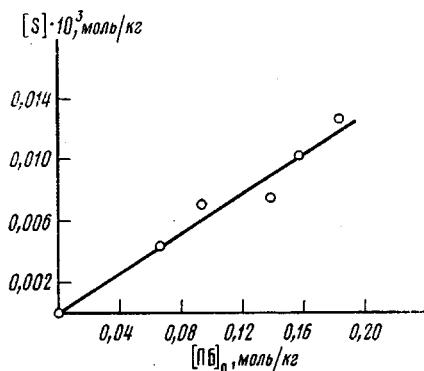


Рис. 2

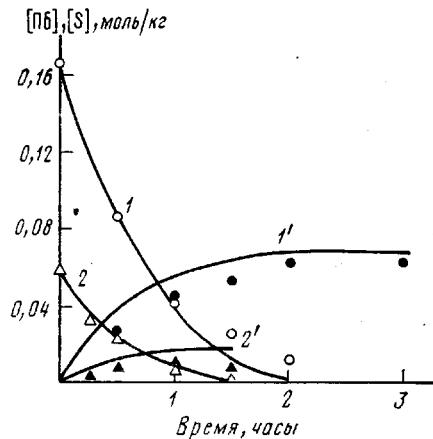
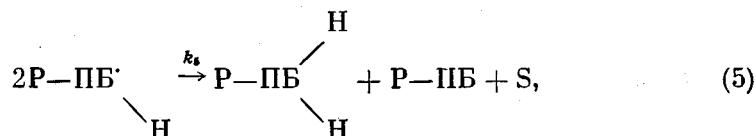
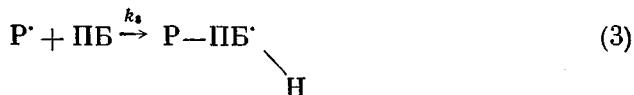


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость накопления разрывов макромолекул ПА за 5 мин. от начальной концентрации ПБ при ее распаде в ПА при 90° в инертной атмосфере

Рис. 3. Сопоставление теоретических кривых расходования ПБ в ПА (1, 2) в инертной атмосфере и накопления разрывов макромолекул полимера (1', 2') с экспериментальными данными: [ПБ]_₀=0,167 (1, 1') и 0,069 моль/кг (2, 2')



где P^{\cdot} — срединные макрорадикалы полиамида.

В этой схеме постулирована стадия образования из ПБ циклогексадиенильных радикалов (с константой скорости k_3), предшествующая актам гибели свободной валентности и индуцированного распада ПБ. Используя метод стационарных концентраций, можно получить следующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} -d[\text{ПБ}]/dt &= k_1[\text{ПБ}] + k_4\sqrt{k_1/k_5}[\text{ПБ}]^{1/2} \\ d[S]/dt &= k_1[\text{ПБ}], \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

позволяющие объяснить кинетические особенности изучаемой системы. Однако в этой схеме непонятной является стадия образования разрывов макромолекул, происходящих в актах гибели свободной валентности в результате взаимодействия двух циклогексадиенильных радикалов.

При написании других вариантов кинетических схем также приходится допускать не очевидные стадии реакций. Вместе с тем следует отметить, что совокупность закономерностей распада ПБ в полиамиде в инертной атмосфере и сопровождающей этот процесс деструкции макромолекул полимера являются уникальными, и для их количественного описания приходится вводить стадии, не рассматривавшиеся при анализе кинетики превращений ПБ в других системах.

На основании имеющегося в настоящей работе материала трудно установить истинность той или иной схемы. Мы надеемся, что проведение дополнительных опытов с использованием акцепторов свободных радикалов позволит сделать соответствующий выбор. Полученные результаты свидетельствуют о том, что мономолекулярный распад ПБ в полиамидах, так же как и в полиолефинах и в жидких ее растворах, сочетается с цепным распадом. При этом в полиамидах в отличие от полиолефинов распад ПБ индуцируют не ее собственные радикалы, а радикалы полимера, и в отличие от жидких растворов имеет место иной механизм гибели свободной валентности, приводящий к порядку реакции цепного разложения, равному $\frac{1}{2}$.

Авторы выражают признательность А. Л. Марголину за полезную дискуссию.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., 3, 310, 1961.
2. Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомолек. соед., 3, 1277, 1961.
3. Р. Радо, Д. Шимункова, Л. Маляк, Высокомолек. соед., 4, 304, 1962.
4. Р. Радо, Chem. listy, 61, 785, 1967.
5. О. А. Леднева, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., A15, 2355, 1973.
6. G. B. Gechele, A. Mattiussi, Europ. Polymer J., 1, 47, 1965.
7. А. Л. Марголин. Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
8. K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
9. G. B. Gill, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1965, 7127.

STUDY OF THE KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF BENZOIL PEROXIDE IN POLYAMIDE AND THE DEGRADATION OF POLYMER MACROMOLECULES

*Makarov G. G., Postnikov L. M., Paritsky G. B., Mikheev Yu. A.,
Toptygin D. Ya.*

Summary

The kinetic analysis of the thermal expenditure of benzoil peroxide in polyamide has been carried out in an inert atmosphere. It has been found that peroxide decomposition is induced by macroradicals of polymer and an order of reaction is equal to $\frac{1}{2}$. Thermal decomposition of benzoil peroxide in polyamide causes the degradation of the polymer macromolecules. It is shown that the chain ruptures in macromolecules are not related to the induced peroxide decomposition.
