

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1978

УДК 541.64:547.458.82:546.21

### ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЕ В ОТСУТСТВИЕ КИСЛОРОДА

Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.

Кинетика расходования перекиси бензоила (ПБ) в триацетилцеллюзах и кинетика накопления разрывов макромолекул описываются уравнениями первого порядка, при этом эффективные константы скорости обоих процессов одинаковы для одной и той же исходной концентрации ПБ в образцах. Обнаружена линейная зависимость эффективных констант расходования ПБ и накопления разрывов от исходной концентрации ПБ. Эффективная энергия активации в обоих случаях равна 28 ккал/моль. Рассмотрена схема реакций, объясняющая полученные кинетические закономерности.

Реакции, протекающие при разложении перекиси бензоила (ПБ) в различных полимерах, уже давно привлекают внимание исследователей. К настоящему времени благодаря работам Радо и сотр. [1–4] сложилось представление о том, что в твердых и карбоцепных полимерах в отсутствие кислорода спонтанный распад ПБ сопровождается ее цепным разложением под действием бензоатных свободных радикалов.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности расходования ПБ, введенной в триацетилцеллюзу (ТАЦ), и кинетические закономерности деструкции макромолекул. Предложен механизм реакций, объясняющий оба явления.

ТАЦ производства Охтинского комбината со степенью ацетилирования 62,5% и  $\bar{M}_v=330\,000$  отмывали метанолом от ароматических примесей до исчезновения их УФ-поглощения в области 250–270 нм. ПБ очищали двукратной перекристаллизацией из этанола (получено 95% чистой ПБ в сухом препарате). Образцы готовили, выливая раствор ПБ и ТАЦ в метиленхлориде на полированную стеклянную поверхность. После испарения растворителя пленки отсливали водой и сушили в вакуумном шкафу в течение суток. Для температурной обработки взвешенные образцы помещали в стеклянные ампулы объемом ~3 см<sup>3</sup>, вакуумировали и запаивали. После прогревания в термостате в течение определенного времени определяли вязкость полимера в смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH=94:6 и концентрацию ПБ.

Величину  $\bar{M}_v$  и число разрывов  $n$  (на исходную макромолекулу) рассчитывали по формулам  $[\eta]=0,016 \bar{M}_v^{0,76}$  и  $n=\left(\frac{\bar{M}_0-\bar{M}_t}{\bar{M}_t}\right)_v$  [5], где  $\bar{M}_0$  и  $\bar{M}_t$  — молекулярная вязкостная масса исходного и прогретого образцов соответственно.

Концентрацию ПБ в ТАЦ определяли следующим образом. В пробирку наливали 2,5 мл изопропанола, насыщенного иодистым калием, и в течение 2 мин. в раствор пропускали CO<sub>2</sub>. Затем добавляли 0,25 мл раствора точной навески образца (8–10 мг) в абсолютной уксусной кислоте. CO<sub>2</sub> пропускали еще в течение 2 мин., после чего раствор выдерживали в темноте около 30 мин. Оптическую плотность  $D$  выделившегося I<sub>2</sub> регистрировали на приборе «Specord UV Vis» с  $\lambda=365$  нм. По условиям эксперимента, величина  $D$  выделившегося I<sub>2</sub> соответствовала прямолинейному участку калибровочной прямой ( $D=f[\text{ПБ}]$ ). В условиях прогревания потеря в весе образцов в результате улетучивания продуктов разложения ПБ составляла 1–2,5% и учитывалась при расчете концентрации ПБ и разрывов макромолекул.

Данные по расходованию ПБ и накоплению разрывов молекул ТАЦ, полученные для разных температур и исходных концентраций ПБ, пред-

ставлены в табл. 1. На рис. 1, а приведены линейные анаморфозы кривых расходования ПБ для ее разных исходных концентраций при температуре 98° в координатах уравнения первого порядка. Видно, что хорошее спрямление экспериментальных данных сочетается с линейной зависимостью эффективной константы скорости  $k$ , расходования ПБ от ее исходной концентрации в ТАЦ (рис. 1, б). Согласно рис. 1, б,  $k_{\text{а}}^{\text{98°}} = (0,46 \cdot 10^{-2} + 1,8 \cdot 10^{-2} [\text{ПБ}]_0) \text{ мин}^{-1}$ . В общем виде

$$k_{\text{а}} = k_0 + k_{\text{а}} [\text{ПБ}]_0 \quad (1)$$

и кинетика расходования ПБ описывается уравнениями

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = (k_0 + k_{\text{а}} [\text{ПБ}]_0) [\text{ПБ}], \quad (2)$$

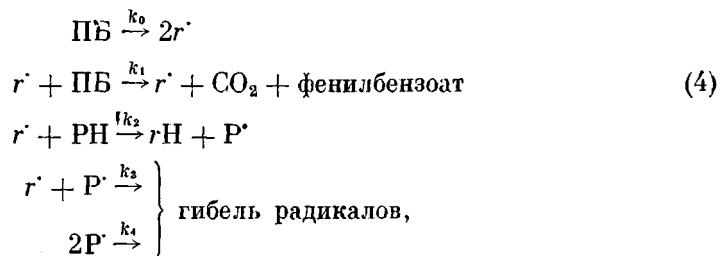
т. е.

$$[\text{ПБ}] = [\text{ПБ}]_0 e^{-(k_0 + k_{\text{а}} [\text{ПБ}]_0)t} \quad (3)$$

$k_0$  — константа скорости спонтанного,  $k_{\text{а}}$  — цепного распада ПБ.

На рис. 1, в приведены линейные анаморфозы кривых расходования ПБ, построенные по данным табл. 1 для исходной концентрации 0,38 моль/кг и разных температур. Соответствующие эффективные константы скорости в координатах уравнения Аррениуса дают удовлетворительную прямую линию (рис. 1, г), причем кажущаяся энергия активации расходования ПБ составляет 28 ккал/моль.

Согласно работам [1—4], кинетику расходования ПБ в полимерах анализируют с учетом следующей принципиальной схемы реакций:



где РН и  $\text{P}^{\cdot}$  — макромолекула и макrorадикал соответственно. Характерной особенностью схемы является отсутствие в ней реакций бимолекулярной гибели радикалов инициатора и распада ПБ, инициируемого макrorадикалами. На основании такой схемы было выведено следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0[\text{ПБ}] + k_{\text{а}}[\text{ПБ}]^2 \quad (5)$$

или в интегральной форме

$$\frac{1}{[\text{ПБ}]} = \frac{k_{\text{а}}}{k_0} (e^{k_0 t} - 1) + e^{k_0 t} \frac{1}{[\text{ПБ}]_0} \quad (6)$$

Для фиксированных значений времени уравнение (6) представляет собой в координатах  $[\text{ПБ}]^{-1} - [\text{ПБ}]_0^{-1}$  уравнение прямой линии и позволяет определить раздельно значение констант скоростей  $k_0$  и  $k_{\text{а}}$  [1—4]. Легко видеть, что уравнения (5) и (6) в отличие от экспериментально установленных нами уравнений (2) и (3) не соответствуют простой экспоненте. Обработка данных табл. 1, согласно уравнению (6), приводит к удовлетворительному спрямлению в координатах  $[\text{ПБ}]^{-1} - [\text{ПБ}]_0^{-1}$ , однако оказалось, что найденные при этом значения  $k_{\text{а}}$  зависят от глубины превращения (табл. 2). Из табл. 2 видно, что величина  $k_{\text{а}}$  возрастает примерно в 5 раз, однако при этом кинетика расходования ПБ соответствует простой экспоненте вплоть до больших глубин превращения (рис. 1, а). Это сопоставление свидетельствует о том, что выполнение прямолинейной зависи-

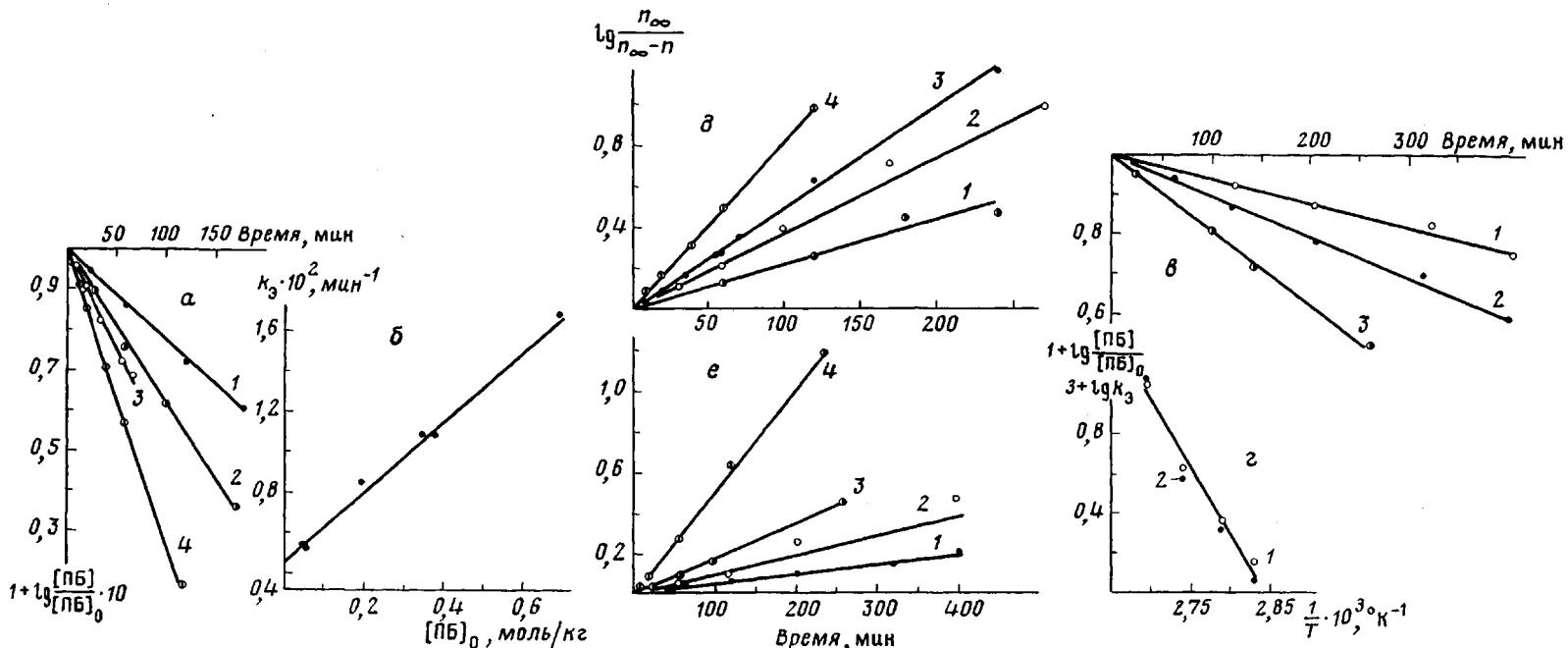


Рис. 1. Линейные анаморфозы кривых расходования ПБ (*а*, *в*) и накопления разрывов макромолекул (*д*, *е*) при разложении ПБ в ТАЗ в вакууме и зависимость эффективной константы скорости распада ПБ в ТАЗ (*б*, *г*) и накопления разрывов макромолекул ТАЗ (*2<sub>г</sub>*) от  $[ПБ]_0$  при 98° в вакууме (*б*) и температуры в координатах уравнения Аррениуса (*г*)

*а*, *д*: 98°,  $[ПБ]_0 = 0,06$  (1), 0,196 (2), 0,38 (3), 0,69 моль/кг (4); *в*, *е*:  $[ПБ]_0 = 0,38$  моль/кг,  $T = 80$  (1), 86 (2), 92 (3), 98° (4)

Таблица 1  
Кинетические данные по расходу ПБ в ТАЦ в вакууме

$[ПБ]_0, \text{ моль/кг}$											
0,38											
80°				86°				92°			
время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$	время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$	время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$	время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$
0	1,00	0	0	1,00	0	0	1,00	0	0	1,00	0
72	0,90	0,30	62	0,90	0,35	25	0,90	0,25	10	0,90	0,25
125	0,85	0,45	120	0,75	0,65	60	—	0,60	15	0,80	—
205	0,75	0,70	205	0,60	1,40	100	0,65	1,00	20	0,80	0,60
325	0,70	0,95	315	0,50	—	140	0,50	1,60	35	0,65	1,00
405	0,55	1,30	400	0,40	2,10	260	0,35	2,10	57	0,50	1,45
*	—	3,20	*	—	3,20	*	—	3,20	60	—	1,50
									70	0,50	1,80
									120	—	2,50
									240	—	3,00
									*	—	3,20
$k_d \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$				$k_d \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$				$k_d \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$			
0,14   0,12			0,23   0,20			0,43   0,37			1,12   1,10		
$[ПБ]_0, \text{ моль/кг}$											
0,06				0,196				0,69			
98°											
время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$	время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$	время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$	время, мин.	$\frac{[ПБ]}{[ПБ]_0}$	$n$
0	1,00	0	0	1,00	0	0	1,00	0	1,00	0	0
25	0,90	—	30	0,80	0,60	10	0,80	1,20			
60	0,70	0,30	60	0,60	1,10	20	0,70	2,00			
120	0,50	0,45	100	0,40	1,60	40	0,50	3,20			
180	0,40	0,65	170	0,20	2,20	60	0,40	4,30			
240	—	0,68	270	0,15	2,40	120	0,15	5,50			
*	—	1,00	*	—	2,70	*	—	6,25			
$k_d \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$				$k_d \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$				$k_d \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$			
0,52   0,52			0,86   0,83			1,70   1,90					

\* Время нагревания более 10 час.

мости  $[ПБ]^{-1}$  от  $[ПБ]_0^{-1}$  для произвольно выбранного фиксированного значения времени, послужившее основой для выводов работ [1–4], еще не дает возможности раскрыть механизм реакций, который требует более подробного кинетического исследования и уточнения. В связи с этим было желательно установить взаимосвязь кинетики расходования ПБ с кинетикой накопления разрывов макромолекул.

Линейные аноморфозы кривых накопления разрывов приведены на рис. 1, *д*, *е*. Данные по деструкции молекул ТАЦ кинетически повторяют результаты, полученные по расходованию ПБ, как хорошим спрямлением в координатах уравнения первого порядка, так и совпадением значений эффективных констант скоростей деструкции с соответствующими константами расходования ПБ (табл. 1).

Кинетическое единство обоих явлений означает, что скорость деструкции молекул ТАЦ пропорциональна концентрации ПБ

$$\frac{dn}{dt} = k_d [ПБ] = k_d [ПБ]_0 e^{-(k_d + k_{\text{д}})[ПБ]_0 t} \quad (7)$$

В интегральной форме

$$n = \frac{k_d[\text{ПБ}]_0}{k_0 + k_d[\text{ПБ}]_0} (1 - e^{-(k_0 + k_d[\text{ПБ}]_0)t}), \quad (8)$$

причем предельное число разрывов

$$n_\infty = k_d[\text{ПБ}]_0 / k_0 + k_d[\text{ПБ}]_0 \quad (9)$$

Уравнение (8) можно представить в виде

$$\ln n_\infty / (n_\infty - n) = (k_0 + k_d[\text{ПБ}]_0)t = k_a t, \quad (10)$$

а уравнение (9) соответственно

$$1/n_\infty = k_d/k_a + k_0/k_a[\text{ПБ}]_0 \quad (11)$$

Применимость уравнений (10) и (11) для описания экспериментальных данных подтверждается рис. 1, 2, 3 и 4.

Используя данные рис. 2 и значения  $k_0 = 0,46 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  и  $k_d = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг/мин} \cdot \text{моль}$  для  $98^\circ$ , мы получили близкие значения  $k_a = 0,12$  и  $0,09$

( $3,6 \cdot 10^{-4}$  и  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$  соответственно) как по тангенсу угла наклона, так и по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (рис. 2).

Прямые в координатах уравнения первого порядка наблюдали до глубоких степеней превращения и при разложении ПБ в полипропилене [6]. Также была обнаружена зависимость эффективной константы скорости расходования ПБ от концентрации. Авторы объяснили этот факт существованием явления вытеснительного катализа, суть которого, по мнению авторов, заключается в существовании равновесного вытеснения ПБ продуктами ее разложения из мест прочного сорбирования в матрице (и малой реакционной способности) в места, где она относительно свободно движется и обладает повышенной реакционной способностью.

Рис. 2. Зависимость обратной величины предельного числа разрывов макромолекул  $1/n_\infty$  от  $1/[\text{ПБ}]_0$  при разложении ПБ в ТАЦ в вакууме при  $98^\circ$

матрице (и малой реакционной способности) в места, где она относительно свободно движется и обладает повышенной реакционной способностью. Возможность существования этого явления в случае ТАЦ проверяли по методике работы [6], исследуя влияние бензойной кислоты (одного из продуктов разложения ПБ) на кинетику расходования ПБ. Бензойную кислоту вводили в образцы двумя способами: 1) из совместного раствора с ПБ и ТАЦ в метиленхлориде, 2) выдерживая сформованные пленки ТАЦ с ПБ в водном растворе бензойной кислоты при  $40-50^\circ$ . В последнем случае концентрация бензойной кислоты легко определялась по привесу образцов после их высушивания. В этих опытах было установлено, что даже пятнадцатикратный избыток кислоты над ПБ не влияет на кинети-

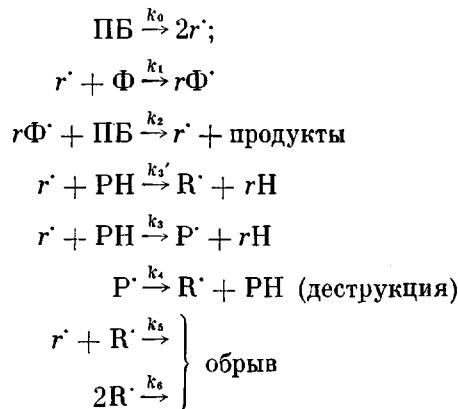
Таблица 2

Константы скорости спонтанного и цепного распада ПБ в ТАЦ для разных глубин превращения ПБ

$\Delta t$ , мин.	$k_0 \cdot 10^2$ , $\text{мин}^{-1}$	$k_d \cdot 10^2$ , $\text{кг/моль} \cdot \text{мин}$	$\Delta t$ , мин.	$k_0 \cdot 10^2$ , $\text{мин}^{-1}$	$k_d \cdot 10^2$ , $\text{кг/моль} \cdot \text{мин}$
20	0,52	0,945	90	0,40	3,35
40	0,62	1,77	120	0,29	4,97
60	0,52	2,39			

ку и величину  $k_3$  разложения ПБ (табл. 1). Вытеснительный катализ может проявляться вследствие существования концентрационной зависимости величины  $k_3$  уравнений (1) и (2). В частности, в ПП возможно заполнение дефектных областей кристаллической фазы какими-либо добавками. Это может приводить к вытеснению из них ПБ, увеличивая ее концентрацию в других зонах матрицы. Отсутствие кинетического влияния бензойной кислоты в случае ТАЦ свидетельствует о том, что в этой системе вытеснительный катализ не имеет места.

Объяснить установленные нами кинетические закономерности расходования ПБ и деструкции ТАЦ можно предположив, что первичные радикалы инициатора акцептируются бензольными кольцами как исходной ПБ, так и продуктов ее разложения. Например, методом ЭПР-спектроскопии установлено, что радикалы распавшейся ПБ присоединяются к бензольным кольцам исходной ПБ и других соединений с образованием циклогексадиенильных радикалов [7, 8]. Циклогексадиенильные радикалы, образующиеся из ПБ и продуктов ее разложения (бензойная кислота и эфиры бензойной кислоты), согласно работам [9, 10], могут индуцировать разложение ПБ. При этом существенно, что концентрация бензольных колец, введенных в твердый полимер в составе ПБ, практически не изменяется в ходе разложения ПБ. Учитывая это, можно предложить следующую схему реакций:



Здесь символ  $\Phi$  обозначает бензольные кольца, концентрация которых равна удвоенной  $[\text{ПБ}]_0$ , константа  $k_3$  относится к той реакции, которая приводит к образованию деструктирующихся срединных макрорадикалов; с константой  $k_3'$  образуются только те макрорадикалы, которые вступают в реакцию гибели свободных валентностей. Предполагая условие стационарности концентрации свободных радикалов и одну из реакций гибели радикалов, например с константой  $k_5$ , получим кинетические уравнения для расходования ПБ

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0[\text{ПБ}] + \frac{k_0k_1[\Phi]}{(k_3' + k_3)\text{PH}} [\text{ПБ}]$$

и накопления разрывов

$$\frac{dn}{dt} = k_0k_3/(k_3 + k_3') [\text{ПБ}],$$

которые тождественны уравнениям (3) и (4) соответственно. Применимость этих уравнений для описания экспериментальных данных была показана ранее. В этом варианте схемы реакций, протекающих в твердом полимере при разложении ПБ, органически учтены особенности, сформулированные в работах [1–4], в ней отсутствуют бимолекулярные реакции гибели радикалов инициатора, и цепное разложение ПБ индуцируют не макрорадикалы, а радикалы, образующиеся в результате собственных пре-

вращений ПБ. Предложенная схема позволяет объяснить кажущийся первый порядок процессов расходования ПБ и деструкции молекул ТАЦ и линейную зависимость соответствующих эффективных констант первого порядка от исходной концентрации ПБ.

Обнаруженное экспериментально отсутствие влияния добавок бензойной кислоты на кинетику расходования ПБ в ТАЦ, согласно рассмотренной схеме, можно объяснить, учитывая высказанное в работе [6] представление о негомогенном распределении инициатора с локализацией ПБ в местах сорбции. Введение бензойной кислоты увеличивает концентрацию бензольных колец и должно увеличивать скорость индуцированного разложения ПБ, однако при этом локальная концентрация ПБ в местах сорбции может уменьшаться за счет изменения морфологии образца, приводя к эквивалентному снижению скорости индуцированного разложения. В целом скорость расходования ПБ остается неизменной.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., 3, 310, 1961.
2. Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомолек. соед., 3, 1275, 1961.
3. Р. Радо, Д. Шимункова, Л. Маляк, Высокомолек. соед., 4, 304, 1962.
4. Р. Радо, J. Chem. Listy, 61, 785, 1967.
5. С. А. Меняйло, Н. П. Закурдаева, Химич. волокна, 1973, № 3, 44.
6. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
7. И. И. Чхеидзе, В. И. Трофимов, А. Т. Корицкий, Кинетика и катализ, 8, 453, 1967.
8. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Высокомолек. соед., A9, 789, 1967.
9. G. B. Gill, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1965, 995.
10. Д. Ноухибел, Дж. Уолтен, Химия свободных радикалов, «Мир», 1977, стр. 25, 452, 577.

---

#### TRANSFORMATIONS OF BENZOYL PEROXIDE IN TRIACETYLCELLULOSE IN THE ABSENCE OF OXYGEN

Guseva L. N., Mikheev Yu. A., Toptygin D. Ya.

#### Summary

Reactions that take place during the decomposition of benzoyl peroxide (BP) in different polymers have been attracting the attention of investigators for a long time. Owing to the works of R. Rado et al. [1-4] to the present time the assumption has been composed that in solid carbochained polymers in the absence of oxygen the spontaneous degradation of BP is accompanied by its chained decomposition under the effect of benzoate free radicals. In the present work the kinetic regularities of BP transformations introduced in triacetylcellulose (TAC) and the kinetic regularities of the destruction of macromolecules have been studied. The mechanism of reactions explaining both the phenomena has been presented.