

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1982

УДК 541.64:536.4

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В ПОЛИАМИДЕ

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

Исследовано влияние 2,6-ди-трит-бутил-4-метилфенола и 2,4,6-три-трит-бутилфенола на кинетические закономерности процессов термического разложения пероксида бензоила в полиамиде и деструкции макромолекул в атмосфере кислорода. Предложено формально-кинетическое описание превращений в системе для инертной атмосферы и атмосферы кислорода.

В работах [1, 2] обнаружены две макроскопические кинетические стадии превращения пероксида бензоила (ПБ) в полиамид (ПА). Количество инициатора, быстро расходующегося на стадии I, не превышает 0,02 моль/кг. Эта стадия обусловлена реакциями, протекающими в областях высокой локальной концентрации ПБ. Превращения, происходящие на этой стадии, не подвержены влиянию ингибиторов (InH) и кислорода и не вызывают деструкцию макромолекул. Для стадии II, определяющей основное превращение ПБ в ПА, характерен высокий выход разрывов макромолекул на акт первичного распада инициатора. Реакции, протекающие на этой стадии в инертной атмосфере, испытывают сильное влияние ингибиторов свободнорадикальных реакций [2]. Кислород полностью подавляет индуцированные процессы распада ПБ и увеличивает число разрывов макромолекул [3].

Описанные нами ранее [3, 4] кинетические закономерности реакций, протекающих в данной системе, следует относить к стадии II.

В настоящей работе исследовано совместное влияние кислорода и ингибиторов — 2,6-ди-трит-бутил-4-метилфенола (ДТБМФ) и 2,4,6-три-трит-бутилфенола (ТТБФ) на реакции деструкции и разложения инициатора. Полученные результаты позволили существенно уточнить механизм реакций, вызываемых распадом ПБ как в инертной атмосфере, так и в кислороде.

Использовали смешанный полиамид ПА-548 с  $\bar{M}_v=27\,000$ . Очистку ПБ проводили двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. ДТБМФ и ТТБФ очищали возгонкой. Методика приготовления образцов и проведения эксперимента описана ранее [4].

Контроль за расходованием ПБ осуществляли иодометрически. Анализ полимерных пероксидов в опытах с  $O_2$  проводили после экстракции ПБ из образцов четыреххлористым углеродом до отрицательной реакции на пероксид в экстракте. За деструкцией ПА следили по изменению  $\bar{M}_v$ , которую рассчитывали по формуле [5]:  $[\eta]=2,26 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,82}$ , где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость полимера в 85%-ной муравьиной кислоте.

На рис. 1 приведены кинетические кривые разложения ПБ в ПА в атмосфере  $O_2$  при 363 К в присутствии ингибиторов ДТБМФ и ТТБФ. Кинетика расходования инициатора в этих условиях удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. Полулогарифмические анаморфозы этих кривых, построенные с учетом «балластного» разложения ПБ на стадии I [2], представлены на рис. 1 (прямая II). В продуктах реакции не были обнаружены полимерные пероксиды, образование которых могло бы маскировать истинную величину измеряемой константы скорости распада ПБ. Оба ингибитора не влияют на кинетику расходования инициатора в атмосфере  $O_2$ . Измеренные при этом константы

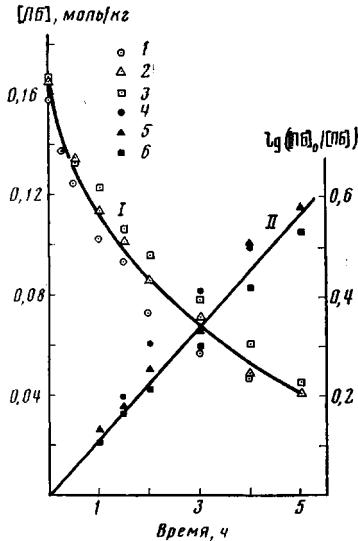


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые расходования ПБ в ПА в атмосфере  $O_2$  при 363 К в присутствии ингибиторов (I) и их полулогарифмические анаморфозы (II): 1, 4 –  $[ПБ]_0 = 0,146$ ,  $[ДТБМФ]_0 = 0,025$  моль/кг; 2, 5 –  $[ПБ]_0 = 0,153$ ,  $[ТТБФ]_0 = 0,05$  моль/кг; 3, 6 –  $[ПБ]_0 = 0,155$ ,  $[ТТБФ]_0 = 0,01$  моль/кг

Рис. 2. Кинетика инициированной деструкции ПА в атмосфере  $O_2$  при 363 К без ингибиторов (1) и в присутствии ДТБМФ (2, 3): 1 –  $[ПБ]_0 = 0,06$  моль/кг; 2 –  $[ПБ]_0 = 0,146$ ,  $[ДТБМФ]_0 = 0,025$  моль/кг; 3 –  $[ПБ]_0 = 0,047$ ,  $[ДТБМФ]_0 = 0,025$  моль/кг

Рис. 3. Кинетика инициированной деструкции ПА в атмосфере  $O_2$  при 363 К в присутствии ТТБФ: 1 –  $[ПБ]_0 = 0,153$ ,  $[ТТБФ]_0 = 0,05$  моль/кг; 2 –  $[ПБ]_0 = 0,155$ ,  $[ТТБФ]_0 = 0,01$  моль/кг

скоростей соответствуют мономолекулярному распаду ПБ с  $k_o = 6 \cdot 10^{13} \exp(-125000/RT)$  с<sup>-1</sup> [3].

Величина константы скорости спонтанного разложения ПБ в ПА практически совпадает с аналогичной величиной как в жидкой фазе [6], так и в твердых полимерах [7].

Скорость накопления разрывов макромолекул полимера (S) в отсутствие ингибитора в атмосфере  $O_2$  равна скорости расходования ПБ [3]

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[ПБ]}{dt} = k_o[ПБ] \quad (I)$$

Ингибиторы, не влияя на разложение ПБ, тормозят деструкцию ПА в этих условиях. На рис. 2 представлены кривые накопления разрывов макромолекул при распаде ПБ в атмосфере  $O_2$  при 363 К без ингибитора (кривая 1) и в присутствии различных концентраций ДТБМФ (кривые 2, 3). Кинетика деструкции ПА в этих условиях описывается уравнением

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{d,O_2}^{ДТБМФ}[ПБ] \quad (II)$$

Согласно рис. 2 (кривая 3), константа скорости деструкции  $k_{d,O_2}^{ДТБМФ} = 1 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>  $[ДТБМФ]_0 = 0,025$  моль/кг,  $[ПБ]_0 = 0,047$  моль/кг, т. е. значительно меньше величины  $k_o = 6 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. ТТБФ также уменьшает скоп-

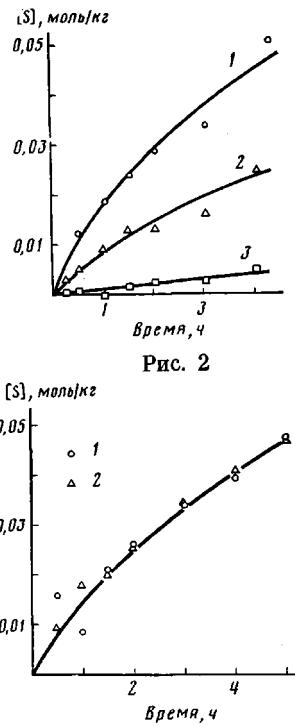


Рис. 2

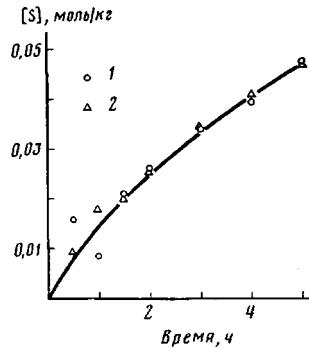


Рис. 3

рость накопления разрывов макромолекул ПА (рис. 3)

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{d,o}^{\text{TTBФ}} [\text{ПБ}] \quad (\text{III})$$

Однако эффективность ингибирования деструкции полимера при этом не зависит от концентрации ингибитора в исследованном диапазоне концентраций (0,01–0,05 моль/кг). ТТБФ способен затормозить скорость деструкции ПА только в 2 раза, по сравнению с неингибиованными образцами. В этом случае  $k_{d,o}^{\text{TTBФ}} = k_o/2$ .

Уменьшение константы скорости деструкции до постоянного значения, равного  $1/2 k_o$  и не зависящего от  $[\text{TTBФ}]_o$ , свидетельствует о том, что акты деструкции ПА происходят в результате мономолекулярного распада первичных пероксидных радикалов. Эта закономерность может наблюдаться только в том случае, если в процессе участвуют по крайней мере два типа пероксидных радикалов.

Сохранение постоянства кинетических законов деструкции (уравнения (II), (III)) в атмосфере  $O_2$  до полного разложения инициатора (при этом  $[\text{ПБ}]_o \gg [In H]_o$ ) указывает на существование многократной регенерации ингибитора.

В продуктах реакции отсутствуют полимерные пероксиды, которые должны образовываться по реакции пероксидных радикалов с ингибитором. Мы предполагаем, что гидропероксиды расходуются во вторичных процессах.

Рассмотрим существование кинетических закономерностей, полученных в настоящей работе и в работах [2–4].

1. Скорость расходования ПБ в ПА в инертной атмосфере в отсутствие ингибитора описывается уравнением [2, 3]

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = (k_o + k_{\text{п}}') [\text{ПБ}] + k_{\text{п}}'' [\text{ПБ}]^2, \quad (\text{IV})$$

где  $k_o$ ,  $k_{\text{п}}'$  и  $k_{\text{п}}''$  – константы скорости мономолекулярной и индуцированной реакций распада ПБ по порядкам 1 и  $1/2$  соответственно.

Деструкция макромолекул ПА имеет первый порядок по концентрации инициатора

$$\frac{d[S]}{dt} = k_d [\text{ПБ}], \quad (\text{V})$$

где константа скорости деструкции  $k_d \approx k_o + k_{\text{п}}'$ . ДТБМФ и ТТБФ подавляют индуцированную реакцию распада ПБ с порядком  $1/2$ , и скорость расходования инициатора становится равной

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = (k_o + k_{\text{п}}') [\text{ПБ}] \quad (\text{VI})$$

В присутствии ингибитора сохраняется первый порядок деструкции полимера по концентрации ПБ

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{d,i}^{InH} [\text{ПБ}], \quad (\text{VII})$$

где  $k_{d,i}^{InH}$  – константа скорости деструкции ПА в присутствии ингибитора в инертной атмосфере. Однако ТТБФ и ДТБМФ по-разному влияют на кинетику деструкции ПА. Так, ТТБФ при всех исследованных концентрациях (0,01–0,05 моль/кг) одинаково снижает значение константы  $k_d$  до постоянного значения  $k_{d,i}^{\text{TTBФ}} \approx k_o$ . ДТБМФ действует более эффективно, уменьшая величину  $k_{d,i}^{\text{DTBMФ}}$  до значения менее  $k_o$ .

Ингибиторы сохраняют постоянное влияние на расходование ПБ и деструкцию ПА до полного разложения инициатора, что указывает на регенерацию ингибиторов.

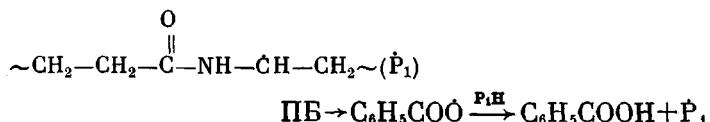
Эти результаты соответствуют сложной последовательности реакций с участием нескольких типов радикалов.

2. Кислород полностью подавляет индуцированные реакции разложения ПБ [3]. Скорость накопления разрывов макромолекул ПА ставится равной скорости расходования инициатора

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{d[S]}{dt} = k_o[\text{ПБ}] \quad (\text{VIII})$$

Действие кислорода заключается, по-видимому, в окислении первичных макрорадикалов в пероксидные, не способные разлагать ПБ.

3. ДТБМФ в атмосфере  $O_2$  способен практически полностью предотвратить разрывы макромолекул ПА. Этот факт означает, что акты деструкции, вопреки сделанному в работе [3] предположению, не происходят на стадии инициирования, которую можно рассматривать как гомолитический распад ПБ и немедленный отрыв образовавшимся бензоатными радикалами наиболее подвижного атома водорода метиленовой группы Па, соседней с азотом [8], приводящий к первичным макрорадикалам

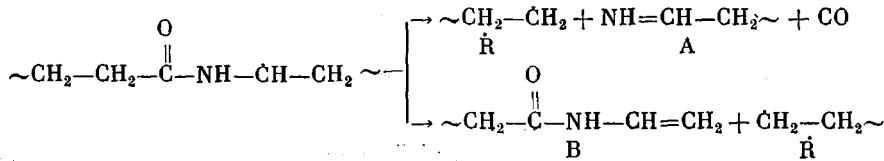


Факт быстрого «выменивания» радикалов инициатора на макрорадикалы подтверждается данными хроматографического анализа продуктов. В атмосфере  $O_2$  распавшийся инициатор практически полностью (90%) обнаруживается в форме бензойной кислоты.

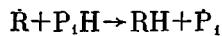
В инертной атмосфере среди продуктов реакции не обнаружено измеримых количеств фенилбензоата. Это указывает на отсутствие клеточного эффекта при распаде ПБ и реакций бензоатных радикалов с ПБ и друг с другом.

4. В инертной атмосфере на стадии обрыва кинетических цепей, идущей со скоростью инициирования, не может образовываться (даже при самых благоприятных условиях) наблюдаемое количество разрывов макромолекул (более двух разрывов на акт мономолекулярного распада ПБ [2, 3]). Следовательно, так же как и в атмосфере  $O_2$ , деструкция макромолекул ПА происходит на стадии продолжения кинетических цепей. Нетривиальный порядок реакции индуцированного распада ПБ, равный  $\frac{1}{2}$ , исключает возможность цепного разложения ПБ радикалами  $\dot{\text{P}}_1$  и их участия в обрыве кинетических цепей. Следует предположить, что основной реакцией  $\dot{\text{P}}_1$  является термический распад, который и проявляется как разрыв макромолекулы.

5. В результате распада  $\dot{\text{P}}_1$  должны образовываться ненасыщенные молекулярные продукты и новые макрорадикалы

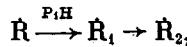


О свойствах радикалов  $\dot{\text{R}}$  также можно судить по наблюдаемым кинетическим закономерностям. Поскольку в отсутствие ингибитора скорость разрывов макромолекул превышает удвоенную скорость мономолекулярного распада ПБ [3], часть образовавшихся радикалов  $\dot{\text{R}}$  должна вступать в реакции, ведущие к регенерации радикалов  $\dot{\text{P}}_1$ .



Другим направлением реакций  $\dot{\text{R}}$  должно быть обеспечение индуцированного распада ПБ с порядком реакции  $\frac{1}{2}$ . Однако непосредственно сами радикалы  $\dot{\text{R}}$  не могут ни реагировать с ПБ (в этом случае порядок индуцированного распада ПБ будет равен  $\frac{3}{2}$ ), ни участвовать в реакции обрыва кинетических цепей, так как это нарушило бы экспериментально наблюдавшийся первый порядок реакции деструкции макромолекул по кон-

центрации инициатора. Следовательно, необходимо ввести в рассмотрение еще два типа свободных радикалов, образующихся из радикалов  $\dot{R}$



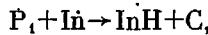
где  $\dot{R}_1$  — макрорадикалы, идущие в квадратичный обрыв, а  $\dot{R}_2$  — макрорадикал, реагирующий с ПБ.

Таким образом, мы приходим к выводу об образовании четырех типов макрорадикалов, из которых лишь один вызывает индуцированный распад ПБ с порядком реакции  $1/2$ , и ни один не может приводить к индуцированному распаду инициатора по реакции первого порядка по концентрации пероксида.

6. Для объяснения реакций индуцированного распада ПБ по первому порядку следует сделать предположение о взаимодействии ПБ с одним из ненасыщенных молекулярных продуктов распада радикала  $\dot{P}_1$ , например с продуктом А. Реакции пероксидов с соединениями, содержащими связи  $\sim\text{CH}=\text{N}\sim$ , как отмечается в работе [9], в жидкой фазе протекают в мягких условиях при комнатной температуре.

7. С изученными в работах [2, 3] ингибиторами не могут активно взаимодействовать ни первичные радикалы инициатора, ни первичные макрорадикалы  $\dot{P}_1$ , так как в этом случае для обоих ингибиторов наблюдалось бы непрерывное уменьшение  $k_{d,I}$ .

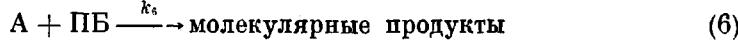
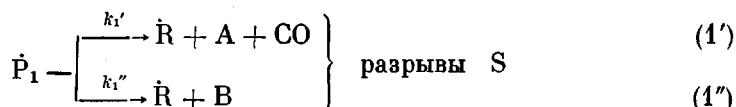
Мы предполагаем, что с ингибиторами активно взаимодействуют лишь радикалы  $\dot{R}$ . Однако учет только реакции  $\dot{R} + \text{InH} \rightarrow \text{In}$  не позволяет объяснить уменьшение величины  $k_d$  ниже значения  $2k_0$ , поскольку распад ПБ на стадии инициирования в отсутствие клеточного эффекта приводит к образованию двух распадающихся радикалов  $\dot{P}_1$ . Наблюдаемые значения  $k_{d,I}^{\text{InH}}$  и регенерацию ингибитора можно объяснить реакцией



где С — ненасыщенный фрагмент молекулы ПА со структурой

$\sim\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ , способный, подобно продукту А, разлагать ПБ с образованием молекулярных продуктов. С помощью этой реакции можно объяснить сохранение индуцированного разложения ПБ с  $n=1$  в образцах с InH, а также снижение величины  $k_d$  до  $k_0$ . Более сильное уменьшение константы скорости деструкции в присутствии ДТБМФ связано, по-видимому, с протеканием сравнительно медленной реакции  $\dot{P}_1 + \text{InH} \rightarrow \dot{P}_1\text{H} + \text{In}$ , которая практически не идет в присутствии ТТБФ.

На основании проведенного анализа можно записать схему реакций, объясняющую кинетические закономерности превращений ПБ и ПА в инертной атмосфере, изложенные в работах [2–4]

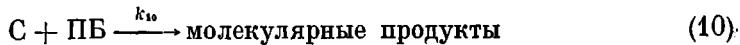
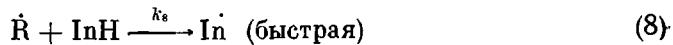
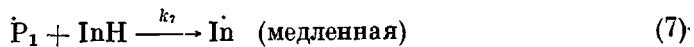


Используя метод квазистационарных концентраций, получаем

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_o[\text{ПБ}] + 2 \frac{k_1'(k_2' + k_2'')}{(k_1' + k_1'')k_2''} k_o[\text{ПБ}] + k_3 \sqrt{\frac{2k_o[\text{ПБ}]}{k_3}} \quad (\text{IX})$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{k_2' + k_2''}{k_2'} \cdot 2k_o[\text{ПБ}] \quad (\text{X})$$

Ингибитор, перехватывая радикалы  $\dot{R}$ , исключает реакции (2)–(5). Действие его сводится к следующим реакциям



Для этого случая получаем

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_o[\text{ПБ}] \left( 2 + \frac{k_1'}{k_1' + k_1'' + k_7[\text{InH}]} \right) \quad (\text{XI})$$

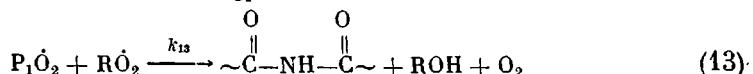
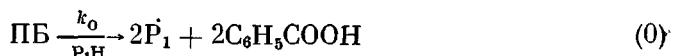
$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{(k_1' + k_1'')k_o}{(k_1' + k_1'' + k_7[\text{InH}])} \cdot k_o[\text{ПБ}] \quad (\text{XII})$$

В уравнении (XII)  $\frac{(k_1' + k_1'')k_o}{k_1' + k_1'' + k_7[\text{InH}]} = k_{\text{д,и}}$  или

$$\frac{k_o}{k_{\text{д,и}}^{\text{InH}}} = 1 + \frac{k_7}{k_1' + k_1''} [\text{InH}] \quad (\text{XIII})$$

Выражение (XIII) позволяет для ДТБМФ оценить величину параметра ингибирования  $k_7/(k_1' + k_1'') = 25 \pm 3$  кг/моль.

Для процесса, протекающего в атмосфере  $O_2$ , при больших скоростях инициирования можно пренебречь стадиями продолжения цепи и записать схему



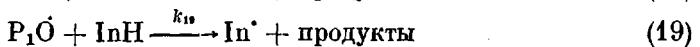
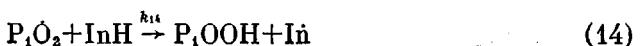
Согласно схеме

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{d[\text{S}]}{dt} = k_o[\text{ПБ}] \quad (\text{XIV})$$

и  $k_o = k_{\text{д,и}}^{O_2}$ .

Сложное влияние ДТБМФ и ТТБФ на кинетику деструкции ПА в атмосфере  $O_2$  можно объяснить следующими реакциями:





Предполагая квазистационарные условия для активных промежуточных соединений (макрорадикалов и гидропероксидов, отсутствующих среди конечных продуктов), получаем выражения для скоростей расходования ПБ и накопления разрывов

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_o[\text{ПБ}] \quad (\text{XV})$$

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_{12}}{2(k_{12} + k_{14}[InH])} k_o[\text{ПБ}] \quad (\text{XVI})$$

Уравнение (XVI) позволяет описать кинетические закономерности деструкции ПА в присутствии ДТБМФ.

Эффективность ингибирования деструкции ПА с помощью ТТБФ не зависит от концентрации ТТБФ. Этот ингибитор, как и в инертной атмосфере, по-видимому, не способен реагировать с распадающимися макрорадикалами. Для этого случая  $k_{14}=0$  и уравнение (XVI) превращается в соотношение

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_o}{2} [\text{ПБ}] \quad (\text{XVII})$$

Оценка параметра ингибирования в присутствии ДТБМФ привела к значению  $k_{14}/k_{12}=120 \pm 30$  кг/моль, превышающему в 5 раз соответствующую величину для инертной атмосферы.

В рассмотренных схемах каждая реакция ответственна за какую-либо существенную особенность изученной кинетики расходования инициатора и деструкции макромолекул. Для ряда промежуточных продуктов мы сохраним пока символические обозначения. Высказать предположения об их конкретной природе нетрудно, но они требуют еще доказательств. Вполне вероятно, что эти схемы являются упрощенными и в будущем потребуется их дополнение. Более детального рассмотрения заслуживает, в частности, механизм действия ингибиторов. Однако важно то, что в данную схему введен минимум реакций, без которых невозможно моделирование процесса деструкции ПА.

Главным же результатом работы, позволяющим сделать уже сейчас практические выводы, является то, что разрывы макромолекул ПА необходимо относить к самым ранним стадиям инициируемых превращений. Образование макрорадикалов  $P_1$  и  $P_1\dot{O}_2$  является «гибельным» для ПА, и с целью эффективной стабилизации полимера необходимо либо не допускать их появления, либо найти способ «вывода» радикалов из системы, который бы успешно конкурировал с реакциями их термического распада.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 618.
2. Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1246.
3. Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парицкий Г. Б., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 314.
4. Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парицкий Г. Б., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2567.
5. Gechelle G. B., Mattiussi A. Europ. Polym J., 1965, v. 1, № 1, p. 47.
6. Janzen E. G., Evans C. A., Nishi Y. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 23, p. 8236.
7. Haas H. C. J. Polymer Sci., 1959, v. 39, p. 493.
8. Sharkey W. H., Mochel W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3000.
9. Schmitz E. Advances Heterocycl. Chem., 1963, v. 2, p. 83.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1984

## ON MECHANISM OF REACTIONS INITIATED BY THERMAL DECAY OF BENZOYL PEROXIDE IN POLYAMIDE

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

### Summary

The influence of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol and 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol on kinetic regularities of processes of thermal decay of benzoyl peroxide in polyamide and degradation of macromolecules in oxygen medium has been studied. The formal kinetic description of transformations proceeding in the system in inert and oxygen media is proposed.