

УДК 541(64+127)

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В СРЕДЕ ПОЛИСТИРОЛА

*Пустошный В. П., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.*

Изучены кинетические закономерности термического и фотохимического разложения пероксида бензоила в среде аморфного ПС. Кинетика расходования пероксида и образования углекислого газа в полимере не соответствует кинетике, наблюдаемой в жидким ароматических углеводородах — аналогах ПС, для которых эффективность цепной реакции разложения пероксида бензоила ниже, чем в ПС. Различия, установленные для твердого и жидкого растворов, объясняются структурной микрогетерогенностью полимерной системы и локальным концентрированием пероксида бензоила в полимерной матрице.

Изучая зависимость степени разложения пероксида бензоила (ПБ) от исходной концентрации при фиксированном времени нагревания, Радо показал протекание в среде ПС цепного распада ПБ, индуцированного ее собственными радикалами [1, 2]. Он установил, что кислород ингибирует цепную реакцию, но подробно кинетику не изучал. Поскольку она хорошо исследована для жидким углеводородов (бензола, ксиола, этилбензола, кумола [3—5]), мы решили выяснить кинетические особенности процесса для растворов ПБ в твердом ПС.

Полимер с  $\bar{M}_w=3 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$  дважды осаждали метанолом из метиленхлоридного раствора и подвергали экстракции метанолом в аппарате Сокслетта до исчезновения УФ-поглощения ароматических примесей. ПБ дважды перекристаллизовывали из метанола. Пленки ПС, содержащие ПБ, готовили из совместного раствора в метиленхлориде на поверхности стекла, отсливали водой и сушили в вакуумном шкафу в течение суток. Толщина пленок составляла 18—20 мкм.

Для определения кинетики разложения ПБ ампулы с образцами запаивали после вакуумирования до 0,66 Па. Количество выделившегося углекислого газа определяли с помощью дифференциального манометра, содержащего силиконовое масло в качестве рабочей жидкости и  $\approx 1$  г свежепрокаленного силикагеля.

В фотохимических опытах пленки облучали в вакууме в кварцевых кюветах фокусированным светом лампы ДРШ-500 через светофильтр, составленный из стекол БС-4, УФС-2 и ЖС-3, с полосой пропускания при 313 нм  $\approx 8$  нм.

Концентрацию ПБ определяли фотометрическим анализом ионов  $I_3^-$ , образующихся после растворения пленок в смеси метиленхлорида с уксусной кислотой (10 : 1) при избытке иодида калия. Кислород из раствора вытесняли углекислым газом.

На рис. 1 приведены полулогарифмические анаморфозы кривых разложения ПБ при 299 и 313 К. Они представляют собой прямые линии до значительной глубины превращения (80%) и свидетельствуют о выполнении кинетического кажущегося первого порядка

$$c = c_0 \exp(-k_a t), \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $c$  — исходная и текущая концентрации ПБ,  $k_a$  — эффективная константа скорости, зависящая от  $c_0$ .

Термическое разложение, изученное нами при 363 и 372 К (рис. 2), тоже описывается уравнением (1), за исключением случаев с очень малой ( $4,13 \cdot 10^{-3}$  моль/кг) и очень высокой (0,68 моль/кг)  $c_0$  (рис. 2, а, кривая 5; рис. 3). В присутствии кислорода воздуха, ингибирующего цепной распад ПБ, величина  $k_a$  уменьшается и становится равной величине  $k_0$  первичного распада (независимо от значений  $c_0$ ), совпадая с литературными значениями  $k_0$ :  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  для 353 К и  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  для 372 К [1, 2, 6].

На рис. 4 приведены графики эмпирической зависимости отношения  $k_a/k_0$  от  $c_0^{1/2}$ , характеризующие процесс разложения ПБ в стеклообразном

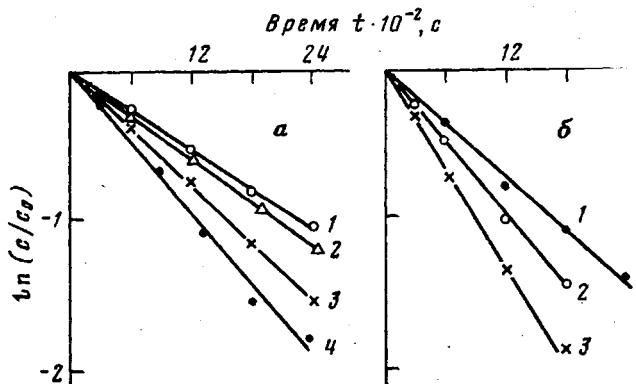


Рис. 1. Кинетика фотохимического разложения ПБ в полулогарифмических координатах при 299 (а) и 313 К (б). а:  $c_0=0,05$  (1); 0,08 (2); 0,28 (3); 0,68 моль/кг (4); б:  $c_0=0,08$  (1); 0,28 (2); 0,68 моль/кг (3)

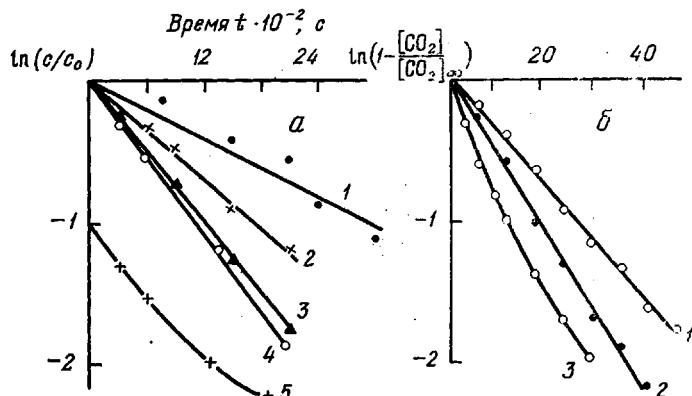


Рис. 2. Кинетика термического разложения ПБ (а) и выделения CO<sub>2</sub> (б) в полулогарифмических координатах при 372 К. Кривая 5 смещена вниз по оси ординат на единицу. а:  $c_0=0,018$  (1); 0,05 (2); 0,08 (3); 0,28 (4); 0,68 моль/кг (5); б:  $c_0=0,018$  (1); 0,05 (2); 0,68 моль/кг (3)

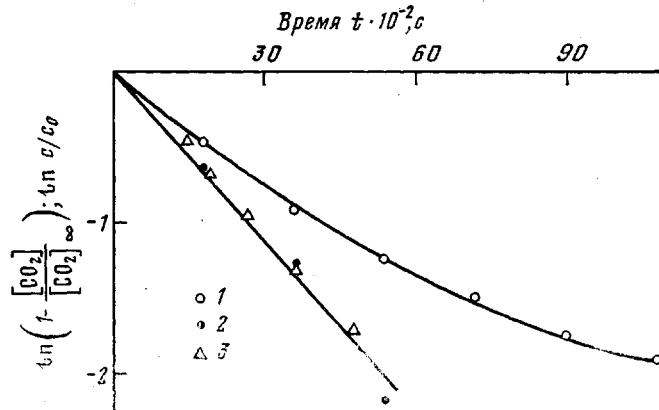


Рис. 3. Кинетические кривые разложения ПБ при  $c_0=4,13 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (1) и выделения CO<sub>2</sub> (2) в полулогарифмических координатах, 3 – анаморфоза «быстрой» экспоненты, выделенной из кривой 1

ПС в отсутствие кислорода при фотохимическом и термическом воздействии<sup>1</sup>. Видно, что прямолинейные участки графиков сходятся на оси ординат в единице при экстраполяции значений  $k_a/k_0$  на нулевую величину  $c_0$ , т. е. выполняется уравнение

$$k_a/k_0 = 1 + A c_0^{1/2} \quad (2)$$

<sup>1</sup> Прямые 5, 6 построены с пересчетом данных работ [1, 3].

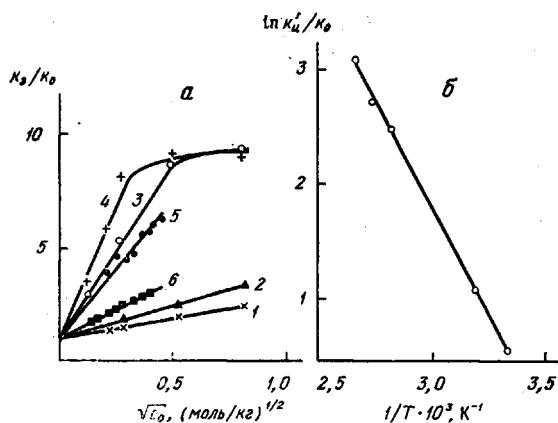


Рис. 4.

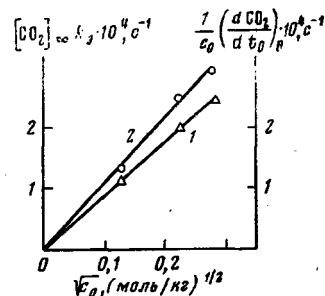


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость величины  $k_n/k_0$  от  $c_0^{1/2}$  для фотохимического (1, 2) и термического (3-5) разложения ПБ в среде ПС и в среде кумола (6) при 299 (1), 313 (2), 363 (3), 372 (4) и 353 (5, 6) (а) и зависимость  $\ln k_n'/k_0$  от  $1/T$  в ПС (б)

Рис. 5. Зависимость начальной удельной скорости образования (1) и предельного выхода углекислого газа от  $c_0^{1/2}$  (2)

и соответственно

$$k_a = k_0 + k_n = k_0 + k_n' c_0^{1/2} \quad (2a)$$

$$k_n' = A k_0 \quad (2b)$$

Характерно, что для изученного широкого интервала температур (299–372 К) независимо от способа зарождения свободных радикалов имеет место единая температурная зависимость коэффициента  $A$  (рис. 4, б)

$$A = 7,5 \cdot 10^5 \exp(-E_a/RT), \quad (3)$$

где  $E_a = 31\ 800$  кДж/моль.

В соответствии с уравнениями (2)–(2б) скорость разложения ПБ описывается уравнением

$$-dc/dt = (k_0 + k_n' c_0^{1/2}) c \quad (4)$$

В области расстекловывания системы, наблюдаемой по самоспеканию пленок при высоких температурах и больших  $c_0$ , уравнение (4) уже не выполняется (рис. 4, кривые 3, 4).

Образование углекислого газа при термическом разложении ПБ в стеклообразном состоянии системы подчиняется уравнению кажущегося первого порядка

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{CO}_2} c$$

или в интегральной форме

$$\ln(1 - [\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_\infty) = k_a t \quad (5)$$

Типичный вид соответствующих анаморфоз приведен на рис. 2, б. Величины  $k_a$  в уравнении (5) совпадают с определяемыми по разложению ПБ. В области расстекловывания образцов кинетика выделения  $\text{CO}_2$ , как и кинетика разложения ПБ, отклоняется от уравнения первого порядка (рис. 2, б, кривая 3). Для самой низкой изученной  $c_0$  (рис. 3) процесс выделения  $\text{CO}_2$ , несмотря на сложную кинетику расходования ПБ, следует уравнению первого порядка (рис. 3, кривая 2), однако величина  $k_a$  ( $3,6 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>) выше, чем  $k_a$  разложения ПБ ( $2,54 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>), определенная по начальному участку кривой 1 на рис. 3.

В общем случае  $\text{CO}_2$  мог бы образовываться сопряженно со спонтанной и цепной реакциями с эффективностью  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно, т. е.

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \alpha k_0 c + \beta k_{\text{ц}}' c_0^{1/2} c \quad (6)$$

В этом случае для начальных и предельных моментов процесса разложения ПБ должны выполняться соотношения

$$\left( \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \right)_0 = c_0 (\alpha k_0 + \beta k_{\text{ц}}' c_0^{1/2}) \quad (7)$$

$$[\text{CO}_2]_\infty = c_0 \frac{\alpha k_0 + \beta k_{\text{ц}}' c_0^{1/2}}{k_0} \quad (8)$$

На рис. 5 приведены зависимости величин  $\frac{1}{c_0} \left( \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \right)$  и  $\frac{[\text{CO}_2]_\infty}{c_0} k_0$

от  $c_0^{1/2}$ . Поскольку для обеих стадий процесса величина отрезка, отсекаемого на оси ординат близка 0, то и  $\alpha \approx 0$ . По тангенсу угла наклона прямых рис. 5  $\beta k_{\text{ц}}' = 0,5 k_{\text{ц}}'$ , следовательно  $k_{\text{CO}_2} = 0,5 k_{\text{ц}}' c_0^{1/2}$ . Данные соотношения свидетельствуют о том, что  $\text{CO}_2$  образуется практически только в цепной реакции распада ПБ и не образуется при первичном распаде, например, в «клетке», а также в реакциях свободных бензоилоксирадикалов.

По своим закономерностям разложение ПБ в твердом ПС существенно отличается от процессов в жидкких ароматических углеводородах (кумоле, ксиоле, этилбензоле, бензole [3–5]), для которых действительно уравнение

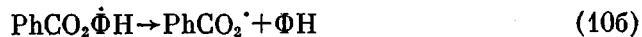
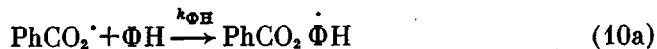
$$-\frac{dc}{dt} = k_0 c + k_{\text{ц}}' c^{1/2} \quad (9)$$

В этих жидкостях распад ПБ вызывают преимущественно циклогексдиенильные радикалы ароматического растворителя, участвующие также и в бимолекулярных актах гибели свободной валентности. Из изученных растворителей кумол является наиболее активным в отношении цепного разложения ПБ. Согласно уравнениям (4) и (9), начальная скорость расходования и вычисляемая для нее эффективная константа  $k_0 = k_0 + k_{\text{ц}}' c_0^{1/2}$  качественно одинаково зависят от  $c_0$  как для ПС, так и для кумола.

На рис. 4 (прямая 6) по данным работы [3] построена зависимость отношения  $k_0/k_0$  от  $c_0^{1/2}$  для начальной стадии разложения ПБ в кумоле при 353 К. Сравнивая прямые 5 и 6 (рис. 4), можно заключить, что при одинаковой температуре 353 К эффективность цепной реакции в стеклообразном ПС в 2,5 раза выше, чем в его жидким химическом аналоге. При этом по ходу разложения эффективность цепной реакции в кумоле может только уменьшаться, а в ПС не меняется. Эффективная энергия активации цепной реакции в жидких растворителях меньше энергии активации первичного распада (например, в бензole 104,5 кДж/моль), а в ПС больше (158,8 кДж/моль). При 372 К эффективность цепной реакции в стеклообразном ПС может превысить начальную «жидкофазную» и в 6 раз, несмотря на колоссальное превосходство (в  $10^{14}$  раз) вязкости ПС над вязкостью кумола.

Другое несоответствие касается природы актов образования  $\text{CO}_2$ . В жидкких ароматических углеводородах  $\text{CO}_2$  образуется как в актах индуцированного распада ПБ, так и путем распада бензоилоксирадикалов. Вследствие этого выход  $\text{CO}_2$  при разбавлении растворов ПБ стремится к 2 молям на 1 моль распавшегося ПБ [6–8]. Бензоилоксирадикалы характеризуются высокой константой скорости декарбонилирования:  $(1-3) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  при 402 К [9] и  $10^7 \text{ с}^{-1}$  при 372 К. Предотвратить эту реакцию в жидкких растворах удается лишь с использованием активных акцепторов [4, 5, 7]. ПС, находясь в жидкких растворах, является отнюдь не лучшим акцептором радикалов, чем кумол [10]. По аналогии с жидкими растворами

рами, а также в случае достаточных препятствий по отношению к микроброуновскому перемещению бензоилоксирадикалов следовало бы ожидать их распада. Эта реакция протекает в ароматических углеводородах вследствие обратимости присоединения бензоилоксирадикалов к бензольным кольцам [11]



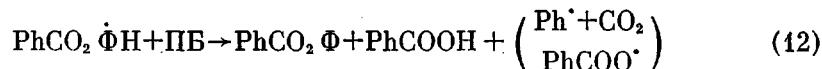
Здесь ФН – бензольные кольца ПБ и продуктов реакции.

Вместе с тем распад бензоилоксирадикалов в ПС практически не наблюдается не только в отсутствие кислорода, но и в условиях, когда цепное разложение заингибирано кислородом [6]. Для объяснения кажущейся повышенной стабильности бензоилоксирадикалов в ПС было предположено существование усиленного клеточного эффекта, требующего в акте распада раздвигания сегментов макромолекул [6]. Такому предложению противоречат установленные нами факты высокой эффективности бимолекулярной цепной реакции и постоянство кинетических констант  $k_s$  и  $k_{co}$ , наблюдаемое до практически полного расходования ПБ.

Особенности, характерные для ПС и не вытекающие из реакционной способности реагентов, по нашему мнению, являются следствием микрогетерогенного распределения молекул ПБ, концентрирующихся между структурными элементами полимера. При равномерном распределении молекул ПБ высокая вязкость среды ( $\eta=10^{13}$  П) должна обусловить низкое значение диффузионной константы скорости  $k_d$  для реакции (10а). Согласно уравнению Дебая [12], для частиц с одинаковой ММ, например,  $k_d \approx 8RT/3000 \cdot \eta \approx 8 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с, реакция типа (10а) не может конкурировать с реакцией (11). Действительно, в ПС реакция (11) не имеет места, т. е.  $k_p \ll k_d \cdot c_0 (2k_{\text{ФН}}c_0)$ . По-видимому, в данном случае важна не макроскопическая вязкость, а вязкость вещества в микрореакторах, и радикалам, атакующим ПБ, не нужно преодолевать пространство, занятое макромолекулами.

Сделанное заключение подтверждают опыты с наименьшей  $c_0=4,13 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (рис. 3), показывающие несоответствие величин  $k_s$  газовыделения и расходования ПБ. Как отмечалось, при этом кинетика распада ПБ не описывается одной экспонентой. Отмеченные особенности объясняются неравномерным распределением ПБ по микрореакторам при его малом содержании. Действительно, кривую 1 расходования ПБ на рис. 3 можно приблизенно представить как сумму двух экспонент. Быстрый начальный участок кривой соответствует расходованию ПБ как в микрореакторах с малой  $c$ , без цепной составляющей и пониженной скоростью разложения, так и в микрореакторах с повышенной локальной  $c$  и соответственно значительной цепной составляющей, а дальний замедленный участок кривой 1 на рис. 3 характеризует в основном спонтанный распад ПБ. Вычисленное в таком представлении значение  $k_s=3,5 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> характеризует микрореакторы с повышенной  $c_0$  и практически совпадает с величиной  $k_s=3,6 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, определенной по выделению CO<sub>2</sub>. Полученное совпадение дополнительно свидетельствует об образовании CO<sub>2</sub> в актах индуцированного распада ПБ и о том, что ПБ в ПС распределяется неравномерно уже при  $c_0=4,13 \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

Концентрирование ПБ в микрореакторах (следовательно, и продуктов его распада) должно ускорить реакцию (10) и последующее окисление образующихся бензоилоксициклогексадиенильных радикалов [4, 5, 11] по реакции с ПБ



В таких условиях линейная гибель кинетической цепи разложения ПБ может осуществляться путем акцептирования бензоилоксильных радика-

лов стенками микрореакторов с уменьшением их молекулярно-кинетической подвижности



Реакция (13), активно конкурирующая с реакцией (10), объясняет не только кинетический первый порядок, но и зависимость  $k_a$  от  $c_0$  [13, 14].

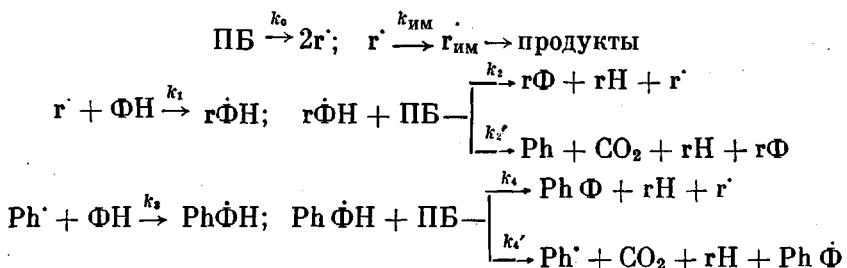
Следует ожидать, что условия формирования микрореакторов полимерной системы будут отражать природу и гибкость макромолекул. В этом отношении интересно сопоставить закономерности разложения ПБ для полимеров, значительно отличающихся гибкостью цепей, например ПС и триацетилцеллюлозы [13, 14]. В обоих случаях процесс разложения характеризуется кинетическим первым порядком, что свидетельствует об отсутствии бимолекулярной гибели радикалов, индуцирующих распад ПБ. Скорость цепной реакции прямо пропорциональна скорости инициирования. Существующая в обоих системах зависимость величины  $k_a$  от  $c_0$  свидетельствует о наличии конкуренции за зарождаемые радикалы между бензольными кольцами добавки и молекулами среды.

В пленках триацетата целлюлозы (ТАЦ) процесс разложения ПБ описывается уравнением

$$-dc/dt = (k_0 + k_1 B c_0) c \quad (14)$$

$$k_1 = k_0 B c_0 \quad (14')$$

Уравнение (14) хорошо объясняется следующей схемой реакций:



На основании сходства главных кинетических закономерностей можно предположить, что приведенная схема одинаково пригодна для каждого отдельного микрореактора в ТАЦ и ПС. При таком предположении различие экспериментальных выражений уравнений (4) и (14) можно объяснить различием структурно-физических процессов, протекающих при испарении растворителя в условиях ухудшения его термодинамического качества по мере концентрирования.

В подобных случаях, как известно, гибкие цепи ПС агрегируют в коллоидную систему, состоящую из макромолекулярных клубков, обладающих значительной изменчивостью размеров и способностью уплотняться, тогда как эфиры целлюлозы, характеризующиеся малой гибкостью цепей, образуют коллоидную систему с рыхлым каркасом [15, 16].

Выполнение уравнения (14) для ТАЦ обусловлено, по-видимому, рыхлостью матрицы и достаточно большим объемом микроячеек, в которых концентрируется ПБ. Независимость этого объема от количества добавки приводит к прямой пропорциональности между локальной концентрацией ПБ и расчетной  $c_0$ .

Для твердого ПС характерна более плотная упаковка структурных элементов, обуславливающая хрупкость пленок и, по-видимому, более высокую локальную концентрацию ПБ в микроячейках матрицы. Последнее может повысить эффективность цепного разложения ПБ в ПС по сравнению с ТАЦ.

Уравнения (14) и (4) нетрудно согласовать между собой, если предположить, что в пластифицированном ПС перед затвердеванием образуются сферические микрокапельки растворителя, насыщенные молекулами ПБ, причем количество и размеры капелек зависят от содержания ПБ.

Предположим, что их число  $n$  на единицу массы сухого вещества пропорционально  $c_0$  ( $c_0$  — концентрация, рассчитываемая в предположении гомогенного распределения), а концентрация на поверхности микрокапельки  $c_n$  не зависит от числа  $n$  попавших в нее молекул ПБ, т. е.  $c_n=n/s=\text{const}$ ,  $s=4\pi R^2$  — поверхность сферической капли с радиусом  $R$ . Радиус будет зависеть от  $n$ :  $R=n^{1/3}/(4\pi c_n)^{1/2}$ . После удаления растворителя из пленки микрокапелька превратится в микроячейку с объемом  $v=-4/3\pi R^3=n^{3/2}/[3(4\pi)^{1/2}c_n^{3/2}]$  и с локальной концентрацией ПБ  $c_n=n/v=[3(4\pi)^{1/2}c_n^{1/2}]/n^{1/2}$ . Если  $n$  пропорционально  $c_0$ , то

$$c_n=\text{const } c_0^{-1/2} \quad (15)$$

Константа скорости цепной составляющей для отдельного микрореактора, согласно уравнению (14):  $k_{\text{ц}}=\kappa_0 B c_n$ . Учитывая уравнение (15), получим  $k_{\text{ц}}=\kappa_0 B c_0^{-1/2}$ . Для  $m$  микрореакторов суммарная константа скорости цепной реакции  $k_{\text{ц}}=mk_{\text{ц}}=k_0 A c_0^{1/2}$ . Константа скорости мономолекулярной реакции не зависит от концентрации реагента, поэтому полная скорость расходования ПБ в ПС примет вид уравнения (4).

В общем случае надо ожидать, что закономерности сложных реакций, протекающих в полимерных системах, зависят от локальной концентрации реагентов и от физического состояния «содержимого» и «стенок» микроячеек, определяющего локальную микровязкость и способность к иммобилизации активных частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rado R., Lasar M. J. Polymer Sci., 1962, v. 62, № 174, p. 167.
2. Rado R. Chem. listy, 1967, v. 61, № 6, p. 785.
3. Foster W. R., Williams G. H. J. Chem. Soc., 1962, № 8, p. 2862.
4. Gill G. B., Williams G. H. J. Chem. Soc., 1965, № 2, p. 995.
5. Gill G. B., Williams G. H. J. Chem. Soc., 1965, № 12, p. 7427.
6. Haas H. C. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, № 160, p. 287.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 44.
8. De Los F., De Tar, Long R. A. J., Rendelman J., Bradley J., Dunkan P. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 16, p. 4051.
9. Schwerzel R. E., Lawler R. G., Evans G. T. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, № 1, p. 106.
10. Swain C. G., Stockmayer W. H., Clarke J. T. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 12, p. 5426.
11. Saltiel J., Curtis H. C. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 8, p. 2056.
12. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966, р. 284.
13. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
14. Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1373.
15. Тагер А. А. Успехи химии, 1958, т. 27, вып. 4, с. 481.
16. Приедлко В. П., Андрианова Г. П., Бесклубенко Ю. Д., Нарожная Е. П., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2777.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.III.1982

#### KINETIC REGULARITIES OF DECOMPOSITION OF BENZOYL PEROXIDE IN POLYSTYRENE MEDIUM

Pustoshnyi V. P., Mikheev Yu. A., Toptygin D. Ya.

#### Summary

The kinetic regularities of thermal and photochemical decomposition of benzoyl peroxide in the amorphous PS medium have been studied. The kinetics of peroxide consumption and CO<sub>2</sub> formation in the polymer does not correspond to the kinetics in liquid aromatic hydrocarbons being analogs of PS, for which the efficiency of the chain reaction of decomposition of benzoyl peroxide is lower than in PS. The differences observed for solid and liquid solutions are explained by structural microheterogeneity of the polymer system and by local concentration of benzoyl peroxide in a polymer matrix.