

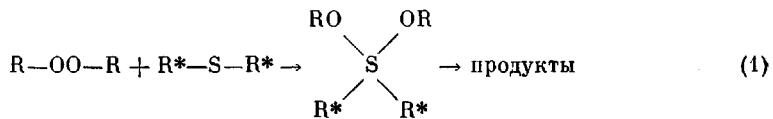
УДК 541 (127+64)

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА
И ДИЛАУРИЛТИОДИПРОПИОНАТОМ В СРЕДЕ
АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

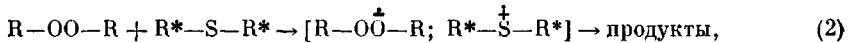
Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А.

Изучена кинетика взаимодействия пероксида бензоила с дилаурилтиодипропионатом в среде атактического полипропилена и в его низкомолекулярной модели — изооктане. При 50° вещества вступают в реакцию в соотношении 1:1, реакция имеет второй кинетический порядок, константа скорости в изооктане не зависит от концентраций реагентов, а в полипропилене снижается с ростом концентрации дилаурилтиодипропионата и проходит через минимум с ростом концентрации пероксида. Обсуждается механизм реакции, протекающей по двум параллельным путям.

Органический сульфид дилаурилтиодипропионат (ДЛТП) широко используется в промышленности в качестве разрушителя пероксидов, присутствующих в полимере или образующихся в нем в ходе окисления. Для реакции сульфидов с пероксидами предложены схемы



или



согласно которым реакция протекает через образование промежуточного продукта — сульфурана [1] или ион-радикального комплекса [2]. Превращениям тиодипропионатов в окисляющемся веществе посвящен ряд работ [3–5]. В частности, описано катализитическое разложение гидропероксида кумола под влиянием тиодипропионата в растворе [5], при этом предполагается, что катализатором является не сам тиодипропионат, а продукты его окисления.

В настоящей работе исследовали реакцию ДЛТП с пероксидом бензоила (ПБ) в среде атактического полипропилена (АПП) и его низкомолекулярного аналога — изооктана. Цель работы — выяснение стехиометрии реакции и ее кинетических закономерностей.

Использовали АПП производства фирмы «Монтекатини – Эдисон», из которого выделяли фракцию, полностью растворимую в бензole при 80°, $M=2.8 \cdot 10^4$. ПБ очищали, осаждая этиловым спиртом из раствора в хлороформе; содержание основного вещества 98%, гидропероксид дифенилэтана (ГПДЭ), и ДЛТП, т. пл. 39–40°, были перекристаллизованы из *n*-гептана. Изооктан имел т. кип. 99,2–99,4°, очищался перегонкой. Пероксиды и ДЛТП смешивали с аморфным полимером механически с последующим прогреванием в вакууме (50°, 1 ч в случае пероксидов и 80°, 2 ч в случае ДЛТП). Реакцию начинали, смешивая навески АПП, содержащие реагенты, путем многократного совместного прессования при комнатной температуре. Образцы запаивали в ампулы в атмосфере азота и помещали в термостат на заданные промежутки времени. За ходом реакции следили, анализируя содержание пероксида в образце иодометрическим методом [6].

Опыты показали, что в отсутствие ДЛТП оба пероксида устойчивы в среде изооктана и АПП и заметно не разлагаются при нагревании в течение 5 ч при 50°.

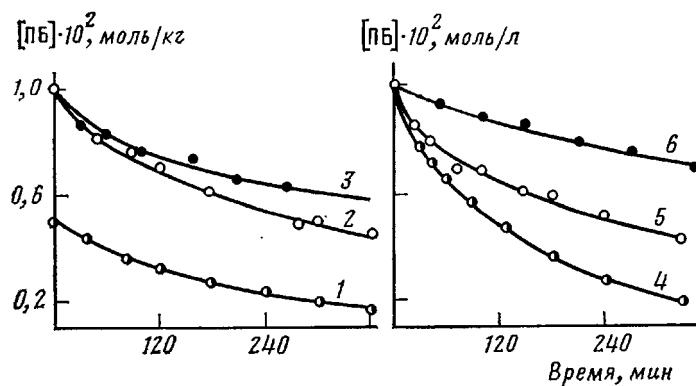


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации ПБ в ходе реакции в среде АПП (1–3) и изооктана (4–6). $[ПБ]_0=0,005$ (1) и $0,010$ моль/кг (2–6); $[ДЛТП]_0=0,010$ (1, 2, 5); $0,005$ (3, 6) и $0,020$ моль/кг (4). 50°

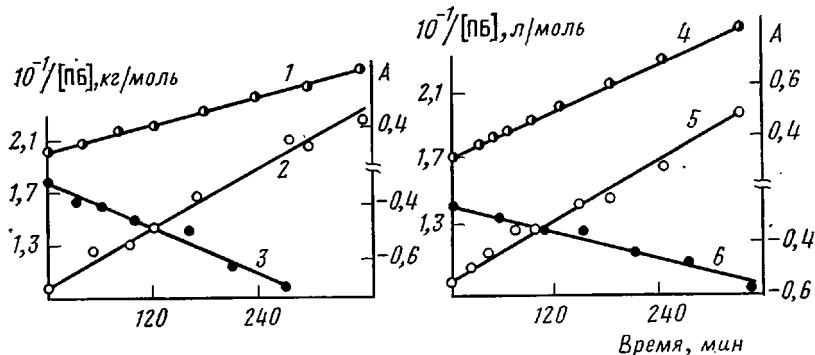
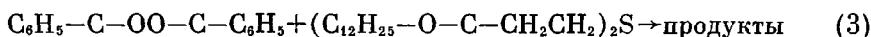


Рис. 2. Кривые рис. 1 в координатах реакции второго порядка

$$A = \lg \frac{[ДЛТП]_0 - [ПБ]_0 + [ПБ]}{[ПБ]}$$

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения концентрации ПБ в ходе реакции с ДЛТП в среде изооктана и АПП при равных и различающихся начальных концентрациях реагентов. В обоих растворителях при $[ROOR]_0 > [R^*-S-R^*]_0$ концентрация пероксида, убывая, стремится к пределу, равному разности начальных концентраций реагентов ($[ROOR]_0 - [R^*-S-R^*]_0$), т. е. в соответствии с работой [1] реакция проекает согласно уравнению



Кинетические кривые процесса удовлетворительно спрямляются в координатах реакции второго порядка при проведении реакции в изооктане и в полимере (рис. 2, а, б).

В среде изооктана константа скорости реакции между ПБ и ДЛТП при 50° равна $(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ л/моль·с и не изменяется при изменении начальных концентраций ПБ от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и ДЛТП от $5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Однако в среде АПП значение эффективной константы скорости реакции, т. е. отношения скорости к произведению концентраций, оказывается функцией концентраций обоих реагентов, причем характер зависимости напоминает найденные ранее зависимости эффективной константы скорости реакции ПБ и ГПДФЭ с дифенилсульфидом в среде полимера [7, 8]: реакция ПБ с ДЛТП, содержащим длинные алифатические группы $-C_{12}H_{25}$, протекает в среде алифатического углеводородного полимера аналогично реакции пероксида с менее совместимым сульфидом, в состав которого входят ароматические (бензильные) группы (рис. 3, 4).

Реакция ДЛТП и ГПДФЭ протекает в отдельных опытах по закону второго порядка (рис. 5); константа скорости реакции при относительно

высоких концентрациях реагентов ($[ROOII]_0 = 3,0 \cdot 10^{-2}$, $[R^* - S - R^*]_0 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) и 50° равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль·с. Из-за большой ошибки эксперимента зависимость эффективной константы скорости от начальных концентраций реагентов не изучалась.

Эффективная энергия активации реакции ПБ с ДЛТП, вычисленная из температурной зависимости константы скорости, оказалась равной в изооктане 59 кДж/моль при концентрациях реагентов $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 89 кДж/моль в АПП при концентрациях ПБ $3,0 \cdot 10^{-2}$ и ДЛТП $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Таким образом, бимолекулярная реакция между алифатическим сульфидом и пероксидом протекает в среде полимера по более сложному закону и с более высокой энергией активации, чем в низкомолекулярном растворителе близкого строения.

Рассмотрим причины такого различия. Выражение для константы скорости бимолекулярной реакции между веществами А и В в неоднородной среде, какой является полимерное вещество, может быть написано в форме

$$k_{AB} = \frac{\sum_i V_i \sum_i V_i k_i [A]_i [B]_i}{\sum_i V_i [A]_i \sum_i V_i [B]_i} = \frac{\sum_i V_i k_i [A]_i [B]_i}{V[A]_n [B]_n}, \quad (4)$$

где V_i — элемент объема; k_i , $[A]_i$ и $[B]_i$ — константа скорости и локальные концентрации реагентов в этом элементе объема; $V = \sum_i V_i$ — полный объем образца.

$$[A]_n = \frac{\sum_i V_i [A]_i}{\sum_i V_i}, \quad [B]_n = \frac{\sum_i V_i [B]_i}{\sum_i V_i} \quad (5)$$

где $[A]_n$ и $[B]_n$ — полные концентрации А и В в полимерном веществе.

Оценим диффузионный предел скорости исследуемой реакции. Условием протекания реакции между веществами А и В является одновременное попадание их молекул в некоторый объем V^* . Если вероятность взаимодействия веществ в этом объеме близка к единице, скорость реакции будет определяться (лимитироваться) числом встреч, которые в конденсированной фазе происходят в результате взаимной диффузии реагентов. Если элемент объема V^* имеет форму сферы радиусом R (см), диффузионная константа скорости реакции k_D (в л/моль·с) будет равна [9]

$$k_D = 4\pi N_A (D_A + D_B) R \cdot 10^{-3}, \quad (6)$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии реагентов, $\text{см}^2/\text{с}$. В условиях наших экспериментов опытное значение коэффициента диффузии ПБ в среде АПП при $[ROOR] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг равно $D = 2,8 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{с}$ [10]. Коэффициент диффузии ДЛТП в этих условиях неизвестен, полагая его равным нулю, т. е. считая, что громоздкие молекулы ДЛТП значительно менее подвижны, чем молекулы ПБ, и принимая $R = 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ см}$, находим $k_D = -2,1 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с} = 1,8 \cdot 10^6 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$. Последняя величина существенно превышает наибольшие значения определенной опытным путем константы скорости реакции. Таким образом, исследуемая реакция не лимитируется диффузией реагентов.

Далее необходимо рассмотреть структуру раствора низкомолекулярных веществ в полимере. Растворение (сорбция) низкомолекулярных веществ в полимерном веществе включает две стадии: образование истинного раствора данного вещества А и захват молекул растворенного вещества некоторыми центрами сорбции Z_i [11]. В неполярных полиолефинах эти центры представляют собой, по нашему мнению, зоны устойчивого нарушения

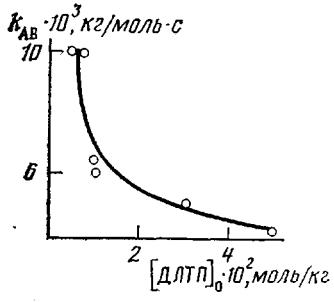


Рис. 3

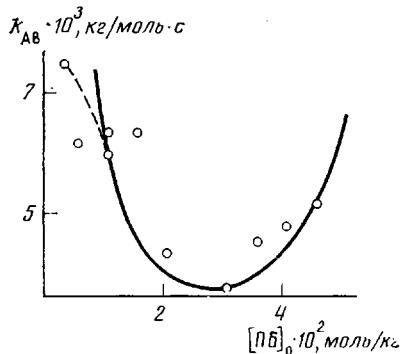


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости от $[ДЛТП]_0$ в АПП при 50°

Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости реакции от $[ПБ]_0$ в АПП при 50° . Сплошная линия – теоретическая кривая, точки и штриховая линия – экспериментальная зависимость

Рис. 5. Кинетическая кривая реакции ГПДФЭ с ДЛТП (1) и ее трансформация в координатах реакции второго порядка (2) в АПП при 50° . $[ГПДФЭ]_0=0,030$; $[ДЛТП]_0=0,020$ моль/кг.

$$A = -\lg \frac{[ДЛТП]_0 - [ГПДФЭ]_0 - [ГПДФЭ]}{[ГПДФЭ]}$$

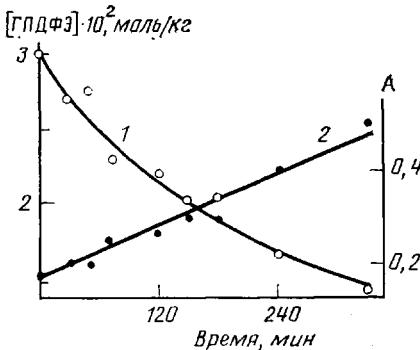


Рис. 5

ближнего порядка, образующиеся вокруг существующих в полимере топологических структур: концов и различных переплетений макромолекул [11, 12]. Средняя плотность вещества в этих зонах понижена, т. е. их можно рассматривать как устойчивые элементы свободного объема, поэтому переход молекулы растворенного вещества из области ближнего порядка в зону его нарушения будет сопровождаться выделением энергии. Формально данный процесс можно рассматривать как образование комплекса



Отсюда вытекает формула, связывающая концентрацию комплексов AZ_i с концентрацией истинно растворенного, подвижного A

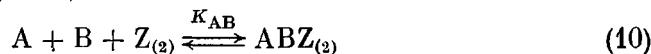
$$[AZ_i] = \frac{K_{A,i}[Z_i][A]}{1+K_{A,i}[A]} \quad (8)$$

Если центры сорбции неоднородны, но их распределение по теплотам сорбции симметрично, зависимость $[AZ] = \sum [AZ_i]$ от $[A]$ будет описываться законом, экспериментально неотличимым от (8) [13], где $[Z_i]$ следует заменить на $[Z] = \sum [Z_i]$, а $K_{A,i}$ на некоторую среднюю величину K_A , которая при «прямоугольном» распределении по теплотам сорбции равна $(K_1 K_2)^{1/2}$, где K_1 и K_2 – наименьшее и наибольшее значения $K_{A,i}$. В этом случае обратная зависимость $[A]$ от $[AZ]$ выражается формулой

$$[A] = \frac{[AZ]}{K_A([Z] - [AZ])} \quad (9)$$

Согласно выражению (9), доля подвижных молекул A , т. е. $[A]/([A] + [AZ])$ сильно возрастает при $[AZ] \approx [Z]$, т. е. при высоких концентрациях растворенного в полимере вещества A . Наоборот, при низких концентрациях ($[AZ] \ll [Z]$) можно пренебречь $[A]$ по сравнению с $[AZ]$. В этом случае концентрация подвижных молекул $[A] = [A]_n/[Z]K_A$, где $[A]_n = [A] + [AZ]$ – полная концентрация A в полимере. Возможно существо-

вание центров, сорбирующих по две и более молекулы одного реагента с образованием комплексов типа $A_nZ(n)$, и центров, одновременно сорбирующих два разных вещества, А и В



Поскольку такие комплексы играют, как будет показано ниже, особую роль в реакциях, протекающих в среде полимера, запишем выражение для их концентрации

$$[ABZ_{(2)}] = \frac{K_{AB}[Z_{(2)}][A][B]}{1+K_{AB}[A][B]} \quad (11)$$

Растворимость низкомолекулярных веществ в полимерах быстро снижается с увеличением ММ, т. е. доля центров, способных сорбировать большие молекулы, невелика. Можно думать, что невелика и доля центров, способных сорбировать по две и более молекулы, и основная масса центров сорбции способна сорбировать лишь по одной молекуле А или В. Поэтому при одновременном растворении двух веществ в полимере преобладают процессы вытеснения (замещения) одного вещества другим [13]



Из-за этого при не слишком высоких концентрациях растворенных веществ концентрация центров, способных сорбировать одно вещество А, снижается с концентрацией второго по закону $[Z_A] = [Z] - [B]$.

Необходимым условием протекания реакции между веществами А и В является одновременное попадание молекул обоих реагентов в один и тот же элемент объема V^* . Из рассмотренных выше представлений о растворении низкомолекулярных веществ в полимерах следует, что такими элементами могут быть либо центры $Z_{(2)}$, либо участки, включающие в себя центры Z и их ближайшие окрестности. Реакция будет протекать путем мономолекулярного превращения комплексов $ABZ_{(2)}$ или короткоживущих образований, состоящих из комплексов AZ и находящихся рядом с ними подвижных молекул В (а также BZ и A). Полагая прямое взаимодействие подвижных А и В крайне маловероятным ввиду малости концентраций каждого из них, сумму (4) можно свести к трем членам

$$k_{AB} = \frac{k_1 N_A V^* [AZ][B]}{1000[A]_n[B]_n} + \frac{k_2 N_A V^* [BZ][A]}{1000[A]_n[B]_n} + \frac{k_3 [ABZ_{(2)}]}{[A]_n[B]_n} \quad (13)$$

Полагая, что при некоторых средних концентрациях реагентов $[AZ] = [A]_n$ и $[BZ] = [B]_n$ и в то же время $[ABZ_{(2)}] = [Z_{(2)}]$, т. е. все центры $Z_{(2)}$ насыщены, получаем с учетом формулы (9)

$$k_{AB} = \frac{N_A V^* (K_A k_1 + K_B k_2)}{1000 K_A K_B ([Z] - [A]_n - [B]_n)} + \frac{k_3 [Z_{(2)}]}{[A]_n [B]_n} \quad (14)$$

Как указывалось выше, формула (14) справедлива при некоторых средних концентрациях реагентов. При низких концентрациях нарушается сделанное при ее выводе предположение о полном заполнении всех центров $Z_{(2)}$, т. е. о том, что $[ABZ_{(2)}] = [Z_{(2)}]$, а при высоких концентрациях становится некорректным приближение $[AZ] = [A]_n$ и $[BZ] = [B]_n$, использованное при выводе (14). Как видно из рис. 3, где наряду с экспериментальными значениями k_{AB} приведена теоретическая кривая, вычисленная с помощью выражения (14) в предположении $N_A V^* (K_A k_1 + K_B k_2) \cdot (1000 K_A K_B)^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; $[Z] = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$ и $k_3 [Z_{(2)}] = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг}\cdot\text{с}$, формула (14) хорошо описывает опытную зависимость константы скорости от концентрации ПБ в интервале 0,01–0,045 моль/кг и заметно отклоняется от нее при концентрациях ниже 0,01 моль/кг. Судя по данным работы [7], при использовании высоких концентраций ПБ также следует ожидать отклонений от уравнения (14).

Наряду со сложной зависимостью скорости реакции между пероксидом и сульфидом в среде АПП представляет интерес близость значений константы скорости исследуемой реакции в полимере и в модельном углево-

дороде: переменная в условиях эксперимента эффективная константа скорости реакции в АПП отличалась от константы скорости той же реакции в изооктане не более, чем на $\pm 40\%$, а при концентрациях реагентов $[ПБ]_0 = [ДЛТП]_0 = 0,01$ моль/кг значения констант в пределах ошибки эксперимента совпадали. Аналогичное явление наблюдалось и в исследованных ранее случаях: константа скорости взаимодействия ПБ с дигензилсульфидом при 50° составляла в изооктане $13,2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с, а в АПП изменялась с концентрацией в интервале $(6-18) \cdot 10^{-3}$ кг/моль·с. Таким образом, специфика полимера приводит к усложнению зависимости скорости реакции между растворенными в нем веществами от их концентраций и лишь незначительно влияет на абсолютное значение этой скорости, которая может быть как ниже, так и выше скорости аналогичной реакции в низкомолекулярном веществе, моделирующем полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pryor W. A., Bickley H. T. // J. Organ. Chem. 1972. V. 37. № 18. P. 2885.
2. Победимский Д. Г., Бучаченко А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 12. С. 2720.
3. Armstrong C., Scott G. // J. Chem. Soc. B. 1971. № 9. Р. 1747.
4. Armstrong C., Plant M. A., Scott G. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 2. Р. 161.
5. Holdsworth J. D., Scott G., Williams D. // J. Chem. Soc. 1964. Р. 4692.
6. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 5. С. 350.
7. Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2401.
8. Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 184.
9. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М., 1973. С. 22.
10. Колесникова Н. Н., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1880.
11. Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 6. С. 1377.
12. Shlyapnikov Yu. A. // Europhysics Conference Abstract. 1981. V. 51. Р. 311.
13. Шляпникова И. А., Марьин А. П., Заиков Г. Е., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1736.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1986

KINETICS OF THE REACTION BETWEEN BENZOYL PEROXIDE AND DILAURYLTHIODIPROPIONATE IN ATACTIC POLYPROPYLENE MEDIUM

Kolesnikova N. N., Shlyapnikov Yu. A.

Summary

Kinetics of interaction of benzoyl peroxide with dilaurylthiodipropionate in the medium of atactic PP and its low-molecular model – isooctane – has been studied. At 50° the reactants react in the 1:1 ratio, the reaction has the second kinetic order, the rate constant in isoctane does not depend on reactants concentration, while in PP is decreased with increase of concentration of dilaurylthiodipropionate and has a maximum with increase of peroxide concentration. The mechanism of the reaction proceeding following two concurrent ways is discussed.