

УДК 541.128:541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. МАРЬИН, Ю. А. ШЛЯПНИКОВ

**ВЫТЕСНИТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ  
БЕНЗОИЛА В СРЕДЕ ТВЕРДОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО  
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 XI 1973)

Известно большое число работ, посвященных изучению реакции разложения перекиси бензоила в низкомолекулярных растворителях (см., например, <sup>(1)</sup>). В работе Тобольского и др. <sup>(2)</sup> исследовался распад перекиси бензоила в среде аморфного атактического полипропилена, где реакция следует первому порядку по перекиси вплоть до концентрации 0,3 мол/л, причем доля цепной реакции пренебрежимо мала. Исследуя растворимость низкомолекулярного вещества в изотактическом полипропилене, авторы предположили, что в некоторых случаях скорость химического превращения вещества, растворенного в полимере, должна резко возрастать с его концентрацией. Эффект связан с ограниченной подвижностью макромолекул и должен особенно сильно проявляться в кристаллических полимерах. Для проверки этого предположения мы изучили кинетику разложения перекиси бензоила в среде изотактического полипропилена.

В работе использовался изотактический полипропилен (ПП) «Morlen», нестабилизированный порошок,  $M=61\,000$ , атактический полипропилен,  $M=28\,000$ , производства фирмы «Монтекатини — Эдисон», перекись бензоила (ПБ), содержащая 98% основного вещества, фенилбензоат, т.пл. 69—70°, и 2, 4, 6-три-трет.-бутилфенол, т.пл. 130—130,5°.

Образцы полимера готовили прессованием чистого ПП в вакууме (максимальная температура 210°, скорость охлаждения 3° С/мин.) или смеси ПП с фенилбензоатом в атмосфере азота (скорость охлаждения 5° С/мин.) с последующей экстракцией фенилбензоата спиртом в аппарате Сокслета, и насыщали перекисью бензоила и другими веществами из бензольного раствора. Концентрация ПБ в образцах определялась нодометрически.

Распределение низкомолекулярного вещества между полимером и низкомолекулярным растворителем описывается формулой

$$C_n = aC_p(1 + bC_p)^{-1}, \quad (1)$$

где  $C_n$  и  $C_p$  — концентрации этого вещества в полимере и растворителе. При 40° коэффициенты формулы (1) для образцов, спрессованных из чистого ПП, равны: для ПБ  $a=0,22$  л/кг,  $b=5,7$  л/моль; для фенилбензоата  $a=0,67$ ,  $b=5,0$ ; для три-трет.-бутилфенола  $a=0,2$ ,  $b=14$ ; для образцов, спрессованных из смеси ПП с фенилбензоатом и ПБ,  $a=1,34$ ;  $b=35$ .

Реакцию проводили, нагревая образцы ПП, содержащие ПБ, в запаянных ампулах при 80° С в отсутствие и в присутствии кислорода (600 мм рт.ст.), с последующим определением неразложившейся перекиси или суммарной концентрации перекисных соединений.

На рис. 1 кинетическая кривая разложения ПБ в обычном ПП приведена в координатах  $\lg C$  — время, в которых спрямляются кинетические кривые 1 порядка, и в координатах  $1/C^{1/2}$  — время, в которых спрямляются кривые реакции, имеющей порядок 3/2. Из рисунка видно, что опытная кривая спрямляется лишь в координатах первого порядка, но не поряд-

ка 3/2. Однако значения константы скорости, вычисленные в предположении, что реакция следует 1 порядку, в изотактическом ПП сильно изменяются с концентрацией ПБ (рис. 2), тогда как значения константы, вычисленные из начальных участков кривых, трансформированных в координатах порядка 3/2, практически не зависят от концентрации ПБ и равны  $(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ кг}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . В среде атактического полипропилена константа скорости 1 порядка слабо зависит от концентрации (рис. 2, 3). Из рис. 2 видно также, что скорость разложения ПБ в образцах, приготовленных из смеси ПП с фенолбензоатом, ниже, чем в обычном ПП.

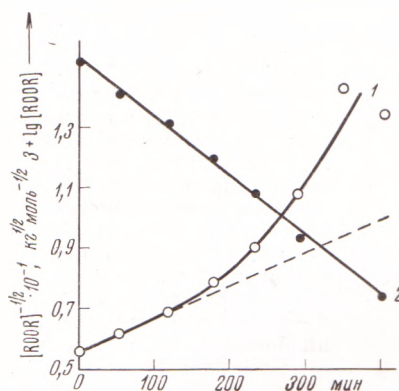


Рис. 1. Трансформация кинетической кривой разложения перекиси бензоила в среде изотактического полипропилена в координатах порядка  $3/2$  (1) и первого (2).  $80^\circ$ ,  $[\text{ROOR}] = 0,032 \text{ мол/кг}$

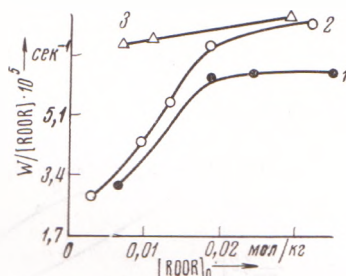


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости разложения ПБ, рассчитанной по уравнению первого порядка ( $W/[\text{ROOR}]$ ) от начальной концентрации ПБ в изотактическом ПП повышенной дефектности (1), в обычном (2) и атактическом (3)

Поскольку порядок 3/2 характерен для цепной реакции с квадратичным обрывом цепи <sup>(3)</sup>, было изучено влияние ингибитора три-трет.-бутилфенола на скорость разложения ПБ в обычном ПП. Опыты показали, что ингибитор в концентрации около  $5 \cdot 10^{-4} \text{ мол/кг}$  снижает константу скорости, вычисленную по 1 порядку, при концентрациях ПБ 0,0094 и 0,018 мол/кг в 3 раза. Таким образом, разложение ПБ в среде изотактического ПП протекает в основном по цепному механизму. В атактическом полимере наши опыты подтвердили данные работы <sup>(2)</sup> о незначительной роли цепного разложения: при концентрации ПБ 0,029 мол/кг три-трет.-бутилфенол в концентрации 0,0015 мол/кг снижает величину константы скорости от  $7,7 \cdot 10^{-5}$  до  $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ , т. е. на 12,4%.

Внесение в ПП фенолбензоата (0,12 мол/кг) приводит к заметному ускорению реакции разложения ПБ (рис. 3). Разложение ПБ в среде ПП в атмосфере кислорода сопровождается окислением ПП, причем разница между общим содержанием перекисей в образцах, прогретых в течение равных промежутков времени в присутствии и в отсутствие кислорода, которую можно считать приблизительно равной концентрации гидроперекисных групп в ПП, в присутствии фенолбензоата оказывается в 1,5 раза выше, чем в его отсутствие. Наоборот, скорость деструкции полимера под влиянием фенолбензоата снижается в 3–4 раза (см. рис. 3, кривые 5 и 6).

Обсуждение результатов. Фенолбензоат является одним из основных продуктов разложения ПБ в низкомолекулярных растворителях <sup>(1)</sup>, однако каталитическое действие продуктов реакции в этих растворителях не наблюдается. Таким образом, описываемое явление специфично для полимерной среды.

Растворение низкомолекулярного вещества в твердом полимере сопровождается лишь очень ограниченным изменением упаковки макромолекул.

Основная часть молекул растворенного вещества находится в «дефектах упаковки», т. е. в участках, в которых из-за нарушения порядка в относительном расположении макромолекул плотность полимера понижена. Если вслед за первым веществом внести в полимер второе, то, заняв часть «дефектов», молекулы второго вещества вытеснят часть первого в междефектную зону, и если некоторая реакция протекает в междефектной зоне

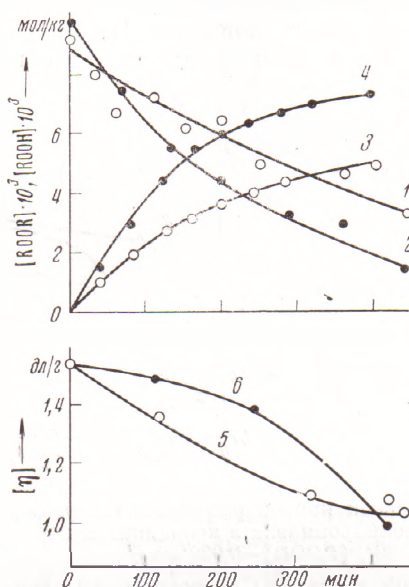


Рис. 3. Изменение концентрации ПБ в ходе ее разложения в ПП в отсутствие кислорода (1, 2). Изменение концентрации гидроперекиси ПП (3, 4) и характеристической вязкости ПП (5, 6) при разложении ПБ в присутствии  $O_2$ . 1, 3, 5 — в отсутствие и 2, 4, 6 — в присутствии фенолбензоата. Температура  $80^\circ$

быстрее, чем в дефектах, то второе вещество увеличит скорость химического превращения первого.

Полагая, что в полимере существует равновесие между истинно растворенными, подвижными молекулами, и молекулами, сорбированными в дефектах ( $A + D \rightleftharpoons AD$ ), зависимость концентрации подвижных молекул  $[A]_{\text{п}}$  от полной концентрации  $[A]$  ( $[A] \approx [AD]$ ) выразится формулой

$$[A]_{\text{п}} = \frac{[A]}{K([D]_0 - [A])}, \quad (2)$$

где  $[D]_0$  — концентрация дефектов. В случае, если подвижные молекулы реагируют с константой скорости  $k_1$ , а сорбированные —  $k_2$ , а полимер, кроме А, содержит второе вещество В, скорость химического превращения А будет равна:

$$W = \frac{k_1[A]}{K([D]_0 - [A] - [B])} + k_2[A]. \quad (3)$$

Первый член формулы (3) будет сравним по величине со вторым лишь в случае, если  $k_1 \gg k_2$ . В нашем случае ПБ разлагается, по крайней мере на  $2/3$ , по цепному механизму, однако скорость разложения, в соответствии с (3), возрастает при внесении в полимер второго вещества (В в формуле (3)) и убывает при обработке полимера, приводящей к повышению растворимости ПБ, т. е. увеличению  $[D]_0$ , откуда можно сделать вывод, что мономолекулярный распад ПБ, служащий иницирующей стадией этой цепной реакции, подчиняется формуле (3). О том же свидетельствует возрастание скорости накопления гидроперекиси под влиянием фенолбензоата.

Замедление деструкции полимерных цепей под влиянием фенолбензоата свидетельствует о том, что место реакции перемещается в те участки полимера, в которых существуют менее благоприятные условия для дест-

рукции полимерных цепей, например порядок в расположении молекул ближе к существующему в идеальном кристалле.

В случае, если при распаде 1 моля А образуется 1 моль продуктов, близких по сорбционным свойствам к А, то знаменатель первого члена формулы (3) будет оставаться постоянным в ходе реакции, т. е. реакция в ходе отдельного опыта будет следовать 1 порядку, тогда как константа скорости будет зависеть от начальной концентрации А. Именно такой случай имеет место в наших экспериментах.

Механизм цепного разложения ПБ, объясняющий 1 порядок, остается невыясненным. Аналогично фенилбензоату разложение ПБ в среде ПП ускоряет бензойная кислота.

Как следует из приведенного выше материала, все особенности реакции разложения ПБ в среде изотактического полипропилена, включая закон изменения концентрации ПБ в отдельном опыте, объясняются различием в реакционной способности молекул ПБ, находящихся в разных участках полимера, и перераспределением ПБ между этими участками при внесении в полимер вещества, близкого по сорбционным свойствам к ПБ. Поскольку второе вещество лишь вытесняет молекулы реагирующего вещества из участков, где их реакционная способность понижена, но само не принимает участия в реакции, рассматриваемое явление можно назвать вытеснительным катализом.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> K. Nozaky, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., v. 68, 1686 (1946). <sup>2</sup> A. V. Tobolsky, P. M. Norling et al., J. Am. Chem. Soc., v. 86, 3925 (1964). <sup>3</sup> К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, М., 1966, стр. 175. <sup>4</sup> Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, ДАН, т. 210, 1362 (1973).