

С. С. ИВАНЧЕВ, В. В. КОНОВАЛЕНКО, П. И. СЕЛИВАНОВ

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В УСЛОВИЯХ, КОНТРОЛИРУЕМЫХ ДИФФУЗИЕЙ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 II 1975)

Процессы термического разложения гидроперекисей широко освещены во многих работах (¹, ²), однако четкие представления по кинетике и механизму их разложения мы имеем только для тех конкретных условий, в которых проводился эксперимент. Остаются невыясненными закономерности разложения гидроперекисей не только в твердой фазе, когда диффузионный контроль может быть определяющим (²), но также в условиях нарастающей вязкости среды при конкуренции диффузионного и кинетического факторов. Учитывая важность этих вопросов в определении кинетики окислительной деструкции полимеров, особенностей иницирования гидроперекисями свободнорадикальной полимеризации, нами рассмотрены кинетические особенности термического разложения ряда алифатических гидроперекисей в растворах различной вязкости.

Для исследования были использованы системы, у которых вязкость изменялась за счет варьирования растворителей — предельных алифатических углеводородов нормального строения. Преимуществом таких систем является тождественность микро- и макровязкости при неизменной природе растворителя. Для моделирования условий разложения гидроперекисей в полимеризующихся системах разложение исследовалось в растворах полистирола в хлорбензоле. Термическое разложение проводилось в атмосфере аргона в реакторе, снабженном обратным холодильником. Содержание гидроперекиси контролировалось иодометрически. В целях предотвращения ценного распада разложение приводилось в присутствии акцептора свободных радикалов — α -нафтиламина в условиях, когда он не взаимодействует ни с гидроперекисями, ни с продуктами их распада (³).

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что распад третичных гидроперекисей подчиняется уравнению реакции первого порядка, в то время как первичные гидроперекиси распадаются с автокаталитическим ускорением. Это ускорение обусловлено влиянием продуктов распада исходной гидроперекиси на реакцию термоллиза (³).

Таблица 1

Константы термического разложения гидроперекисей алкилов
($k_{рас} \cdot 10^5$, сек⁻¹) при температуре 120°

Концентрация полистирола в хлорбензоле, 10 ² , г/мл	η , спз	Первичные гидроперекиси			Третичные гидроперекиси		
		бутила	амила	гексила	бутила	амила	гексила
0	0,34	1,05	0,42	0,36	1,22	1,02	0,89
3	1,19	5,35	2,21	1,76	4,75	4,15	3,20

Анализ полученных экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, указывает на следующие особенности:

1) во всех случаях, независимо от строения гидроперекисей и природы растворителей, увеличение вязкости системы приводит к увеличению констант скорости термического разложения;

2) в определении ускоряющего эффекта на процесс разложения более существенную роль играет микровязкость системы (см. рис. 1, кривые 1 и 3);

3) степень ускоряющего эффекта зависит от строения гидроперекисей и сильнее проявляется для первичных по сравнению с третичными.

Т а б л и ц а 2
Константы равновесия димеризации
гидроперекиси третичного бутила

Растворитель	Т-ра, °C	η , спз	K_2 , л/моль
Октап	26	0,51	1,31
	50	0,40	0,45
	80	0,30	0,11
Додскан	26	1,35	4,50
	50	0,92	2,50
	80	0,63	1,50
Гексадекан	26	3,05	6,70
	50	1,85	3,25
	80	1,16	2,50

Влияние вязкости среды на скорость термического разложения перекисных соединений рассматривалось и раньше (⁴, ⁵), однако как для диацетальных перекисей (⁴), так и для перэфиров (⁵) во всех случаях отмечается неизменность или снижение констант скорости разложения с увеличением вязкости, находящее объяснение в рамках классической теории «клеточного эффекта».

Обнаруженные для гидроперекисей особенности, учитывая, что они имеют противоположный по сравнению с другими перекисями характер, трудно объяснить с точки зрения внутриклеточной рекомбинации. Для объяснения полученных результатов рассмотрим особенности поведения гидроперекисей в растворах с учетом изменения в процессе разложения.

Гидроперекиси в растворах образуют самоассоциаты, характер которых изменяется в зависимости от концентрации. В разбавленных растворах среди ассоциатов преобладают димерные образования. Изучение равновесия между ассоциированными и неассоциированными формами рассматриваемых нами гидроперекисей, выполненное методом и.-к. спектроскопии, показывает, что в одинаковых по природе растворителях склонность димеров разрушаться зависит от вязкости среды (табл. 2). С увеличением вязкости растворителя константа равновесия (K) увеличивается, следовательно возрастает доля молекул гидроперекиси, находящихся в димеризованном состоянии. Это увеличивает вероятность бимолекулярного распада, который, как известно, характеризуется большей скоростью (⁶). Это может не отразиться на порядке реакции разложения, но должно приводить к увеличению эффективных значений констант распада. Кроме того, следует учитывать и другую альтернативную причину увеличения скорости разложения. С повышением количества ассоциированной гидроперекиси происходит ее локальное концентрирование, а следовательно, и локальное концентрирование продуктов распада, которые могут ускорять термоллиз гидроперекисей. Подтверждением этому служат кинетические кривые термического разложения гидроперекиси первичного амила в октане

и в гексадекане (рис. 2). В октоне, характеризующемся меньшим коэффициентом вязкости (0,22 спз), эта гидроперекись разлагается с отчетливо выраженным самоускорением. В гексадекане — растворителе с более высокой вязкостью (0,72 спз) — медленный период разложения сокращается и становится практически незаметным. Таким образом, увеличение вязкости и, соответственно, увеличение ассоциированной формы гидроперекиси приводит к увеличению вероятности локального концентрирования

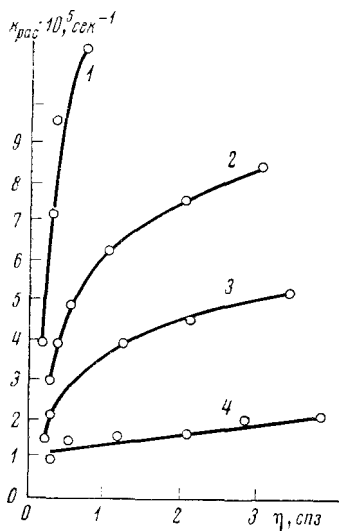


Рис. 1

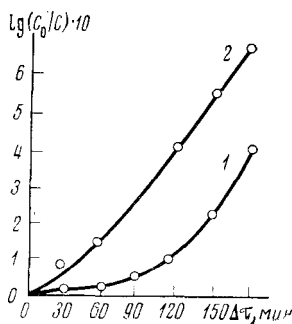
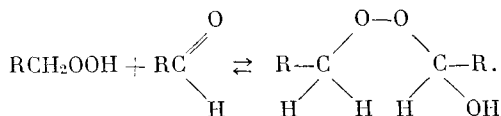


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость константы скорости термического разложения гидроперекиси третичного бутила от вязкости среды в предельных алифатических углеводородах при 120° (1) и в растворах полистирола в хлорбензоле при 130° (2), 120° (3) и 140° (4)

Рис. 2. Кинетика термического разложения гидроперекиси первичного амила в октоне (1) и в гексадекане (2) при 120°

продуктов распада вблизи второй гидроперекисной группы, что ведет к ускоренному образованию оксиперекиси по схеме



Высокие значения констант распада оксиперекиси общеизвестны (7).

Подвижность разветвленных молекул третичных гидроперекисей ниже, чем у неразветвленных — первичных. Поэтому для них даже в октоне, с невысоким коэффициентом вязкости, могут возникать определенные диффузионные затруднения, в результате которых исчезает период медленного разложения гидроперекиси.

Таким образом, наблюдаемое увеличение скорости термического разложения гидроперекисей с повышением вязкости среды можно объяснить увеличением в этих условиях количества димеризованной гидроперекиси и концентрированием продуктов распада, способных ускорять разложение.

Поступило
24 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, М., «Наука», 1965, стр. 88. ² О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Усп. хим., т. 42, 391 (1973). ³ В. В. Коноваленко, С. С. Иванчев, Кинетика и катализ, т. 15, 542 (1974). ⁴ С. С. Иванчев, Л. В. Скубилина, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б9, 706 (1967); Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, «Наука», 1968; Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1500. ⁵ Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов и др., Высокомолек. соед., Б11, 761 (1969). ⁶ Е. Т. Денисов, ЖФХ, т. 38, 2085 (1964); Т. Г. Дегтярева, В. М. Соляников, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, т. 12, 854 (1972).