

4. Frankel E.N., Huang S., Kannar J.B. // J. Agric. Food Chem. -1994. -42. -P. 1054—1059.
5. Івлева Т.Н., Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н. Кинетические закономерности ингибированного окисления этилбензола в эмульсии. Материалы IV Международ. конф. “Сучасні проблеми фізичної хімії”. -Донецк, 2009.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
7. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. -М.: Мир, 1974.
8. Книга О.П., Івлева Т.М., Ніколаєвський А.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 10. -С. 102—105.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Надійшла 10.05.2011

УДК 661.729.542.92

В.С. Дутка

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛАУРИЛПЕРОКСИДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изучена реакция термического распада лаурилпероксида в органических растворителях. Показано, что первичный гомолитический распад пероксида в растворах сопровождается реакциями цепного индуцированного разложения, вклад которых в суммарный процесс зависит от природы растворителя. Найденны константы скорости термораспада, параметры индуцированного разложения и энергии активации реакции.

ВВЕДЕНИЕ. Лаурилпероксид (ПЛ) широко применяется как инициатор радикальных процессов. Этот инициатор используют для получения полистирола, полиэтилена и других полимеров [1, 2]. Процессы разложения диацильных пероксидов в стироле или растворителях, близких по строению к виниловым мономерам, изучены хорошо и для этого процесса найдены константы скорости и описаны стадии реакции термоллиза [3—5]. В литературе рассмотрены реакции пероксидных инициаторов в суперосновных средах [6, 7]. Исследование влияния реакционной среды на скорость термического распада ПЛ изучено в меньшей мере, а имеющиеся данные часто неполны и противоречивы. В настоящей работе приведены результаты изучения термоллиза ПЛ в различных органических растворителях. Результаты этого исследования могут быть полезны для расчетов радикальных процессов, протекающих при участии ПЛ в органических средах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Все органические растворители, которые использовали в работе, тщательно очищали согласно методикам [8, 9] и перегоняли в атмосфере аргона. Лаурилпероксид синтезировали из хлорангидрида лауриловой кислоты и пероксида натрия. После синтеза ПЛ несколько раз прекристаллизовывали. После очистки содержание ПЛ в изучаемых

образцах, согласно данным иодометрического анализа, составляло 98.5—99.5 %. Скорость термического распада ПЛ изучали ампульным методом. Рассчитанное количество инициатора в соответствующем растворителе помещали в ампулу, продували аргоном и запаивали. Ампулы помещали в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью ± 0.05 К, через определенное время ампулу извлекали из термостата и резко охлаждали. Ампулу вскрывали и анализировали на содержание неразложившегося ПЛ иодометрически [10]. Применение этой методики дает надежные, хорошо воспроизводимые результаты.

Процесс термоллиза ПЛ хорошо описывается кинетическим уравнением скорости реакции первого порядка (рис. 1). Однако скорость термической деструкции исследуемого пероксида зависит от природы растворителя. Так, при 348 К в тетрахлорметане процесс протекает с наименьшей скоростью, а в пропанол-2 скорость реакции в 16 раз выше. По тангенсу угла наклона зависимостей рис. 1 на начальных стадиях процесса были рассчитаны эффективные константы скорости термоллиза (k), численные значения которых приведены в табл. 1. С увеличением температуры величины k растут. По температурной зависимости численных значений k были рассчитаны суммарные энергии активации процесса термического распада ПЛ (E_a)

© В.С. Дутка, 2011

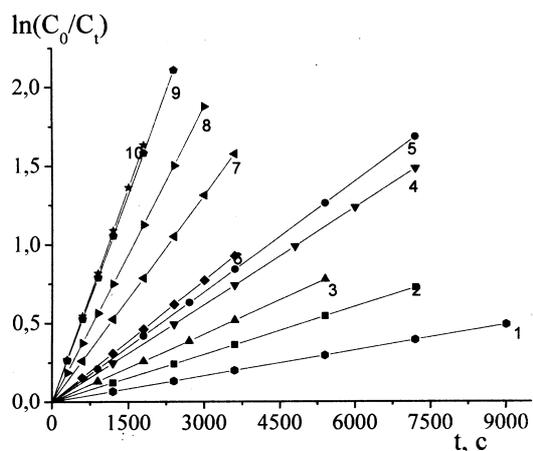


Рис. 1. Кинетические кривые реакции термического разложения лаурилпероксида при 348 К. Растворитель: 1 — тетрахлорметан; 2 — бензол; 3 — этилацетат; 4 — уксусный ангидрид; 5 — диоксан; 6 — дибутиловый эфир; 7 — диметилформамид (ДМФА); 8 — диметилсульфоксид (ДМСО); 9 — пропанол-2; 10 — тетрагидрофуран (ТГФ). Здесь и на рис. 2 исходная концентрация ПЛ — 0.05 моль/л.

Т а б л и ц а 1

Суммарные константы скорости термического распада лаурилпероксида в исследованных растворителях (исходная концентрация ПЛ 0.05 моль/л)

Растворитель	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}; \Delta k = 0.03 k$					** σ
	338 К	343 К	348 К	353 К	353 К*	
Тetraхлорметан	1.51	2.83	5.52	11.1	10.8	0.027
Гексан	1.72	3.29	6.80	13.6	11.3	0.169
Бензол	3.20	5.63	10.1	19.2	18.4	0.042
Пропионовая кислота	3.36	6.25	11.3	22.9	22.7	0.009
Этилацетат	3.03	7.57	14.4	23.2	21.1	0.091
Хлороформ	3.97	7.87	14.1	23.7	23.2	0.021
Диоксан	6.29	13.0	23.4	36.5	29.9	0.181
Уксусный ангидрид	6.89	11.7	20.6	38.2	35.0	0.084
Дихлорэтан	6.06	12.4	21.2	39.6	34.5	0.129
Дибутиловый эфир	7.90	14.2	25.8	43.3	20.1	0.536
Ацетонитрил	6.86	12.6	24.5	44.0	31.6	0.282
ДМФА	13.0	21.7	43.8	77.0	55.8	0.275
ДМСО	19.6	34.6	62.6	107	87.6	0.118
Пропанол-2	27.9	46.6	87.9	130	40.9	0.685
ТГФ	32.2	61.1	90.8	131	—	—

* Определена в присутствии 0.05 моль/л ионола; ** σ — доля индуцированного распада.

и параметры переходного состояния изучаемой реакции (табл. 2). Численные значения E_a находятся в довольно широких пределах от 85.1 для процесса, который проводили в ТГФ до 142.3 кДж/моль для реакции термолита в гексане. Величины параметра ΔH^\ddagger переходного состояния лежат в интервале 139.4—82.2 кДж/моль, тогда как численные значения ΔS^\ddagger имеют как отрицательные, так и положительные значения (табл. 2). Параметры ΔG^\ddagger активированного комплекса изменяются незначительно. Между величинами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger имеется линейная взаимосвязь, указывающая на наличие в серии наших опытов компенсационного эффекта. Изакинетическая температура, найденная по наклону зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$, равна 403 ± 10 К и несколько выше температуры наших опытов. Наличие компенсационного эффекта указывает на сложный характер влияния растворителя на процесс термического разложения ПЛ. Полученные результаты указывают на то, что суммарная реакция термолита наряду с первичным гомолитическим распадом пероксидной группы включает в себя вторичные процессы цепного индуцированного разложения.

Для оценки вклада индуцированного распада в реакционную смесь вводили известный ингибитор свободнорадикальных процессов ионола (2,4-третбутил-4-метилфенол) 0.05 моль/л. Долю индуцированного распада (σ) в суммарном процессе рассчитывали по формуле: $\sigma = 1 - k^*/k$, где k^* — константа скорости термолита ПЛ, определенная в присутствии 0.05 моль/л ионола, k — суммарная константа скорости. Числовые значения величин k^* , k и σ при 353 К приведены в табл. 1. Вклад реакций индуцированного распада в суммарный процесс для исследованных растворителей неодинаковый. Численное значение доли индуцированного распада для пропионовой кислоты — наименьшее, а в пропанол-2 вклад этих реакций в суммарный процесс составляет больше 68 % (табл. 1).

Следует отметить, что растворитель влияет на ингибирующую способность ионола. Увеличение концентрации ионола приводит к уменьшению скорости термолита ПЛ (рис. 2). При этом в логарифмических координатах

Т а б л и ц а 2

Активационные параметры реакции термоллиза лаурилпероксида в исследованных растворителях (исходная концентрация ПЛ 0.05 моль/л)

Растворитель	E_a^* , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
Тетрахлорметан	129	126.1	42.8	110.8
Гексан	142	139.1	82.8	110.2
Бензол	117	114.1	12.8	109.2
Пропионовая кислота	125	122.1	38.7	108.6
Этилацетат	132	129.1	56.9	108.6
Хлороформ	117	114.0	15.4	108.6
Диоксан	119	116.1	24.4	107.3
Уксусный ангидрид	113	110.1	21.4	102
Дихлорэтан	118	115.1	-3.63	115.9
Дибутиловый эфир	108	105.1	37.0	92.4
Ацетонитрил	123	120.1	37.0	106.7
ДМФА	115	112.1	20.1	105.1
ДМСО	109	106.1	6.15	104.1
Пропанол-2	105	102.1	-3.27	103.6
ТГФ	85	82.1	-60.4	103.5

* E_a определена с точностью ± 5.0 кДж/моль, $\Delta E = 5.0$.

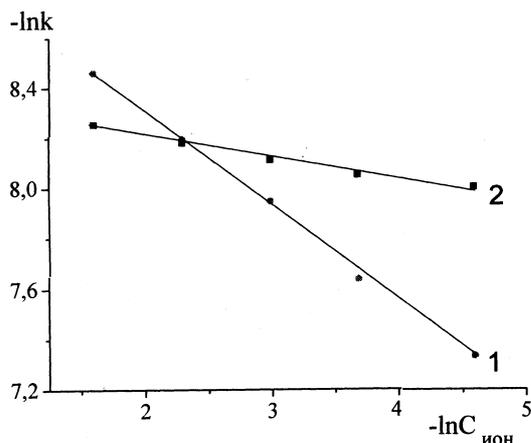


Рис. 2. Зависимость суммарной константы скорости термоллиза лаурилпероксида от концентрации ионола в растворе в логарифмических координатах. Растворитель: 1 — пропанол-2, 348 К; 2 — диоксан, 353 К.

тах зависимости линейны. Угловой коэффициент зависимостей (рис. 2) является порядком реакции термического разложения в исследуемых растворителях по ингибитору — ионолу (m) и для пропанола-2 равен -0.39 , а для диоксана составляет -0.10 . Разные значения порядка реакции могут

свидетельствовать о неодинаковом влиянии растворителя на реакционную способность ингибитора. Кроме того, необходимо учитывать различные механизмы выхода из “клетки” в этих растворителях. Для процессов распада ПЛ в присутствии ионола можно предложить кинетическое уравнение скорости термического распада:

$$W = k_2[\text{ПЛ}] [\text{Инг}]^m, \quad (1)$$

где W — скорость реакции термического разложения; $[\text{ПЛ}]$ — концентрация лаурилпероксида, $[\text{Инг}]$ — концентрация ионола; k_2 — константа скорости термодеструкции ПЛ, определенная в присутствии ионола.

Вклад реакций индуцированного цепного распада в суммарный процесс можно определить, исследуя влияние начальной концентрации ПЛ на эффективную константу скорости термоллиза (k). Результаты такого исследования приведены на рис. 3. Увеличение исходной концентрации ПЛ в реакционной смеси приводит к росту суммарных констант скорости термоллиза (k). Изменение концентрации ПЛ в ДМФА от 0.01 до 0.15 моль/л приводит к росту k от $59.7 \cdot 10^{-5}$ до $114 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Такое же увеличение концентрации пероксида в этилацетате увеличивает k всего на 9.0 %.

Кинетику реакции термического распада можно описать известным уравнением:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0C + k_iC^n, \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости первичного гомолитического разложения ПЛ; k_i — константа скорости индуцированного цепного распада; n — порядок реакции индуцированного разложения; C — исходная концентрация ПЛ.

Уравнение (2) легко можно преобразовать к виду, удобному для расчета числовых значений k_0 , k_i и n . Величины k_0 находили экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимостей суммарных констант скорости термоллиза (k) на нулевую концентрацию (рис. 3). Зависимости $\ln(k_{\text{эф}} - k_0)$ от $\ln C$ являются линейными. Угловой коэффициент зависимости равен $n - 1$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — $\ln k_i$. Числовые значения величин k_0 , k_i и n приведены в табл. 3. Числовые значения k_i увеличиваются в ряду ДМФА > диоксан >

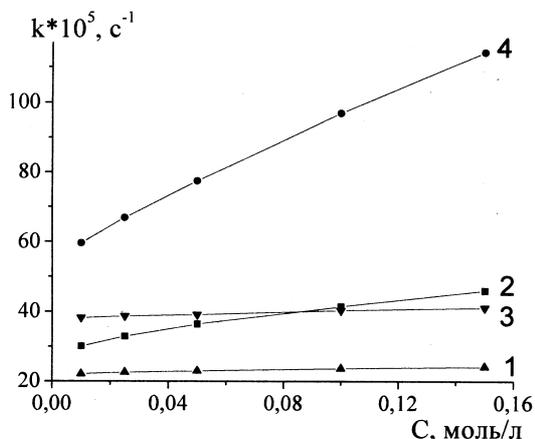


Рис. 3. Зависимость эффективных констант скорости термолитического разложения от исходной концентрации лаурилпероксида. $T=353$ К. Растворитель: 1 — этилацетат; 2 — диоксан; 3 — дихлорэтан; 4 — ДМФА.

Т а б л и ц а 3

Константы скорости первичного гомолитического (k_0) и индуцированного (k_i) распада лаурилпероксида в различных растворителях при 353 К

Растворитель	$k_0 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_i \cdot 10^5, (\text{моль/л})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$	n
Этилацетат	21.8	8.20	1.65
Хлороформ	23.3	5.55	1.67
Диоксан	27.3	67.6	1.68
Дихлорэтан	37.7	12.3	1.68
ДМФА	54.0	318.0	1.87

дихлорэтан > этилацетат > хлороформ (табл. 3). В такой же последовательности изменяются числовые значения доли индуцированного распада в суммарном процессе (σ) в изученных растворителях (табл. 1). Во всех растворителях порядок реакции индуцированного распада n практически одинаковый и лежит в пределах 1.65—1.87. Константы скорости первичного гомолитического распада ПЛ зависят от природы растворителя, при этом в ДМФА числовое значение k_0 наибольшее, тогда как в этилацетате — наименьшее (табл. 3). Авторы работ [11, 12] на примере радикальных реакций разложения азобисизобутиронитрила и дитретбутилпероксида в различных растворителях показали, что определяющим фактором, ускоряющим процесс термораспада, являются плотность энер-

гии когезии растворителей и их способность к электрофильной сольватации. Для реакций термического разложения ПЛ, по-видимому, кроме специфической сольватации, необходимо учитывать неспецифическую сольватацию пероксида.

Таким образом, реакционная среда оказывает влияние как на первичную реакцию гомолитического разложения ПЛ, так и на вторичные реакции индуцированного распада.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакцію термічного розкладу лаурилпероксида в органічних розчинниках. Показано, що первинний гомолітичний розклад пероксида в розчині супроводжується реакціями ланцюгового індукованого розкладання, вклад яких у сумарний процес залежить від природи розчинника. Знайдено константи швидкості терморозкладання, параметри реакції індукованого розпаду та енергії активації реакції.

SUMMARY. The reaction of thermal decomposition of lauryl peroxide in organic solvents was studied. It is shown that primary homolytic decomposition of peroxide in solutions was accompanied the reactions of chain induct decomposition. The contribution of this induct process to total reaction depends on solvent nature. The rate constants of thermal decomposition, parameters of inducted reaction and energies of activation were found.

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985.
2. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
3. *Рахимов А.И.* Химия и технология органических перекисных соединений. -М. Химия, 1979.
4. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С.* Кинетика полимеризационных процессов. -М.: Химия, 1978.
5. *Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 5. -С. 1071.
6. *Лявинец А.С.* // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 4. -С. 661—665.
7. *Лявинец А.С.* // Журн. общ. химии. -2005. -**75**, № 5. -С. 803—806.
8. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
10. *Антоновский В.Л., Бузуланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
11. *Мидьяна Г.Г., Макитра Р.Г., Пальчикова Е.Я.* Журн. орган. химии. -2004. -**40**, №10. -С. 1459—1463.
12. *Макитра Р.Г., Полюжин И.П., Головата И.П.* Журн. общ. химии. -2005. -**75**, № 2. -С. 196—200.