

ROZPAD BENZOYLPEROXYDU V PENTACHLÓRETÁNE ZA PRÍTOMNOSTI TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU

R. RADO, M. LAZÁR

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Rozpad benzoylperoxydu v pentachlórétáne je tak blízky prvému poriadku [1], že v danom rozpúšťadle v určitej oblasti koncentrácie sa môže považovať za monomolekulovú reakciu.

Pri väčšej zmene počiatkovej koncentrácie benzoylperoxydu neostáva zdanlivo monomolekulová konštanta rýchlosti rozpadu konštantnou, pretože monomolekulový spontánny rozpad môže byť voľnými radikálmi indukovaný a retardérmí alebo inhibítormi spomaľovaný, takže rýchlosť celkového rozpadu, ako aj poriadok indukovaného rozpadu je pre rozličné rozpúšťadlá rozličný. V súhlase s tým možno celkový rozpad peroxydu v rozličných rozpúšťadlách vyjadriť dvoma súčasne prebiehajúcimi reakciami, z ktorých jedna (spontánny rozpad) je reakciou prvého poriadku a druhá (indukovaný rozpad) je reakciou vyššieho poriadku. Indukovaný rozpad má reťazový charakter a jeho relatívny podiel na celkovom rozpade závisí od teploty a druhu rozpúšťadla [2]. Rýchlosť celkového rozpadu vyjadruje potom rovnica

$$-\frac{d[i]}{dt} = k_1[i] + k_i[i]^n, \quad (1)$$

kde $[i]$ je koncentrácia peroxydu, k_1 rýchlostná konštanta monomolekulového spontánneho rozpadu, k_i rýchlostná konštanta indukovaného reťazového rozpadu a n jeho poriadok.

Táto rovnica všeobecným riešením prechádza v tvar

$$\left[\log \frac{1 + a[i]^n - 1}{[i]^n - 1} \right]_{[i]_1}^{[i]_2} = \frac{k_1}{2,303} t, \quad (1a)$$

úpravou ktorého získame vzťah

$$\frac{1}{[i]_1^n - 1} = \frac{c}{[i]_2^n - 1} + a(c - 1), \quad (1b)$$

kde $[i]_1$ a $[i]_2$ predstavujú koncentrácie peroxydu dvoch rozličných sérií, ktorých rozpad je sledovaný v rovnakých časových intervaloch, $a = \frac{k_1}{k_i}$,
 $= e^{k_1(n-1)t}$

V tejto práci sme sledovali kinetiku rozpadu benzoylperoxydu v pentachlórétáne pri teplote $93,7 \pm 0,1$ °C a kinetiku rozpadu benzoylperoxydu v pentachlórétáne za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách 78,3, 89,5 a $95,7 \pm 0,1$ °C. Určili sme konštanty k_1 a k_i a exponent v rovnici (1). Zo získa-

ných výsledkov sme stanovili účinnosť benzoylperoxydu ako iniciátora pre roztokovú beztlakovú polymeráciu trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne [1].

Experimentálna časť

Použité suroviny

Benzoylperoxyd, pentachlórétán a trifluórchlóretylén, ktorý sme použili pri tejto sérii meraní, sme pripravili a čistili ako v [1].

Pracovný postup

Rozpad benzoylperoxydu v pentachlórétáne (resp. za prítomnosti trifluórchlóretylénu) sme stanovovali týmto postupom:

Roztok benzoylperoxydu v pentachlórétáne sme zahrievali v termostatom kúpeli pri teplote $93,7 \pm 0,1$ °C. V určitých časových intervaloch sme odoberali vzorky, v ktorých sme obsah nerozloženého peroxydu stanovovali jodometricky [3]. Za východiskovú koncentráciu peroxydu sme považovali koncentráciu vzorky odobranej po vytemperovaní roztoku. Tak isto sme postupovali pri stanovovaní rýchlosti rozpadu benzoylperoxydu v pentachlórétáne za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách 78,3, 89,5 a $95,7 \pm 0,1$ °C. V tomto prípade sme plynňý trifluórchlóretylén nepretržite privádzali do sledovaného roztoku peroxydu v pentachlórétáne, takže koncentrácia trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne bola konštantná a odpovedala koncentrácii nasýteného roztoku pri danej teplote.

Výsledky a diskusia

Uvedeným postupom sme stanovili rýchlosť rozpadu benzoylperoxydu v pentachlórétáne, ako aj v pentachlórétáne za prítomnosti trifluórchlóretylénu.

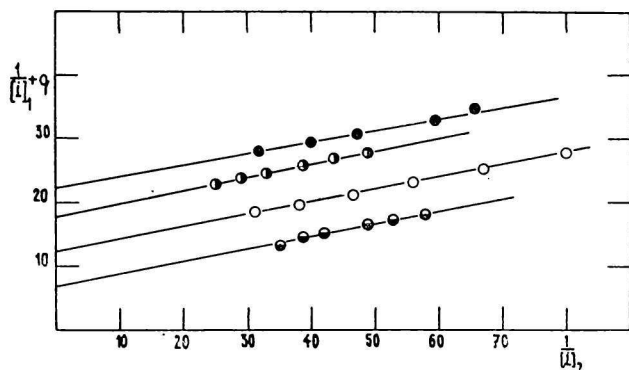
Tab. 1. Konštanty získané pri rozpade benzoylperoxydu v pentachlórétáne: (A) za prítomnosti trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne, (B) bez trifluórchlóretylénu

teplota °C	rýchlostná konštanta celkového rozpadu		$k_1 \cdot 10^5$. sek ⁻¹ určené extra- poláciou	a	určené z rovnice (1a)		$v_{\text{init}} \cdot 10^7$ mól.l ⁻¹ . sek ⁻¹
	$k \cdot 10^5$. sek ⁻¹	prezákladnú koncentrá- ciu mól/l			$k_1 \cdot 10^5$. sek ⁻¹	$k_1 \cdot 10^5$ mól ⁻¹ . l. sek ⁻¹	
A 78,3	3,8	0,262	2,6	3,6	2,5	9,0	12
	3,7	0,146					
	2,9	0,028					
A 89,5	16,3	0,287	9,6	3,1	11,1	34,5	45
	13,7	0,163					
	10,1	0,032					
A 95,7	40,5	0,356	20,2	2,8	21,2	59,0	91
	31,4	0,175					
	21,2	0,040					
B 93,7	14,0	0,308	8,6	2,6	10,0	26,4	—
	11,8	0,155					
	8,6	0,031					

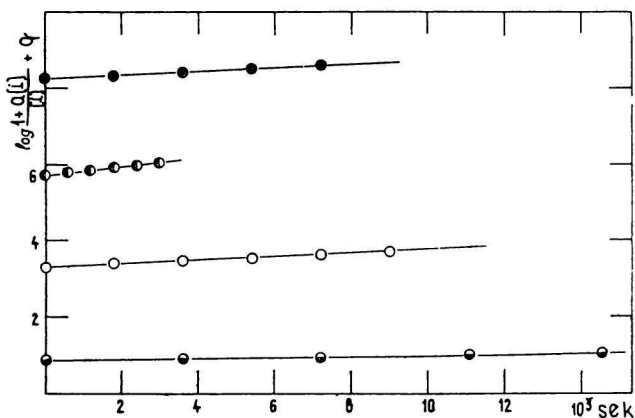
Hodnoty použité v grafe 1 a 2 na určenie konštánt k_1 a k_i sme zobrali z úplných sérií meraní najvyššej a najnižšej počiatočnej koncentrácie peroxydu. (Například pre teplotu $78,3^\circ\text{C}$ sme použili počiatočné koncentrácie 0,262 a 0,028 mólu/l; pozri tab. 1.)

Na určenie konštánt rýchlosti rozpadu benzoylperoxydu k_1 a k_i vo vzťahu (1) sme použili rovnice (1a) a (1b).

Pre $n = 2$ zo závislosti $\frac{1}{[i]_1}$ od $\frac{1}{[i]_2}$ (graf 1) sme graficky určili a z úseku



Graf 1. Závislosť $1/[i]_1$ od $1/[i]_2$ pri rozpade benzoylperoxydu v pentachlóretáne pri teplote ● $93,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 25$) a za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách ◐ $78,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 10$), ○ $89,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 15$), ◑ $95,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 20$).



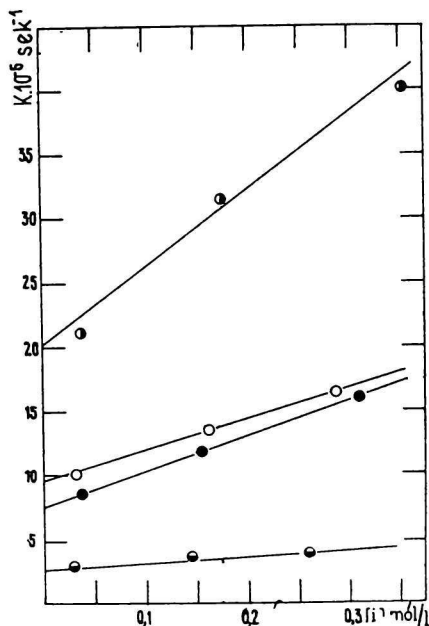
Graf 2. Závislosť $\log \frac{1 + a[i]}{[i]}$ od času pri rozpade benzoylperoxydu v pentachlóretáne pri teplote ● $93,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 7,5$) a za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách ◐ $78,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 0$), ○ $89,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 2,5$), ◑ $95,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($q = 5,0$).

priamky na osi y a zo smernice funkcie (1b). Nanesením hodnôt $\log \frac{1 + a[i]}{[i]}$ proti t (graf 2) získame priamku [funkcia (1a)], zo smernice ktorej si určíme k_1 a zo vzťahu $a = \frac{k_1}{k_1}$ vypočítame k_1 .

Takto sme postupovali pri určení k_1 a k_1 pre $n = 1,5$, $n = 2$ a $n = 3$. V grafe 1 a 2 je pre prehľadnosť zobrazené iba grafické riešenie funkcií (1a) a (1b) pre $n = 2$, pretože toto riešenie najpresnejšie vyjadruje závislosti, čím danému prípadu najlepšie vyhovuje. Získané hodnoty konštánt sú pre $n = 2$ uvedené v tab. 1.

Rýchlostné konštanty k_1 sme určili aj iným postupom [4], pri ktorom sme rýchlostné konštanty celkového rozpadu pri rozličných počiatočných koncentráciách peroxydu nanášali proti koncentrácii. (Hodnoty použité pre tento postup riešenia sú uvedené v tab. 1.) Extrapoláciou na nulovú koncentráciu peroxydu sme získali k_1 pre danú teplotu (graf 3). Extrapolované hodnoty sú v tab. 1 a sú v podstate zhodné s hodnotami k_1 získanými predchádzajúcim postupom.

Z dosiahnutých výsledkov uvedených v tab. 1 vyplýva, že so znižovaním základnej koncentrácie benzoylperoxydu v pentachlórétáne sa celková rýchlosť rozpadu znižuje. Prítomnosť trifluórchlóretylénu urýchľuje rozpad benzoyl-



Graf 3. Závislosť konštanty rýchlosti celkového rozpadu od koncentrácie benzoylperoxydu pri rozpade benzoylperoxydu v pentachlórétáne pri teplote ● $93,7 \pm 0,1$ °C a za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách ● $78,3 \pm 0,1$ °C, ○ $89,5 \pm 0,1$ °C a ● $95,7 \pm 0,1$ °C.

peroxydu v pentachlóretáne. Toto zrýchlenie je spôsobené nielen väčšou rýchlosťou indukovaného rozpadu, zapríčinenou voľnými radikálmi polymeračného prostredia, ale aj zvýšením rýchlosti spontánneho rozpadu. Podiel spontánneho rozpadu k celkovému stúpa s teplotou a podiel indukovaného rozpadu, ktorého aktivačná energia je nižšia, s teplotou klesá. Pre rozpad benzoylperoxydu v pentachlóretáne pri teplote $93,7 \pm 0,1$ °C a za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách 78,3, 89,5 a $95,7 \pm 0,1$ °C najlepšie vyhovuje exponent v rovnici (1) $n = 2$, čo aj platí vo všeobecnosti pre iné chlоровané rozpúšťadlá [5].

Hodnoty iniciačných rýchlostí v_{inic} v tab. 1 sú vypočítané z aktivačnej energie iniciácie beztlakovej roztokovej polymerácie trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne ($30,5 \pm 1,5$ kcal/mól) a inhibičnej periódy pri teplote 81,0 °C ($3 \cdot 10^3$ sek), za prítomnosti $5,0 \cdot 10^{-3}$ mól/l *p*-benzochinónu a $3,5 \cdot 10^{-2}$ mól/l benzoylperoxydu [1]. Za predpokladu, že obidva radikály vzniknuté rozpadom benzoylperoxydu sú pre iniciáciu polymerácie rovnako účinné, môžeme účinnosť iniciátora vyjadriť pomerom rýchlosti iniciácie k rýchlosti rozpadu iniciátora. Účinnosť benzoylperoxydu ako iniciátora beztlakovej polymerácie trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne je $0,56 \pm 0,03$.

Súhrn

Boli stanovené rýchlostné konštanty spontánneho a indukovaného rozpadu benzoylperoxydu v pentachlóretáne pri teplote $93,7 \pm 0,1$ °C, ako aj za prítomnosti trifluórchlóretylénu pri teplotách 78,3, 89,5 a $95,7 \pm 0,1$ °C. V rovnici $-\frac{d[i]}{dt} = k_1[i] + k_i[i]^n$ najlepšie vyhovuje exponent $n = 2$. Ďalej sa zistilo, že prítomnosťou trifluórchlóretylénu sa rýchlosť rozpadu benzoylperoxydu v roztoku pentachlóretánu zvyšuje. Pre beztlakovú polymeráciu trifluórchlóretylénu v roztoku pentachlóretánu iniciovanú benzoylperoxydom je účinnosť iniciátora $0,56 \pm 0,03$.

РАСПАД БЕНЗОИЛПЕРОКСИДА В ПЕНТАХЛОРЕТАНЕ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА

Р. РАДО, М. ЛАЗАР

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов в Братиславе

Выводы

Были определены скоростные константы самопроизвольного и индуцированного распада бензоилпероксида в пентахлорэтано при температуре $93,7 \pm 0,1$ °C а также в присутствии трифторхлорэтилена при теплотах 78,3, 89,5 и $95,7 \pm 0,1$ °C. В уравнении

$$-\frac{d[i]}{dt} = k_1[i] + k_i[i]^n$$

лучше всего удовлетворяет экспонент $n = 2$. Дальше было обнаружено, что в присутствии трифторхлорэтилена скорость распада бензоилпероксида в растворе пентахлорэтана увеличивается. При полимеризации трифторхлорэтилена без давления в растворе пентахлорэтана иницированным бензоилпероксидом, действие инициатора равняется $0,56 \pm 0,03$.

Поступило в редакцию 18. I. 1956 г.

ZERFALL VON BENZOYLPEROXYD IN PENTACHLORÄTHAN IN GEGENWART VON TRIFLUORCHLORÄTHYLEN

R. RADO, M. LAZÁR

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten des spontanen und induzierten Zerfalls von Benzoylperoxyd in Pentachloräthan bei einer Temperatur von $93,7 \pm 0,1$ °C, desgleichen auch in Gegenwart von Trifluorchloräthylen bei Temperaturen von 78,3, 89,5 und $95,7 \pm 0,1$ °C bestimmt. In der Gleichung:

$$-\frac{d[i]}{dt} = k_1[i] + k_i[i]^n$$

entspricht am besten der Exponent $n = 2$. Es wurde weiters festgestellt, dass sich durch die Anwesenheit von Trifluorchloräthylen die Zerfallsgeschwindigkeit des Benzoylperoxyds in der Lösung von Pentachloräthan erhöht. Für die durch Benzoylperoxyd initiierte Polymerisation von Trifluorchloräthylen ohne Druck in der Lösung von Pentachloräthan ist die Wirksamkeit des Initiators $0,56 \pm 0,03$.

In die Redaktion eingelangt den 18. I. 1956

LITERATÚRA

1. Lazár M., Rado R., Chem. Zvesti 10, 2, 120—129 (1956). 2. Küchler L., *Polymerisationskinetik*, Berlin 1951, 100. 3. Kasterina T. N., Itkina M. A., *Sbornik rabot po sintetičeskim smolam i plastmassam*, Moskva 1947, 156. 4. Tobolsky A. V Mesrobian B., *Organic peroxides*, New York 1954, 76. 5. Kern W., Makromol. Chem. 1, 229 (1948); cit. podľa Müller J., Chem. Listy 49, 9, 1283—1289 (1955).

Došlo do redakcie 18. I. 1956