

## ВЛИЯНИЕ ВИНИЛАЦЕТАТА И АКРИЛОНИТРИЛА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, А. Л. САМВЕЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Изучено влияние малых добавок винилацетата и акрилонитрила на скорость реакции персульфата с триэтанололамином. Установлено, что винилацетат и акрилонитрил замедляют реакцию персульфата калия с триэтанололамином как в отсутствии, так и в присутствии кислорода. В присутствии ВА и АКН при реакции персульфата с триэтанололамином наблюдается «иодометрический период индукции» и отсутствует «ацидиметрический период индукции». Дано объяснение этому явлению. Присутствующие в реакционной системе АКН (и ВА) подвергаются полимеризации. Полимеризация акрилонитрила имеет ясно выраженный период индукции, сокращающийся при увеличении начальных концентраций компонентов инициатора (персульфата и триэтанололамина). После завершения периода индукции полимеризация протекает как эмульсионная полимеризация.

Изучение кинетики реакции персульфата калия с триэтанололамином в водных растворах привело нас к заключению, что реакция эта радикально-цепная [1, 2]. Было установлено своеобразное влияние кислорода воздуха как на эту реакцию, так и на иницирующую способность упомянутой системы на примере полимеризации акрилонитрила [3].

Действие различных ингибиторов на радикально-цепную реакцию персульфата с триэтанололамином может проявляться путем захвата либо аминного радикала, либо сульфатного ион-радикала. Поскольку кислород захватывает аминный радикал, а виниловый мономер преимущественно сульфатный ион-радикал, то изучение ингибирующего действия мономера на упомянутую реакцию может дать некоторую информацию об относительной реакционной способности промежуточных радикалов, их роли в разгоне цепной реакции и иницировании виниловой полимеризации.

Результаты этого исследования излагаются в данной статье.

### Экспериментальная часть

В процессе работы выяснилось, что в присутствии винилацетата и его полимера достаточно точное ацидиметрическое определение непрореагировавшего триэтанололамина невозможно, а в присутствии акрилонитрила и его полимера невозможно точное иодометрическое определение персульфата. Поэтому, при опытах в присутствии винилацетата и его полимера пользовались иодометрическим методом опре-

деления непрореагировавшего персульфата путем обратного титрования избытка тиосульфата в отсутствие кислорода в пробе. При опытах в присутствии акрилонитрила и его полимера использовали метод ацидиметрического определения оставшегося триэтанолamina.

**Влияние добавок винилацетата.** Определения проводились при начальных концентрациях персульфата ( $P$ )<sub>0</sub> и триэтанолamina — ( $A$ )<sub>0</sub> равных 0,01 моль/л. На рисунке 1 приведены результаты определения скорости реакции в координатах  $\lg \frac{P-x}{P-2x}$  — время в минутах.

На кривой 1 (рис. 1) приведены результаты определения в атмосфере азота и в отсутствие винилацетата при 35°C, на кривой 2 — результаты определения в присутствии кислорода и в отсутствие винилацетата при 35°, на кривой 3 — результаты определения в присутствии винилацетата и в отсутствие кислорода при 35°\*, на кривых 4, 5, 6 и 7 — результаты определения в присутствии как кислорода (при доступе воздуха), так и винилацетата при температурах 35°, 30°, 25° и 20°C.

Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 1) следует, что в отсутствие винилацетата кислород не только замедляет, но и меняет кинетику расхода иодометрически определяемой перекиси (самоускорение), как это было отмечено нами ранее в [1].

Из сравнения кривых 1 и 3 видно, что в присутствии винилацетата (в отсутствие кислорода) кинетическая картина не меняется, но наблюдается замедление реакции и удлинение периода индукции расхода перекиси.

Из сравнения кривых 1, 2, 3, 4 следует, что одновременное наличие в реагирующей системе как кислорода, так и винилацетата замедляет расход перекиси и очень мало (по сравнению с кривой 2) удлиняет период индукции.

Кривые 4, 5, 6 и 7 показывают, что понижение температуры закономерно замедляет расход и удлиняет период индукции расхода перекиси. Общим является то, что в присутствии винилацетата кинетическая картина одна и та же как в присутствии, так и в отсутствие кислорода и при различных температурах, описывается уравнением:

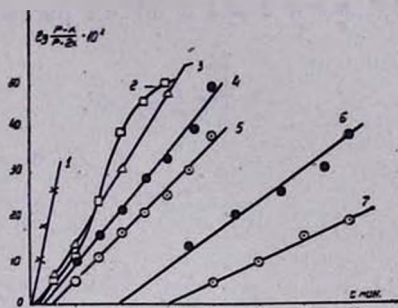


Рис. 1. Зависимость  $\lg \frac{P-x}{P-2x}$  от времени: кривая 1 — в азоте в отсутствие ВА при 35°C, кривая 2 — в воздухе в отсутствие ВА при 35°C, кривая 3 — в азоте в присутствии ВА при 35°C, кривые 4, 5, 6, 7 — в воздухе в присутствии ВА при 35°, 30°, 25° и 20°C.

\*. Эти данные приведены из ранних наших работ для сравнения с данными настоящей работы.

$$W = k(P - x)(A - 2x)$$

или

$$W = k(P - x)(P - 2x), \text{ если } (P)_0 = (A)_0$$

где  $(P)$  — начальное значение концентрации иодометрически определяемой перекиси.

Для определения вида зависимости периода индукции расхода перекиси от количества винилацетата в раствор были добавлены различные количества тщательно очищенного винилацетата — 1 мл, 1,5 мл и 2 мл в 80 мл раствора персульфата и триэтанолamina.

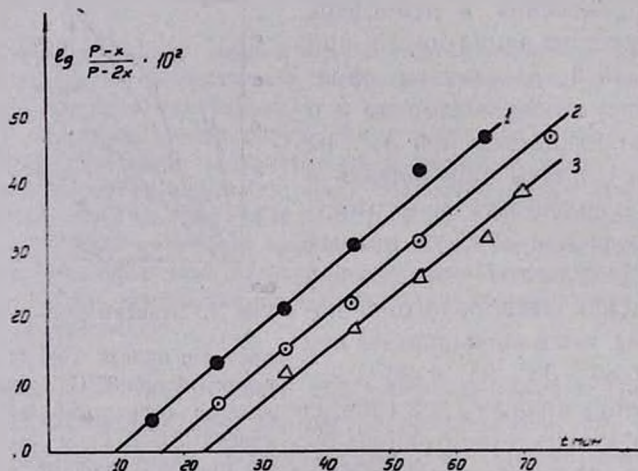


Рис. 2

*Влияние концентрации ВА на скорость реакции: крив. 1, 2, 3 соответствуют 1 мл, 1,5 мл, и 2 мл. ВА, растворенные в 80 мл. реакционной смеси.*

Результаты этих определений (при 25° и при доступе воздуха) в тех же координатах приведены на рисунке 2, из которого видно, что возрастание количества винилацетата приводит к удлинению периода индукции расхода перекиси, почти не изменяя скорости ее расхода. Величина периода индукции ( $\tau$ ) линейно зависит от количества винилацетата в системе (ВА):  $\tau = a \cdot (ВА)$ , где „ $a$ “ коэффициент, равный в данном случае 11 мин/мл (ВА). (В присутствии кислорода „ $a$ “ = 5, мин/мл ВА).

Следует отметить, что внесенный в систему винилацетат полимеризовался при всех заданных нами температурах как в отсутствии, так и в присутствии кислорода (это было видно по появлению и сгущению мути).

*Влияние добавок акрилонитрила.* Как было отмечено выше, за скоростью реакции персульфата с триэтанолaminом в присутствии акри-

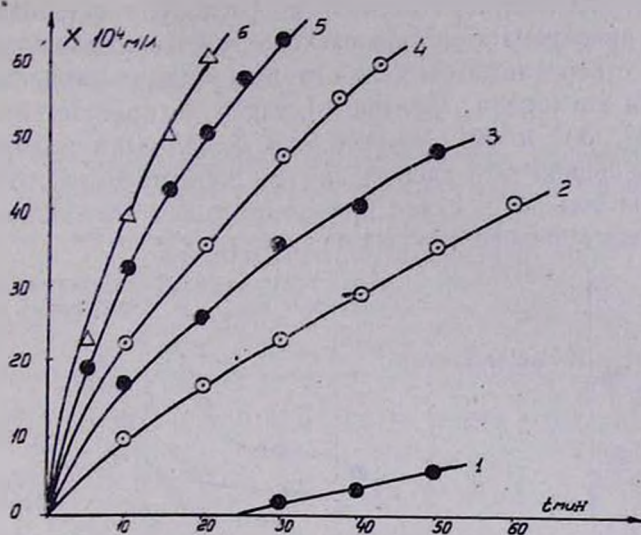


Рис. 3

Влияние  $A_0$  на скорость реакции: кривая 1 - анализ по персульфату при 20° С, кривые 2, 3, 4, 5 - анализ по аминому при 20°, 25°, 30°, 35° С, кривая 6 - анализ по аминому при 20° С.

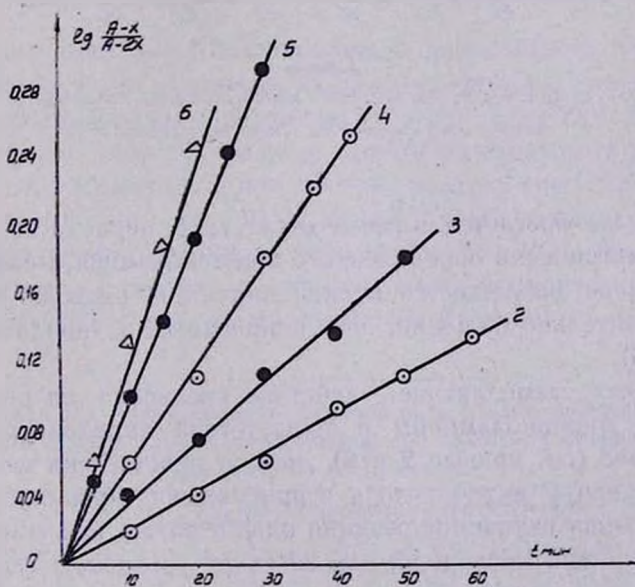


Рис. 4

Зависимость  $\lg \frac{A-x}{A-2x}$  от времени: кривые 2, 3, 4, 5 получены при температурах 20°, 25°, 30°, 35° С, кривая 6 - при 20° С в азотной среде.

лонитрила и его полимера следили по расходу триэтанолamina\*. На рисунке 3 приведена кинетика расхода триэтанолamina при реакции последнего с персульфатом калия в присутствии акрилонитрила как в отсутствие кислорода (кривая 6), так и в присутствии кислорода при 20°, 25°, 30° и 35° (кривые 2, 3, 4, 5). Хотя иодометрическое определение перекиси в данном случае недостаточно точно, но для сравнения на том же рисунке приведено также несколько начальных точек расхода перекиси (кривая 1) при 20°.

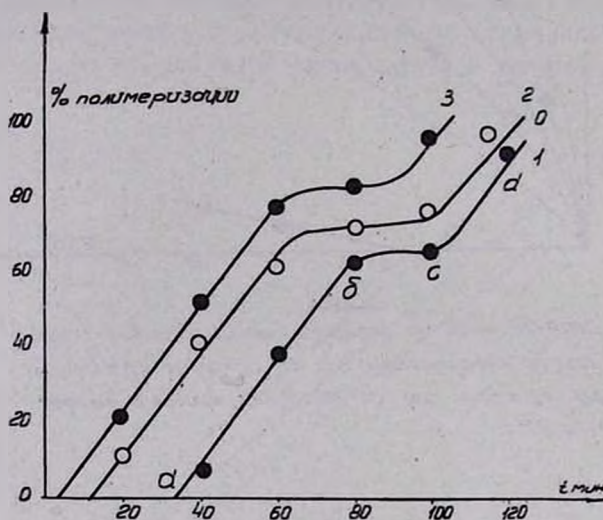


Рис 5

Влияние начальной концентрации триэтанолamina на скорость полимеризации АКН  
T = 30°C.

Во-первых, бросается в глаза отсутствие периода индукции расхода ацидиметрически определенного триэтанолamina, между тем, как и в этом случае наблюдается период индукции расхода перекиси и при том значительно больший, чем в присутствии винилацетата (кривая 1, рис. 3).

Во-вторых, замедляющее действие кислорода на реакцию персульфата с триэтанолaminом в присутствии акрилонитрила сказывается сильнее (см. кривые 2 и 6), чем в присутствии винилацетата.

Из рисунка 4 видно, что и в присутствии акрилонитрила кинетическая картина изучаемой реакции одна и та же как в присутствии, так и в отсутствии кислорода; она отвечает уравнению скорости:

$$W = k(A - x)(A - 2x)$$

\* Нашими предыдущими работами было показано, что в отсутствие мономера и кислорода константа скорости, рассчитанная по анализам на персульфат и на триэтанолamin, одна и та же.

В таблице 1 сведены результаты вышеперечисленных определений для сравнения ингибирующего действия кислорода и мономеров на реакцию персульфата с триэтаноломином.

Таблица 1

Значения эффективных констант скоростей и кажущихся энергий активации реакции персульфата калия с триэтаноломином в отсутствии и присутствии кислорода и мономеров

Наличие или отсутствие кислорода и мономеров в растворе	Эффективная константа скорости реакции $k \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ при температурах				$E_{\text{каж.}}$ в ккал/моль	Способ определения концентрации
	20°C	25°C	30°C	35°C		
Кислорода нет винилацетата нет	16,6	25,0	35,0	60,0	15,1*	нодометрич. опр. перекиси
Кислорода нет винилацетат есть	5,3	9,0	13,5	18,2	15,2	то же
Кислород есть винилацетат есть	4,75	7,5	10,6	13,7	15,2	то же
Кислорода нет акрилонитрил есть	6,6	—	—	—	—	ацидиметрич. опр. амина
Кислород есть акрилонитрил есть	1,1	1,8	3,0	4,8	16,0	то же

\* Данные взяты из работы [2].

*Влияние начальных концентраций персульфата и триэтанол-амина на скорость полимеризации акрилонитрила.* Скорость полимеризации акрилонитрила определялась гравиметрически. Опыты проводились при 30°, при содержании мономера в системе в количестве 5%, 7% и 10% объемных и при доступе воздуха (растворимость акрилонитрила в воде при 30° 7,5% весовых [4]). В таблице 2 приведены данные определения скорости полимеризации АКН при различных содержаниях его в системе и при начальных концентрациях персульфата ( $P_0 = 0,0083 \text{ м/л}$  и триэтанол-амина ( $A_0 = 0,0083 \text{ м/л}$ ).

Таблица 2

Временной ход полимеризации акрилонитрила (АКН), инициированной системой персульфат-триэтанол-амин при различных начальных количествах АКН, при 30°

% АКН в системе	% полимеризации за время в мин.						
	20	40	60	80	100	120	130
5	11,5	40	62	72	76	92	99
7	12,9	40,8	60	72,3	76,2	95,6	98,6
10	11,0	41,2	63,8	76,1	76,9	89,6	98

Полученный полиакрилонитрил растворим в диметилформамиде.

Из данных таблицы 2 следует, что временной ход полимеризации акрилонитрила при различных начальных содержаниях его в системе не меняется в пределах погрешности определения, т. е. скорость полимеризации АКН в приведенных условиях не зависит от его концентрации.

Далее, были проведены определения временного хода полимеризации АКН при постоянном содержании его в системе, равном 10% об. и различных начальных концентрациях компонентов инициатора.

На рисунке 5 приведены кинетические кривые полимеризации акрилонитрила при  $(P)_0 = \text{постоян.} = 0,0083$  моль/л и  $(A)_0 = 0,004$  моль/л. (кривая 1),  $(A)_0 = 0,0083$  моль/л (кривая 2) и  $(A)_0 = 0,016$  моль/л (кривая 3).

Из данных таблицы 2 и кривых рисунка 5 следует, что до глубины полимеризации 64—80% скорость ее постоянная, не зависящая от начальных концентраций как мономера, так и триэтанолamina. Аналогичная картина наблюдается и при  $(A)_0 = \text{постоянная}$  и  $(P)_0 = \text{переменная}$  (0,004, 0,0083 и 0,016 моль/л). Участки кинетических кривых полимеризации бс и сд обсуждены нами ранее [3].

При постоянстве скорости полимеризации кинетические кривые для различных значений  $(A)_0$  отличаются друг от друга только величиной периода индукции полимеризации, увеличивающейся при уменьшении начальных концентраций триэтанолamina (и персульфата).

### Обсуждение результатов

В опытах без доступа воздуха как винилацетат, так и акрилонитрил замедляют реакцию между персульфатом и триэтанолaminом: первый в три с лишним раза, а второй — в 2,5 раза при 20° (см. табл. 1). При этом скорость расхода иодометрически определяемого соединения при наличии в растворе винилацетата (и его полимера) и ацидиметрически определяемого основания при наличии АКН описывается одним и тем же уравнением второго порядка. Разница лишь в том, что первая имеет период индукции, а у второго он отсутствует. Замедление реакции персульфат + триэтанолamin в присутствии мономеров понятно: молекулы мономеров захватывают промежуточные радикалы и обрывают реакционные цепи, сами при этом полимеризуются (см. рис. 5). Этим самым лишний раз доказывается радикально-цепной характер реакции персульфат + триэтанолamin.

Одновременное присутствие кислорода при наличии мономера в растворе еще больше замедляет реакцию персульфата с триэтанолaminом. Замедляющее действие кислорода значительно сильнее сказывается в присутствии акрилонитрила (6,6 раз при 20°), чем в присутствии винилацетата) всего в 1,1—1,2 раза при той же температуре (см. табл. 1). Это может быть объяснено тем, что полимеризация винилацетата инициируется  $\text{SO}_4^-$  ион-радикалами, между тем, как в

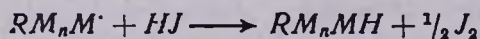
инициировании полимеризации акрилонитрила принимают участие также радикалы  $AO_2^{\cdot}$ , образовавшиеся по реакции



(Полиакрилонитрил действительно может содержать аминогруппу [5]). Если допустить, что  $AO_2^{\cdot}$  или  $AOOH$  тоже способны вступать в реакцию с триэтаноломином, то молекула АКН, захватывая  $AO_2^{\cdot}$  (или  $AOOH$ ), лишает его возможности вступить в реакцию с триэтаноломином и расход последнего еще больше замедляется при одновременном присутствии и мономера и кислорода. Следует обратить внимание на то, что в отсутствии кислорода (т. е. в отсутствии  $AO_2^{\cdot}$  радикалов) замедляющее реакцию  $P + A$  действие акрилонитрила меньше (2,5 раза), чем винилацетата (3 с лишним раза). Это значит, что эффективность захвата  $SO_4^{\cdot-}$ -ион-радикалов молекулами акрилонитрила меньше, чем молекулами винилацетата. Что радикалы  $AO_2^{\cdot}$  способны инициировать полимеризацию акрилонитрила, видно также из участка кривых „сд“ рисунка 5 (см. также нашу работу [3]). Из этого рассуждения следует, что при полимеризации ВА, инициированной системой персульфат-триэтанолламин при доступе воздуха, наличие участка „сд“ на кинетической кривой полимеризации сомнительно.

Достоинно внимания то, что и при доступе воздуха в присутствии мономеров скорости расхода перекиси и амина описываются тем же простым уравнением второго порядка (самоускорение, наблюдаемое в отсутствии мономеров и в присутствии кислорода, исчезает при наличии мономеров).

Остается вопрос о наличии периода индукции при иодометрическом анализе (и отсутствии такового при ацидиметрическом анализе). Следует обратить внимание во-первых на то, что период индукции при иодометрическом анализе в присутствии мономера увеличивается на очень малую величину при одновременном присутствии кислорода (сравнить кривые 3 и 4 рис. 1). Это значит, что наличие  $AO_2^{\cdot}$  или  $AOOH$  очень мало увеличивает период индукции. Во-вторых период индукции при опыте в присутствии кислорода и ВА очень близок по величине с периодом индукции при опыте в присутствии кислорода и АКН (сравнить кривую 7 рис. 1 с кривой 1 рис. 3 при 20°C). В третьих, из сравнения кривой 5 рисунка 1 с кривой 2 рисунка 5 следует, что период индукции расхода иодометрически определяемого вещества при реакции  $P + A$  в присутствии кислорода и мономера близок по величине с периодом индукции полимеризации при приблизительно одинаковых концентрациях персульфата и триэтанололамина в том и другом случаях (0,01, 0,01 и 0,0085 и 0,0085 моль/л). Наконец, необходимо иметь ввиду, что из иодистого водорода (подкисленный раствор иодистого калия) способен выделить иод не только персульфат, но и растущий полимерный радикал:





пока этот радикал находится в молекулярно-дисперсном состоянии, т. е. цепи еще очень короткие. При росте и удлинении цепи образуется новая фаза, рост и обрыв цепей в мицеллах ускоряется, т. е. устанавливается очень низкая стационарная концентрация радикалов, выделяющих иод и дальнейший расход персульфата становится иодометрически определяемым. Эти рассуждения соответствуют наблюдениям: „Иодометрический период индукции“ увеличивается по мере возрастания количества мономера в системе, „полимеризационный период индукции“ сокращается при увеличении концентрации амина и персульфата.

Из приведенных рассуждений вполне понятно отсутствие „ацидиметрического периода индукции“.

Известно, что скорость эмульсионной полимеризации выше определенной концентрации инициатора в растворе не зависит от последней. Это и наблюдается у нас (см. рис. 5). Значит, в наших опытах после периода индукции полимеризация протекает по закону эмульсионной полимеризации; эмульгатором служит образовавшийся в ходе реакции полиакрилонитрил.

Երևանский государственный университет,  
кафедра физической химии  
и проблемная лаборатория

Поступило 24 IV 1967

**ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՏՐԻԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՀՆՏ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ՎԻՆԻԿԱՅԵՏԱՏԻ ԵՎ ԱԿՐԻԼԱՆԻՏՐԻԼԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ. Հ. ՉԱԼՏԻԿՅԱՆ, Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Ուսումնասիրել ենք կալիումի պերսուլֆատ + տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկայի վրա վինիլացետատի (ՎԱ) և ակրիլանիտրիլի (ԱԿՆ) փոքր քանակությունների ազդեցությունը տարբեր ջերմաստիճաններում պերսուլֆատի, տրիէթանոլամինի, մոնոմերների սկզբնական տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում:

Ցույց ենք տվել, որ ՎԱ և ԱԿՆ թթվածնի թե ներկայությամբ, և թե բացակայությամբ դանդաղեցնում են ռեակցիան, թթվածնի ազդեցությունն ավելի ուժեղ է արտահայտվում ԱԿՆ-ի, քան ՎԱ-ի ներկայությամբ: ՎԱ-ի և ԱԿՆ-ի ներկայությամբ նկատվում է ռեակցիայի «ինդուկցիոն լողաչափական ժամանակամիջոց», բայց չի նկատվում ռեակցիայի «թթվաչափական ինդուկցիոն ժամանակամիջոց»: Տրված է այդ երևույթի բացատրությունը:

Նշված սիտեմում ՎԱ-ն և ԱԿՆ պոլիմերանում են, ընդ որում ԱԿՆ-ի պոլիմերացումը ընթանում է ինդուկցիոն ժամանակամիջոցով, որը կրճատվում է հարուցիչների (պերսուլֆատ և տրիէթանոլամին) սկզբնական կոնցենտրացիաները մեծացնելիս: Ինդուկցիոն ժամանակամիջոցից հետո պոլիմերացումը ընթանում է մուլսիոն պոլիմերացման նման:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, 31, 72 (1960).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, № 1, стр. 35 (1964).
3. Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, „Ученые записки“ ЕрГУ (в печати).
4. „Мономеры“. Сб. статей, ИЛ, Москва, 1951, стр. 17.
5. Н. Kiyuchi, M. Nishio Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1476 (1964); C. A., 62, 3338h (1965).