

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+531.1

КОНСТАНТЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ
 И РОСТА РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТ
 КАЛИЯ—ДИМЕТИЛАМИНОЭТАНОЛ

Т. Т. ГУКАСЯН, Р. П. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1978

Изучены кинетика и механизм реакции персульфат калия—диметиламиноэтанол в водном растворе, в инертной среде. Установлено, что реакция радикально-цепная. Методом ингибирования показано, что скорость инициирования выражается уравнением

$$W_{\text{ин.}} = K_{\text{ин.}} \cdot [P]_0 \cdot [A]_0, \quad \text{где } K_{\text{ин.}} = 5,6 \cdot 10^6 \exp^{-10360/RT} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Определена также константа скорости акта роста и ее температурная зависимость

$$K_p = 6,7 \cdot 10^8 \exp^{-7000/RT} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Системы персульфат—третичные амины являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации [1]. В присутствии R_3N энергия активации гомолиза персульфата калия уменьшается примерно на 15 ккал/моль. Это позволяет вести полимеризацию при низких температурах. На кинетику распада персульфата калия большое влияние оказывает строение молекулы аминоспирта [2]. Природа промежуточно образующихся частиц рассмотрена в работах [1, 3]. В работе [4] показано, что персульфатом с большей вероятностью окисляется этильная группа, а не оксиэтильная. С этой точки зрения интересно было изучить окисление диметиламиноэтанола персульфатом калия с целью выяснения механизма данной реакции.

Экспериментальная часть и обсуждение

Персульфат калия очищался по методике, описанной в [4]. Опыты проводились в бидистилляте, в интервале 15—30°, в бескислородной среде.

Скорость реакции определялась иодометрически, по убыли концентрации непрореагировавшего персульфата.

Суммарная скорость реакции персульфат калия—диметиламиноэтанол выражается уравнением

$$W = K_{эф.} [P_0 - x]^2 [A_0 - 2x],$$

где $K_{эф.} = 1,05 \cdot 10^{10} \exp(-E/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $[P_0 - x]$ и $[A_0 - x]$ — текущие концентрации персульфата и аминспирта, соответственно.

Стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ($\text{RNO}\cdot$), кислород и винилацетат сильно замедляют эту реакцию, что указывает на ее радикально-цепной характер (рис. 1).

Для определения констант элементарных актов инициирования ($K_{ин.}$) и роста (K_p) пользовались методом Плюснина и Чиркова [5]. Скорость инициирования при различных температурах определялась по формуле (рис. 2)

$$W_{ин.} = f \frac{(\text{RNO}\cdot)}{\tau}$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, который для $\text{RNO}\cdot$ равен единице; τ — индукционный период, мин.

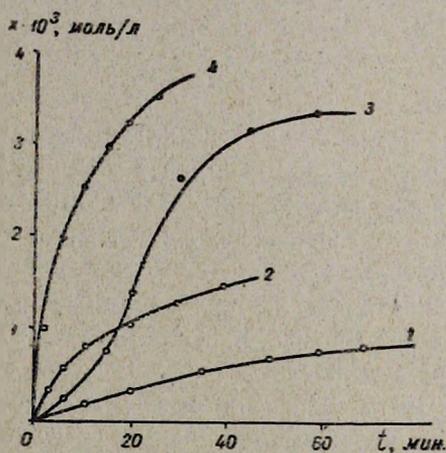


Рис. 1. Влияние кислорода (1), винилацетата (2), $\text{RNO}\cdot$ (3) на скорость реакции (4) персульфат калия—диметиламиноэтанол.

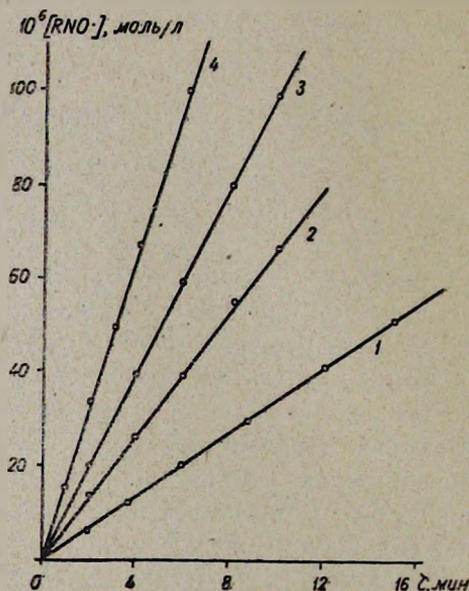
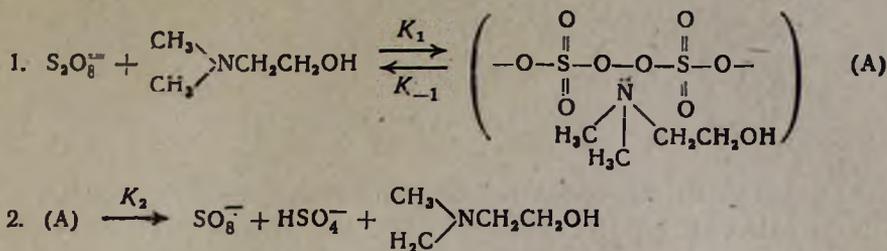


Рис. 2. Определение скорости инициирования реакции при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30.

Было установлено, что скорость инициирования реакции зависит от концентрации персульфата калия и аминспирта в первой степени и описывается уравнением

$$W_{ин.} = K_{ин.} [P]_0 [A]_0$$

Вероятный механизм иницирования можно представить схемой



Из этой схемы следует, что константа скорости иницирования имеет следующий вид:

$$K_{\text{ин.}} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2}$$

С помощью вышеуказанного метода [5] нами рассчитана стационарная концентрация аминспиртовых радикалов по формуле

$$W_{\text{ин.}} = W_{\text{обр.}} = \frac{[A^*]_{\text{ст.}}}{\tau_2 - \tau_1}$$

откуда

$$[A^*]_{\text{ст.}} = (\tau_2 - \tau_1) \cdot W_{\text{ин.}}$$

где τ_1 —продолжительность торможения реакции, τ_2 —индукционный период реакции, рассчитанный для текущей концентрации данного момента.

Зная $[A^*]_{\text{ст.}}$, легко рассчитать константу скорости роста (K_p)

$$W_p^0 = K_p \cdot [P]_0 \cdot [A^*]_{\text{ст.}}$$

откуда

$$K_p = \frac{W_p^0}{[P]_0 \cdot [A^*]_{\text{ст.}}}$$

Значения кинетических параметров реакции персульфат калия—диметиламиноэтанол при различных температурах приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры	T, °K		
	288	293	298
$K_{\text{эф.}} \cdot 10^{-3}$	1,94	2,50	3,32
$W_{\text{ин.}} \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,43	6,40	10,00
$K_{\text{ин.}} \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	7,00	12,00	20,00
$K_p \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,10	4,20	6,20

Полученные данные хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$\left. \begin{aligned} K_{ин.} &= 5,6 \cdot 10^8 \exp(-10350/RT) \\ K_p &= 6,7 \cdot 10^8 \exp(-7000/RT) \end{aligned} \right| K_{эф.} = 1,05 \cdot 10^{10} \exp(-9000/RT)$$

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԱՆՈԼ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԵՎ ՋԱՐԳԱՑՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ

Ք. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԵԻԹԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատ-դիմեթիլամինոէթանոլ ռեակցիայի կինետիկան և մեխանիզմը ջրային լուծույթում և ցույց է տրվել, որ այն ռադիկալային-շղթայական բնույթի է: Ինհիբիցման եղանակով որոշվել է ռեակցիայի հարուցման արագությունը:

$$W_{i.e.} = K_{i.e.} (P)_0 (A)_0$$

որտեղ

$$K_{i.e.} = 5,6 \cdot 10^8 e^{-10350/RT} \text{ մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1},$$

ինչպես նաև զարգացման ակտի հաստատունը և ջերմաստիճանային կախվածությունը:

$$K_g = 6,7 \cdot 10^8 \exp^{-7000/RT} \text{ մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}:$$

THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY ACTS OF THE INITIATION AND GROWING FOR THE POTASSIUM PERSULPHATE-DIMETHYLAMINOETHANOL REACTION

T. T. GHOKASSIAN, R. P. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics and mechanism of the reaction of potassium persulphate-dimethylaminoethanol in an aqueous solution has been investigated. It has been established that this reaction proceeds by a radical-chain mechanism. The initiation rate is expressed by the equation.

$$W_{in} = K_{in} [P]_0 [A]_0$$

where

$$K_{in} = 5,6 \cdot 10^8 e^{-10350/RT} \text{ m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

The growing act constant and its temperature dependence has been determined by $K_g = 6,7 \cdot 10^8 \exp^{-7000/RT} \text{ m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, Р. М. Асатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 277 (1968).
2. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1977.
3. Б. М. Согомоян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
4. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касахян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1968.
5. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, 777 (1966).