ԿՀՊ+ՕՄՖ+Co^{2+} ռեակցիայի գումարային արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W^0_{\text{գում}} = K_{\text{ոչկատ}} [\text{ՕՄՖ}]_0 [\text{ԿՀՊ}]_0 + K_{\text{կատ}} [Co^{2+}]^{0,5} \cdot [\text{ՕՄՖ}]_0 [\text{ԿՀՊ}]_0$$

Չկատալիզված և կատալիզված ռեակցիաների արագության հաստատունների ջերմաստիճանային կախվածությունները բավարարում են Արենիուսի հավասարմանը՝

$$K_{\text{ոչկատ}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}$$

$$K_{\text{կատ}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}$$

THE KINETICS OF THE REACTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE WITH OCTYL MORPHOLINE IN AQUEOUS SOLUTION WITHOUT AND IN THE PRESENCE OF Co (II)

S. K. GRIGORIAN

The kinetics of cumene hydroperoxide (CHP) reaction with octyl morpholine (OM) and Co (II) has been studied in 50—80° temperature range. The first reaction occurs by non radical mechanism, the second is radical chain.

The over-all rate law (W°_Σ) has the following expression

$$W^\circ_\Sigma = \{K_{\text{noncat}} + K_{\text{cat}} [Co^{2+}]^{0,5}\} [OM]_0 [CHP]$$

where

$$K_{\text{noncat}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT)\ M^{-1}\ min^{-1}$$

$$K_{\text{cat}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT)\ M^{-1}\ min^{-1}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, З. З. Меликсетян*, Арм. хим. ж., 21, 7 (1968).
2. *С. К. Григорян*, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).
3. *С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян*, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).

УДК 541.127+678.744.422

РОЛЬ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Б. М. СОГОМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Показано, что присутствие фенилдиэтаноламина (ФДЭолА) не влияет на кинетические параметры при полимеризации стирола в массе, если процесс инициируется радикалами динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), генерируемыми его термическим и фоторазложением. При полимеризации же стирола, инициированной системой перок-

сид бензоила (ПБ)—фенилдиэтаноламин, наблюдаются отклонения от «идеальной» кинетики. Причина аномалии—изменение механизма обрыва цепей: квадратичный обрыв макрорадикалов переходит в обрыв на первичных радикалах инициатора.

Рис. 2, табл. 5, библ. ссылок 12.

Работы по кинетике полимеризации винилацетата (ВА) [1—3], стирола (СТ) [4—6], метилметакрилата (ММА) [7, 8], инициированной окислительно-восстановительными системами ПБ—алкиламиноспирты, а также ДАК, можно в общем охарактеризовать следующим образом: 1) если инициатором служит ДАК, то присутствие алкиламиноспиртов не сказывается ни на общей скорости полимеризации, ни на скорости инициирования, ни на константах роста и обрыва цепей; 2) если генерация цепей производится системой ПБ—алкиламиноспирт, то наблюдаются отклонения от «идеальной» кинетики.

Среди аминоспиртов достоин внимания ФДЭолА, который, будучи аминоспиртом, должен проявлять присущие им свойства и в то же время должен обладать стабилизирующим действием на полимер.

Исследование системы ПБ—ФДЭолА как инициатора полимеризации даст возможность обобщить сделанные ранее наблюдения, распространить заключения, сделанные на примере алкиламиноспиртов, на ариламиноспирты и окончательно выявить причину отклонений от «идеальности».

Целью настоящей работы является выявление роли ФДЭолА в элементарных стадиях полимеризации стирола.

Экспериментальная часть

Стирол обрабатывался 10% раствором щелочи, после отмывания щелочи и высушивания от влаги перегонялся при пониженном давлении. ФДЭолА использован марки «х. ч.».

Скорость полимеризации определялась дилатометрически, скорость инициирования— методом ингибирования. Ингибитором служил стабильный иминоксильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил.

Вначале инициирование в присутствии ФДЭолА проводилось ДАК, т. к. известно, что амины не влияют на скорость его термического разложения [9—11], следовательно, участие амина в стадии инициирования цепей заведомо исключается. В таком случае влияние амина должно проявиться в росте и обрыве цепей.

В табл. 1 приведены значения суммарной скорости полимеризации стирола и скорости инициирования цепей в отсутствие и в присутствии ФДЭолА. Неизменность $W_{пм}$ и $W_{ин}$ дает основание предполагать инактивность ФДЭолА в стадиях формирования макромолекул.

Сопоставление некоторых кинетических параметров полимеризации стирола в присутствии ФДЭолА с соответствующими величинами в присутствии алкиламиноспиртов [5] и без амина [12] подтверждает высказанное выше предположение (табл. 2).

В табл. 3 приведена величина $K_p/\sqrt{K_{об}}$, определенная в присутствии ФДЭолА при разных температурах, в сравнении с известной в

литературе аналогичной величиной без амина. Она может служить критерием влияния амина на $K_р$ и $K_{об}$. Совпадение данных очевидно. Если заключение об отсутствии влияния ФДЭолА на $K_р$ и $K_{об}$ верно, следует ожидать, что наличие амина не скажется на суммарной скорости полимеризации и величине $K_р/\sqrt{K_{об}}$ и в том случае, если процесс инициируется фотохимическим разложением ДАК. Так и оказалось на самом деле (табл. 4).

Таблица 1

Скорости инициирования и полимеризации стирола в отсутствие и в присутствии ФДЭолА [ДАК]=0,05 *моль/л*, t=50°

[ФДЭолА], *моль/л*	$W_{пм}\cdot10^5$, *моль/л·с*	$W_{ин}\cdot10^7$, *моль/л·с*
0	5,65	1,42
0,004	5,60	1,48
0,008	5,45	1,45

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола без амина и в присутствии различных аминоспиртов при t=40°, [ДАК]=0,05 *моль/л*

Кинетические параметры	Без амина	ЭДЭолА	ДЭЭолА	ФДЭолА
$W_{ин}\cdot10^8$, *моль/л·с*	—	3,7	3,8	3,1
$W_{пм}\cdot10^5$, *моль/л·с*	—	2,11	2,19	1,93
$K_р/\sqrt{K_{об}}$, $(л/моль\cdot с)^{1/2}$	0,011; 0,014	0,013	0,013	0,012
$E_{пм}$, *кДж/моль*	89,2	90,0	91,7	90,0
$E_{ин}$, *кДж/моль*	125,6	126,0	126,4	129,4
$E_р-\frac{1}{2}E_{об}$, *кДж/моль*	27,2; 23,9	26,8	28,5	25,1

Таблица 3

Температурная зависимость $K_р/\sqrt{K_{об}}$ в отсутствие и в присутствии ФДЭолА. [ДАК]=0,05 *моль/л*

[А], *моль/л*	0	0,008
t, °С	$K_р/\sqrt{K_{об}}$	$K_р/\sqrt{K_{об}}$
40	0,0125	0,0112
45	0,0146	0,0142
50	0,0170	0,0171
55	0,0195	0,0190

Таблица 4

Влияние ФДЭолА на кинетические параметры при фотополимеризации стирола λ=365 *нм*, [ДАК]=0,05 *моль/л*, t=40°

[ФДЭолА], *моль/л*	$W_{пм}\cdot10^4$, *моль/л·с*	$W_{ин}\cdot10^8$, *моль/л·с*	$K_р/\sqrt{K_{об}}$, $(л/моль\cdot с)^{1/2}$
0	1,11	2,0	0,009
0,004	0,94	2,0	0,008
0,008	1,05	2,4	0,008

Таким образом, при полимеризации стирола, инициированной термическим и фотохимическим разложением ДАК, присутствующий в реак-

ционной смеси ФДЭолА не принимает участия в инициировании, росте и обрыве полимерных цепей.

Кинетическая картина оказывается сложнее, когда в сочетании с ФДЭолА вместо ДАК берется ПБ.

Кинетическое исследование системы ПБ—ФДЭолА как инициатора полимеризации стирола проведено в разных концентрационных интервалах:

а) при избытке пероксида: [А]=0,002—0,01; [ПБ]=0,05; [ПБ]=0,025—0,06; [А]=0,007 *моль/л*.

б) при избытке амина: [А]=0,0075—0,05; [ПБ]=0,01; [ПБ]=0,025—0,01; [А]=0,05 *моль/л*.

В обоих случаях инициирование описывается уравнением второго порядка.

а) В этой серии опытов в уравнении эффективной скорости полимеризации порядок по компонентам инициатора «нормальный», равный 0,5. В табл. 5 приведены скорости инициирования в отсутствие и в присутствии ФДЭолА. Значительное ускорение генерации свободных радикалов в присутствии ФДЭолА очевидно.

Таблица 5

Роль ФДЭолА в стадиях зарождения, роста и обрыва цепей, [ПБ]=0,05 *моль/л*

t, °С	[ФДЭолА], *моль/л*	$W_{ин} \cdot 10^7$, *моль/л·с*	$\frac{W_{пм(А)}}{W_{пм(0)}}$	$\frac{W_{ин(А)}}{W_{ин(0)}}$	$\frac{W_{пм(А)}}{W_{пм(0)}}$	$\sqrt{\frac{W_{ин(А)}}{W_{ин(0)}}}$
40	0	0,13	—	—	—	
	0,002	6,0	4,5	46,1	0,66	
	0,005	15,0	6,9	115,4	0,64	
	0,007	22,2	8,8	170,8	0,68	
	0,010	31,5	10,4	242,3	0,67	
50	0,002	—	3,54	20,8	0,78	
	0,008	—	6,95	93,3	0,72	

Однако, если бы роль амина заключалась только в ускорении инициирования, то следовало бы ожидать, что

$$\frac{W_{пм(А)}}{W_{пм(0)}} = \sqrt{\frac{W_{ин(А)}}{W_{ин(0)}}} \qquad (1)$$

Данные табл. 5 говорят, что ФДЭолА участвует не только в стадиях инициирования, но и в росте или обрыве цепей, а может, в обоих процессах одновременно.

б) В этой серии опытов наблюдается отклонение от классического уравнения как по амину, так и по пероксиду (рис. 1, 2).

Заслуживает внимания факт, что в области «нормальной» кинетики, т. е. при [А]<0,025 *моль/л*, величина $K_p/\sqrt{K_{об}}$ с амином и без амина одинакова. Различие имеет место в области «аномалии».

В изложенном экспериментальном материале независимо от концентрационных условий эксперимента наблюдаются отклонения от «идеальной» кинетики: аномально низкий порядок в уравнении скоро-

сти ПМ как по амину, так и по перекиси и несоблюдение равенства (1). В чем их причина?

Если бы предположение, сделанное в [1, 2, 4], было верным, а именно: изменение реакционной способности макрорадикала происходило в результате его связывания в комплекс с аминоспиртом, следовало бы ожидать влияния амина и на скорость ПМ стирола, инициированной термическим и фотохимическим разложением ДАК. Однако присутствие ФДЭолА никак не сказывается на скорости ПМ стирола, если она инициируется радикалами ДАК, генерируемыми его термическим или фоторазложением.

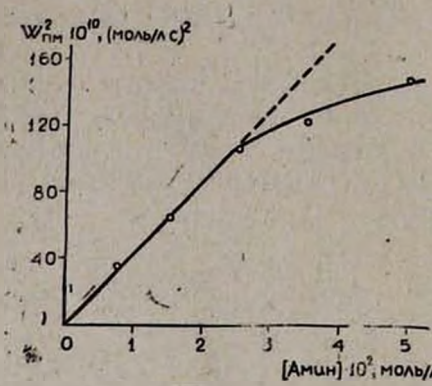

Рис. 1. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации амина при $t=40°$ и [ПБ]=0,01 *моль/л*.

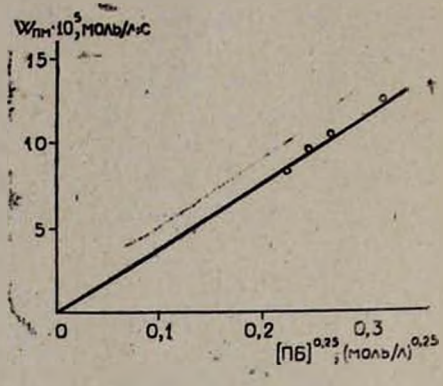

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от [ПБ]^{0,25} при $t=40°$, [ФДЭолА]=0,05 *моль/л*.

Такой результат следовало ожидать, т. к. в [5] однозначно показано, что при ПМ стирола $K_р$ и $K_{об}$ в присутствии алкиламиноспиртов не изменяются, что говорит об их инактивности относительно полистирольных радикалов.

Указанные отклонения, по-видимому, можно объяснить тем, что при высоких скоростях инициирования механизм квадратичного обрыва на макрорадикалах сводится к обрыву, протекающему на первичных радикалах.

Таким образом, полученные результаты находятся в согласии с предшествующими работами. Из настоящей работы следует, что ФДЭолА в сочетании с ПБ заметно ускоряет генерацию свободных радикалов. При концентрациях амина, превышающих 0,025 *моль/л*, радикалы амина участвуют в акте обрыва цепей.

ԱԶՈՒԶՈԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԵՎ ՖՈՏՈՔԱՅՔԱՅՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՍՏԻՐՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՖԵՆԻԼԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ

Յույց է տրված, որ ֆենիլդիէթանոլամինի առկայությունը չի ազդում ստիրոլի պոլիմերման կինետիկական պարամետրերի վրա, երբ պրոցեսը հարուցվում է ջերմային և ֆոտոքայքայումից առաջացած ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ռադիկալներով։

THE INFLUENCE OF PHENYLDIETHANOLAMINE ON THE DECOMPOSITION OF AZO-*bis*-ISOBUTYRONITRILE AND BENZOYL PEROXIDE ON STYRENE POLYMERIZATION

B. M. SOGOMONIAN

It has been established that phenyldiethanolamine-azo-*bis*-isobutyronitrile-benzoylperoxide (I) has no influence upon styrene bulk polymerization kinetics when the process was initiated by thermic and photodecomposition of azo-*bis*-isobutyronitrile (II). The kinetics of styrene polymerisation initiaded with system did not obey the ideal polymerization law.

The polymerization rate order for both (I) and (III) is less than 0,5.

The reason of the deviation from the ideal kinetics has been explained assuming that there is a change in a chain termination mechanism. This is due to the reaction of the growing macroradicals with primary ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. *Н. М. Бейлерян, С. А. Мхитарян*, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. *Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян*, Уч. зап. ЕГУ, 2, 143 (1980).
4. *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян*, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
5. *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян*, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
6. *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян*, Арм. хим. ж., 32, 695 (1979).
7. *Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян*, Уч. зап. ЕГУ, 2, 118 (1974).
8. *Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян*, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
9. *Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян*, Уч. зап. ЕГУ, 3, 72 (1970).
10. *C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston*, Trans. Farad. Soc., 55, 1451 (1959).
11. *Th. Meltzer, A. Tobolsky*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
12. *С. Х. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.

УДК 669.4.5

КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ СВИНЦА ЦИНКОМ И АЛЮМИНИЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Н. С. САРКИСЯН, О. Н. ШАХБАЗЯН, С. К. КАРАПЕТЯН и А. Х. МЕЛИКСЕТЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии, Ереван

Поступило 15 X 1980

Установлено, что вытеснение свинца как цинком, так и алюминием из хлоридных растворов, насыщенных поваренной солью, протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры на константу скорости реакции (для обоих процессов). Определена зависимость скорости реакции от скорости вращения диска. Вычислены экспериментальные энергии активации реакций цементации и коэффициент диффузии комплексного хлорида свинца в солянокислых растворах, насыщенных поваренной солью.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 8.

При продувке медных штейнов на черновую медь образуется значительное количество тонкодисперсных пылей, которые осаждаются в