

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Метелица Д. И. — Усп. хим., 1972, т. 41, № 10, с. 1737.
2. Ахрем А. А., Киселев П. А., Метелица Д. И. — ДАН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 593.
3. Шапилов О. Д., Борисова А. М., Костюковский Я. Л., Павлова Г. И. — ЖПХ, 1974, т. 47, № 10, с. 1305.
4. Карножитский В. — Органические перекиси. М., Инлитиздат 1961, с. 39.
5. Зеликман Е. С., Юрьев Ю. Н., Березова Л. В., Тарасенко Е. П. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 9, с. 1775.
6. Альберт А. А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, М., Химия, 1964, с. 66.
7. Koubek E., Haggett M. L., Battaglia C. J., Khairat M., Ibne-Rasa, Ryan H. Y., Edwards J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, № 15, p. 2263.
8. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Малиновский М. С. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 1, с. 50.
9. Харчук В. Г., Петров Л. А., Коленко И. П. — ЖПХ, 1985, т. 58, № 6, с. 1332.
10. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Малиновский М. С., Войцеховская О. М. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 5, с. 1187.
11. Энгелс Р. П. — Кинетика реакций в жидкой фазе, М., Химия, 1973, с. 12.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 99—103 (1987 г.)

УДК: 541.124

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛАНИЛИН-ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ВИНИЛАЦЕТАТ

Э. Р. САРУХАНЫАН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Показано, что при 50—60° макрокинетический закон скорости иницирования реакции диметиланилин-пероксид бензоила в винилацетате и смеси ВА-бензол одинаков, и независимо от температуры и концентрации соразтворителей описывается уравнением:

$$w_i = k_i [\text{ДМА}] [\text{ПБ}]$$

Добавление бензола приводит к уменьшению w_i .

Показано также, что основность—не единственное характерное свойство растворителя, обуславливающее его влияние на акт иницирования.

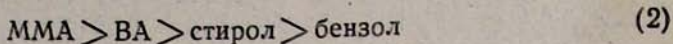
Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

При изучении окисления диметиланилина (ДМА) пероксидом бензоила (ПБ) было установлено, что скорость акта иницирования (w_i) увеличивается с ростом протоноакцепторной способности растворителя [1]. В интервале 0—30° макрокинетический закон скорости окисления ДМА-ПБ в бинарной смеси бензол-пиридин с изменением состава смеси и температуры не меняется и описывается уравнением:

$$w_i = k_i [\text{ДМА}] [\text{ПБ}] \quad (1) [2]$$

Изучение полимеризации стирола, инициированной системой ДМА—ПБ в бензоле, показало, что с увеличением доли мономерного растворителя w_1 уменьшается [3].

Если исходить из основности растворителя, то, согласно [4], в зависимости от природы растворителя w_1 должна уменьшаться в следующем порядке:



В настоящей работе поставлена задача уточнить влияние мономерного соразтворителя (в частности ВА) на w_1 . С этой целью реакция ДМА—ПБ изучена в ВА и смеси ВА—бензол.

Полученные результаты и их обсуждение

Скорость инициирования определялась dilatометрически методом ингибирования. В качестве ингибитора применялся стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (RNO \cdot), эффективность которого в присутствии ПБ не зависит от природы растворителя (бензол, ВА, стирол) [1—3, 5].

В ранних исследованиях показано, что скорость генерирования радикалов при инициировании полимеризации только ПБ в ВА и смеси ВА—бензол не зависит от состава среды [5]. Так как скорость инициирования в присутствии ДМА $w_1^{\text{ДМА} \neq 0}$ в 5—10 раз превышает w_1 в отсутствие ДМА, то

$$w_1^{\text{сум}} \simeq w_1^{\text{ДМА} \neq 0} \quad (3)$$

Опыты проводились в условиях постоянства произведения концентраций ДМА и ПБ (табл. 1). Из полученных данных следует, что скорости при разных их соотношениях равны, т. е. порядки реакции по компонентам равны единице. Это подтверждается данными рис. 1—3. При 50—60° макрокинетический закон одинаков независимо от температуры и концентрации бензола и описывается уравнением (1).

Следовательно, в ВА и смеси ВА—бензол порядок по инициатору не переменный в отличие от реакции, проводимой в стироле [3]. Скорость инициирования в ВА больше, чем в стироле. Добавление бензола приводит к уменьшению w_1 в ВА (табл. 2) и к увеличению ее в стироле [3]. Такое влияние бензола противоречит ряду (2) и закону аддитивности действия растворителя.

Следовательно, основность—не единственное характерное свойство растворителя, влияющее на акт инициирования. Полученные данные можно объяснить, приняв, что добавление бензола к стиролу приводит к разрушению внутримолекулярных π - π связей между винильными группами и ароматическим кольцом, а добавление к ВА, наоборот, приводит к образованию такой же связи (уже межмолекулярной) и изменению протоноакцепторных свойств растворителей.

Чтобы исключить влияние на исследуемый процесс взаимодействия реагентов с ВА, методами УФ и ЭПР изучено взаимодействие ПБ и ДМА в отдельности с ВА в бензоле. Экспериментальные данные по-

казывают, что образования определенного типа химического соединения между ПБ и ВА и ДМА и ВА не наблюдается.

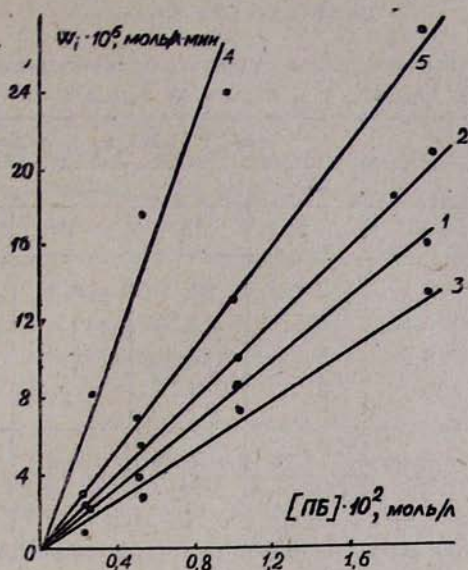


Рис. 1. Зависимость скорости иницирования от концентрации ПБ при: 50°C, [ДМА]₀ = 5 · 10⁻³, 1. [ВА] = 10,5, 2. [ВА] = 8,7, 3. [ВА] = 4 моль/л. 60°C, 4. [ВА] = 10,5, [ДМА]₀ = 5 · 10⁻³ моль/л, 5. [ВА] = 8,7, [ДМА]₀ = 2,5 · 10⁻³ моль/л.

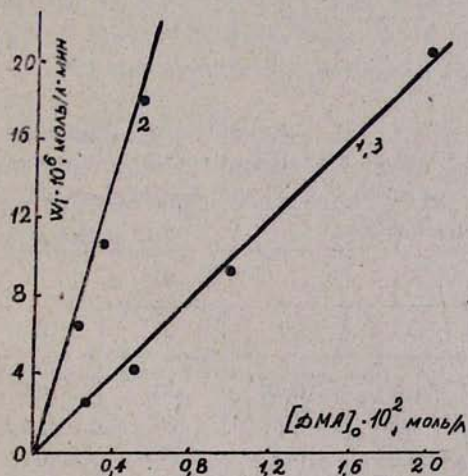


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования от концентрации ДМА при: 1. 50°C, [ВА] = 10,5, [ПБ]₀ = 5 · 10⁻³ моль/л, 2. 60°C, [ВА] = 10,5, [ПБ]₀ = 5 · 10⁻³ моль/л, 3. 60°C, [ВА] = 8,7, [ПБ]₀ = 2,5 · 10⁻³ моль/л.

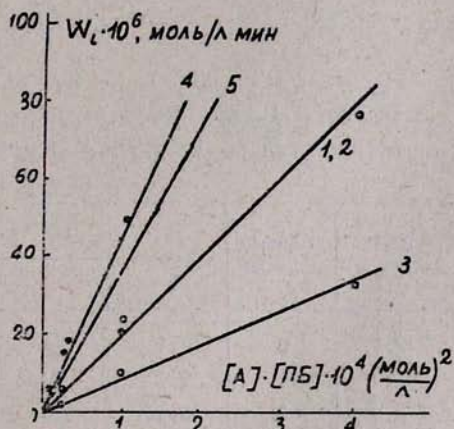


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования от произведения концентраций ПБ и ДМА при равных их концентрациях и 50°C, 1. [ВА] = 10,5, 2. [ВА] = 8,7, 3. [ВА] = 4 моль/л. 60°C, 4. [ВА] = 10,5, 5. [ВА] = 8,7 моль/л.

По нашему мнению, кроме индивидуальных взаимодействий ПБ + ДМА + S_iH, возможно взаимодействие S_iH + S_jH ⇌ S_xH с образованием качественно нового ассоциата, входящего в состав активированного комплекса. В зависимости от состава и структуры S_xH воз-

можно три случая действия растворителя: а) аддитивное действие, б) синергизм действия, в) антагонизм действия.

Таблица 1

Зависимость скорости иницирования от концентрации инициатора (ПБ, ДМА).

1. $[ДМА]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2. $[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3. $[ДМА]_0 = [ПБ]_0$.

Концентрация инициатора, $\cdot 10^2$ л/моль	$(W_i \pm 1) \cdot 10^6$, моль/л·мин					
	50°			60°		
	1	2	3	1	2	3
0,25	2,1	2,9	1,9	8,2	7,7	7,1
0,50	5,5	5,5	5,5	19	19	19
1,0	8,5	8,5	20	22	31	50
2,0	16	21	74	—	140	140
$(k_i \pm 0,1)$ л/моль·мин	0,18	0,20	0,19	0,6	0,55	0,40

С той же целью рассчитаны значения активационных параметров реакции. Оказалось, что энергия активации (E_a) не зависит от состава бинарной смеси ВА-бензол (табл. 2). С изменением состава смеси меняется только энтропия активации (ΔS_0^*), значение которой всегда положительно, т. е.

$$\Delta S_0^* - (\Delta S_{0ПБ} + \Delta S_{0ДМА}) > 0$$

$$\Delta S_0^* > (\Delta S_{0ПБ} + \Delta S_{0ДМА}) \quad (4)$$

Таблица 2

Зависимость активационных параметров реакции ДМА-ПБ от состава бинарной смеси ВА-бензол. 1. $(k_i \pm 0,1)$, (л/моль·мин) $^{-1}$, 2. $(\Delta S_0^* \pm 5)$ Дж/моль·град., 3. $(\Delta H_0 \pm 10)$, кДж/моль

[ВА] моль/л	[бенз.], моль/л	50°			60°		
		1	2	3	1	2	3
2,1	9	0,1	33	108	0,34	33	108
4,0	7	0,1	34	108	0,4	34	108
5,8	5	0,12	36	108	0,4	34	108
8,7	2	0,15	37	108	0,56	37	108
9,5	1	0,17	39	108	0,64	38	108
10,5	0	0,22	41	108	0,76	40	108

$(E_a \pm 14)$, кДж/моль

106

Это означает, что исходные вещества более сольватированы, чем активированный комплекс. С увеличением концентрации ВА эта разница уменьшается, отсюда можно заключить, что исходные вещества более свободны, что и приводит к увеличению скорости иницирования.

ԳԻՄՆԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՇԴԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԱՐՈՒՅՄԱՆ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈՒ-ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ
ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԳՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 50—60°C վինիլացետատում և բենզոլ-վինիլացետատ
բինար խառնուրդում դիմեթիլանիլին-բենզոլպերօքսիդ ռեակցիայի մակրո-
կինետիկական օրենքն անկախ է ինչպես ջերմաստիճանից, այնպես էլ լուծիչի
բաղադրությունից և նկարագրվում է $W_1 = k_1 [DMA] [BP]$ հավասարմամբ:

Ցույց է տրված նաև, որ հիմնայնությունը լուծիչի միակ բնութագրական
հականիշը չէ, որով նա ազդում է W_1 վրա:

Ենթադրվում է, որ բացի ռեակտանտ-լուծիչ փոխազդեցությունից հնարա-
վոր է նաև լուծիչ-լուծիչ փոխազդեցություն, որը բերում է որակապես «նոր
լուծիչի» առաջացմանը:

A STUDY OF THE INITIATION RATE OF DIMETHYLANILINE-
BENZOYL PEROXIDE CHAIN REACTION IN BENZENE-
VINYLACETATE BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN and G. S. SIMONIAN

It has been demonstrated that in the temperature range of 50—60°C the initiation rate law for the chain reaction DMA—BP in a binary mixture of C_6H_6 —VA is expressed by the equation $W_1 = k_1 [DMA] [BP]$ and is independent of temperature and solvent concentration.

An increase in the benzene concentration causes a decrease in the rate.

Apparently, besides the interaction between the reagent and the solvent, another interaction between molecules of benzene and vinylacetate also may occur leading to the formation of qualitatively new associates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 648.
2. Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1981, т. 3, с. 84.
3. Саруханян Э. Р. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 335.
4. Бейлерян Н. М. — Системы амин—перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации, Автореферат дисс. на соис. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1974, с. 18.
5. Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1981, т. 2, с. 85.