

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ АКРИЛОНИТРИЛ-ПИПЕРИДИН И АКРИЛОНИТРИЛ-МОРФОЛИН В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ВОДЕ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 X 1990

Определены константы скоростей реакций акрилонитрила с пиперидином и морфолином в температурном интервале 20—40°, в растворе диметилформамида и воде. С учетом литературных данных о реакциях персульфата калия с пиперидином и морфолином показана несостоятельность утверждения о том, что эти бипарные системы инициируют полимеризацию виниловых соединений. На примере акрилонитрила показано, что полимеризация инициируется системами персульфат калия—третичные амины (продукты взаимодействия акрилонитрила с пиперидином и морфолином).

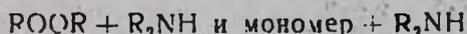
Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Для полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре широко используются инициирующие системы амины—пероксид. В работе [1] установлена корреляция между потенциалом ионизации аминов и логарифмом константы первичного акта их окисления персульфатом калия в водных и пероксидом в неводных растворах.

$$K = A \pm BJ,$$

причем знак «+» характерен для реакций, протекающих преимущественно по нерадикальному механизму, а знак «-» — по радикальному.

Реакции с участием аминов, для которых потенциал ионизации $J > 8$ эВ, протекают преимущественно по нерадикальному механизму, а в случае $J < 8$ эВ — в основном по радикальному механизму. В работе [2] показано, что реакции персульфата калия (ПК) с пиперидином (ПП) и морфолином (МФ) протекают по нерадикальному механизму (т. к. $J > 9$ эВ), т. е. указанные системы в принципе не должны инициировать процесс полимеризации. Согласно же работе [3], системы ПК—ПП и ПК—МФ инициируют полимеризацию виниловых мономеров. Причину противоречия, очевидно, можно объяснить тем, что виниловые мономеры взаимодействуют со вторичными аминами [4, 5] с образованием соответствующих третичных аминов, а последние могут конкурировать с исходными вторичными аминами в реакциях с ПК. Поэтому возникает необходимость определения и сравнения скоростей реакций:



В качестве мономера нами использованы акрилонитрил (АН), хорошо растворимый в ДМФ и ограниченно в воде ~ 10% (1,5 М), в качестве вторичного амина — ПП и МФ, а ROOR — персульфат калия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка исходных веществ проводилась согласно работе [6]. Реакция вторичный амин-виниловый мономер протекает с уменьшением объема, поэтому скорость реакции определялась методом дилатометрии. Для перехода от единицы скорости в *см/время* к *моль/л·время* поступали следующим образом. После завершения реакции ($[AN]_0 \gg [ПП]_0$; $[AN]_0 \gg [MФ]_0$) к смеси добавлялось определенное количество динитрилазонимасляной кислоты (ДАК). Определялась начальная скорость полимеризации, по которой рассчитывалась остаточная концентрация АН с учетом израсходованного количества АН и понижения столба жидкости в капилляре дилатометра. Продукты реакции определялись методом тонкослойной хроматографии.

При изучении реакции АН—ПП в среде ДМФ получен закон скорости

$$W = K[АН][ПП] \quad (\text{рис. 1})$$

Аналогичный закон получен и для реакции АН+МФ, т. е. порядок этих реакций в среде ДМФ является вторым, по компонентам реакции—первым. Рассчитанные значения $K_{\text{эф}}^{40^\circ}$ составляют $7,20 \cdot 10^{-4}$ и $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно. Исследовано влияние температуры на скорость реакций АН+ПП и АН+МФ в среде ДМФ при $[АН] = 1,5 \text{ M}$, $[ПП] = [МФ] = 0,75 \text{ M}$ (табл. 1).

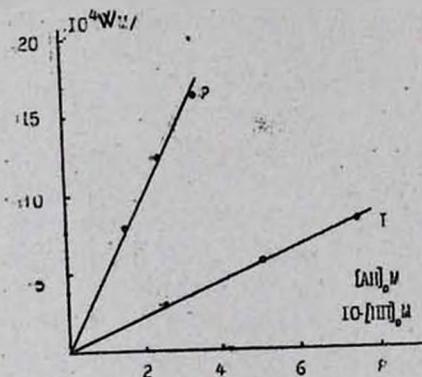


Рис. Зависимость скорости реакции АН—ПП: 1 — от $[ПП]$ при $[АН] = 1,5 \text{ M}$, 2 — от $[АН]$ при $[ПП] = 0,75 \text{ M}$ в растворе ДМФ при $t^\circ = 40^\circ$.

Таблица 1
Зависимость скоростей реакций АН + ПП (W_1) и АН + МФ (W_2) от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40
$W_1 \cdot 10^4 \text{ M/c}$	5,92	7,00	8,12
$W_2 \cdot 10^4 \text{ M/c}$	1,04	1,30	1,51

Рассчитанные по этим данным $E_{\text{эф}}$ для реакции АН—ПП и АН—МФ составляют $12,5 \pm 0,6$ и $10 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$, соответственно.

Сравнение значений скоростей изученных реакций показывает, что $W_{\text{АН+ПП}} > W_{\text{АН+МФ}}$, что может явиться следствием различия основностей ПП и МФ, константы основностей которых $K_{\text{ПП}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ и $K_{\text{МФ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ [7].

Указанные реакции проводились и в водной среде. Показано, что закон скорости реакции АН+ПП и АН+МФ при переходе от ДМФ в водной среде не меняется. Однако скорость реакций в водной среде

в 10 раз больше скорости в ДМФ. Это объясняется тем, что первой стадией реакции мономер-вторичный амин является образование ионной пары, чему благоприятствует полярность среды, значение диэлектрической проницаемости $D_{H_2O} = 8$, $D_{DMF} = 37$. Для обнаружения продуктов реакции АН—ПП [β -пиперидилпропионитрил (β -ПППН)] и АН—МФ [β -морфолилпропионитрил (β -МФПН)] применялся метод тонкослойной хроматографии. Использовались пластинки «Silufol UV-254», элюент—1,4-диоксан-бензол-насыщенный водный раствор аммиака в соотношении 3:3:0,5 и 3:0,5:5. Хроматограммы проявлялись парами йода. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Амин	ПП	β -ПППН	МФ	β -МФПН
R_f (3:3:0,5)	1,5	6,8	2,0	7,0
R_f (3:0,5:0,5)	2,0	7,8	3,0	8,0

В работе [3] показано, что константа скорости реакции ПК—ПП в воде при 30° равна $1,15 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$, а по нашим данным, константа скорости реакции ПП-АН при тех же условиях— $5,2 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$. Для реакции ПК—МФ в воде при 40° константа скорости равна $6,9 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$, а для реакции МФ-АН при тех же условиях— $1,16 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$. Учитывая, что концентрация мономера (АН) в полимеризационной системе на 2—3 порядка выше концентрации ПК, можно считать, что вторичные амины ПП и МФ в основном будут реагировать с мономером (АН), а продукт этой реакции (третичный амин) будет реагировать с ПК и инициировать полимеризацию мономера.

Следовательно, утверждение в работе [3] о том, что инициатором полимеризации виниловых мономеров является система ПК—вторичные амины (ПП, МФ), неверно. В действительности, инициатором реакции является ПК-третичный амин (продукт реакции мономер+вторичный амин).

ՀՐԱՅԻՆ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ-ՊԻՊԵՐԻԴԻՆ ԵՎ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ-ՄՈՐՖՈԼԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԻՐՅԱՆ

20—40° շերտաստիճանային տիրույթում որոշված է շրային և դիմեթիլ-ֆորմամիդի լուծույթներում ակրիլոնիտրիլ (ԱՆ)-պիպերիդին (ՊՊ) և ԱՆ-մորֆոլին (ՄՖ) ռեակցիաների արագության հաստատունները: Հաշվի առնելով վալիումի պերսուլֆատ (ԿՊ)-ՊՊ և ԿՊ-ՄՖ ռեակցիաների արագությունների հաստատունների դրական տվյալները և սույն աշխատանքում ստացված կինետիկական պարամետրերը, ցույց է տրված, որ վինիլային մոնոմերները պոլիմերման հարուցողը ոչ թե ԿՊ-ՊՊ կամ ԿՊ-ՄՖ համակարգերն են, այլ ԱՆ-ՊՊ և ԱՆ-ՄՖ ռեակցիաների արգասիք հանդիսանող երրորդային ամին-ԿՊ համակարգը:

THE KINETICS OF THE REACTIONS ACRYLONITRILE-PIPERIDINE AND ACRYLONITRILE-MORPHOLINE IN DIMETHYLPHORMAMIDE AND WATER MEDIUM

G. S. SIMONIAN, R. M. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The rate constants of the title reactions over 20–40° temperature range have been determined. Taking into account the literature data about the reactions between potassium persulfate and piperidine or morpholine it has been shown the bankruptcy of the assertion that those binar systems initiate polymerization of vinyl monomers. On example of acrylonitrile it has been shown that polymerization is induced by potassium persulfate-tertiary amines initiating systems (the products of interaction between acrylonitrile and piperidine or morpholine).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 129.
2. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Есяян Г. А. — ДАН АрмССР, 1967, т. 44, № 4, с. 171.
3. Fend Xinde, CuO Xingui, Qiu Kunyuan — Гао юньцзы сюэбао. Acta Polym. Sin. 1987, № 5: p. 327. ГЖХ. 6 412, 1988.
4. Бюлер, Пирсон Д. — Органические синтезы, М., Мир, 1973, т. 1, с. 531.
5. Химия алкенов/под ред. С. Патая. М., Химия, 1969, с. 260.
6. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
7. Альберт А., Сержент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, 1964, с. 137.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 344–350 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193.423

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ—НОВЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

В. Н. ОВЧИЯН, А. Р. ОГАНЕСЯН, Л. М. АВАНЕСОВА,
С. Е. АГАБАБЯН и Ц. Р. СТЕПАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 26 VI 1990

Описаны теоретические предпосылки и содержание нового высокоэффективного метода повышения коррозионной стойкости легированных сталей в неокислительных кислотных средах, основанного на предварительной электрохимической обработке их поверхности в силикатных щелочных растворах.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Одно из ведущих направлений создания методов защиты металлов и сплавов от коррозии связано с использованием способности этих материалов пассивироваться в определенных условиях.