

УДК 541.64 : 546.32'227

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ПОЛИМЕРНЫМ ХЛОРИДРАТОМ
N,N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблякимов

Известно, что применение даже неактивных по отношению к перекисным инициаторам эмульгаторов часто вызывает понижение энергии активации реакции иницирования E на 7—14 ккал/моль [1]. По-видимому, это обусловлено протеканием иницирования на границе раздела фаз и «организационными» эффектами, вызываемыми электрическим полем заряженных слоев (ионные эмульгаторы) и структурно-механическими явлениями (неионные эмульгаторы).

Очевидно, что использование «активных» эмульгаторов, например способных к взаимодействию с перекисями по окислительно-восстановительному механизму, будет способствовать еще более значительному снижению E , увеличению скорости образования радикалов и полимеризации.

Высокая эффективность цетилпиридинийхлорида при низких температурах в щелочных средах [2], видимо, объясняется суммарным воздействием описанных выше эффектов.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования кинетики взаимодействия персульфата калия (ПК) с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭАЭМА) и его полимерным хлоридратом (ПХГ). Выбор объектов исследования обусловлен следующими обстоятельствами. 1. Полимеры и сополимеры аминоэфиров обладают поверхностно-активными свойствами [3] и благодаря наличию свободных аминогрупп активны по отношению к перекисям. 2. Применение полимерных «активных» эмульгаторов перспективно из-за возможности образования в их присутствии более регулярных полимеров, благодаря «закрепленности» и определению ориентации иницирующих центров на макромолекулах эмульгатора [1]. 3. Интересно исследовать возможную роль полимерной природы активатора и роль ионных взаимодействий, если иметь в виду, что восстановитель и окислитель в данном случае несут противоположные по знаку заряды.

Экспериментальная часть

Очистку используемого ДЭАЭМА, синтез мономерного хлоридрата (ХГ) и его полимера проводили по описанной ранее методике [4]. КОН и ПК очищали обычными методами. ПХГ получали при 70° при концентрациях ХГ 0,5 моль/л и динитрила азонизомасляной кислоты 0,006 моль/л в этаноле. Молекулярный вес ПХГ, найденный методом светорассеяния в 0,5 М растворе KCl, составлял 28 000.

Кинетику реакций изучали в водных растворах* в атмосфере очищенного азота в присутствии эквимолекулярных (по отношению к ПК) количеств ингибитора гидрохинона (для подавления индуцированного распада) по расходу перекиси йодометрическим методом. В случае использования в качестве активатора ПХГ для изменения содержания свободных аминогрупп добавляли различные количества КОН.

* В случае ДЭАЭМА из-за его ограниченной растворимости в воде использовали 10%-ный раствор этанола в воде.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования кинетики разложения ПК при различной концентрации реагентов и различных температурах представлены в табл. 1 и 2. Скорости реакций v рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых. Порядки по компонентам реакции находили дифференциальным методом графически.

Таблица 1

Влияние концентрации реагентов на скорость разложения ПК

T, °K	Компоненты реакции, моль/л				$v \cdot 10^6$, моль/л·сек	$k \cdot 10^2$ *, л/моль·сек
	[ПК]	[ДЭАЭМА]	[KOH]	[ПХГ]		
303	0,005	0,1	—	—	6,0	1,24
	0,01	0,1	—	—	12,5	
	0,015	0,1	—	—	19,0	
	0,05	0,005	—	—	3,2	1,26
	0,05	0,007	—	—	4,3	
	0,05	0,01	—	—	6,2	
323	0,003	—	0,25	—	0,06	0,27
	0,005	—	0,25	—	0,08	
	0,007	—	0,25	—	0,15	
	0,010	—	0,25	—	0,25	0,26
	0,013	—	0,25	—	0,35	
	0,015	—	0,25	—	0,50	
	0,01	—	0,15	—	0,15	0,26
	0,01	—	0,35	—	0,35	
	0,01	—	0,25	5,25	0,37	
	0,01	—	0,25	6,25	0,43	0,26
	0,01	—	0,25	7,5	0,50	
	0,005	—	0,25	6,25	0,20	
	0,015	—	0,25	6,25	0,60	0,26
	0,01	—	0,15	6,25	0,30	
	0,01	—	0,35	6,25	0,60	

* k — константа скорости реакции.

Оказалось, что взаимодействие ПК с ДЭАЭМА, как и следовало ожидать, подчиняется обычным закономерностям реакции второго порядка. В случае разложения персульфата в присутствии ПХГ для v получены следующие выражения:

$$v = k[\text{ПК}][\text{ПХГ}] \quad (1)$$

$$v = k[\text{ПК}][\text{ПХГ}]^{0,8}[\text{KOH}]^{0,8} \quad (2)$$

Активность ПХГ по отношению к ПК обусловлена, вероятнее всего, наличием на полимерной цепочке свободных аминогрупп, образующихся при диссоциации по схеме $\text{—NH}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{—N} + \text{H}_2\text{O}$. Участие в реакции щелочи связано, очевидно, с тем, что она способствует увеличению концентрации последних.

Таким образом, выражения (1) и (2) носят формальный характер, так как ПХГ и KOH не являются истинными реагентами и принимают в реакции лишь косвенное участие. Тогда кинетическое уравнение должно иметь следующий вид:

$$v = k \cdot [\text{ПК}] \cdot [\text{ПХГ}] \cdot \beta \quad (3)$$

Здесь β — эффективная степень диссоциации ПХГ на свободные аминогруппы. В присутствии щелочи β возрастает на величину

$$\Delta\beta = + \frac{[\text{KOH}]}{[\text{ПХГ}]} \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (3) вместо β величину $(\beta + \Delta\beta)$, получим

$$v = k[\text{ПК}] \cdot ([\text{ПХГ}] \cdot \beta + [\text{КОН}]) \quad (5)$$

Из полученных уравнений видно, почему экспериментально обнаруживаются формальные выражения (1) и (2).

Принимая за основу уравнение (5), из экспериментальных данных были определены значения величины β . Последние изменялись от $3 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$. В дальнейшем, полагая, что среднее значение составляет $\approx 4 \cdot 10^{-2}$, были рассчитаны k (табл. 2). Из величин k графическим методом определены значения E (табл. 2). Там же представлены рассчитанные величины предэкспонент A , изменений свободных энергий ΔG^\ddagger , энтальпий ΔH^\ddagger и энтропий ΔS^\ddagger активации.

При переходе от мономерного ДЭАЭМА к его ПХГ, на первый взгляд, следовало ожидать ускорения реакции благодаря электростатическому притяжению персульфат-аниона к положительно заряженной полимерной цепи, способствующему уменьшению ΔG^\ddagger и увеличению ΔS^\ddagger [5]. Однако из полученных результатов видно, что ΔS^\ddagger резко понижается, а ΔG^\ddagger увеличивается, но не очень значительно, благодаря компенсирующему резкому уменьшению величины ΔH^\ddagger .

Добавление щелочи к ПХГ приводит к дополнительному уменьшению ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger . Интересно отметить, что имеет место линейная зависимость ΔH^\ddagger от ΔS^\ddagger (рисунок).

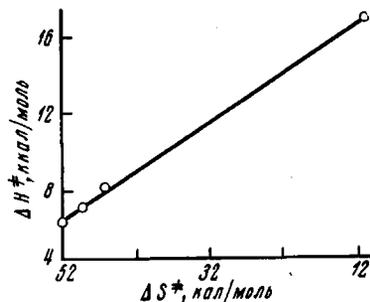
Уменьшение ΔS^\ddagger вместо ожидаемого увеличения происходит, по-видимому, из-за необходимости персульфат-анионам, преимущественно локализованным у катионных групп, преодолевать силы электростатического притяжения для взаимодействия с аминогруппами, закрепленными и редко расположенными на полимерной цепи. Тогда, полагая, что в данном случае эффект притяжения влияет на ΔS^\ddagger так же, как кулоновское отталкивание реагирующих частиц, для изменения ΔS^\ddagger при переходе от ДЭАЭМА к ПХГ ($\Delta\Delta S^\ddagger$) можно записать следующее выражение [5]:

$$\Delta\Delta S^\ddagger = - \frac{N \cdot Z_1 \cdot Z_2 e^2}{D \cdot r} \cdot \left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Здесь Z_1 и Z_2 — число зарядов на взаимодействующих ионах; e — заряд электрона в абсолютных электростатических единицах; N — число Авогадро; T — температура, °К; r — расстояние между взаимодействующими ионами; $\left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right)_p = -0,0046$ [5].

Исходя из предположения, что персульфат-анион ($Z_1 = 2$) взаимодействует, по крайней мере, с одной катионной группой ($Z_2 = 1$), сделана попытка рассчитать значения r из экспериментальных значений $\Delta\Delta S^\ddagger$ с помощью уравнения (6) (табл. 3). Полученные результаты имеют вполне реальный характер. Уменьшение значений r от 4,5 до 3,8 Å с увеличением содержания КОН связано, видимо, с возрастанием ионной силы раствора за счет образования KCl, благодаря чему усиливается связывание противоионов с макроионом.

Очевидно, что использование изложенных выше рассуждений, приведенных для объяснения уменьшения ΔS^\ddagger , приводит к тому, что в данном



Зависимость ΔH^\ddagger от $-\Delta S^\ddagger$

Таблица 2

Влияние температуры на скорость разложения ПК

Компоненты реакции, моль/л	Т, °К	$v \cdot 10^6$, моль/л · сек	$k \cdot 10^2$, л/моль · сек	E, ккал/моль	A	ΔG^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
						ккал/моль		кал/моль
[ПК] = 0,01	294	2,35	0,47	17,3 ± 0,4	3,1 · 10 ¹⁰	20,3	16,7 ± 0,4	-12,8 ± 1,0
	303	6,25	1,25			20,5		
[ДЭАЭМА] = 0,05	313	11,3	2,26			20,7		
	323	24,0	4,80			21,0		
[ПК] = 0,01	323	0,25	0,25	8,5 ± 0,25	1,26 · 10 ⁹	22,79	7,8 ± 0,25	-46,3 ± 0,7
	348	0,65	0,65			23,97		
[ПХГ] = 0,25	363	1,05	1,05			24,66		
[ПК] = 0,01	323	0,40	0,25	7,5 ± 0,25	3,6 · 10 ²	22,79	6,8 ± 0,25	-49,3 ± 0,7
[ПХГ] = 0,25	348	1,00	0,62			23,92		
[КОН] = 6,25 · 10 ⁻³ (2,5 мол.%)	363	1,45	0,89			24,78		
[ПК] = 0,01	323	0,60	0,26	6,7 ± 0,2	0,93 · 10 ²	22,77	6,0 ± 0,2	-51,8 ± 0,5
[ПХГ] = 0,25	348	1,30	0,58			23,96		
[КОН] = 1,25 · 10 ² (5 мол.%)	363	1,80	0,80			24,87		
[ПК] = 0,01	323	0,80	0,28	6,7 ± 0,2	0,93 · 10 ²	22,72	6,0 ± 0,2	-51,6 ± 0,5
[ПХГ] = 0,25	343	1,70	0,59			23,95		
[КОН] = 1,875 · 10 ⁻² (7,5 мол.%)	363	2,25	0,79			24,86		

Таблица 3

Значения экспериментальных $\Delta\Delta H^\ddagger$ и $\Delta\Delta S^\ddagger$ и рассчитанных величин r и $\Delta\Delta H^\ddagger$

Компоненты реакции	$\Delta\Delta S^\ddagger_{\text{эксп}}$, ккал/моль	$r_{\text{расч}}$, 10 ³ см	$\Delta\Delta H^\ddagger_{\text{эксп}}$, ккал/моль	$\Delta\Delta H^\ddagger_{\text{расч}}$, ккал/моль
ПК + ДЭАЭМА	0	—	0	—
ПК + ПХГ	33,5	4,5	8,9	7,4
ПК + ПХГ + КОН (2,5 мол.%)	36,5	4,1	9,9	8,1
ПК + ПХГ + КОН (5 мол.%)	39,0	3,80	10,7	8,7
ПК + ПХГ + КОН (7,5 мол.%)	38,8	3,80	10,7	8,7

случае должно иметь место, несмотря на притяжение, увеличение ΔG^\ddagger , эквивалентное действию отталкивания и равное [5]

$$\Delta\Delta G^\ddagger = - \frac{N \cdot Z_1 \cdot Z_2 e^2}{D \cdot r} \quad (7)$$

Однако нами экспериментально показано, что ΔG^\ddagger изменяется не столь значительно благодаря компенсирующему уменьшению ΔH^\ddagger . Тогда

$$\Delta\Delta H^\ddagger = - \Delta\Delta G^\ddagger = \frac{N \cdot Z_1 \cdot Z_2 e^2}{D \cdot r} \quad (8)$$

Уменьшение ΔH^\ddagger вызвано, видимо, стабилизацией переходного комплекса персульфат-аниона с аминогруппой из-за электростатического притяжения соседней катионной группой. Расчет изменений ΔH^\ddagger с помощью уравнения (8) при найденных ранее величинах r приводит к результатам, достаточно близким к экспериментальным величинам $\Delta \Delta H^\ddagger$ (табл. 3). Такое приближение расчета к эксперименту особенно удивительно, если иметь в виду, что в уравнениях (6) — (8) не учитывается солевой эффект, влияние соседних катионных групп и др. Несмотря на сложность рассматриваемых процессов, даже не очень строгий учет электрических сил между реагентами, оказался полезным при интерпретации полученных результатов.

Выводы

1. Исследована кинетика взаимодействия персульфата калия с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭАЭМА) и его полимерным хлоридом (ПХГ).

2. Установлено, что при переходе от ДЭАЭМА к ПХГ имеет место резкое уменьшение изменений энтальпии ΔH^\ddagger и энтропии активации ΔS^\ddagger и некоторое увеличение изменения свободной энергии активации ΔG^\ddagger .

3. Добавление в реакцию ПХГ с ПХГ щелочи (KOH) увеличивает концентрацию свободных аминогрупп и вызывает дополнительное уменьшение величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger .

4. Изменения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger удовлетворительно объясняются при количественном учете электростатических взаимодействий между анионом персульфата и катионными группами полимерной цепи.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
2 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968.
2. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1965; 8, 532, 1966.
3. В. И. Елисеева, Л. В. Козлов, С. С. Дрезельс, Докл. АН СССР, 186, 128, 1969.
4. Э. И. Аблякимов, Н. К. Шакалова, Р. К. Гавурияна, Сб. Реакционная способность органических соединений, т. 4, вып. 4, 1967, стр. 838.
5. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966, стр. 227.

SOME PECULIARITIES OF THE INTERACTION OF POTASSIUM PERSULFATE WITH POLYMERIC N,N-DIETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE HYDROCHLORIDE

L. F. Antonova, E. I. Ablyakimov

Summary

The kinetics of interaction of potassium persulfate (I) with N,N-diethylaminoethyl methacrylate (II) and its polymeric hydrochloride (III) in water have been studied. In the case of the reactions of I with III different amounts of KOH (IV) have been added to vary the free amino groups concentration. The kinetic orders of the reaction with respect to components, the values of the rate constants k , the apparent values of the activation energy E and the preexponentials have been determined. From k and E the changes in the activation values of free energy ΔG^\ddagger , enthalpy ΔH^\ddagger and entropy ΔS^\ddagger have been found. When passing from the reaction of I with II to the reaction of I with III and of I with III + IV, ΔH^\ddagger decreases sharply and ΔG^\ddagger changes insignificantly owing to the compensating decrease of ΔS^\ddagger . The dependence of ΔS^\ddagger and ΔH^\ddagger on the concentration of IV and that of ΔH^\ddagger on ΔS^\ddagger has been found to be linear. The changes of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are satisfactorily explained by taking quantitative account of the electrostatic interactions between the anion I and the cationic groups of III.