

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, А. Л. САМВЕЛЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и Л. А. ВАРДАНЯН

Установлено, что в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) заметно увеличивается скорость термического распада персульфата калия. В начальном периоде реакция первого порядка по персульфату. Порядок реакции в этой же области по ПВС равен половине. Затем наблюдается самоторможение. Предполагается, что ПВС вызывает цепной распад персульфата. Самоторможение реакции объясняется пассивацией молекулы ПВС взаимодействием последней с ионом SO_4^{2-} , являющимся продуктом реакции. В результате реакции образуется ни в чем нерастворимый желтый осадок, по всей вероятности, сшитый ПВС. Кислород, а также pH среды, не влияют на скорость распада. Увеличение содержания ацетатных групп в ПВС отрицательно отражается на скорости распада персульфата.

Поливинилацетатная суспензия получается полимеризацией винилацетата в водной эмульсии. Эмульгатором служит поливиниловый спирт. В качестве инициатора полимеризации часто применяются персульфаты. Однако, до сих пор отсутствуют в литературе данные о влиянии ПВС на механизм распада персульфата, а также о взаимодействии ионов-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot -}$ с молекулой ПВС.

Кинетика и механизм термического распада персульфата калия в водных растворах детально описаны в литературе [1—5]. Установлено [1], что скорость реакции описывается уравнением:

$$W = [k_1 + k_2 (\text{H}^+)] (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}). \quad (1)$$

В сильно щелочной среде распад персульфата носит исключительно гомолитический характер и протекает с энергией активации 33,5 ккал/моль (константа скорости k_1 в мин^{-1}), а в сильно кислой среде он носит гетеролитический характер с константой скорости k_2 в $\text{л/мол}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Последняя реакция катализируется ионами водорода. Энергия активации последней 26,0 ккал/моль. Значение k зависит от ионной силы среды.

В литературе имеется мало работ по кинетике распада персульфата калия в присутствии спиртов. Бертлеттом и Котманом [4] установлено, что при температурах ниже температуры заметного термического распада персульфата последний не реагирует с метанолом. Предложен радикально-цепной механизм реакции. По данным Боуна и Мерджерисона [6], в отсутствии ионов Ag^+ и Cu^{++} персульфат не разлагается с заметной скоростью в водно-этанольных растворах при температурах ниже 45°C.

Левитт и Малиновский [7] предполагают, что персульфат разлагается гетеро-литически в присутствии изопропилового спирта, однако эта точка зрения в последнее время подвергнута критике [8].

Экспериментальная часть

Персульфат калия очищался пятикратной кристаллизацией из бидистиллята и высушивался при 40° . Чистота, определенная йодометрически, 99,98%. ПВС пятикратно промывали холодным бидистиллятом, смесью вода-метанол и метанолом. Средний вискозиметрический молекулярный вес 22000. Содержание ацетатных групп 1%; рН среды регулировался буферными смесями. За скоростью реакции следили йодометрически, определяя непрореагировавшее количество персульфата в пробах. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Растворитель — вода-бидистиллят.

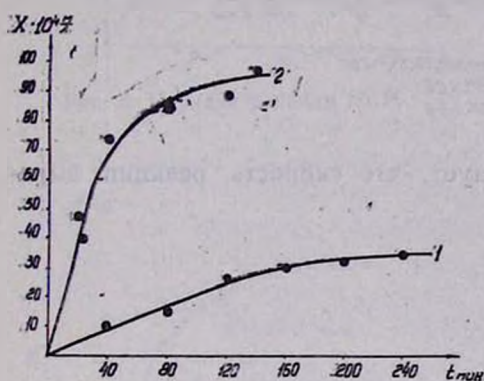


Рис. 1. Влияние ПВС на распад P .

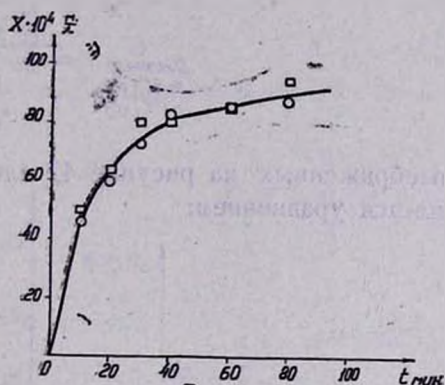


Рис. 2. Влияние кислорода. $T = 60^\circ$.
○ — в азоте, □ — в воздухе.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые расхода персульфата в присутствии и отсутствии ПВС при 60° и $(P)_0 = (PVC)_0 = 0,02$ м/л (кривая 2). В отсутствии ПВС начальная концентрация персульфата — $(P)_0 = 0,02$ м/л (кривая 1).

Из рисунка 1 видно, что в присутствии ПВС скорость расхода персульфата значительно больше скорости расхода в отсутствии первого. Кинетические данные, приведенные на рисунке 2, показывают, что кислород не влияет на скорость распада персульфата; поэтому дальнейшие исследования велись в атмосфере воздуха.

В интервале рН среды 0,8—9,8 не наблюдается изменение в скорости распада персульфата (см. рис. 3). По этой причине дальнейшие опыты проводились в небуферированных водных растворах.

Для определения порядка реакции по персульфату и по ПВС проводились две серии опытов при 60° . В одной серии начальная концентрация персульфата оставалась постоянной, равной $(P)_0 = 0,02$ м/л = const и варьировались начальные концентрации ПВС $(PVC)_0 = 0,005—0,038$ м/л, рассчитанные на звено $(-\text{CH}_2-\text{CHON})$.

Кинетические кривые приведены на рисунке 4. В другой серии опытов оставалась постоянной начальная концентрация ПВС $(\text{ПВС})_0 = 0,02 \text{ м/л} = \text{const}$ и варьировалась начальная концентрация персульфата в интервале $(P_0) = 0,01 - 0,038 \text{ м/л}$. Из кинетических данных,

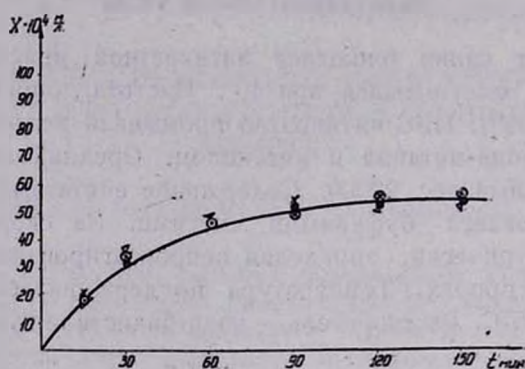


Рис. 3

Влияние P^0 на реакцию $P + \text{ПВС}$
 $\bullet P^0 = 0,01$
 $\circ P^0 = 0,038$
 $\Delta P^0 = 0,08$
 $\times P^0 = 0,038$

изображенных на рисунке 4, следует, что скорость реакции выражается уравнением:

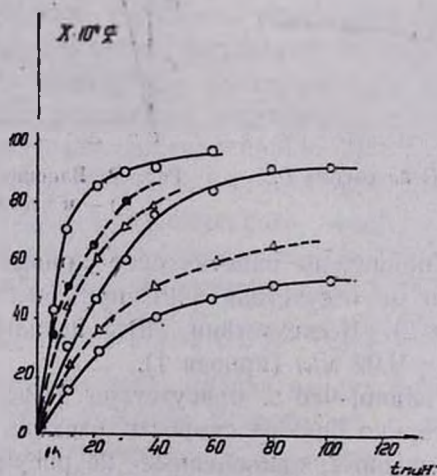


Рис. 4. Кинетические кривые реакции $P + \text{ПВС}$ для определения порядка по P и ПВС .

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{эфф.}} (P) (\text{ПВС})^{1/2}. \quad (2)$$

При $(P)_0 = (\text{ПВС})_0$ уравнение (2) переходит в:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{эфф.}} (P)^{1/2}. \quad (3)$$

Экспериментальные данные в начальной части кривой (рис. 7), в действительности, удовлетворяют уравнению (3).

Ввиду того, что в молекуле ПВС кроме групп OH имеются также ацетатные группы $-\text{OCOCH}_3$ (1%), в принципе способные вступать в реакцию с ион-радикалами SO_4^- , необходимо было исследовать влияние количества ацетатных групп на скорость распада персульфата.

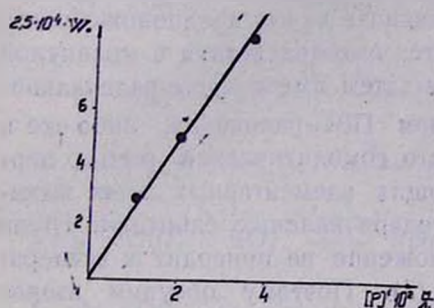


Рис. 5. Порядок реакции по Р.

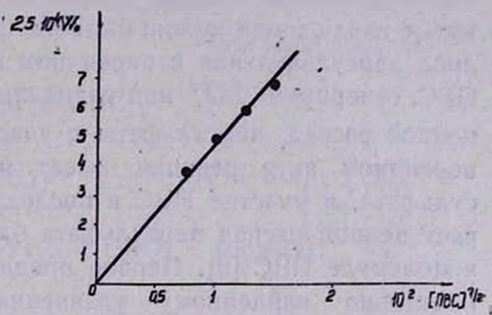


Рис. 6. Порядок реакции по ПВС.

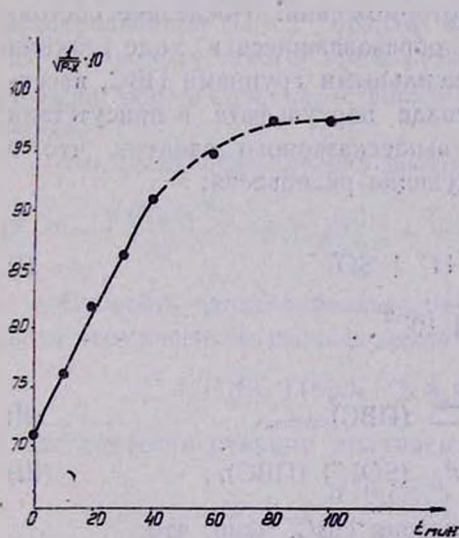
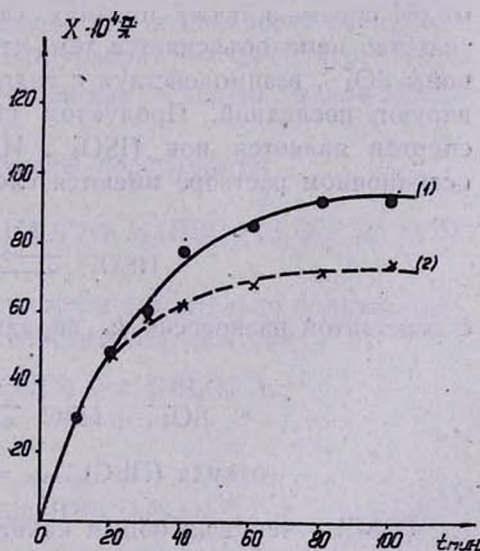
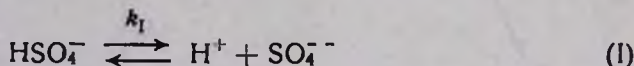
Рис. 7. Зависимость $1/\sqrt{P-X}$ от времени.

Рис. 8. Влияние содержания ацетатных групп в молекуле ПВС на скорость реакции.

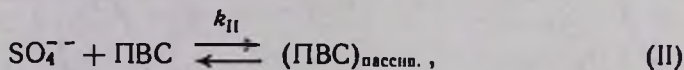
Как следует из рисунка 8, при замене ПВС, содержащего 1% ацетатных групп (кривая 1), ПВС-ом, содержащим 10% ацетатных групп (кривая 2), скорость распада персульфата при 60° в начальном периоде не меняется; однако с увеличением содержания ацетатных групп в ПВС самоторможение наступает раньше (т. е. при меньших расходах персульфата).

Обсуждение результатов

Дробный порядок реакции по поливинилловому спирту, а также способность системы персульфат + ПВС инициировать радикальную полимеризацию винилацетата при температурах выше 50°, указывают на радикальный характер распада персульфата в водных растворах ПВС. Как было отмечено (рис. 1), скорость распада персульфата значительно больше в присутствии ПВС, чем в его отсутствие. Упомянутые наблюдения можно было бы объяснить двумя предположениями; либо персульфат-ион в первичном акте, взаимодействуя с молекулой ПВС, генерирует $SO_4^{\cdot -}$ ион-радикалы и затем имеет место радикально-цепной распад персульфата с участием ПВС-радикалов, либо же в первичном акте реакции имеет место гомолитический распад персульфата, а участие ПВС в последующих элементарных актах вызывает цепной распад персульфата благодаря наличию спиртовых групп в молекуле ПВС [6]. Первое предположение не приводит к экспериментально найденному уравнению (2). Поэтому обсудим второе предположение. Оно может быть приемлемым в том случае, если на его основе можно будет объяснить независимость скорости реакции от pH среды, а также причину самоторможения. Последнее обстоятельство нами объясняется тем, что образовавшиеся в ходе реакции ионы $SO_4^{\cdot -}$, взаимодействуя с гидроксильными группами ПВС, пассивируют последний. Продуктом распада персульфата в присутствии спиртов является ион HSO_4^- . Из вышесказанного следует, что в реакционном растворе имеются следующие равновесия:



с константой равновесия k_1 порядка 10^{-2} ,



$$\text{откуда } (\text{ПВС})_{\text{пассив.}} = k_{II} (SO_4^{\cdot -}) (\text{ПВС})_t, \quad (III)$$

где $(\text{ПВС})_t$ — текущая общая концентрация ПВС. Ясно, что:

$$(\text{ПВС})_t = (\text{ПВС})_{\text{акт.}} + (\text{ПВС})_{\text{пассив.}}, \quad (IV)$$

где $(\text{ПВС})_{\text{акт.}}$ — концентрация несвязанного с ионами $SO_4^{\cdot -}$ ПВС.

Подставляя (III) в (IV), получаем:

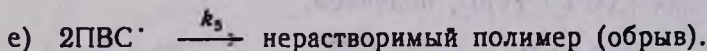
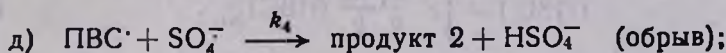
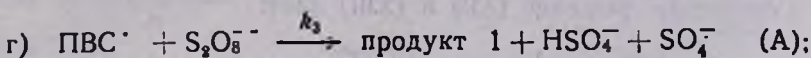
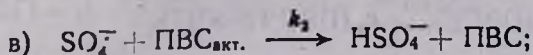
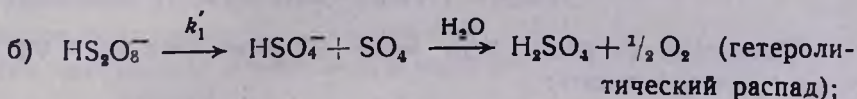
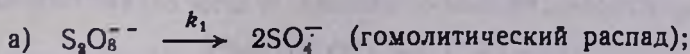
$$(\text{ПВС})_t = (\text{ПВС})_{\text{акт.}} + \bar{k}_{II} (SO_4^{\cdot -}) (\text{ПВС})_t, \quad (V)$$

откуда

$$(\text{ПВС})_{\text{акт.}} = (\text{ПВС})_t \{1 - k_{II} (SO_4^{\cdot -})\} = (\text{ПВС})_t \left\{1 - k \frac{(\text{HSO}_4^-)}{(\text{H}^+)}\right\}, \quad (VI)$$

где $k = k_1 \cdot k_{II}$.

Ввиду того, что по литературным данным в средах от слабокислых до слабощелочных персульфат подвергается одновременно как гомолитическому, так и гетеролитическому распаду [1], можно написать следующую схему:



Акт (е) протекает в очень малой степени, так как подвижность макрорадикалов (ПВС) гораздо меньше, чем подвижность радикалов $SO_4^{\cdot -}$. В пользу такого предположения говорит тот факт, что в ходе реакции образуется нерастворимый полимер в очень малом количестве.

По схеме (А) скорость расходования персульфата:

$$W = -\frac{d(S_2O_8^{--})}{dt} = k_1(S_2O_8^{--}) + k_1'(HS_2O_8^-) + k_3(ПВС^{\cdot})(S_2O_8^{--}). \quad (VII)$$

Скорость цепного распада персульфата значительно больше скорости термического распада одного персульфата, поэтому

$$k_3(ПВС^{\cdot})(S_2O_8^{--}) \gg k_1(S_2O_8^{--}) + k_1'(HS_2O_8^-),$$

и для скорости реакции получаем:

$$W = -\frac{d(S_2O_8^{--})}{dt} = k_3(ПВС^{\cdot})(S_2O_8^{--}). \quad (VIII)$$

Для определения стационарной концентрации макрорадикалов поливинилового спирта используем метод стационарных концентраций:

$$\begin{aligned} \frac{d(ПВС^{\cdot})}{dt} &= k_2(SO_4^{\cdot -})(ПВС)_{\text{акт.}} - k_3(ПВС^{\cdot})(S_2O_8^{--}) - k_4(ПВС^{\cdot})(SO_4^{\cdot -}) - \\ &\quad - 2k_5(ПВС^{\cdot})^2 = 0; \end{aligned} \quad (IX)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(SO_4^{\cdot -})}{dt} &= 2k_1(S_2O_8^{--}) - k_2(SO_4^{\cdot -})(ПВС)_{\text{акт.}} + k_3(ПВС^{\cdot})(S_2O_8^{--}) - \\ &\quad - k_4(ПВС^{\cdot})(SO_4^{\cdot -}) = 0. \end{aligned} \quad (X)$$

Из уравнений (IX) и (X) получаем:

$$2k_1(S_2O_8^{--}) = 2k_4(SO_4^{\cdot-})(ПВС^{\cdot}) + 2k_3(ПВС^{\cdot})^2. \quad (XI)$$

По указанной выше причине в сумме правой части уравнения (XI) можно пренебречь вторым слагаемым. В этом случае получается:

$$k_1(S_2O_8^{--}) = k_4(SO_4^{\cdot-})(ПВС^{\cdot}). \quad (XII)$$

Поскольку скорости двух актов развития цепи (в) и (г) почти равны, можно написать:

$$k_2(SO_4^{\cdot-})(ПВС)_{\text{акт.}} = k_3(ПВС^{\cdot})(S_2O_8^{--}). \quad (XIII)$$

Совместное решение (XII) и (XIII) дает:

$$(ПВС^{\cdot}) = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} (ПВС)^{1/2}_{\text{акт.}}. \quad (XIV)$$

Подставляя (XIV) в (VIII), получаем:

$$W = -\frac{d(S_2O_8^{--})}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} (S_2O_8^{--}) (ПВС)^{1/2}_{\text{акт.}} = k_{\text{эфф.}} (S_2O_8^{--}) (ПВС)^{1/2}_{\text{акт.}} \quad (XV)$$

Выражение (XV) идентично уравнению (2).

Если в уравнение (XV) подставить выражение (VI), получается:

$$W = k_{\text{эфф.}} \{1 - k_{II}(SO_4^{\cdot-})\}^{1/2} (ПВС)_t^{1/2} (S_2O_8^{--}). \quad (XVI)$$

Из уравнения (XVI) следует, что при возрастании концентрации одного из продуктов реакции $SO_4^{\cdot-}$ скорость расходования персульфата должна уменьшаться. Ясно, что в начальном периоде реакции, когда еще можно пренебречь концентрацией ионов $SO_4^{\cdot-}$, скорость реакции будет описываться уравнением (XV). Из уравнения (XVI) вытекает два следствия. Во-первых, при добавлении в реакционную среду до начала реакции сульфата калия скорость реакции должна уменьшаться; кроме того, самоторможение должно наступать тем раньше, чем больше начальная концентрация сульфата калия. Во-вторых, при откладывании на оси ординат W_0^2 и на оси абсцисс $(K_2SO_4)_0$ должна получаться прямая линия с отрицательным тангенсом угла наклона, т. к. при

$$t = 0, \quad W = W_0, \quad (ПВС)_t = (ПВС)_0 \quad \text{и} \quad (S_2O_8^{--}) = (S_2O_8^{--})_0,$$

откуда

$$\begin{aligned} W_0 &= k_{\text{эфф.}} (ПВС)_0^{1/2} (S_2O_8^{--})_0 \{1 - k_{II}(K_2SO_4)\}^{1/2} = \\ &= k' \{1 - k_{II}(K_2SO_4)\}^{1/2}; \quad W_0^2 = k'^2 - k'^2 \cdot k_{II}(K_2SO_4). \end{aligned} \quad (XVII)$$

Рисунки 9 и 10 указывают, что сделанное нами предположение о механизме реакции близко к истине.

Независимость скорости реакции от pH среды становится понятной, если написать уравнение скорости в виде:

$$W = k_{эфф} \cdot \left\{ 1 - k \frac{(\text{HSO}_4^-)}{(\text{H}^+)} \right\}^{1/2} (\text{ПВС})^{1/2} (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$$

(см. уравнение VI). При увеличении $[\text{H}^+]$ вырастает также $[\text{HSO}_4^-]$ благодаря равновесию (I), и отношение $[\text{HSO}_4^-]/[\text{H}^+]$ остается практически постоянным. Кроме того, в начальном периоде реакции, когда $[\text{HSO}_4^-] \simeq 0$, $\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \simeq 0$, что приводит к независимости скорости реакции от pH среды.

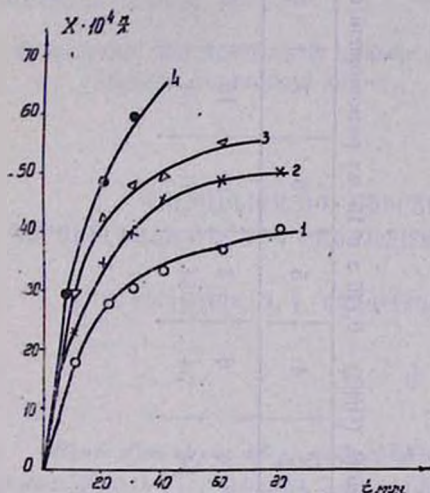


Рис. 9. Влияние K_2SO_4 на скорость реакции.

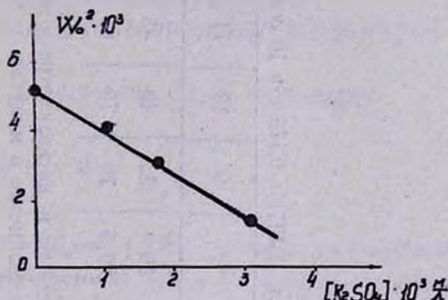


Рис. 10. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации K_2SO_4 .

Независимость скорости реакции от наличия кислорода можно было бы объяснить, предполагая, что свободные радикалы (ПВС·) не взаимодействуют с кислородом.

Влияние ацетатных групп, по-видимому, связано с действием одного из продуктов реакции—иона HSO_4^- . Если ион SO_4^{2-} может пассивировать молекулу ПВС, связываясь со спиртовыми группами последнего, то благодаря наличию карбонильной группы становится возможным взаимодействие иона HSO_4^- с группой $-\text{OCOCH}_3$.

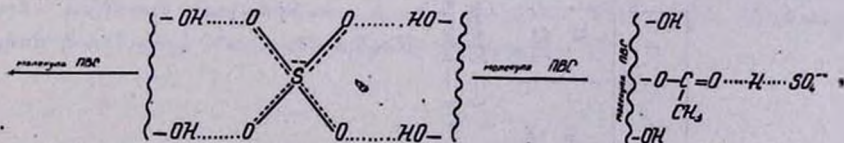


Таблица 1

(P) = 0,02 моль/л, (ПВС) = 0,176 г в 10 мл реакционной смеси

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$t_{\text{мин.}}^*$	0	3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100	110	120	150
$\tau_{\text{мин.}}^{**}$	102	85	80	76	74	72	71	70,5	70	70	69	68,5	68	68	68	68	68	68	68	68

* t — Время измерения текучести реакционного раствора в вискозиметре в минутах.** τ — Время истечения реакционного раствора в вискозиметре в минутах.

Таблица 2

(P) = 0,02 моль/л, T=80°C, (ПВС) = 0,176 г в 10 мл реакционной смеси

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t_{\text{мин.}}$	0	2	4	6	8	10	16	20	25
$\tau_{\text{мин.}}$	77	58	54	54	54	54	54	54	54

что способствует увеличению концентрации ионов SO_4^{2-} . Видимо, по этой причине самоторможение распада персульфата наступает быстрее при увеличении содержания ацетатных групп. Выше было указано, что в ходе реакции образуется ни в чем нерастворимый полимер. Для того, чтобы убедиться, что этот осадок образуется из ПВС, проведены опыты в вискозиметре Оствальда при температурах 60° и 80° . Определены времена истечения водных растворов ПВС в присутствии персульфата.

Как следует из таблиц 1 и 2, в действительности наблюдается изменение вязкости растворов, по всей вероятности, из-за уменьшения концентрации ПВС вследствие осаждения образовавшегося сшитого ПВС. В отсутствие персульфата KHSO_4 до 80° не изменяет вязкость раствора ПВС.

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 29 VI 1966

**ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ
ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՍԱՄԵԼՅԱՆ, Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ և Լ. Ա. ՎԱՔԴԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Ուսումնասիրել ենք պոլիվինիլային սպիրտի (ՊՎՍ) շրային լուծույթում պերսուլֆատի (P) թերմիկ քայքայման ռեակցիան: Ցույց ենք տվել, որ պերսուլֆատի թերմիկ քայքայման սկզբնական արագությունը ՊՎՍ -ի լուծույթում ենթարկվում է հետևյալ հավասարման՝

$$W_0 = k_{\text{էֆ.}}(P)(\text{ՊՎՍ})^{1/2}:$$

Որոշ քանակով պերսուլֆատի քայքայումից հետո նկատվում է ինքն-արգելակում: Մյուս երևույթը բացատրվում է ենթադրելով, որ ռեակցիայի պրոդուկտ SO_4^{2-} իոնները փոխազդեցության մեջ են մտնում ՊՎՍ -ի սպիրտային խմբերի հետ, որը հանգեցնում է ՊՎՍ -ի մեջ սպիրտային խմբերի քանակի նվազման: Թվածիներ և միջավայրի pH -ը ՊՎՍ -ի ներկայությամբ չեն ազդում պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա:

Ցույց է տրված, որ ՊՎՍ -ի մեջ աղետատուային խմբերի քանակի մեծացումը չի ազդում ռեակցիայի սկզբնական արագության վրա, բայց ինքնարգելակումն ավելի շուտ է սկսվում: Ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է չլուծվող միացություն, ամենալին հավանականություններով կարված ՊՎՍ , որի հետևանքով ռեակցիոն խառնուրդի մածուցիկությունը փոքրանում է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *I. Kolthoff, I. Miller*, J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
2. *H. Palme*, Z. anorg. allg. Chemie, 112, Heft 2—3, 97 (1920).
3. *P. Bartlett, K. Nozaki*, J. Pol. Sci., 3, 216 (1948).
4. *P. Bartlett, J. Cotman*, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
5. *А. Юрженко, О. Бражмикова, И. Лихолит*, Укр. хим. ж., 21, 586 (1955).
6. *C. Bawn, D. Margerison*, Tr. Far. Soc., 51, 925 (1955).
7. *L. Levitt, E. Mallnowski*, J. Am. Chem. Soc., 77, 4517 (1955).
8. *K. Wiberg*, J. Am. Chem. Soc., 81, 252 (1959).