

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭМУЛЬГАТОРА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Дж. М. НАЛБАНДЯН, Г. Д. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Зарегистрирована хемилюминесценция (ХЛ) в реакции персульфата калия с азотсодержащим эмульгатором—оксаминном в водном растворе. Изучена кинетика затухания ХЛ. Определен спектр ХЛ реакции и спектральный состав свечения.

Рис. 3, библи. ссылок 3.

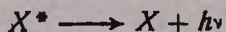
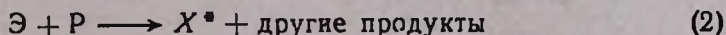
В эмульсионной полимеризации определенную роль играют мицеллы эмульгаторов, которые в принципе могут участвовать во всех элементарных актах формирования макромолекул. Поскольку системы, состоящие из персульфата калия и третичных аминов, зарекомендовали себя как источники свободных радикалов, интересно было изучить взаимодействие азотсодержащего неионного эмульгатора—оксаминз, с персульфатом. Процесс исследовался методом ХЛ [1, 2].

Методика работы и измерение свечения описаны в [3]. Персульфат калия 5-кратно перекристаллизовался из бидистиллята. Эмульгатор очищался переосаждением из бутанола. Реакция проводилась при 25—40° в водном растворе на воздухе. Концентрация эмульгатора была всегда выше его критической концентрации мицеллообразования, т. е. в растворе всегда присутствовали мицеллы эмульгатора.

Интенсивность ХЛ в случае неравных начальных концентраций эмульгатора и персульфата уменьшается по уравнению

$$I = I_0 - 0,43k [\text{Э}] [P] t \quad (1)$$

где I —интенсивность ХЛ в начале реакции. Это уравнение можно получить, предполагая, что эмиттер (X) образуется при взаимодействии исходного эмульгатора (Э) с персульфатом (P)



Действительно, в стационарных условиях интенсивность ХЛ пропорциональна скорости образования возбужденных частиц, т. е. биомолекулярного акта взаимодействия эмульгатора с персульфатом калия.

$$-I = \Phi W = \Phi k [\Theta] [P] \quad (3)$$

Текущие концентрации эмульгатора и персульфата калия, реагирующие по закону второго порядка при условии избытка одного из компонентов определяются уравнением

$$[P] = [P]_0 e^{-k[\Theta]_0 t}, \quad (4)$$

где

$$k[\Theta]_0 = \text{const}$$

Из уравнений (3) и (4) получается уравнение типа (1)

$$\lg I = \lg I_0 - 0,43 k [\Theta]_0 t \quad (5)$$

И действительно, как видно из рис. 1, уравнение (5) выполняется. Константа скорости k равна 0,12 л/моль · сек.

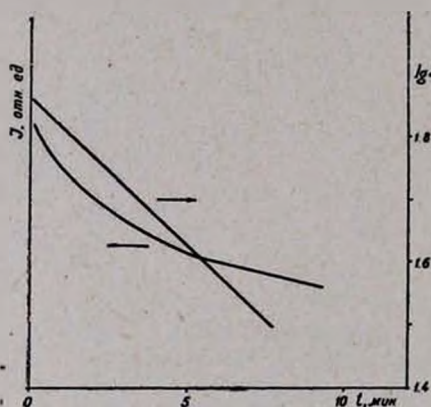


Рис. 1. Кинетическая кривая уменьшения интенсивности ХЛ и ее анаморфоза в координатах уравнения (5). Растворитель—вода, $t=33^\circ$, на воздухе.

$$[P]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, [\Theta] = 3\%.$$

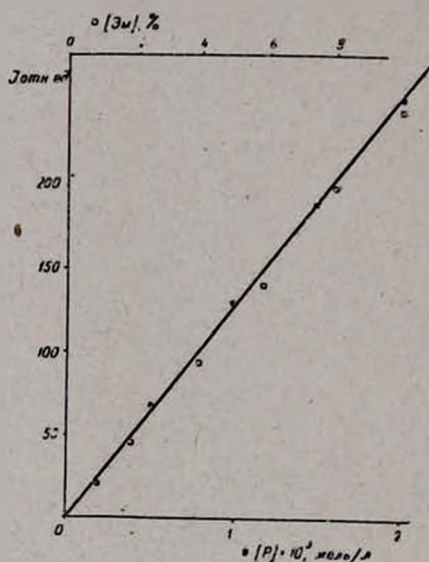


Рис. 2. Зависимость начальных интенсивностей ХЛ реакции эмульгатора (о) с персульфатом калия (●); растворитель—вода, $t=33^\circ$, на воздухе.

Полученные значения бимолекулярной константы скорости k практически не зависят от начальных концентраций перекиси и эмульгатора, а начальные интенсивности ХЛ прямо пропорциональны начальным концентрациям эмульгатора и персульфата калия (рис. 2).

Предположение о взаимодействии между эмульгатором и персульфатом калия подтверждается и значением энергии активации, определенной в интервале $26-50^\circ$ (она равна 11,3 ккал/моль).

Спектральный состав свечения исследуемой реакции, установленный при помощи светофильтров ЖС-18, ОС-12, КС-11, УФ-11, однороден. Полученные спектральные данные приведены на рис. 3. Оценочным параметром изменения спектрального состава свечения выбрана величина I_1/I_2 , представляющая отношение интенсивности свечения, измеренного с тем или иным светофильтром, к суммарному фототоку I_1 без светофильтра. Спектр ХЛ не зависит от состава реакционной смеси и не претерпевает изменения по ходу реакции. Максимум ХЛ получается при 500—520 н.м.

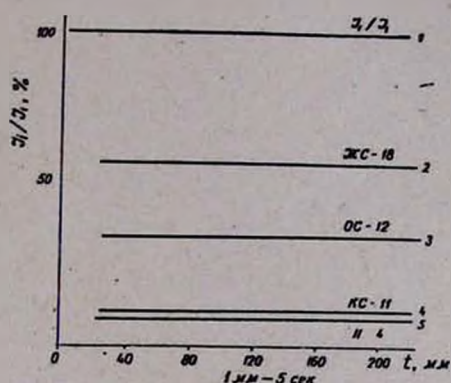


Рис. 3. Зависимость интенсивности и спектрального состава (2—5) ХЛ реакции Э с Р от времени, при продувке воздуха. 1 — интенсивность свечения без светофильтра, 2 — со светофильтром ЖС-18, 3 — ОС-12, 4 — КС-11, 5 — УФ-11.

$[Э]_0 = 10\%$, $[Р]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, вода, $t = 40^\circ$.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ԷՄՈՒԼԴԱՏՈՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻՈՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Հ. Դ. ՀԱԿՈՒՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Կալիումի պերսուլֆատի և ազոտ պարունակող էմուլգատոր՝ օքսամինի փոխազդեցության ընթացքում ջրային լուծույթում գրանցվել է քեմիլյումինեսցենցիա:

Ուսումնասիրվել է քեմիլյումինեսցենցման կինետիկան: Որոշվել է ռեակցիայի լուսարձակման սպեկտրալ բաղադրությունը և քեմիլյումինեսցենցման սպեկտրը:

INVESTIGATION OF EMULSIFIER-POTASSIUM PERSULPHATE INTERACTION BY THE CHEMILUMINESCENCE METHOD

J. M. NALBANDIAN, H. D. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

Chemiluminescence has been registered during the reaction of potassium persulphate with nitrogen containing emulsifiers in aqueous so-

lutions. The kinetics of persulphate-oxamine reaction has been investigated.

The spectral composition of chemiluminescence has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Ф. Васильев, Дж. М. Налбандян, Изв. АН СССР, сер. хим. 1986, 773.
2. Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, А. В. Хачоян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 906 (1968).
3. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, Ест. науки, № 2, 40 (1972).