

УДК: 531.1+661.494+678.674

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, С. П. ПОГОСЯН, Г. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1978

Изучена кинетика реакции персульфата калия (Р) с полиоксиэтиленом (ПОЭ) в качестве модельной реакции для выяснения механизма взаимодействия Р с оксиэтилированными спиртами, применяющимися в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации.

Показано, что кислород воздуха, а также инициаторные стабильные радикалы ингибируют процесс. Кинетические закономерности процесса и в присутствии, и в отсутствие кислорода меняются в зависимости от начальных концентраций реагентов. В узкой области концентраций скорость реакции выражается уравнением $W = K_{эфф} [P]^{1/2} [ПОЭ]$, а при $[ПОЭ] > 5 \cdot 10^{-3}$ М порядок реакции по ПОЭ уменьшается.

Изучение влияния pH среды на скорость реакции показало, что кислоты замедляют, а щелочи ускоряют процесс.

Из экспериментальных данных сделано предположение, что реакция Р+ПОЭ радикально-цепная, протекающая с деградацией полимера.

На основании кинетических данных предположено образование ацетальдегида в ходе изучаемой реакции, что подтверждено хроматографически и полярографически.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются при эмульсионной полимеризации различных мономеров, инициированной персульфатом калия [1].

Для выяснения механизма эмульсионной полимеризации необходимо установить возможность взаимодействия эмульгатор—инициатор.

В литературе [2—4] есть данные об увеличении скорости распада персульфата калия (Р) в водных растворах оксиэтилированных спиртов ОС'-20, ОС'-20 и ОС-55 — $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ и $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ и $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{55}OH$ при температурах выше 50°. Известно также [5], что эфирная связь в оксиэтилированных соединениях неустойчива и они способны к реакциям по этой связи.

Предполагая, что расход Р, наблюдаемый в работах [2—4], может быть обусловлен его взаимодействием с оксиэтилированными фрагментами ПАВ, нами изучена кинетика взаимодействия Р с полиоксиэтиленом (ПОЭ) с молекулярной массой 2000. Очевидно, эта модельная система проще, чем система Р+ОС, т. к. ПОЭ в водных растворах в стли-

чие от ОС не образует мицелл. Очистка и проверка чистоты P описаны в [6].

Применялся ПОЭ марки «Schulhardt Munchen 2000 и 20000» без дополнительной очистки. Растворителем служил бидистиллят.

За степень протекания реакции следили иодометрическим определением непрореагировавшего P в пробах из реакционной смеси, помещенной в термостат с температурой $T = \text{const} \pm 0,05^\circ$.

Дегазацию реакционных смесей проводили по методике, описанной в [7].

В табл. 1 приведены кинетические данные по расходу P ($\times 10^3 M$) при доступе воздуха в реакционную смесь при 60° в водных растворах ПОЭ различных концентраций.

Таблица 1

$t, \text{ мин}$	[ПОЭ] $\cdot 10^3, M$						
	0	0,4	1	2	3	4	5
2	0	—	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2
10	0	0,5	1,0	0,9	1,7	0,3	2,0
20	0,2	1,0	2,5	1,3	0,8	2,1	3,6
35	0,5	1,6	3,5	2,7	2,4	3,5	4,5
55	0,5	2,1	3,5	3,3	3,3	—	5,7
70	0,5	2,3	3,5	4,1	3,1	4,0	5,7
90	0,6	2,4	3,7	4,2	3,5	44,0	5,5
120	0,6	2,6	4,4	4,4	4,0	4,6	5,8
150	0,6	2,9	4,4	4,5	3,6	4,6	5,6
160	—	2,7	4,7	4,5	4,0	4,6	5,8

Как видно из приведенных данных, скоростью термического распада P можно пренебречь по сравнению со скоростью его распада в присутствии ПОЭ. Однако между скоростью реакции и концентрацией ПОЭ нет простой закономерности: до $[ПОЭ] = 1 \cdot 10^{-3} M$ с увеличением концентрации ПОЭ скорость процесса увеличивается, в области $[ПОЭ] = (2-3) \cdot 10^{-3} M$ скорость реакции уменьшается с увеличением концентрации ПОЭ, а в области $[ПОЭ] = (4-5) \cdot 10^{-3} M$ вновь возрастает.

О сложности механизма реакции говорит также факт зависимости кинетических закономерностей процесса от начальных концентраций реагентов. В области концентрации $[P] = 8 \cdot 10^{-3} M$ и $[ПОЭ] = 4 \cdot 10^{-4} - 10 \cdot 10^{-4} M$ скорость расхода P выражается уравнением $W = K_{\text{эфф}} [P]^{1/2} [ПОЭ]$, а при $[ПОЭ] > 10 \cdot 10^{-4} M$ порядок по $ПОЭ < 1$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода P в растворах $[ПОЭ] = 2 \cdot 10^{-3} M$ при 60° в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха. Как видно из кривых, наличие кислорода в реакционной среде уменьшает скорость расхода P в растворах ПОЭ.

Кинетические данные расхода P ($x \cdot 10^3 M$) в инертной среде при различных начальных концентрациях ПОЭ ($T=55^\circ$) приведены в табл. 2.

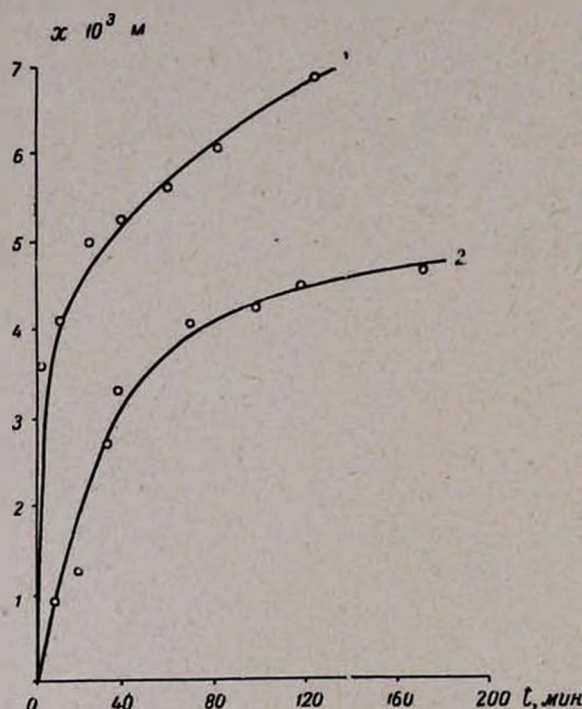


Рис. 1. Кинетические кривые расхода P в водных растворах ПОЭ при 60° . $[P]=1 \cdot 10^{-2} M$, $[ПОЭ]=2 \cdot 10^{-3} M$ в отсутствие (кр. 1) и в присутствии (кр. 2) кислорода воздуха

Таблица 2

$[P]_0=0,01 M, T=55^\circ C$						
t, min	ПОЭ $\cdot 10^3, M$					
	0,5	2	4	5	12,5	20
2	1,1	1,2	1,8	1,6	2,0	1,8
10	1,7	2,3	3,4	3,1	4,1	5,2
25	2,4	3,2	4,3	4,4	5,4	6,4
45	2,9	3,9	4,7	4,8	6,3	7,0
70	3,2	4,2	5,5	5,5	7,1	8,0
90	3,6	4,5	5,7	5,7	7,6	8,1
120	4,0	4,0	6,0	6,0	8,3	8,2
150	4,3	5,2	—	6,3	8,3	8,4

Из приведенных данных видно, что и в инертной среде зависимость скорости реакции от ПОЭ имеет сложный характер: до $[ПОЭ]=4 \cdot 10^{-3} M$

скорость реакции увеличивается с увеличением [ПОЭ], а при дальнейшем его увеличении скорость распада P почти не меняется.

В инертной среде в области концентраций $[\text{ПОЭ}] = 0.25 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и $[P] = 1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ скорость расхода P выражается уравнением

$$W = K_{\text{эф}} [\text{ПОЭ}] \cdot [P]^{3/2}$$

Изучено влияние рН среды на скорость расхода P в растворах ПОЭ в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха. Независимо от наличия кислорода в реакционной среде добавки щелочи увеличивают скорость процесса (рис. 2, 3).

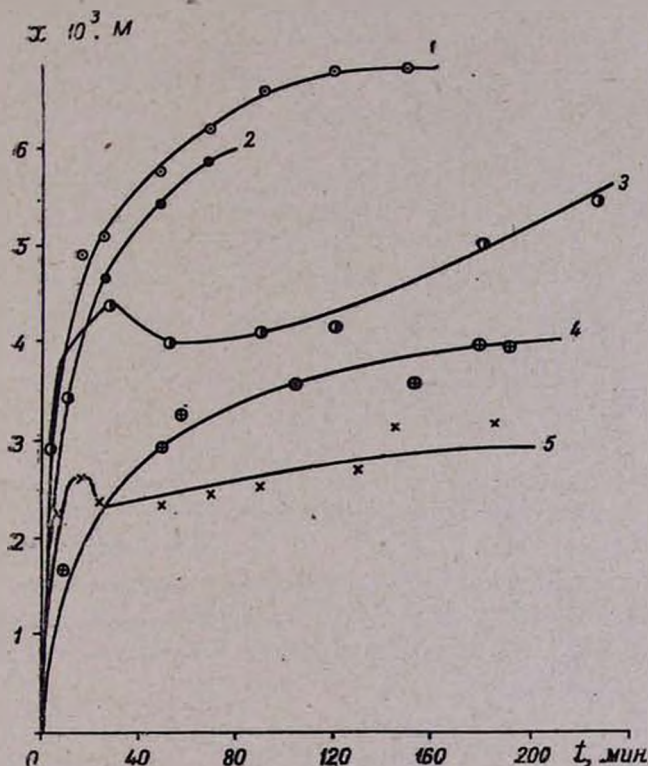


Рис. 2. Влияние рН среды на скорость расхода P в водных растворах ПОЭ на воздухе. ($[P] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{ПОЭ}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ при 60°). 1 — $[\text{KOH}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$, 2 — $[\text{KOH}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, 3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. 4 — $[\text{KOH}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$, 5 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ М}$.

Добавки кислоты в инертной среде уменьшают расход P в растворах ПОЭ. В присутствии кислорода добавки $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ М}$ увеличивают, а $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ М}$ уменьшают скорость процесса. При этом в присутствии добавок кислоты и при наличии кислорода в реакционной среде кинетическая кривая распада P проходит через максимум. Следует указать, что добавка индифферентного по отношению к рН среды электролита (K_2SO_4) не влияет на скорость процесса. На рис. 4 пред-

ставлены кинетические кривые по расходу P в водных растворах ПОЭ различных молекулярных масс. Как видно из рисунка, изменение средней молекулярной массы ПОЭ в 10 раз не влияет на скорость его взаимодействия с P .

Полученные экспериментальные данные (влияние кислорода на скорость реакции, дробные порядки по компонентам, а также зависимость кинетических закономерностей от исходных концентраций реагентов) указывают на радикально-цепной механизм изучаемой реакции с участием радикалов типа $RC\cdot$.

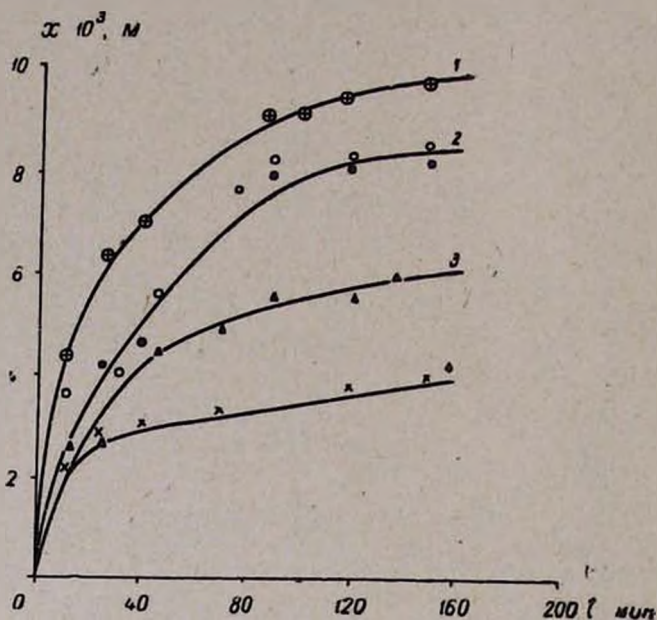


Рис. 3. Влияние pH среды на скорость расхода P в водных растворах ПОЭ в инертной среде. $[P]=1 \cdot 10^{-2}$ М, $[ПОЭ]=2 \cdot 10^{-2}$ М, $T=55^\circ\text{C}$. 1 — $[KOH]=0,15$ М, 2 — $[H_2SO_4]=0,025$ М, 3 — $[H_2SO_4]=1$ М, 4 — $[H_2SO_4]=1 \cdot 10^{-1}$ М.

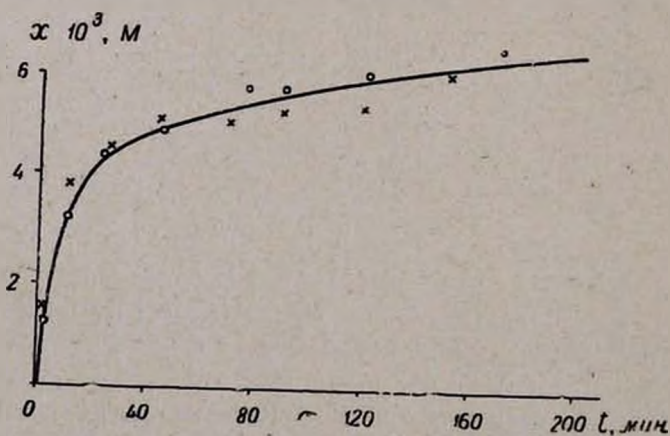


Рис. 4. Влияние молекулярного веса ПОЭ: о — $M=2000$, х — $M=20000$ на скорость расхода P . $[P]=1 \cdot 10^{-2}$ М, $[ПОЭ]=5 \cdot 10^{-3}$ М, $T=55^\circ\text{C}$.

Для установления механизма иницирования этой реакции применяли метод ингибирования иминоксильными стабильными радикалами [8], являющимися эффективными ингибиторами для указанных реакций. Однако применение стабильных иминоксильных радикалов карбонильного и карбоксильного типов не привело к однозначным результатам: появляющиеся на кривой скорости расхода P величины индукционных периодов не воспроизводятся и соответственно нет однозначной зависимости между концентрацией ингибитора и величиной индукционного периода. Наличие индукционных периодов на кинетической кривой расхода P в присутствии $RNO\cdot$ подтверждает сделанное ранее предположение о радикально-цепном механизме реакции, однако отсутствие соответствия между $RNO\cdot$ и величиной индукционного периода указывает на возможность протекания побочных процессов.

Определение характеристической вязкости растворов ПОЭ после выдержки реакционной смеси в течение 5 час. в термостате при 60° показало, что она в ходе реакции существенно уменьшается, т. е. ПОЭ подвергается деградации. Известно, что простые полиэфиры менее термостабильны, чем полиолефины сходного строения [9]. Мадорский [10] объяснил это большей прочностью С-С связей по сравнению с С-О связью. Однако значение энергий этих связей, представленное в ряде монографий, не подтверждает это предположение [11]. По окислению низкомолекулярных простых эфиров [12] известно, что Н в α положении от эфирной связи намного подвижнее, чем β -атомы водорода. Изучение термодеструкции полиметиленовых эфиров при $100-180^\circ$ показало [9], что радикально-цепной процесс деструкции полиэфиров иницируется при разрыве С-С связи, находящейся в α положении к эфирной связи, и развитие цепного процесса приводит к распаду последней с образованием альдегидов.

Литературные данные по термической деструкции ПОЭ наводят на мысль о возможности образования ацетальдегида в ходе реакции $ПОЭ + P$. Действительно, в реакционной смеси $ПОЭ + P$ хроматографически (хроматограф марки ЛХМ-8МД) и полярографически обнаружен ацетальдегид.

ԿԱԼԻՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒՆԱՏ-ՊՈԼԻՕՔՍԻԹԻԼԵՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Պ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 'կալիում պերսուլֆատ (P)-պոլիօքսիէթիլեն (ՊՕԷ) սեպակցիայի կինետիկան ջրային լուծույթներում 50°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում: Ցույց է տրված, որ սեպակցիան ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով: Պոլիմերը հնթարկվում է բայթայման, որի ընթացքում առաջանում է աջետալդեհիդ:

Օդի թթվածինը և կայուն իմինօքսիլ ռադիկալը դանդաղեցնում են P-ի ծախսի արագությունը ՊՕԷ-ի ջրային լուծույթներում: Ռեակցիայի կինետիկ օրինաչափությունները թթվածնի ներկայությամբ և բացակայությամբ փոխվում են՝ կախված ելանյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաներից:

Ռեակցիաների նեղ կոնցենտրացիոն մարզում սեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝ $W = K_{\text{էֆ}} [P]^{1/2} [\text{ՊՕԷ}]$:

INVESTIGATION OF THE REACTION KINETICS OF POTASSIUM PERSULPHATE AND POLYETHYLENE OXIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. G. GUEVORKIAN, S. P. POGHOSSIAN, G. P. PIRUMIAN
and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of the reaction occurring between potassium persulphate and polyethylene oxide in aqueous solutions has been studied.

It has been established that the reaction takes place by a radical-chain mechanism. The polymer is degraded and acetaldehyde is formed. Further decomposition of the persulphate takes place under the action of acetaldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Елисева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, Изд. «Химия», М., 1976.
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 151 (1975).
3. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Р. С. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128 (1977).
4. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 78 (1976).
5. S. Stiggiu, A. Starke, Jr. Garls, C. Stahl, Anal. Chem., 30, 115 (1958).
6. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
7. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).
8. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1970.
9. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, ВМС, A12, 633 (1970).
10. С. Мадорский, Термическое разложение полимеров, Изд. «Мир», 1967.
11. К. Мортимер, Теплоты реакции и прочность связей, Изд. «Мир», М., 1964.
12. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251 (1958).