

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.379 + 661.494 + 661.185.1

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ
С ОКСИЭТИЛИРОВАННЫМ СПИРТОМ ОС-20
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕГЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 I 1979

Хемилюминесцентным методом изучена кинетика взаимодействия неионогенного ПАВ—ОС-20 с персульфатом калия в водных растворах при $t < 40^\circ$. Начальное свечение линейно увеличивается с увеличением концентрации реагентов до $[ОС] < 1 \cdot 10^{-2}$ и $[Р] < 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а при дальнейшем увеличении концентрации реагентов рост интенсивности свечения уменьшается, становясь не зависящей от нее. Добавки кислот приводят к тушению, а щелочей, дифениламина и анилина—к увеличению интенсивности свечения. Предположен механизм взаимодействия в указанной системе, приводящей к свечению.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) широко применяются при эмульсионной полимеризации различных мономеров, инициированной персульфатом калия (Р) [1]. Для установления закономерностей эмульсионной полимеризации необходимо изучение непосредственного взаимодействия между отдельными компонентами этой сложной системы.

В литературе есть данные об увеличении скорости расхода Р в присутствии мицеллярных растворов НПАВ типа ОС ($C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{20}OH$, $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$, $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{55}OH$) [2—4] при температурах выше 50° . В [5] есть указание и о том, что эфирная связь в оксиэтилированных соединениях неустойчива и они способны к взаимодействиям по этим связям.

Известно также, что термический распад Р [6] и его взаимодействие с рядом аминов [7] сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ). Это навело на мысль применить метод ХЛ к изучению кинетики взаимодействия Р с НПАВ типа ОС в присутствии различных добавок. Изучение проведено при 40° в присутствии и в отсутствие кислорода. Методика

работы и измерения свечения описаны в работе [6]. Персульфат калия 5-кратно перекристаллизован из бидистиллята. ОС-20, примененный в работе, очистке не подвергался, т. к. специальными опытами было показано, что заводской и очищенный препараты проявляют одинаковые ХЛ эффекты.

В водных растворах ОС-20 в указанных условиях нами зарегистрировано свечение, резко возрастающее при добавлении раствора Р. Оказалось, что интенсивность свечения растворов ОС-20 зависит от времени приготовления растворов: она больше в свежих растворах ОС, а затем во времени уменьшается. Чтобы исключить влияние старения растворов ОС, в дальнейшем работали со свежеприготовленными растворами, а начальная интенсивность свечения одного ОС (без Р) вычитывалась из интенсивности свечения реакционной системы.

Так как до 40° свечение одного Р незначительно по сравнению со свечением реакционной смеси, оно не учитывалось.

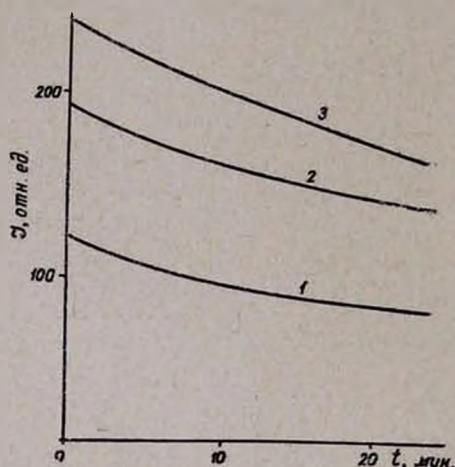


Рис. 1. Кинетические кривые хемилюминесценции взаимодействия ОС-20 с персульфатом калия в водных растворах ($t=40^\circ$, $[P]_0=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при различных начальных концентрациях ОС-20: 1 — $3,3 \cdot 10^{-2}$, 2 — $6,5 \cdot 10^{-2}$, 3 — $10,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

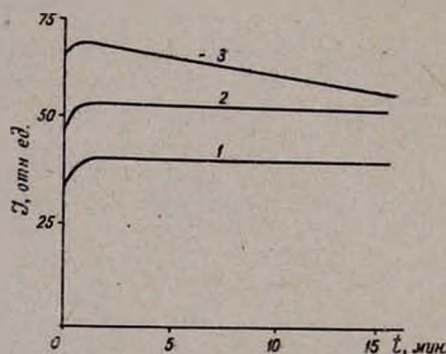


Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции взаимодействия ОС-20 с персульфатом калия в водных растворах ($t=40^\circ$, $[OS-20]_0=1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при различных начальных концентрациях персульфата калия: 1 — $5 \cdot 10^{-3}$, 2 — $1,5 \cdot 10^{-2}$, 3 — $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интенсивность свечения реакционной смеси ОС-20 с Р максимальна в момент смешивания реагентов, затем она уменьшается во времени (рис. 1 и 2). Начальное свечение увеличивается с увеличением исходной концентрации реагентов до $[OS] < 1 \cdot 10^{-2}$ и $[P] < 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л по зависимости $I_0 = k[P][OS]$ (табл. и рис. 3).

При дальнейшем увеличении концентрации реагентов рост интенсивности свечения уменьшается, а при $[P] \sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ и $[OS] \sim 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л I_0 становится независимой от концентрации реагентов.

Изучено влияние различных добавок на ХЛ в указанной системе. При проведении процесса в 50% водно-этанольной смеси светосумма увеличивается, а кинетика ХЛ аналогична кинетике в водных растворах только при $[P] > [OC]$, а в случае $[P] < [OC]$ свечение медленно спадает во времени.

Таблица

Начальная интенсивность ХЛ растворов Р в зависимости от концентрации ОС-20

$[OC-20] \cdot 10^3, \text{моль/л}$	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	9,1
$I_0, \text{м.м}$	11	23	40	53	67	81	98

Добавки индифферентных к изменению рН-фазы электролитов ($[K_2SO_4] = (1,3-3,5) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) не влияют ни на I_0 , ни на кинетику свечения. Добавки кислот (HNO_3, H_2SO_4) приводят к тушению свечения, добавки щелочей ($LiOH, NaOH, KOH$) — к увеличению интенсивности свечения при одновременном увеличении скорости его спада во времени.

Изучено также влияние добавок дифениламина (ДФА) и анилина на изучаемую систему. При добавке обоих аминов ХЛ усиливается. В системах с ДФА реакционная смесь окрашивается в фиолетовый цвет продукта его окисления, что мешает установлению зависимости начального свечения от [ДФА]. В случае добавок анилина ХЛ линейно растет с увеличением концентрации ОС-20 (рис. 4).

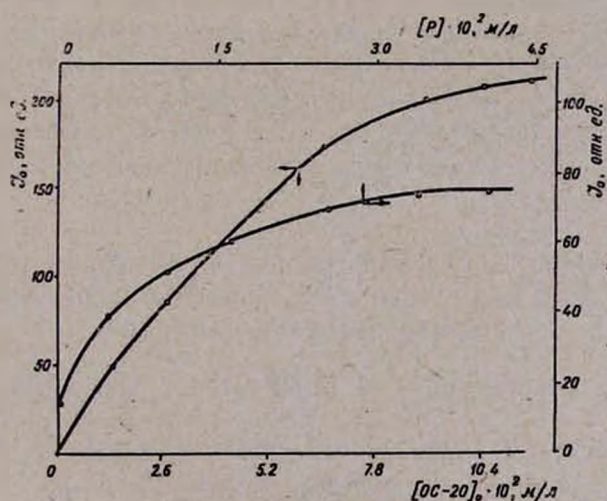


Рис. 3. Зависимость начальной интенсивности хемилюминесценции взаимодействия ОС-20 с персульфатом калия от начальной концентрации реагентов.

Ранее нами было показано [8], что полиоксид этилена с молекулярным весом 2000, содержащий одинаковое с ОС-20 число эфирных связей, при взаимодействии с Р подвергается деградации радикально-цепным механизмом с образованием ацетальдегида. При этом скорость

расхода P в водных растворах ИОЭ (при $[P] = 8 \cdot 10^{-3}$, $[POЭ] \leq (4-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л) выражается уравнением $W_p = K_{эф} [P]^{1/2} [POЭ]$, а с увеличением $[POЭ]$ порядок реакции по ИОЭ уменьшается. Следует указать, что скорость расхода P в водных растворах ИОЭ в отличие от исследуемой системы увеличивается в анаэробных условиях по сравнению с аэробными. Влияние щелочей и кислот в обеих системах одинаково.

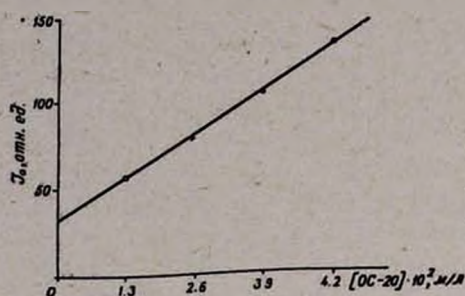


Рис. 4. Зависимость начальной интенсивности хемилюминесценции в водно-этанольных растворах анилина с персульфатом ($[A] = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) от начальной концентрации ОС-20.

По-видимому, при взаимодействии P с НПАВ, содержащим оксигетилированную цепь, в первичном акте также происходит отрыв H , находящегося в α -положении к эфирной или гидроксильной группе. Образовавшиеся радикалы типа $-O\dot{C}H-CH_2-$ в аэробных условиях превращаются в соответствующие перекисные радикалы, рекомбинация которых приводит к ХЛ.

Так как ОС-20 обладает большой поверхностной активностью и при продувке газа система сильно пенится, измерения ХЛ проводились без постоянной продувки воздуха или O_2 в систему. Очевидно, быстрый спад ХЛ во времени объясняется израсходованием растворенного в системе O_2 и уменьшением скорости образования перекисных радикалов.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՕՔՍԻԲԻԼԵՆԱՅՎԱԾ ՍՊԻՐՏ ՕՏ-20-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ջ. Մ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատի և ոչ իոնոգեն ՄԱՆ ՕՏ-20-ի փոխազդեցությունը քեմիլյումինեսցենտ մեթոդով, ջրային լուծույթներում $t < 40^\circ$ ։ Սկզբնական լուսարձակման կախվածությունը ելանյութերի փոքր կոնցենտրացիոն մարզում ուղղաձգային է, միջին կոնցենտրացիաների դեպքում շեղվում է ուղղաձգային կախվածությունից և դառնում է անկախ կոնցենտրացիայի հետագա աճից։

Թթուների հավելույթները նվազեցնում են լուսարձակումը, իսկ հիմքերի, անիլինի և դիֆենիլամինի հավելույթները՝ մեծացնում են։

Ենթադրվում է ուսումնասիրվող համակարգում քեմիլյումինեսցենցիայի առաջացման մեխանիզմ։

INVESTIGATION OF POTASSIUM PERSULPHATE—NONIONIC DETERGENT INTERACTION BY THE CHEMILUMINESCENCE METHOD

M. G. GUEVORKIAN, J. M. NALBANDIAN and N. M. BEYLERIAN

The decomposition of potassium persulphate has been studied in aqueous solutions of a nonionic detergent OC by the chemiluminescence method. It has been established that there is a concentration saturation of maximal light intensity (for $[OC] < 1 \cdot 10^{-2}$ M and for $[P] < 5 \cdot 10^{-4}$ M).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Елисеева, 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, Л. Г. Мелконян, Г. П. Пирумян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 128 (1975).
4. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 78 (1976).
5. S. Siggli, A. Starke, Jr. Garts, C. Stahl, Anal. Chem., 30, 115 (1958).
6. Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, А. В. Хачоян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21 906 (1968).
7. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
8. М. Г. Геворкян, С. П. Погосян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 434 (1979).
9. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).