

ISOTOPE EXCHANGE OF METHANE WITH SURFACE OD-GROUPS OF Pt/SiO₂ CATALYST

L. M. MUSSOYAN, R. K. ALIEV, S. A. YAN and A. B. NALBANDIAN

The isotope exchange reaction of methane with surface OD-groups of 0.2% Pt/SiO₂ catalyst has been investigated. It has been shown that the stepwise mechanism takes place. The activation energy of the reaction is equal to 31,3 kJ/mol. It has been shown that the preadsorbed oxygen has an impact on the reaction kinetics.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кембол Ч. — Основы предвидения каталитического действия. М., Наука, 1970, т. 2, с. 5.
2. McKee D. M. — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 2, p. 525.
3. Larson J. G., Hall W. K. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3080.
4. Киселев В. Ф., Крылов О. В. — Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., Наука, 1978, с. 114.
5. Дангян Т. М., Алиев Р. К., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 343.
6. Литтл Л. — Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, с. 493.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 7—14 (1989 г.)

УДК 541.64+539.2+535—31

ВЛИЯНИЕ ПОЛИПЕРОКСИДОВ ПОЛИХЛОРОПРЕНА НА МЕХАНИЗМ ЕГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

В. С. ДАВТЯН, Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯН, Ш. А. МАРКАРЯН,
К. А. НЕРСЕСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 X 1986

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа при температуре 373 К изучено термоокисление полихлоропрена (ПХ). Показано, что окисление ПХ инициируется отрывом атома водорода при третичном атоме углерода под действием присутствующего в системе кислорода. Установлено, что основную роль при термоокислении ПХ играет полипероксид или полигидропероксид ХП.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Изучению термоокисления ПХ посвящено много работ. Однако вопрос о природе образовавшихся в акте инициирования первичных радикалов до сих пор остается спорным [1—4]. В работах [1, 2] показано, что образование радикалов в акте инициирования термоокисления ПХ происходит в результате окисления двойных связей. Между тем, в [3, 4] указывается на то, что при термоокислении ПХ активными центрами являются 1,2- и 3,4-структуры, обуславливающие микроструктурную неоднородность макромолекул ПХ. Общеизвестно, что автоокисление органических полимеров сопровождается промежуточным образованием пероксидных и гидропероксидных соединений.

Целью данной работы является детальное изучение механизма термоокисления ПХ и роли в этом процессе диалкилсульфидов, которые, согласно [5, 6], способны разлагать пероксиды без образования свободных радикалов.

Экспериментальная часть

Нами использовался ПХ марки «Наирит П», полученный методом эмульсионной полимеризации при 343 К. Средняя молекулярная масса полимера равна $4 \cdot 10^5$. Очистку ПХ от собственных пероксидов проводили добавлением дибутилсульфида (ДБС) в разбавленный раствор ПХ. Для изучения термоокисления ПХ методом ИК спектроскопии образцы полимера изготовлялись в виде пленок 20—50 мк из 3% раствора полимера в бензоле по известной методике [7]. Образцы окислялись в шкафу при 373 К. Измерения проводили на спектрометре UR-20 в области 3500—700 см^{-1} .

За период индукции принималось время, в течение которого оптическая плотность полосы карбонильной группы ($D_{1720 \text{ см}^{-1}}$) достигала значения 0,1 (вдвое больше относительной ошибки эксперимента).

Дериватограммы образцов ПХ снимались на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдей L-1000» в интервале температур 293—573 К при скорости нагрева 2,5 град/мин. Навеска образцов составляла 500 мг.

Первый экзотермический эффект на кривой ДТА в области температур 423—450 К обусловлен отщеплением слабосвязанного атома хлора из структуры 1, 2 и окислением и структурированием макромолекулярных цепей ПХ по месту отщепления (рис. 4). Второй экзотермический эффект на кривой ДТА появляется в результате окисления ПХ по основным двойным связям.

Обсуждение результатов

В системе ПХ—триэтиламин—растворитель (C_6H_6) методом хемиллюминесценции обнаружено свечение, свидетельствующее о наличии пероксидов в чистом ПХ. Ускорение процесса дегидрохлорирования ПХ в присутствии пероксидов хорошо известно и изучено в работе [8]. Ясно, что для более точного установления механизма термоокисления ПХ необходимо, чтобы в исходном полимере не содержались полимерные пероксиды. Для очистки исходного продукта мы использовали дибутилсульфид (ДБС). На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления карбонильных групп, образовавшихся в результате термоокисления образцов ПХ при 373 К. Из сравнения значений периодов индукции при автоокислении очищенного от пероксидов (рис. 1, кр. 1, $\tau=32$ ч) и неочищенного (кр. 4, $\tau=0,5$ ч) образца ПХ следует, что последний быстро окисляется. Из рис. 1. следует также, что после окончания индукционного периода скорости окисления ПХ одинаковы для всех образцов. Очевидно, это объясняется тем, что существует критическая концентрация пероксидных групп в ПХ (одинаковая для всех образцов), после достижения которой процесс окисления ПХ идет с самоускорением. То,

что в этом периоде времени происходит в основном накопление пероксидных групп, подтверждается тем, что очищение ПХ от пероксидов приводит к увеличению периода индукции термоокисления ПХ, а добавление пероксида (ПБ) в очищенный от пероксидов ПХ приводит к его уменьшению (рис. 2, кр. 3, 4).

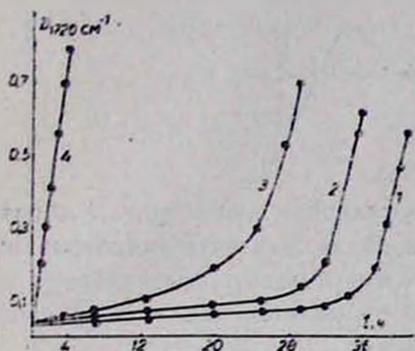


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы карбонильной группы со временем разложения ПХ. $T = 373$ К; 1 — очищенный от пероксидов ПХ с 0,01% добавкой ДБС; 2 — с 1,0% добавкой ДБС; 3 — с 10% добавкой ДБС; 4 — не очищенный от пероксидов ПХ.

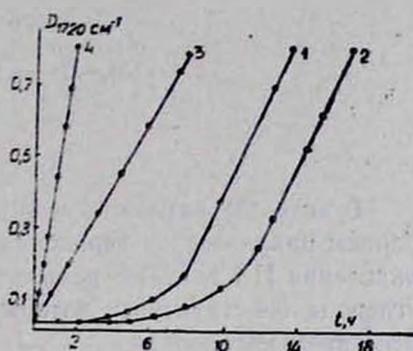
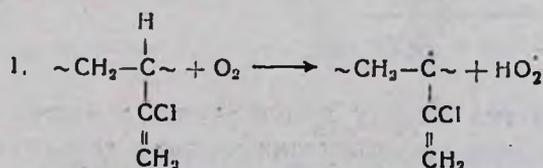
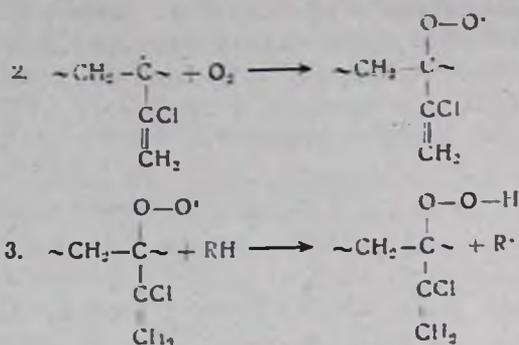


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы карбонильной группы со временем термоокисления ПХ. $T = 373$ К; 1 — ПХ, синтезированный при 1% добавке ДБС; 2 — при 2% добавке ДБС; 3 — очищенный от пероксидов образец ПХ + 0,5% ПБ; 4 — ПХ + 1,5% ПБ.

Методом дифференциальной ИК спектроскопии в работе [3] показано, что в индукционном периоде первичному разрушению подвергаются аномальные *цис*-1,2- и 3,4-структуры ПХ, о чем свидетельствует уменьшение интенсивностей полос поглощения соответственно при 930 и 885 см^{-1} [3, 9]. Поскольку именно эти структуры первоначально разрушаются при термоокислении ПХ, поэтому мы следили за изменением именно этих полос. На рис. 3 представлены ИК спектры поглощения очищенного от пероксидов образца ПХ. Как видно из рисунка, интенсивность полосы поглощения при 885 см^{-1} быстро падает, в то время как интенсивность полосы поглощения при 930 см^{-1} изменяется незначительно. Это означает, что в полимере первоначально разрушается 3,4-, а не 1,2-структура.

Можно предположить, что между разрушением 3,4-структуры и образованием пероксидной группы существует прямая связь, обусловленная протеканием следующих химических реакций:





В акте (3) возможна и внутримолекулярная циклизация с образованием циклического пероксида. Таким образом, в акте инициирования окисления ПХ главную роль играет атом водорода у третичного атома углерода 3,4-структуры, который легко отрывается под активирующим действием кислорода.

ДТА кривые образцов ПХ показывают, что 1,2-структуры и двойные связи принимают участие в процессе термоокисления ПХ при более высоких температурах ($T_{\text{вкл}1} > 423$; $T_{\text{вкл}2} > 508$ К (рис. 4, кр. 1, 2) [10–12]. Следует отметить также, что в течение индукционного периода двойные связи никаких изменений не претерпевают. Об этом свидетельствует неизменность полосы при 1660 см^{-1} (>C=C<) в ИК спектрах.

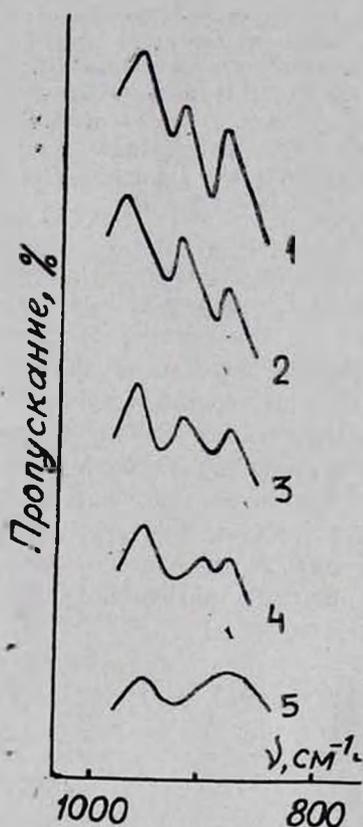


Рис. 3. ИК спектры отщепленного от пероксидов образца ПХ со временем термоокисления при частотах окисления 885 и 930 см^{-1} : спектр 1 — в начальный момент времени $t=0$; спектр 2 — при $t=12$ ч; спектр 3 — при $t=35$ ч; спектр 4 — при $t=38$ ч; спектр 5 — при $t=42$ ч.

Наличие атома хлора у двойной связи в макромолекуле ПХ приводит к протеканию специфических реакций, главными из которых являются отщепление хлористого водорода (дегидрохлорирование) и структурирование. Известно [10–12], что самые слабосвязанные атомы хлора (в структурах 1,2) отщепляются из макромолекулы при более

высоких температурах ($T \geq 423$ К). Однако, как показывают литературные [10—12] и полученные нами методом дифференциально-термического анализа данные, разложение образцов ПХ начинается в некоторых случаях с 333 К.

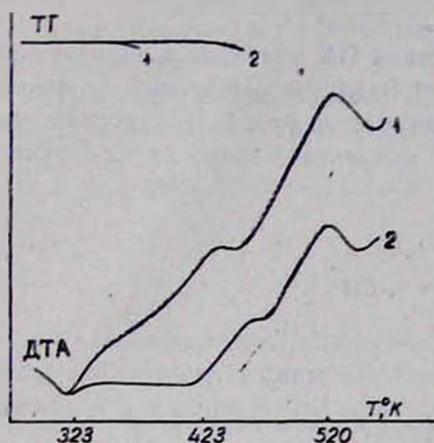


Рис. 4 Кривые ДТА и ТГ образцов ПХ: 1—не очищенный от пероксидов образец ПХ; 2—очищенный от пероксидов образец ПХ.

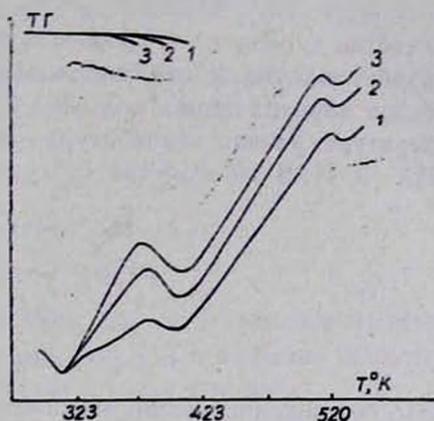
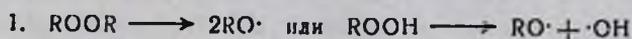


Рис. 5. Кривые ДТА и ТГ образцов ПХ, содержащих ПБ: 1—[ПБ]=0,5%; 2—[ПБ]=1,0%; 3—[ПБ]=1,5%.

На рис. 4 представлены кривые ДТА и ТГ образцов ПХ. На кривых ДТА всех образцов наблюдается эндотермический эффект при 306—311 К, соответствующий плавлению кристаллической фазы ПХ. Потеря веса на кривой ТГ (рис. 4, кр. 1) не очищенного от пероксидных групп образца ПХ начинается с температуры 333 К и является экзотермическим процессом. В случае очищенного от пероксидных групп образца ПХ потеря веса на кривой ТГ начинается с более высокой температуры—423 К (рис. 4, кр. 2). При этом нет никакого эффекта на кривой ДТА.

Из этих данных можно заключить, что экзотермический эффект на кривой ДТА в температурном интервале от 333 до 423 К обусловлен образованием и разложением пероксидных групп, приводящих к разветвленно-цепным реакциям окисления с участием кислорода. Это подтверждается тем, что добавление ПБ в очищенный от пероксидных групп ПХ заново приводит к появлению экзотермического эффекта на кривых ДТА и разложению образцов ПХ (рис. 5, кр. 1—3). Потеря веса образца ПХ на кривой ТГ может быть обусловлена только уходом из ПХ атомов хлора. Образование этих новых реакционноспособных атомов хлора можно представить в виде следующих реакций:

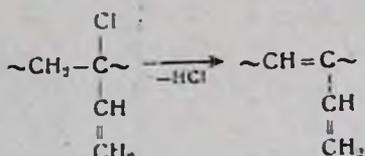


Отрыв атома водорода из С—Н связи, ослабленной сопряжением с двойными связями полимерной цепи, $\text{RO}\cdot$ радикалом не представляет

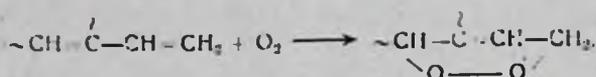
особой трудности. Далее происходит образование реакционноспособного атома хлора в 1,4-структурах ПХ [8].



Участие кислорода в процессах окисления ПХ приводит к образованию карбоксильных и карбонильных групп. В случае очищенного от пероксидов образца термоокисление ПХ начинается при более высокой температуре, равной температуре отрыва аллильного хлора из 1,2-структур ПХ [3, 4]. В этом случае:



Это сопряженное звено окисляется, превращаясь в пероксид:



в результате дальнейшего распада которого образуются карбонильные и карбоксильные группы. Как видно из рис. 4, 5, наличие пероксидных групп в ПХ приводит к повышению интенсивности экзотермических эффектов. В случае очищенного от пероксидных групп образца они менее интенсивны. Первый экзотермический эффект на кривой ДТА ПХ в случае иницирования ПБ отсутствует. Это указывает на то, что 1,2-структура более склонна к реакциям присоединения радикальных продуктов распада ПБ, т. е. проявляется роль микроструктурной неоднородности [13].

Как видно из рис. 4, 5, полимерные пероксиды существенно влияют на термические характеристики ПХ.

Таблица
Изменение средних молекулярных масс образцов ПХ в зависимости от концентрации ДБС в полимере

ДБС, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
0	4,0
0,01	4,0
1,0	5,5
1)	7,0

Следует отметить, что очистку ПХ целесообразно проводить малыми добавками ДБС, т. к. большие добавки приводят к побочным процессам. После очистки образцов ПХ от пероксидов присутствие ДБС в полимере нежелательно.

Вискозиметрически определены средние молекулярные массы образцов ПХ с разным процентным содержанием ДБС в полимере (табл.).

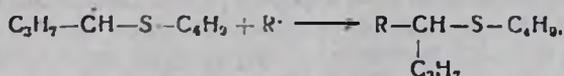
Добавление ДБС в полимеризационную смесь в начале процесса полимеризации хлоропрена приводит к получению более термостабильного полимера (рис. 2, кр. 1, 2). Так, ПХ, полученный при добавке 1% ДБС (без стабилизатора), имеет индукционный период, равный 7,6 ч.

Известно [14], что под влиянием сульфидов пероксидные радикалы ($RO\cdot_2$) превращаются в алкоксильные радикалы:



которые очень активно отрывают водород и приводят к структурированию полимера.

Повышение стабильности ПХ можно объяснить также участием водородов алкильных групп сульфида в реакции передачи цепи



где R—полимерный макрорадикал. В этом случае становится возможным присоединение сульфида к макромолекуле ПХ в качестве концевых групп, что и приводит к повышению стабильности полимера.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹԵՐՄՈՔՍԻԴԱՑԻԱՅԻՆ ԵՎ ԴԵՐՄՈՔՍԻԴԱՑԻԱՅԻՆ ԵՐԱՆՈՒՄԻ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻՆԸ ԵՎ ԶԵՐՄԱՍՏՎՈՒՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

Վ. Ս. ԴԱՎԻԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՉԱՆՅԱՆՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ,
Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ի՛վ սպեկտրոսկոպիայի և դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի մեթոդներով բաժանատիքով է պոլիքլորոպրենի (ՊՔ) շերմային օքսիդացումը 373 K-ում: Ստացված տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ թթվածնի ներկայությամբ ՊՔ-ի օքսիդացումը ինիցիվում է երրորդային ածխածնի ատոմի մոտի ջրածնի պոկումով:

Հաստատված է, որ ՊՔ-ի շերմաօքսիդացման պրոցեսում էական դեր են խաղում ՊՔ-ի պոլիպերօքսիդները և պոլիհիդրոպերօքսիդները:

THE INFLUENCE OF POLYPEROXIDES ON MECHANISMS OF THERMOOXIDATION OF POLYCHLOROPRENE

V. S. DAVTIAN, L. G. MELIK-OHANJANIAN, Sh. A. MARKARIAN,
K. A. NERSESSIAN and N. M. BEYLERIAN

By IR spectral and differential thermal analysis the thermooxidation of polychloroprene at 373 K has been studied. On the basis of data obtained. It has been shown that in the initiation stage of oxidation a split of tertiary C—H bond takes place when oxygen is present in the system. It has been also established an essential role of polychloroprene peroxides in the thermooxidation process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьминский А. С., Лежнев И. Н., Зуев Ю. С. — Окисление каучука. М., Госхимиздат, 1957, 219 с.
2. Кузьминский А. С., Песчанская Р. Н. — ДАН СССР, 1957, т. 85, № 2, с. 317.

3. *Petcačič R. J., Painter P. C., Goleman M. M.* — J. Polym. Sci., 1978, v. 19, № 11, p. 1249.
4. *Багдасарян Р. В., Асланян К. А.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 9, с. 848.
5. *Pryor V. A., Bickley H. T.* — J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 18, p. 2885.
6. *Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М.* — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2, с. 89.
7. *Мелик-Оганджянян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 452.
8. *Жовнер Н. А., Захаров Н. Д., Орехов С. В., Романова Р. Г., Кострыкина Г. П.* — ВМС, 1974, т. А 16, № 4, с. 821.
9. *Goleman M. M., Petcačič R. J., Painter P. C.* — J. Polym. Sci., 1978, v. 19, № 11, p. 1243.
10. *Акопян Г. А., Пироева И. В., Кабалаян Ю. К.* — Каучук и резина, 1977, № 6, с. 25.
11. *Пироева И. М., Кабалаян Ю. К.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 9, с. 799.
12. *Пироева И. М., Кабалаян Ю. К.* — Каучук и резина, 1984, № 10, с. 10.
13. *Крепцова Л. Г., Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Асапитов А. П., Самойлов В. М., Егорова Е. И.* — VIII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов. Тезисы докладов. Л., 1985, с. 159.
14. *Bateman L., Gunner J., Ford J.* — J. Chem. Soc., 1957, p. 3056.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 14—18 (1989 г.)

УДК 574.6

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ ВЗВЕСЕЙ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г. П. ПИРУМЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, А. Г. МХИТАРЯН, Л. О. БАТОВСКАЯ,
Г. С. АЧАРЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, С. Е. ГАСПАРЯН и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва
Севанская гидробиологическая станция АН Армянской ССР

Поступило 19 VI 1987

Изучено влияние различных способов обработки донных отложений на их каталитическую активность при разложении H_2O_2 . Кинетика разложения перекиси водорода в присутствии донных отложений измерена по предложенной новой методике и газометрически.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

В работе [1] нами предложена методика анализа содержания перекиси водорода в природных водах в присутствии взвесей донных отложений. Известно, что в донных отложениях присутствуют бактерии, микроорганизмы, внеклеточные ферменты и ионы металлов переменной валентности [2, 3]. Представляло интерес выявить, какие из перечисленных факторов оказывают основное влияние на скорость разложения H_2O_2 .

В данной работе изучено влияние различных способов обработки донных отложений на их каталитическую активность.