

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян,
 член-корреспондент АН Армянской ССР О. А. Чалтыjian

О влиянии анионоактивного эмульгатора на кинетику окисления
 триэтаноламина персульфатом калия в водных растворах

(Представлено 10/X 1968)

Литературные данные о зависимости скорости полимеризации в эмульсиях ряда виниловых и диеновых мономеров, в частности хлоропрена, от концентрации нескольких инициаторов обобщены в работах Л. Г. Мелконяна (1). Показано наличие некоторой предельной концентрации инициатора, выше которой скорость полимеризации становится независимой от нее.

Установлено, что в случае применения в качестве инициатора системы персульфат—триэтаноламин в присутствии эмульгатора (мерзольята натрия) при полимеризации стирола в водных эмульсиях также имеется "предельная" концентрация как для персульфата (P), так и для триэтаноламина (A). Наличие "предельной" концентрации для инициатора объясняется адсорбцией и распадом его преимущественно в слоях эмульгатора. При этом все элементарные реакции эмульсионной полимеризации протекают главным образом в слоях эмульгатора (2).

В работе (2) изучалась реакция $P + A$ при начальных концентрациях реагентов, равных 0,01 моль/л (концентрации выше "предельных") в отсутствие эмульгатора.

С целью выяснения роли мицелл (в простом случае на акт инициирования эмульсионной полимеризации) нами изучена кинетика реакции $P + A$ в присутствии мерзольята натрия (анионоактивного эмульгатора) при $(P)_0 = 0,003$ и $(A)_0 = 0,006$ моль/л (концентрации ниже "предельных") в отсутствие мономера.

Энергия активации процесса инициирования определялась методом ингибирования. Опыты проводились в атмосфере азота, содержащего кислород не выше 0,005%.

1 — Макрокинетика реакции $P + A$ в присутствии 2% мерзольята натрия. Изучение зависимости реакции при 25°C от начальных концентраций P и A проводились в интервале $(2 - 9) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Установлено, что

$$W = k(P - x)(A - 2x). \quad (1)$$

По такому же закону эта реакция протекает в отсутствии мицелл эмульгатора. Температурная зависимость скорости реакции определялась в интервале 20–35°C. Оказалось, что

$$k = 3,5 \cdot 10^9 \exp(-7800/RT) \text{ л. моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \quad (2)$$

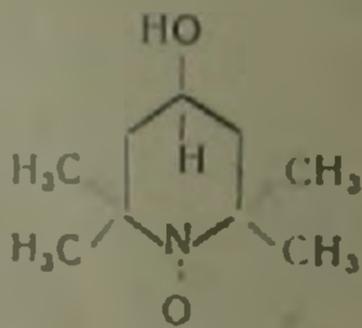
А в отсутствии мицелл эмульгатора

$$k = 4,5 \cdot 10^{11} \exp(-15100/RT) \text{ л. моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) видно, что наличие поверхности раздела сильно влияет как на значение эффективной энергии активации ($E_{\text{эф}}$), так и на значение предэкспонента.

В присутствии эмульгатора $E_{\text{эф}}$ снижается примерно на 7 ккал/м, что, по всей вероятности, обусловлено добавочной активацией молекул за счет поверхностной энергии мицелл. Естественно, что уменьшается подвижность адсорбированных на поверхности молекул, что приводит к уменьшению числа столкновений. Кроме того, если верны представления (1) о том, что в слоях мицелл молекулы упорядочены, то процесс должен протекать с уменьшением энтропии. Указанные факты безусловно должны привести к заметному уменьшению предэкспонента, что соответствует полученным нами данным.

Для определения скорости инициирования нами был использован азотоксильный свободный радикал Розанцева



Известно, что

$$W_{\text{иниц}} = \frac{(\text{ингибитор})_0}{\tau} \quad (4)$$

при значении стехиометрического коэффициента, равного единице. В этом выражении через τ обозначен период индукции, а $(\text{ингибитор})_0$ представляет собой начальную концентрацию ингибитора — стабильного свободного радикала Розанцева. Ранее нами была показана применимость (4) при реакции $P + A$ в отсутствии мицелл. На рис. 1 изображена зависимость периода индукции от начальной концентрации ингибитора. По мере увеличения начальной концентрации ингибитора $(R)_0$ индукционный период увеличивается, однако, в данном случае уравнение (4) не соблюдается (рис. 2). Из рис. 2 следует, что

$$W_{\text{иниц}} = \frac{(R)_0^{2,45}}{\tau},$$

что можно представить в следующем виде:

$$W_{\text{иниц.}} = \text{const} \frac{(R.)_0}{(a + (R.)_0)} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (5)$$

Отклонение от уравнения (4), по-видимому, вызвано наличием поверхности раздела фаз в реакционной системе. Отношение $\frac{(R.)_0}{[a + (R.)_0]}$ уравнения (5) напоминает уравнение адсорбции Лэнгмюра. По нашим данным и по Л. Г. Мелконяну (1), персульфат и амин полностью

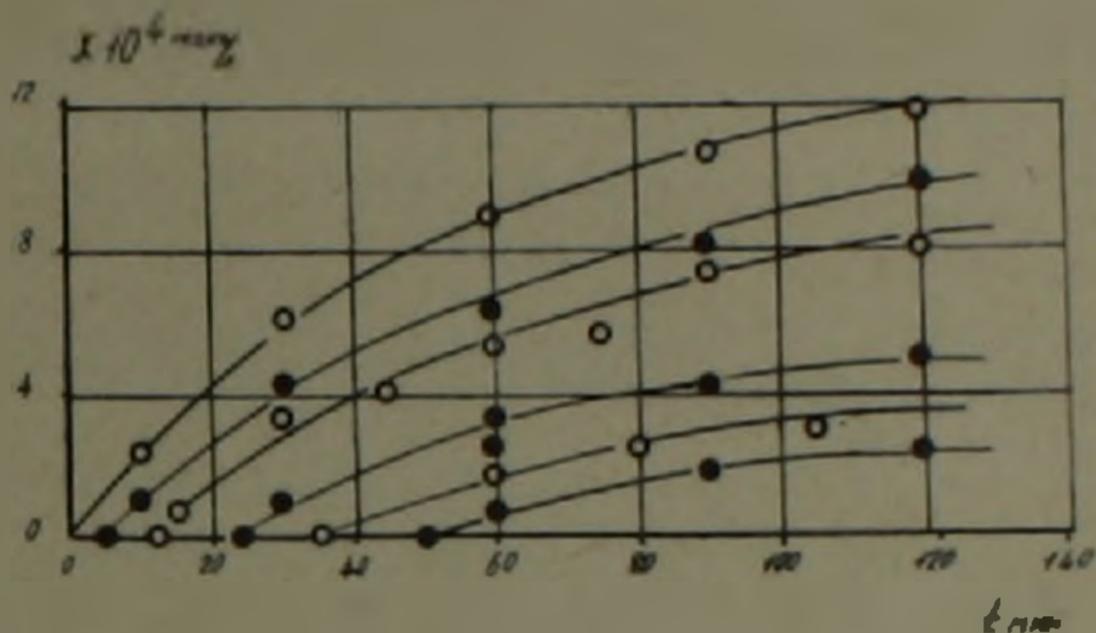


Рис. 1. Зависимость периода индукции от начальной концентрации ингибитора, моль/л. Условия опытов: $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-1}$, $[A]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л $[мерлолят\ натрия]_0 = 1.5\%$ и $t = 25$

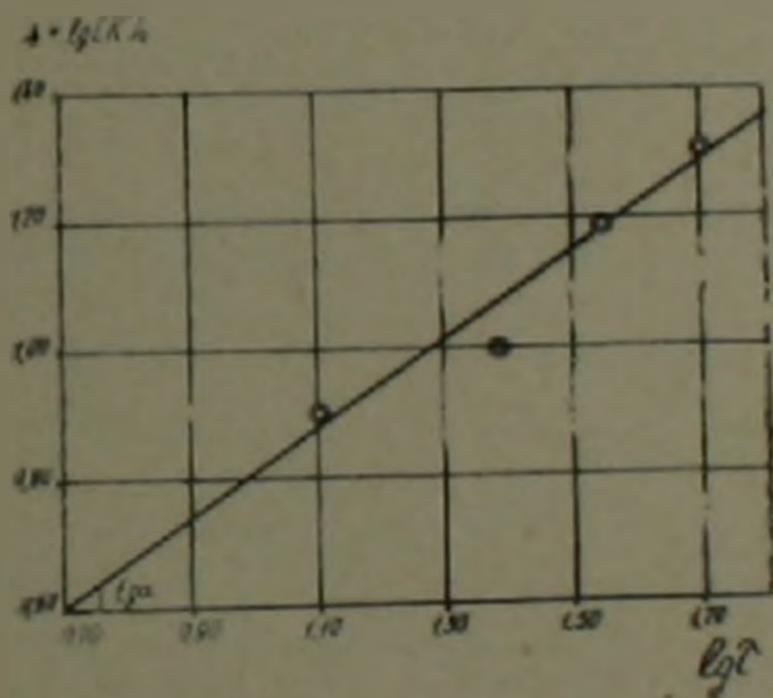


Рис. 2. Зависимость периода индукции в минутах от начальной концентрации ингибитора (моль/л) в билогарифмических координатах

адсорбированы слоями мицелл. Следовательно, реакция $P \rightarrow A$ должна инициироваться там же. Естественно, что ингибирование также должно протекать в слоях эмульгатора. Из сказанного следует, что в процессе ингибирования принимает участие только адсорбированные слоями мицелл молекулы ингибитора и

$$W'_{\text{иниц.}} = \frac{(R.)_0(\text{адс.})}{\tau} \quad (6)$$

где по уравнению адсорбции Лэнгмюра

$$(R.)_{0(\text{акт.})} = \Gamma_{\infty} \frac{(R.)_0}{a + (R.)_0} \quad (7)$$

Следовательно, для скорости инициирования получим:

$$W'_{\text{иниц.}} = \Gamma_{\infty} \frac{(R.)_0}{a + (R.)_0} \quad (8)$$

Так как уравнение (8) $W'_{\text{иниц.}}$ и Γ_{∞} не известны, то изложенные в настоящем сообщении данные не позволяют рассчитать $k_{\text{иниц.}}$. Но это не лишает возможности определить энергию активации процесса инициирования, так как при постоянстве $(R.)_0$

$$W'_{\text{иниц.}} \sim 1/\tau \quad (9)$$

Температурная зависимость скорости инициирования изучалась в интервале температур $10,5 - 30^{\circ}\text{C}$ при $(R.)_0 = 1 \cdot 10^{-3}$, $(P)_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ и $(A)_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

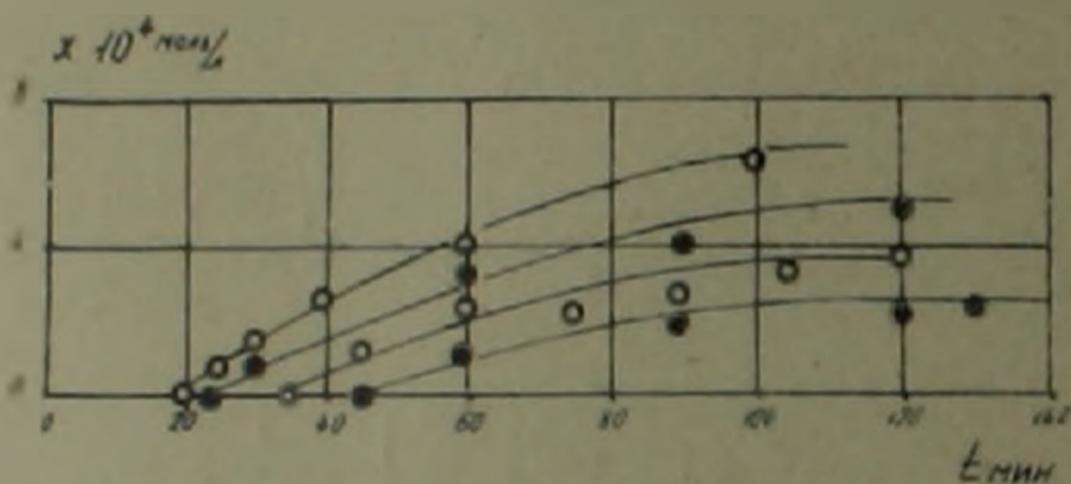


Рис. 3. Зависимость расхода персульфата от времени в присутствии ингибитора при разных температурах. Условия опытов: $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$, $[R]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $[\text{мерзозлат натрия}]_0 = 1.5\%$, 1—10,5; 2—15; 3—25; 4—30 $^{\circ}\text{C}$

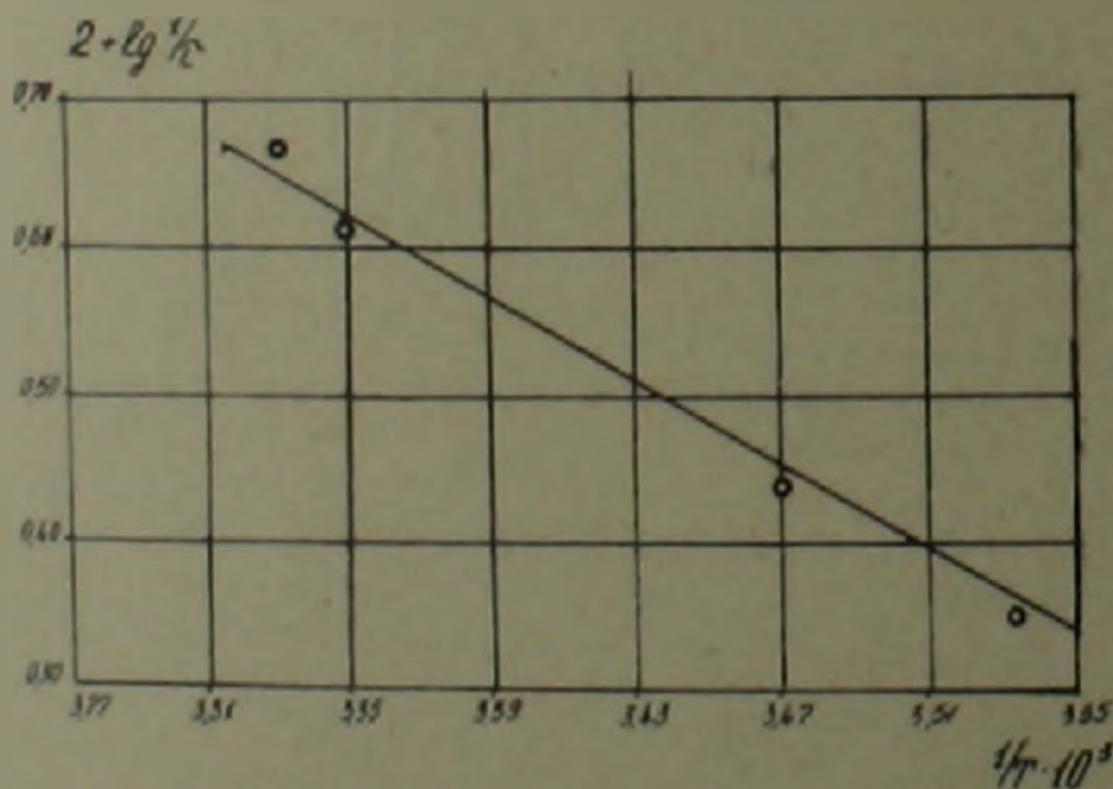


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{1}{k}$ от обратной величины абсолютной температуры

Для каждой температуры получена кривая, изображенная на ри-

