

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541. 127

ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
 ПЕРСУЛЬФАТ + ТРИЭТАНОЛАМИН. I.

Н. М. БЕИЛЕРЯН, Р. М. АКОПЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Установлено, что при наличии в водных растворах мицелл анионоактивного эмульгатора—мерзольата натрия, скорость реакции, протекающей между персульфатом калия и триэтанололамином, почти в два раза увеличивается. Эффективная энергия активации процесса примерно на 2 ккал/моль меньше в присутствии мерзольата. Кислород и стирол замедляют реакцию. Предполагается, что кислород адсорбируется на слоях эмульгатора. С одним молем персульфата реагируют два моля триэтанололамина. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка.

Эмульсионный способ полимеризации во многом отличается от других благодаря наличию огромной поверхности раздела фаз мицелл.

По представлению Мелковяна [1], не только рост цепи, но и генерация первичных радикалов с большей вероятностью протекает в поверхностных слоях мицелл.

Юрженко и сотрудниками изучено [2] влияние мицелл на кинетику распада ряда перекисей (персульфата калия, гидроперекиси третичного бутила) в водных растворах мыл. Ими установлено, что энергия активации термического распада персульфата снижается на 4—7 ккал/моль. Предполагается, что персульфат разлагается гомогенно в водной среде и гетерогенно на поверхности раздела фаз. Изучение влияния натриевых солей карбоновых кислот от формиата до лаурата привело Юрженко и сотрудников к выводу, что снижение энергии активации распада персульфата обусловлено наличием мицелл в воде. Натриевые соли низших карбоновых кислот обладают только электролитными свойствами.

Из данных Фермора и Пейзанера [3] следует, что катионы анионоактивных эмульгаторов играют важную роль. По мнению авторов [36], на поверхности мицелл имеется определенная разность потенциалов за счет двойного электрического слоя, состоящего из адсорбционных и диффузионных слоев.

Каталитическое действие поверхности эмульгатора изучено также Вальшанским [4].

Исследуя скорость окисления додецилмеркаптана персульфатом в присутствии лаурата натрия, Кольтгоф и Миллер [5] предполагают сначала непосредственную реакцию между анионами $S_2O_8^{2-}$ и анионоактивным мылом $RCOO^-$ с образованием свободных радикалов $SO_4^{\cdot -}$ и $RCOO^{\cdot}$.

В другой работе [6] ими установлен интересный факт: в отсутствия персульфата додецилмеркаптан с измеримой скоростью окисляется в насыщенном кислородом водном растворе лаурата натрия до соответствующего дисульфида.

Все вышеизложенные факты говорят о том, что наличие мыла способствует распаду персульфата. По всей вероятности, последний процесс протекает на поверхности раздела фаз. В этом отношении особый интерес представляет изучение кинетики реакций, протекающих между персульфатом и третичными аминспиртами в присутствии различных эмульгаторов. Этот интерес определяется тем, что в отличие от терми-

ческого распада одного персульфата, имеющего радикальный, но не цепной характер, распад персульфата в присутствии третичных аминоспиртов имеет радикально-цепной характер, а кислород играет явно замедляющую роль [7]. В данном случае влияние мицелл должно нагляднее сказаться на механизме и скорости реакции.

Экспериментальная часть

Применялись: персульфат, пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята, триэтаноламин марки «для хелатометрии». Опыты велись в атмосфере гелия особой чистоты. За скоростью реакции следили йодометрическим определением в пробах количества непрореагировавшего персульфата. В качестве эмульгатора служил мерзолят натрия (МТ) ($C_{16}H_{31}SO_3Na$). Применялся бидистиллят. Содержимое реактора четырехкратно откачивалось, каждый раз в течение двух минут, промывалось гелием.

Влияние кислорода и эмульгатора на скорость реакции персульфат+триэтаноламин. Опыты ставились при $25^\circ C$, с начальными концентрациями реагентов: $[P]_0 = [A]_0 = 0,02$ моль/л.

Из рисунка 1 следует, что кислород в отсутствие мерзолята натрия сильно тормозит начальную скорость реакции, однако, после «замедленного» периода распад персульфата протекает с самоускорением. Интересно, что при наличии кислорода глубина реакции больше в отсутствие МТ.

Действие мицелл анионоактивного эмульгатора (МТ), на скорость реакции персульфат+триэтаноламин зависит от присутствия в системе кислорода. (Количество МТ, добавляемого в систему, значительно выше ККМ).

Влияние мицелл МТ на скорость реакции персульфат+триэтаноламин четко видно при ведении процесса в атмосфере инертного газа. Наличие в системе 1,5% МТ увеличивает скорость реакции почти в 2 раза, но с увеличением количества МТ до 5% скорость реакции уменьшается, оставаясь все же большей, чем в отсутствие МТ. По-видимому, это связано с хорошей адсорбцией кислорода воздуха на поверхности мицелл. Следовательно, при одинаковых условиях откачки кислорода из системы его оставшееся количество тем больше, чем больше количество мицелл в системе. Вследствие стехиометрии реакции $2A:IP$ расход персульфата в присутствии 1,5% МТ за 50 минут составляет примерно 96%.

Влияние стирола на скорость реакции. В работе [7] предполагалось, что реакция персульфат+триэтаноламин радикально-цепная. Поэтому надо было ожидать ингибирования реакции мономером. В качестве ингибитора был взят стирол, действие которого изучалось в присутствии 3% МТ при 25° .

Рисунок 2 показывает, что при наличии мицелл стирол замедляет расход персульфата примерно в 2—2,5 раза, причем действие стирола не зависит от количества его в пределах от 0,05 до 0,3 мл в 20 мл смеси. Видимо, это обусловлено насыщенностью водной фазы стиролом. Раст-

воримость последнего в воде около $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 30° , а 0,05 мл стирола в 20 мл смеси составляет около $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, т. е. наименьшее количество взятого стирола на два порядка больше его растворимости в чистой воде. Из рисунка 2, также видно, что расход персульфата в присутствии стирола протекает без индукционного периода.

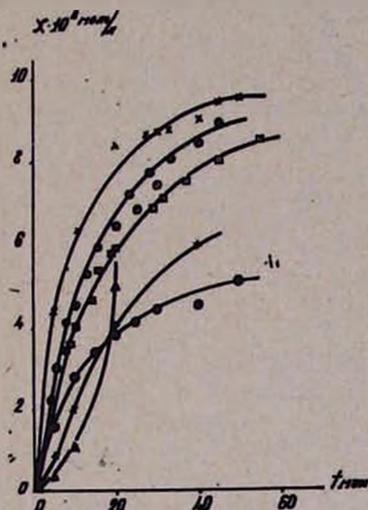


Рис. 1. Кинетика расходования персульфата в атмосфере гелия. Условия опытов: $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$ м/л, $t = 25^\circ$, $x - \text{MT} = 1,5\%$; $\circ - \text{MT} = 3,0\%$; $\square - \text{MT} = 5,0\%$; $\bullet - \text{MT} = 0$; $+$ — $\text{MT} = 0$ в воздухе; $\triangle - \text{MT} = 3\%$ в воздухе.

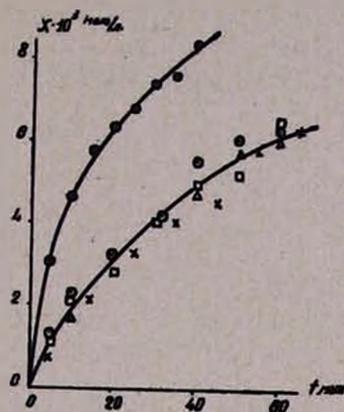


Рис. 2. Влияние стирола на кинетику расходования персульфата в атмосфере гелия. Условия опытов: $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$ м/л, $\text{MT} = 3\%$, $t = 25^\circ$; $\bullet - (\text{стирол}) = 0$; $x - 0,05$ мл; $\circ - 0,2$ мл; \square и $\triangle - 0,3$ мл.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость реакции.

Реакция персульфат+триэтаноламин очень чувствительна к концентрации реагентов; поэтому влияние количества реагентов изучалось в узком интервале. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия опытов: $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{MT} = 3\%$, реакция в атмосфере гелия

Время, мин.	$[A]_0 = [P]_0 = 0,02$	$[A]_0 = 0,02;$ $[P]_0 = 0,01$	$[A]_0 = [P]_0 = 0,01$
5	3,0	1,5	0,7
10	4,8	3,1	1,0
15	6,0	3,0	1,4
20	6,6	3,5	1,6

$x \cdot 10^3$ моль/л

Полученные данные показывают, что скорость реакции в отсутствие кислорода, при наличии в реакционной смеси МТ, в малом интервале изменений начальных концентраций реагентов описывается уравнением второго порядка; порядок по отдельным компонентам первый.

Влияние температуры на скорость реакции изучалось в интервале 20—35° при условии $[P]_0 = [A]_0 = 0,02$ моль/л, $[MT]_0 = 3\%$. Кинетические данные удовлетворяют интегралу уравнения $W = K(P-x)(A-2x)$ при $[P]_0 = [A]_0$.

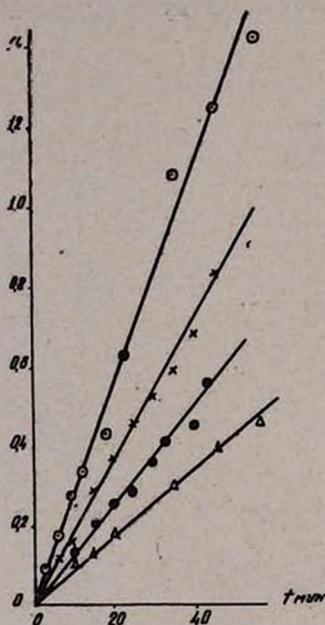


Рис. 3. Зависимость функции $\lg \frac{P-x}{P-2x}$ от времени. Δ —20°; \bullet —25°; \times —30°; \circ —35°.

Из температурной зависимости константы скорости, определенной из углов наклона прямых (рис. 3), рассчитана эффективная энергия активации, оказавшаяся равной 13,45 ккал/моль, т. е. почти на 2 ккал/моль меньше, чем в отсутствие мерзолоя. Следовательно, эмульгатор снижает значение эффективной энергии активации.

Ереванский государственный
университет

Поступило 25 III 1967

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ + ՏՐԻԲՍԱՆՈՒԱՄԻՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ԱԿՈՊՅԱՆ Ե Ն. Ն. ՉԱԼԹԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Գրականության մեջ սակավաթիվ են պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա էմուլգատորների ազդեցության պարզարանմանը նվիրված աշխատությունները:

տանքները: Սույն աշխատանքի նպատակն է պարզել, թե անիոնաակտիվ էմուլզատորը՝ նատրիումի մերզոլլատը ազդո՞ւմ է արդյոք պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկայի վրա:

Ստացված տվյալներից հետևում է, որ ռեակցիոն սիստեմում միջինների առկայությունը նվազեցնում է ռեակցիայի ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան: Թթվածնազուրկ պայմաններում պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին ռեակցիան մերզոլլատի ներկայությամբ ավելի արագ է ընթանում, քան այդ վերջինի բացակայությամբ: Ցույց է տրված, որ պերօքսիդային ռադիկալների համար հարմար որսիչ հանդիսացող ստիրոլը դանդաղեցնում է սույն ռեակցիան: Ռեակցիայի արագությունը մերզոլլատի ներկայությամբ նույնպես արտահայտվում է երկրորդ կարգի հավասարումով: Պերսուլֆատի մեկ մոլի հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում տրիէթանոլամինի երկու մոլ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
2. Т. И. Юрженко, Г. И. Громова, ЖОХ, 16, 1505 (1946); А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, Н. М. Лихолет, Укр. хим. ж., 21, 586 (1955); А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, ЖОХ, 26, (1956); С. С. Иванов, А. И. Юрженко, Изв. высших учебных заведений (химия и химическая технология), № 4, 13 (1958).
3. а) Н. А. Фермор, А. Б. Пейзнер, Колл. ж., 15, 292 (1953); б) 16, 297 (1954).
4. В. А. Вильшанский, Автореферат диссертации, Одесса, 1966.
5. I. Kolthoff, I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951).
6. I. Kolthoff, I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 74, 4419 (1952).
7. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, № 1, 35 (1964).