

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Аниньева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.
2. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., **3**, 1406, 1961.
3. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин. Докл. АН СССР, **148**, 886, 1963.
4. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
5. В. Г. Тимофеева, В. Т. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов, Там же, стр. 181.
6. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Там же, стр. 174.
7. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин. Высокомолек. соед., **4**, 554, 1962.
8. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 308, 1967.
9. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков, Докл. АН СССР, **187**, 1343, 1969.
10. Н. Н. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 218.
11. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., **26**, 100, 1960.
12. Л. С. Герасимова, А. Б. Пашквер, Текстильн. пром-сть, **14**, 59, 1965.
13. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, М. Н. Годырев, В. И. Есаров, З. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., **8**, 1692, 1966.
14. Л. С. Герасимова, А. Б. Пашквер, Л. А. Вольф, Г. Н. Афанасьева, Сб. Карбоцепные соединения, изд-во «Химия», 1966, стр. 236; Л. С. Герасимова, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, А. Б. Пашквер, Там же, стр. 231.
15. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., **8**, 2082, 1966.

УДК 541.64:66.094.3:678.744

КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРОВАННОГО ИОНАМИ СЕРЕБРА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсян, О. А. Чалтынян

Ранее нами была изучена кинетика реакции персульфата калия (ПК) поливиниловым спиртом (ПВС) в интервале температур 20–80° [1, 2] в отсутствие катионов переменной валентности. Было установлено, что скорость указанной реакции выражается уравнением:

$$w = k_{\text{эфф}}[\text{ПК}][\text{ПВС}]^{1/2} \quad (1)$$

Предполагалось, что реакция эта радикально-цепная, инициируемая гомолитическим распадом персульфата; эффективная энергия активации 18,3 ккал/моль. Было установлено также, что можно полностью пренебречь скоростью термического распада ПК в водных растворах по сравнению со скоростью индуцированного распада ПК под действием радикалов ПВС.

Известно, что ионы серебра катализируют гомолиз персульфата калия и не образуют алкоголятов, в частности с ПВС. Исходя из этого, представлялось интересным изучить кинетику реакции персульфата калия с ПВС в присутствии катализаторов, способных увеличить скорость генерации первичных радикалов и не затрагивающих молекул эмульгатора.

Методика эксперимента и результаты

Применили пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята персульфат калия; иодометрически определенная чистота полученного препарата больше 99,9%. Нитрат серебра — марки х.ч.; сульфат меди дважды перекристаллизован из бидистиллята. Средний молекулярный вес ПВС 22 000; содержание остаточных апетатных групп в нем — примерно 1%. Температуру термостата поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$. За скорость реакции следили по убыли концентрации персульфата иодометрически [1, 2]. Объем реакционного раствора 40 мл.

На рис. 1 приведены кинетические кривые реакций ПК и ПВС при 30°. Малые количества ионов серебра заметно увеличивают скорость расхода персульфата в присутствии ПВС (кривая 2).

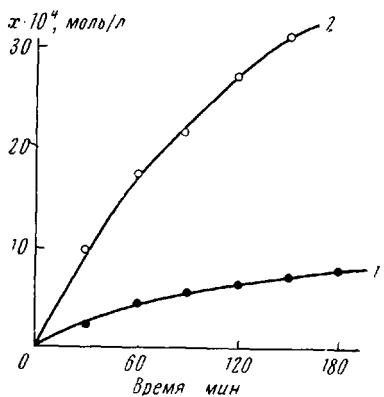


Рис. 1

Рис. 1. Влияние ионов Ag^+ на скорость реакции ПК и ПВС при 30°:
1 — распад персульфата в присутствии ПВС; 2 — реакция ПК и ПВС в
присутствии Ag^+ . Условия опыта: $[\text{ПК}]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$, $[\text{ПВС}]_0 = 0,7 \text{ г}/40 \text{ мл}$, $[\text{Ag}^+]_0 = 0,004 \text{ г · ион/л}$; x — количество распавшегося ПК

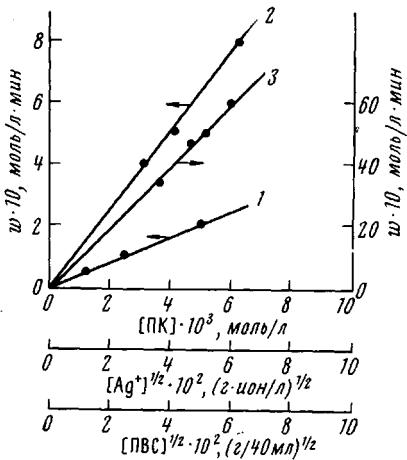


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции ПК, ПВС и Ag^+ при 40° от начальных концентраций реагентов. $[\text{ПВС}]_0 = 0,14 \text{ г}/40 \text{ мл}$ (1, 3); $[\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г · ион/л}$ (1, 2); $[\text{ПК}]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$ (2, 3)

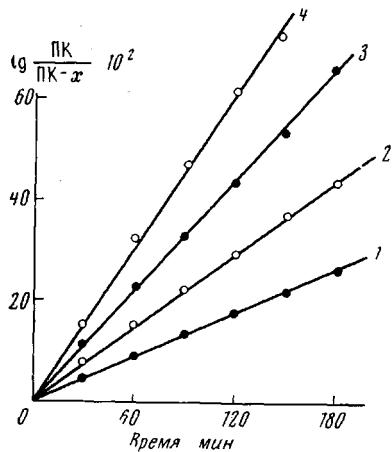


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры на скорость реакции ПК, ПВС и Ag^+ . $[\text{ПК}]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$, $[\text{ПВС}]_0 = 0,14 \text{ г}/40 \text{ мл}$, $[\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г · ион/л}$; 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40°

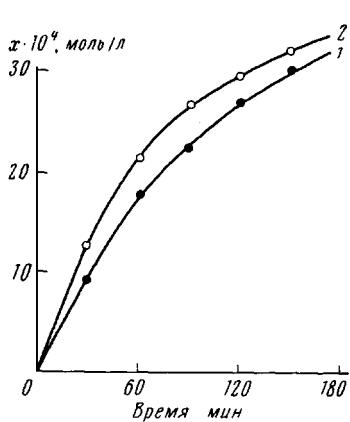


Рис. 4

Рис. 4. Влияние кислорода на скорость реакции ПК, ПВС и Ag^+ при 30° на воздухе (1) и в атмосфере гелия (2). $[\text{ПК}]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$, $[\text{ПВС}]_0 = 0,14 \text{ г}/40 \text{ мл}$, $[\text{Ag}^+]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ г · ион/л}$

Скорость расходования персульфата в зависимости от начальных концентраций реагентов показана на рис. 2, из которого следует, что скорость расхода персульфата описывается уравнением:

$$w = k[\text{ПК}][\text{ПВС}]^{1/2}[\text{Ag}^+]^{1/2} \quad (2)$$

Зависимость скорости реакции от температуры изучали в интервале температур 25—40°. Ввиду того что ПВС взят в большом избытке, а Ag^+ как катализатор не расходуется, то кинетические данные обрабатывали с помощью кинетического уравнения первого порядка (относительно персульфата).

Зависимость $\lg[\text{ПК}/(\text{ПК} + x)]$ от времени при различных температурах приведена на рис. 3. Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{эфф}} = 1,8 \cdot 10^{16} \exp(18300/RT), \text{ моль}^{-1/2} \text{ мин}^{-1}, \quad (3)$$

где $k_{\text{эфф}} = k_{\text{эфф}}' [\text{Ag}^+]_0^{1/2}$ ($k_{\text{эфф}}'$ — совокупность констант всех элементарных актов кинетической схемы).

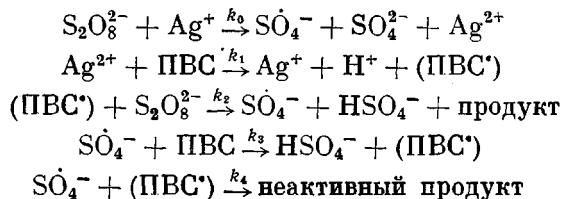
Необходимо отметить, что во всех опытах образуется нерастворимое вещество, по всей вероятности, сшитый ПВС. При проведении опытов реактор предохраняли от света.

Опыты проводили как при доступе воздуха в реактор, так и в атмосфере очищенного гелия. Из рис. 4 следует, что кислород примерно на 30% замедляет реакцию.

Исследование влияния ионов Cu^{2+} и Co^{2+} показало, что в отличие от Ag^+ названные ионы мало влияют на скорость окисления ПВС персульфатом. При 35° и при $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,08 \text{ г}\cdot\text{ион}/\text{л}$ (т. е. при добавке большого количества Cu^{2+} по сравнению с Ag^+) скорость реакции ПК и ПВС увеличивается всего на 20 %.

Обсуждение результатов

При изучении кинетики реакции окисления аминов персульфатом в водных растворах было установлено каталитическое действие ионов как Cu^{2+} , так и Ag^+ , причем ионы серебра обладали большей каталитической активностью [3]. Это было объяснено тем, что оба катиона образуют аминные комплексы, вступающие в реакцию с персульфатом. Каталитическое действие Ag^+ и слабое каталитическое действие ионов Cu^{2+} при реакции ПВС с персульфатом дает основание предполагать, что в последнем случае действие ионов Ag^+ и Cu^{2+} проявляется по-разному. Известно, что многоатомные спирты, в частности ПВС, образуют комплексы с ионами Cu^{2+} . Из наших данных следует, что комплекс ПВС и Cu^{2+} более стойкий и не вызывает распада персульфата. С другой стороны, ионы Ag^+ не образуют алкоголятов со спиртами, но взаимодействуют с персульфатом, вызывая его гомолитический распад [4, 5]. Этот факт может служить доказательством того, что ускоряющее действие ионов Ag^+ при реакции ПК и ПВС обусловлено непосредственной реакцией между ПК и Ag^+ в первичном акте реакции. Влияние кислорода, дробный порядок реакции по ПВС и по Ag^+ , а также инициирование радикальной полимеризации винилацетата в водных эмульсиях ПВС системой ПК + Ag^+ [6], свидетельствует в пользу того, что в изучаемой реакции промежуточно образуются свободные радикалы (или ион-радикалы). Ранее был доказан радикально-цепной характер реакции ПК и ПВС [1, 2]. Следовательно, реакцию ПК, Ag^+ и ПВС можно также считать радикально-цепной. Следующая схема приводит к выражению, удовлетворяющему экспериментальным данным:



Если скорость распада персульфата обусловлена реакцией с константой k_2 , то

$$w = -\frac{d[\text{ПК}]}{dt} = k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{ПВС}^*]$$

Полагая, что

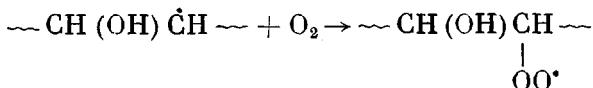
$$\begin{aligned} d[\text{ПВС}^*]/dt &= 0, \quad d[\text{Ag}^+]/dt = 0 \quad \text{и} \quad d[\text{SO}_4^{2-}]/dt = 0 \\ \text{и} \quad k_2[\text{ПВС}^*][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] &= k_3[\text{ПВС}][\text{SO}_4^{2-}], \end{aligned}$$

получим

$$w = \left[\frac{k_0 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4} \right]^{1/2} \cdot [\text{ПК}] [\text{ПВС}]^{1/2} \cdot [\text{Ag}^+]^{1/2} \quad (4)$$

В обсужденной схеме предполагали два типа окислителей: Ag^{2+} и SO_4^- . Ранее было установлено [2], что, когда в качестве окислителя имеются только ион-радикалы SO_4^- кислород не влияет на скорость реакции ПК и ПВС. Однако в данной работе показано, что кислород замедляет реакцию, хотя не влияет ни на скорость термического распада персульфата, ни на скорость реакции ПК и Ag^+ .

Это приводит к мысли, что SO_4^- и Ag^{2+} по-разному окисляют ПВС, т. е. отрывают разные атомы водорода из молекулы ПВС. По-видимому SO_4^- с большей вероятностью отрывает водород от спиртовой группы, а Ag^{2+} — преимущественно водород у атомов углерода. Замедляющее действие кислорода, видимо, обусловлено дезактивацией спиртового радикала реакций



Образовавшийся перекисный радикал не может вызвать индуцированного распада персульфата по реакции с константой скорости k_2 .

Выводы

- Установлено, что ионы Ag^+ увеличивают скорость окисления поливинилового спирта персульфатом калия в водных растворах. Влияние катионов Cu^{2+} и Co^{2+} на скорость этой реакции мало.
- Кислород замедляет скорость катализированного ионами Ag^+ окисления поливинилового спирта персульфатом калия, а в отсутствие Ag^+ не оказывает существенного влияния.
- Предложен радикально-цепной механизм реакции, объясняющий полученные экспериментальные данные.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
13 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкин, Л. А. Варданян, Арм. химич. ж., 20, 338, 1967.
- Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкин, Уч. записки Ереванского гос. ун-та, Естественные науки, 1, 15, 1967.
- Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкин, Химия перекисных соединений, изд-во «Наука», 1964, стр. 265.
- Н. М. Бейлерян, Диссертация, 1962.
- S. Fronoeus, C. Ostman, Acta chem. scand., 10, 320, 1956.
- R. Bacon, Trans. Faraday Soc., 42, 140, 1946.

УДК 541.64:678.743

СВОБОДНЫЕ МАКРОРАДИКАЛЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ

B. A. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский

Образование свободных радикалов при механическом разрушении политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом ЭПР ранее было зарегистрировано в работе [1]. В этой работе разрушение ПТФЭ производили фрезерованием в среде жидкого азота, в связи с чем наблюдали только спектр перекисных радикалов.