

© 1992 г. В. Ф. Лобанцова, Н. Н. Киселева, М. К. Курбаналиев

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА НИТРОНЕ ОКИСЛАМИ МАРГАНЦА

Исследована катализитическая активность модифицированных волокон на основе поликарилонитрила, содержащих различное количество иммобилизованных окислов марганца, определенная по скорости разложения перекиси водорода в зависимости от pH раствора, температуры, концентрации перекиси и количества марганца на волокне. По кинетическим кривым рассчитаны порядок реакции, константы скорости разложения перекиси водорода и энергия активации процесса. Предварительными опытами установлено, что волокна, не содержащие ионов марганца, как γ-облученные, так и необлученные, катализитической активности не проявляют.

В последнее время получило интенсивное развитие новое направление в катализе: иммобилизация соединений переходных металлов на полимерных носителях.

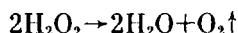
Нами получены модифицированные волокна на основе поликарилонитрила с иммобилизованными окислами марганца, позволяющие применять их в качестве катализаторов реакции разложения перекиси водорода.

В работе использовали необлученные и γ-облученные дозой $2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг волокна нитрон, обработанные затем в 0,1 м. растворе перманганата калия в течение 5, 10, 20, 30 мин при 353 К [1–4]. Количество сорбированного марганца на волокне определяли по методике [5]. Кинетику разложения перекиси водорода изучали в термостатированной ячейке с двойными стенками из стекла «пирекс» при перемешивании магнитной мешалкой. Для опытов брали навеску волокна 0,01–0,05 г, которую термостатировали в течение 30 мин и затем добавляли H_2O_2 . Общий объем исследуемого раствора составлял 36 мл. За начало реакции принимали момент добавления перекиси водорода. Скорость реакции определяли по углу наклона кривой в координатах $(V_\infty - V_t) - t$ согласно уравнению

$$w = \frac{\Delta V \cdot 2}{\Delta t \cdot 24,5 \cdot 36},$$

где 36 – объем раствора H_2O_2 , мл; 2 – коэффициент для перевода концентрации перекиси в моль/л; 24,5 – коэффициент для перевода объема выделившегося кислорода к нормальным условиям [6].

Максимальный объем выделившегося кислорода вычисляли, зная исходную концентрацию H_2O_2 , по уравнению реакции



Константу скорости реакции рассчитывали из графика $\lg(V_\infty - V_t) = f(t)$ [6].

Исследования зависимости скорости разложения перекиси водорода от ее исходной концентрации проводили при 313 К, используя в качестве катализатора два образца нитрона, обработанные в течение 20 мин в 0,1 м. растворе перманганата калия при 353 К: образец 1 – необлученный, содержащий 40 мг/г марганца; образец 2 – облученный дозой $2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг, содержащий 114 мг/г марганца.

Навеска катализатора во всех опытах составляла 0,05 г. Экспериментальные данные приведены на рис. 1.

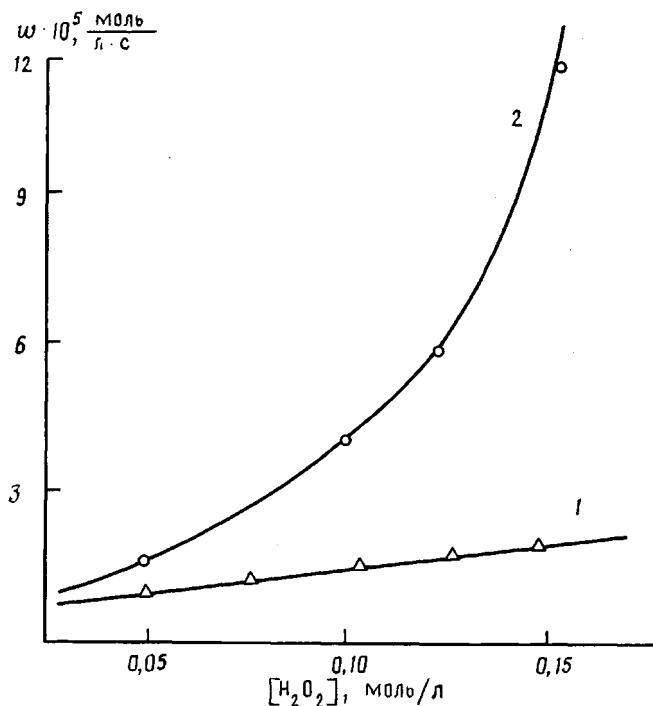


Рис. 1. Зависимость скорости разложения H_2O_2 от ее исходной концентрации в растворе при 313 К для необлученного (1) и облученного волокна нитрона (2), модифицированного затем окислами марганца

Как видно из рис. 1, скорость разложения перекиси водорода растет с увеличением ее исходной концентрации в растворе для обоих образцов. Однако для необлученного волокна (кривая 1) наблюдается прямолинейная зависимость скорости реакции разложения перекиси водорода от ее концентрации, а у облученного — экспоненциальная (кривая 2).

Этот факт, вероятно, связан с различными механизмами распада перекиси водорода в присутствии исследованных катализаторов, которые в свою очередь обусловлены разными катализитическими формами модифицированного нитрона.

Как предполагают авторы работ [2, 4], при обработке нитрона в растворах перманганата калия марганец сорбируется волокном в виде окислов различного состава. Точный состав этих окислов используемыми методами определить не удалось, поэтому для сравнения была проведена серия опытов по разложению перекиси водорода реактивной окисью марганца (MnO_2 квалификации о. с. ч.).

В табл. 1 приведены значения w и k , полученные в опытах с использованием разных навесок оксида марганца при 313 К и начальной концентрации перекиси водорода 0,1 моль/л.

Как видно, в присутствии MnO_2 скорость разложения перекиси водорода выше на 2 порядка, чем без катализатора и возрастает линейно с увеличением количества MnO_2 . Это свидетельствует о том, что разложение перекиси водорода по концентрации марганца имеет первый порядок. Как показано в работе [7], зависимость скорости разложения перекиси водорода от ее исходной концентрации для MnO_2 также имеет первый порядок, а для других окислов (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) порядок реакции меньше единицы (0,5–0,9). Энергия активации для MnO_2 составляет 35 кДж/моль, а для окислов MnO , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 значения энергии ак-

Таблица 1

Изменение w и k от концентрации марганца при 313 К и $H_2O_2 = 0,1$ моль/л
(Катализатор MnO_2 квалификации о.с.ч.)

Навеска MnO_2 , мг	c_{Mn} , мг	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
0	0	0,014	0,073
2,4	1,5	1,0	1,1
4,5	2,9	3,3	2,6
7,9	5,0	4,6	5,1
11,0	5,9	6,6	7,6

тивации выше и составляют 51,1; 59,5 и 63,1 кДж/моль соответственно [7].

В наших опытах для всех исследованных образцов нитрона порядок реакции, определенный по наклону прямой в координатах $\lg(V_\infty - V_t) - t$, также равен единице. Проведенные опыты по разложению перекиси водорода при различных значениях pH показали, что скорость разложения при 313 К (рис. 2, кривая 2) практически не меняется в интервале pH=5–8.

Опыты по изучению влияния концентрации марганца в иммобилизованных на волокнах нитроне окислах марганца на скорость реакции разложения H_2O_2 проводили для необлученных и γ -облученных дозой $2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг образцов. Были отобраны волокна, содержащие примерно одинаковое количество марганца: 60 мг/г на необлученном и 57 мг/г на облученном образцах. Количество марганца изменяли путем увеличения навески волокна. Опыты проводили при 313 К и концентрации перекиси водорода 0,1 моль/л.

Из рис. 3 видно, что как у необлученного (кривая 1), так и γ -облученного (кривая 2) образцов, скорость линейно возрастает с повышением концентрации марганца, однако для облученного образца угол наклона кривой к оси абсцисс больше, что свидетельствует о более быстром увеличении скорости разложения перекиси при использовании облученного образца. Видимо, это связано с формой окисла, проявляющей большую катализическую активность. В работе [7] установлено, что разложение перекиси водорода происходит быстрее при использовании окисла марганца состава Mn_2O_3 , хотя энергия активации у него выше, чем у MnO_2 .

В наших исследованиях скорость разложения больше у облученного волокна; это дает основание предположить, что на облученном нитроне марганец сорбируется в виде окисла Mn_2O_3 , а на необлученном в виде MnO_2 .

С целью определения энергии активации процесса опыты по разложению H_2O_2 были проведены при трех температурах: 293, 303, 313 К. По кинетическим кривым были рассчитаны w и k , а также E_a , приведенные в табл. 2. Видно, что с повышением температуры, кинетические параметры возрастают для всех исследованных образцов. У необлученных волокон, содержащих меньшее количество марганца, они почти на 1 порядок ниже, чем у облученных, хотя время обработки волокон в растворе перманганата калия было одинаковым. Это можно объяснить тем, что на облученных волокнах марганец сорбируется в виде более активного окисла Mn_2O_3 , а на необлученных — менее активного MnO_2 [7].

С ростом температуры реакция разложения перекиси водорода оксидами марганца, иммобилизованными на облученном волокне, имеет пер-

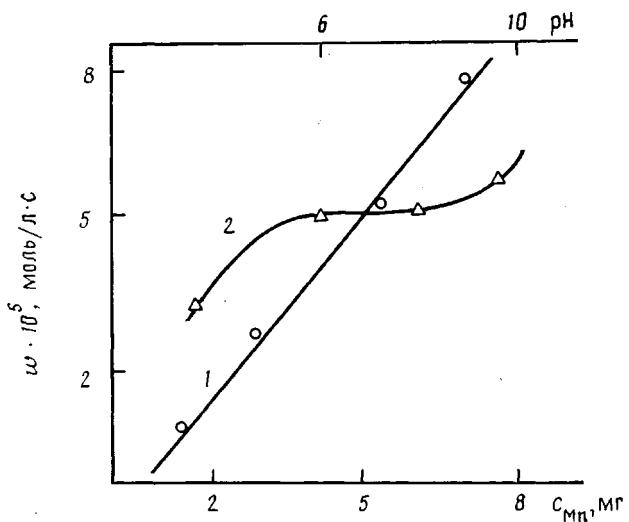


Рис. 2. Зависимость скорости разложения H_2O_2 от концентрации марганца, облученным дозой $2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг (1) и от рН (2) при 313 К. Концентрация H_2O_2 0,1 моль/л

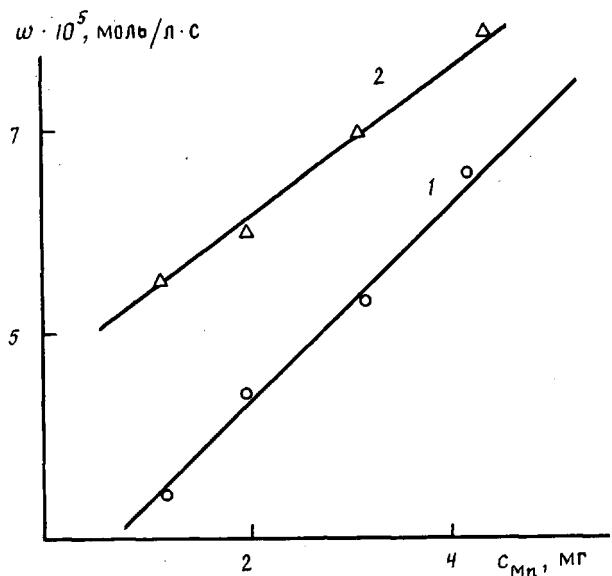


Рис. 3. Зависимость от содержания марганца скорости разложения 0,1 м. перекиси водорода при 313 К на необлученном (1) и облученном дозой $2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг волокне нитрон (2). Волокна модифицированы окислами марганца

вый порядок, а энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, уменьшается с увеличением концентрации марганца на волокне.

Рассчитать E_a по уравнению Аррениуса для необлученных образцов, содержащих менее 60 мг/г марганца, не удалось, поскольку реакция разложения перекиси водорода в данном случае имеет дробный порядок и температурная зависимость константы скорости реакции не линейна, хотя и возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением содержания марганца на волокне.

Таблица 2

Изменение скорости разложения H_2O_2 от концентрации марганца на волокне нитрон

Концентрация марганца, мг/г	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	E , кДж/моль
	293 К	303 К					
Необлученное волокно							
9,0	0,6	0,8	2,0	3,7	2,2	0,3	—
17,0	1,6	3,7	3,1	5,6	6,9	1,4	—
40,0	4,7	6,7	5,7	5,7	21,0	1,7	—
60,0	13,0	22,0	16,0	26,0	23,0	3,8	13,40
Облученное волокно (доза $2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг)							
26,0	10	21	15	17	22	6,0	125,60
57,0	30	59	57	41	71	18,0	43,96
114,0	51	94	87	44	83	21,0	30,56
132,0	74	130	110	150	140	27,0	8,79

Таблица 3

Зависимость скорости и константы скорости разложения H_2O_2 от дозы предварительного облучения нитрона

Доза облучения, Кл/кг	Содержание Mn, мг/г	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	E , кДж/моль
		293 К	303 К	313 К	323 К			
0	5	0,16	0,08	0,30	0,13	0,55	0,17	36,84
$2,58 \cdot 10^2$	13	3,5	1,7	8,5	3,2	13,0	5,6	51,92
$12,90 \cdot 10^2$	28	5,2	3,6	11,0	5,0	17,0	6,2	19,26
$2,58 \cdot 10^3$	48	7,6	4,9	13,0	6,1	21,0	7,9	18,42
$12,90 \cdot 10^3$	92	9,0	6,0	15,0	12,0	35,0	19,0	40,61
$2,58 \cdot 10^4$	130	13,0	7,6	68,0	26,0	91,0	58,0	51,92

Приведенные в табл. 2 значения w и k у облученных волокон на ~ 1 порядок выше, чем у необлученных при одинаковом времени их обработки в растворе перманганата калия. Полученные результаты подтверждают выдвинутое нами предположение о разных формах окислов марганца, иммобилизованных на волокне нитрон, образующихся при обработке волокна в растворе перманганата калия: у облученных это Mn_2O_3 , у необлученных волокон — MnO_2 .

В табл. 3 приведены данные о влиянии дозы предварительного облучения нитрона на скорость реакции. Как видно, с увеличением дозы облучения, приводящей к росту содержания марганца на волокне, увеличиваются соответственно как скорость, так и константы скорости реакции разложения перекиси водорода. Повышение температуры реакции также приводит к росту этих величин.

Таким образом, иммобилизованные на волокнах нитрона оксиды марганца являются более эффективными катализаторами разложения перекиси водорода, чем простые окислы марганца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барсукова Л. Г., Лобанцева В. Ф., Табаров С. Х., Киселева Н. Н. // Тез. докл. республиканской научно-практической конференции молодых ученых. Душанбе, 1987. С. 115.
- Курбаналиев М. К., Лобанцева В. Ф., Васина Г. В., Менчев Ю. П., Киселева Н. Н. Б. И. 1990. № 9.
- Курбаналиев М. К., Лобанцева В. Ф., Табаров С. Х., Киселева Н. Н., Менчев Ю. П., Васина Г. В., Низамидинов С. Н., Бахус Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 289.

4. Курбаналиев М. К., Лобанцова В. Ф., Киселева Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 837.
5. Булагов М. И., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. Л., 1968. С. 382.
6. Практикум по физической химии / Под редакцией Кудряшова И. В. М., 1986. С. 395.
7. Садыков В. А., Цырульников П. Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 626.
- Таджикский государственный университет им. В. И. Ленина,
Душанбе

Поступила в редакцию
21.11.91

УДК 541.64 : 532.72

© 1992 г. С. В. Хитрин, С. И. Багаев

ОБ УСЛОВИЯХ ГИДРОФИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ЭТАНОЛАМИНАМИ

Исследовано влияние различных растворителей, кислот и температуры на полимераналогичные превращения ПММА под действием этаноламинов. Установлено, что при 100–185° в среде растворителей или в массе можно получать водорастворимые и водонабухающие сополимеры, содержащие метилметакрилатные, аминоалкилметакрилатные и метакрилимидные группы. На примере ДМФА и акетамида показано, что в их присутствии в результате взаимодействия ПММА с амином могут дополнительно образовываться метакриламидные звенья, а проведение реакции ПММА с солями этаноламинов или с этаноламинами в присутствии кислот, напротив, препятствует образованию метакриламидных звеньев. Разработаны способы получения гидрофильных сополимеров на основе ПММА со степенью превращения метилметакрилатных звеньев в различные азотсодержащие звенья от 25 до 87%.

Придание гидрофильности макромолекулам ПММА под действием этаноламинов может способствовать созданию широкой гаммы полимеров с заданной величиной набухания в воде или с их полной растворимостью. Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии ПММА с этаноламинами [1, 2, 3] не содержат достаточных сведений, способных обеспечить решение задачи синтеза полимеров с заданными свойствами. Настоящая работа посвящена изучению влияния растворителей, кислот и температуры на процесс получения, состав и свойства водорастворимых и набухающих в воде полимеров на основе ПММА.

Использовали технический суспензионный ПММА с удельной вязкостью 1%-ного раствора в толуоле 1,23 и очищенные (осушенные) известными методами аминоснипты, амиды и растворители, которые имели константы, соответствующие литературным.

Взаимодействие 0,1 осново-моля ПММА с 0,1–0,5 молями этаноламинов проводили в среде растворителей (1 осново-моль ПММА на 1 л растворителя) или без них в круглодонном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником, или в запаянных стеклянных ампулах, помещенных в автоклав, на треть заполненный водой для создания противодавления, при нагревании и механическом встряхивании. Образовавшиеся сополимеры трижды переосаждали (в табл. 1, 2 приведены соответствующие пары разбавителей и осадителей), сушили до постоянной массы и анализировали на общее содержание азота (по Къельда-