

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ КАТИОННЫХ ПАВ



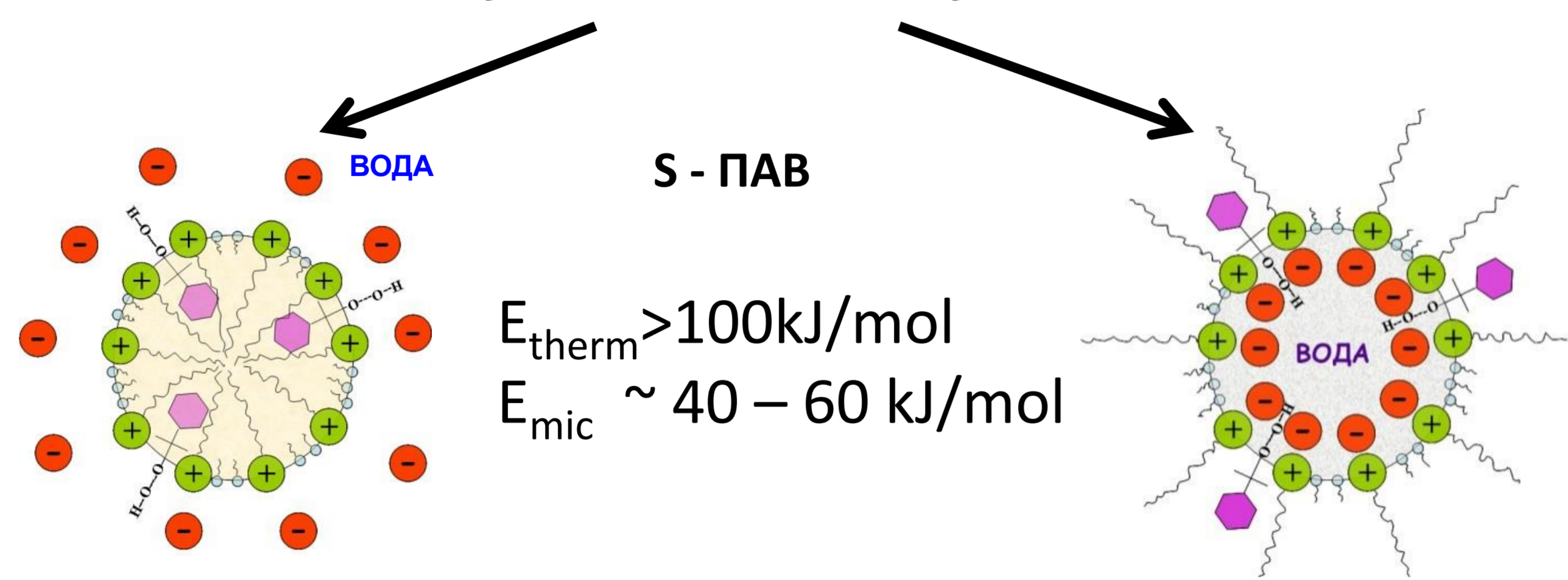
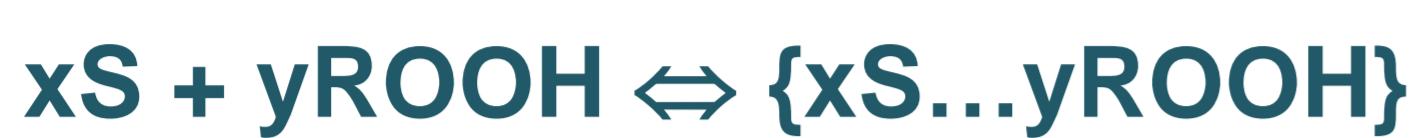
Потапова Н.В.¹, Кругов Д.А.¹, Березин М.П.², Касаикина О.Т.¹

¹ФГБУН Институт химической физики РАН

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН

E-mail: pot.natalia2010@yandex.ru

Исследования роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах окисления углеводородов показали, что гидропероксиды (ROOH) в комбинации с ПАВами образуют смешанные мицеллы. Однако в отличие от неионных и анионных ПАВ- катионные ПАВ ускоряют распад перекиси на радикалы.



ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ:

1. Получить гетерогенные катализаторы радикального распада гидропероксидов путем адсорбции катионного ПАВ СТАВ и ацетилхолин хлорида (ACh) на твердые носители: М-монтмориллонит натрия (CloisiteNa, USA), Cel-микрористаллическая целлюлоза (Эвалар, РФ), Chi- хитозан (Aldrich)
2. Сопоставить активность инициирующих каталитических систем носитель/СТАВ – ROOH и носитель/ACh – ROOH в полимеризации стирола и метилметакрилата. (MMA).
3. Выяснить возможности получения нанопленок на поверхностях с адсорбционным слоем СТАВ и ACh
4. Выявить влияние внешнего магнитного поля на выход радикалов в системе СТАВ-ROOH с помощью метода ингибиторов, используя в качестве акцептора – β-каротин
5. Выяснить влияние магнитного поля на полимеризацию MMA и гидроксиэтилметакрилата (HEMA) на поверхности слюды с адсорбированным катионным ПАВ.

Использованные в работе кПАВ:

Цетилпиридиний бромид (СРВ)

Цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ)

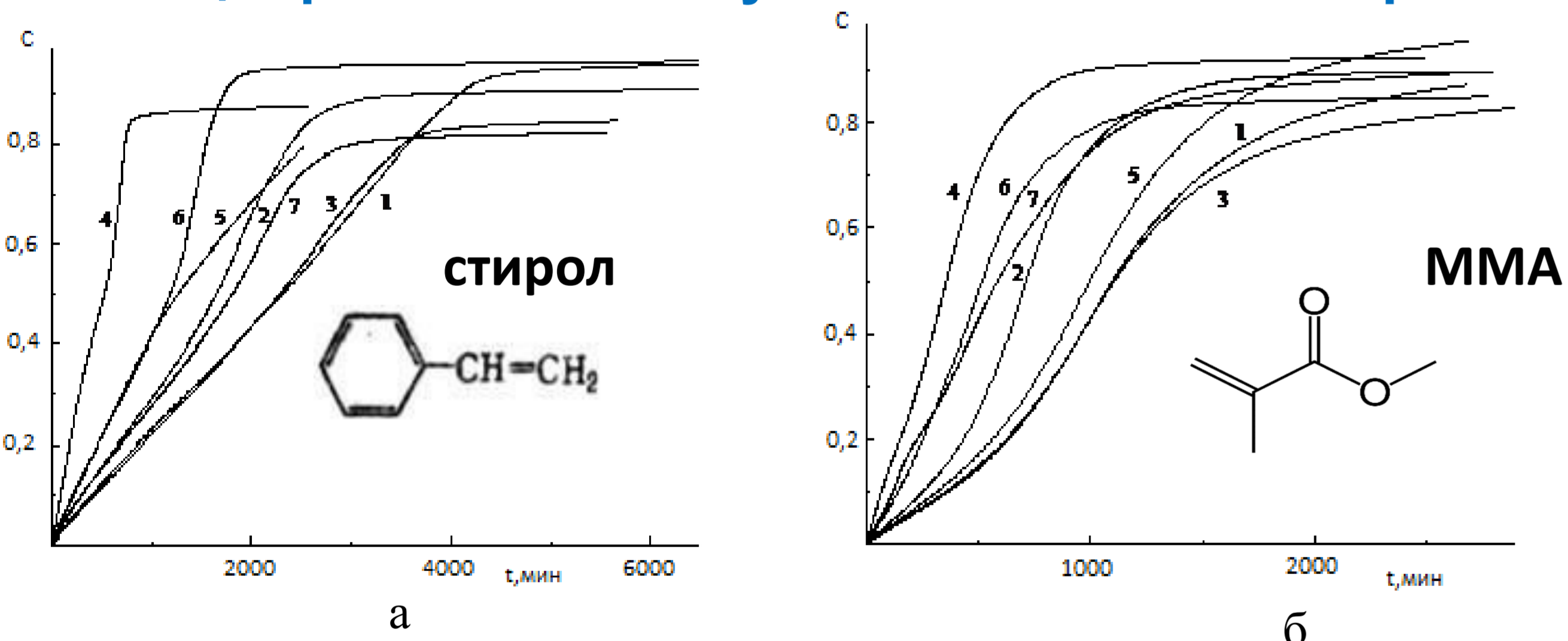
Ацетилхолин (ACh)

Гидропероксиды:

Гидропероксид третбутила (ГПТБ)

Гидропероксид кумила (ГПК)

Кинетика полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированной полученными катализаторами



Зависимость конверсии стирола (а) и MMA (б) от времени в процессе полимеризации, инициированной 0.05M гидропероксида кумила, с добавками 4 мас. % гетерогенных катализаторов: 1 – без катализатора; 2- Chi/СТАВ; 3 – Chi/ACh; 4 – Cel/СТАВ; 5 – Cel/ACh; 6 – М/СТАВ; 7 – М/ACh; 60°C.

Ряды активности катализаторов (в расчете на единицу массы):

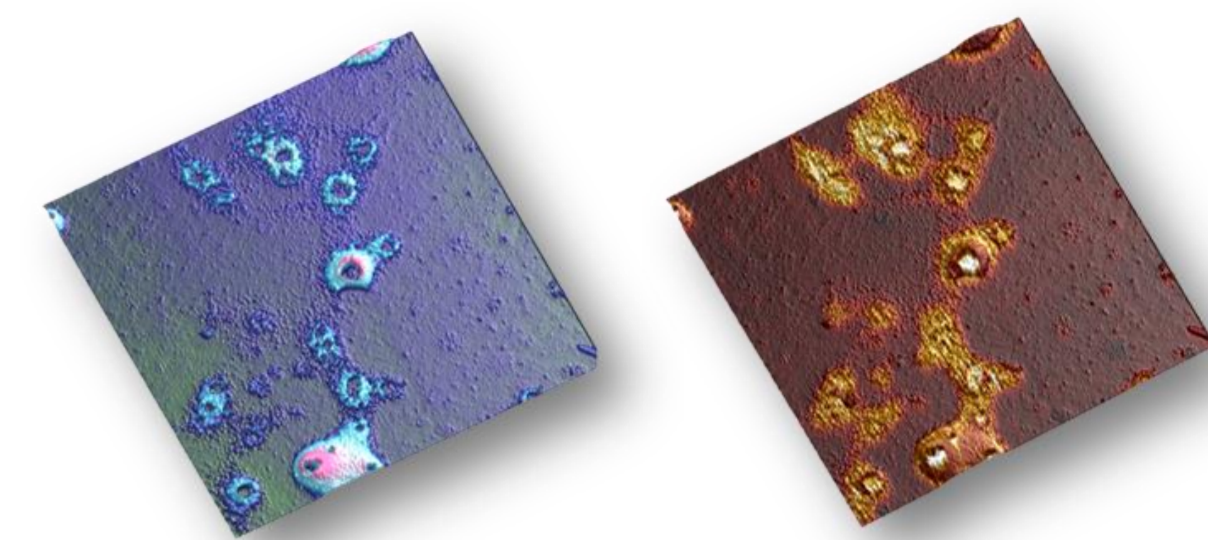
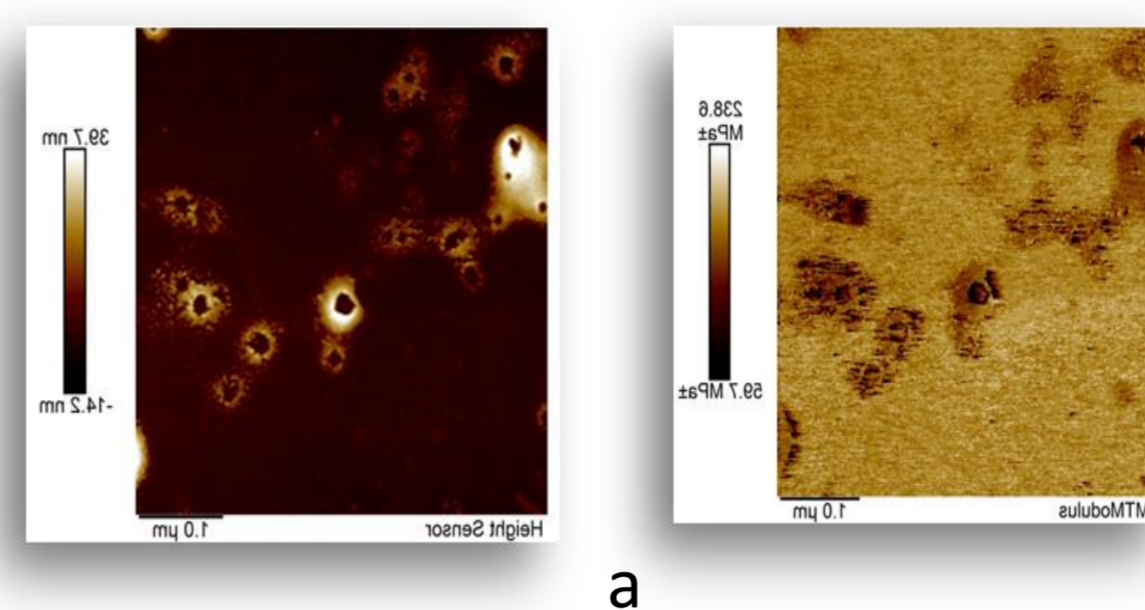
В стироле: Cel/СТАВ > Cel/ACh > М/СТАВ > М/ ACh > Chi/СТАВ > Chi/ACh,
В MMA: Cel/СТАВ > М/ ACh > М/СТАВ > Chi/СТАВ > Cel/ ACh > Chi/ACh.

Кинетические характеристики полимеризации стирола и метилметакрилата, содержащих 0.05 М ГПК и гетерогенные катализаторы (60°C)

$$W_i = (W/a [\text{Мономер}])^2$$

№	Катализатор	$W \cdot 10^5, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$		$w_i \cdot 10^7, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$		Длина цепи (ν)	
		Стирол	MMA	Стирол	MMA	Стирол	MMA
1	-	3,6	4,6	0,4	0,018	900	25500
2	М/СТАВ	8,0	11,0	2,0	0,104	400	10580
3	Cel/СТАВ	17,0	22,0	8,8	0,41	193	5360
4	Chi/СТАВ	5,3	6,5	0,86	0,037	616	17570
5	М/ACh	6,1	15,7	1,1	0,22	555	7100
6	Cel/ACh	8,1	5,3	2,0	0,025	405	21200
7	Chi/ACh	4,0	5,0	0,45	0,022	900	22700

АСМ характеристики поверхности стекла, модифицированного а) ACh; б) СТАВ с образовавшимся полистиролом

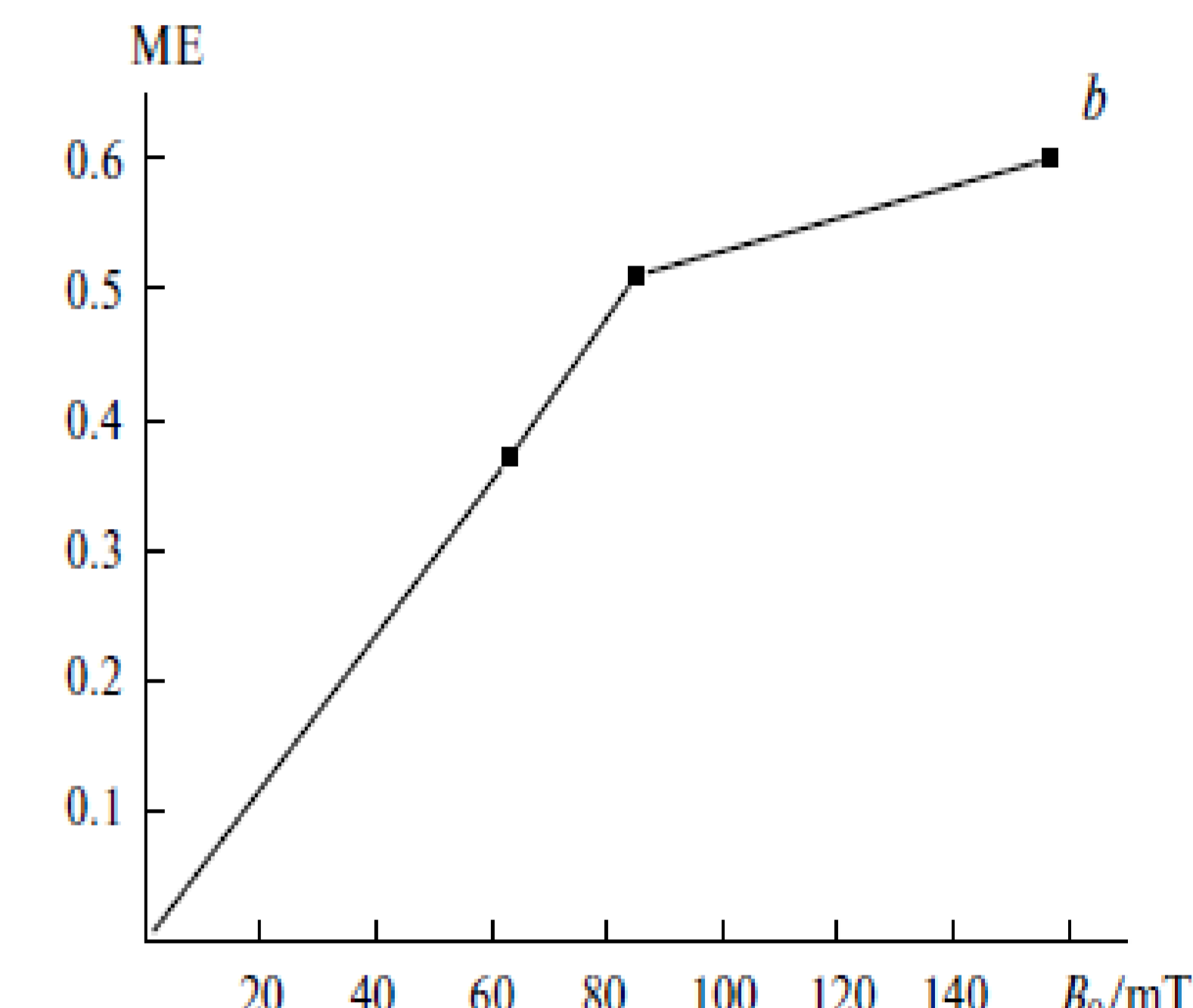
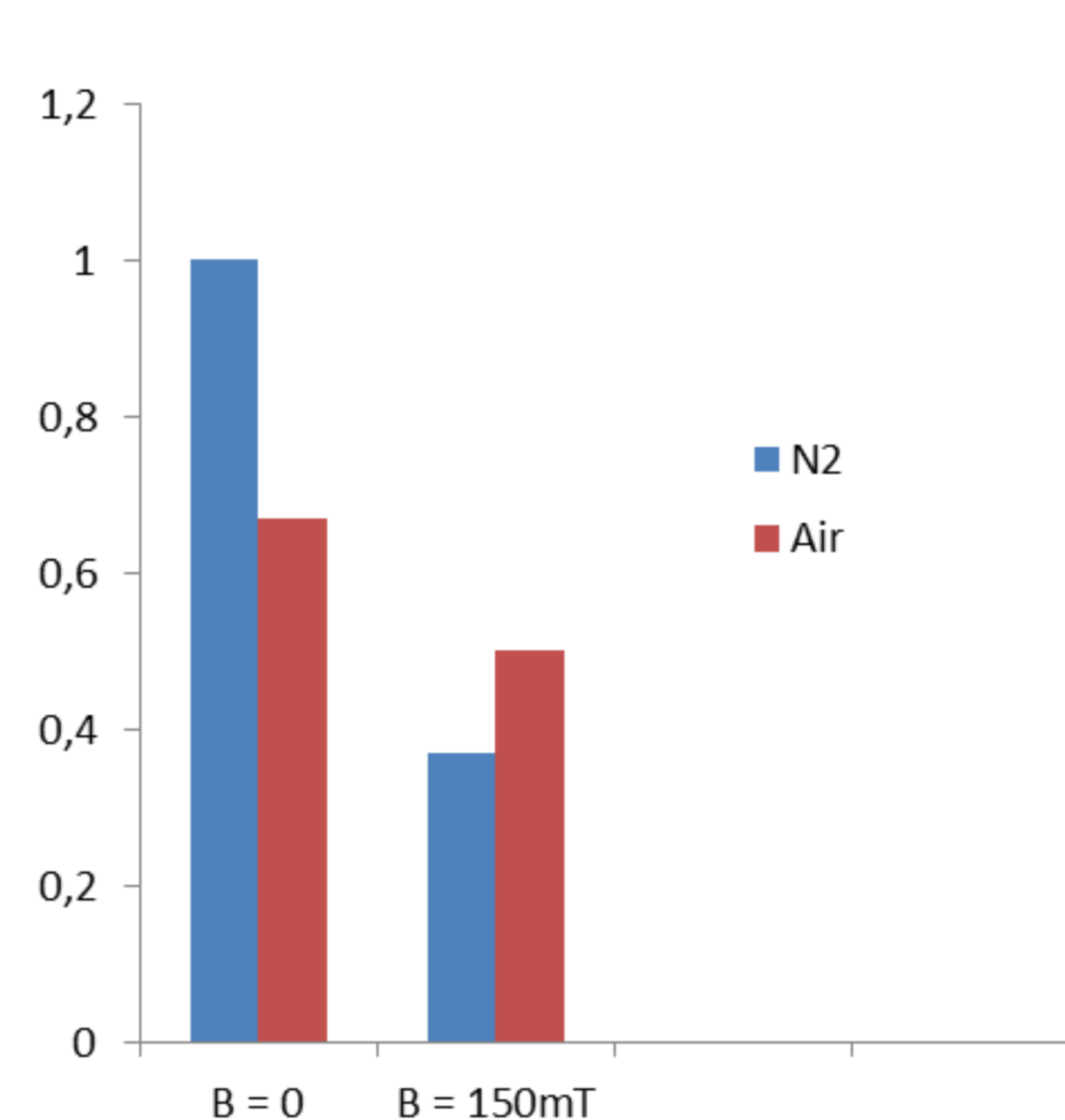


Традиционная топография

Цветом закодировано распределение локальных деформаций

Влияние магнитного поля на выход радикалов при распаде гидропероксида в микроагрегатах {СТАВ...ГПТБ}. Магнитный эффект (МЕ) и полевая зависимость МЕ.

$$ME = (W_0 - W_B)/W_0$$



Определение МЕ в полимеризации мономеров на твердом носителе

Система: мономер/(ПАВ на носителе)	Поле, мТл	м, г	м + Δм, г	МЕ
1. MMA/(СТАВ на стекле), 36 мМ ГПК	610	0,43068	0,43069	0,8
2. - « -	0	0,51319	0,51325	
3. HEMA/(СРВ на слюде), 44мМ ГПК	610	0.13760	0.13781	0.09
4. - « -	0	0.12855	0.12876	
5. HEMA/(СТАВ на слюде), 44мМ ГПК	610	0.07463	0.07482	0.2
6. - « -	0	0.08194	0.08220	

$$ME = (p_0 - p_B)/p_0$$

где p_0 и p_B – относительные приращения массы носителей ($\Delta m/m$) за 2,5 часа в пробирках с раствором ГПК в мономере без поля и в магнитном поле с индукцией $B = 610$ мТл

Выводы:

1. При адсорбции катионных ПАВ на твердой поверхности сохраняется их способность катализировать радикальный распад гидропероксидов и инициировать радикальные процессы окисления и полимеризации.
2. В радикально-цепных процессах полимеризации стирола и MMA наиболее активными инициаторами являются Cel /СТАВ и М/ACh
3. Поверхность, модифицированная катионным ПАВ или ацетилхолином, может стимулировать образование полимерной пленки при контакте с виниловым мономером с добавкой гидропероксида.
4. Относительно высокие скорости генерирования радикалов при контакте с гидропероксидами в случае Cel/СТАВ и Cel/ACh открывают возможность создания дезинфицирующих и лечебных материалов на целлюлозной основе.
5. Внешнее умеренное магнитное поле уменьшает скорость инициирования радикалов в системе катионное ПАВ-гидропероксид (СТАВ-ГПТБ и ACh-ГПТБ)
6. Внешнее магнитное поле уменьшает скорость полимеризации, инициированной с поверхности, модифицированной катионным ПАВ.