

ЛИТЕРАТУРА

1. *Davies R.A., Hickling A.* Glow discharge electrolysis. Part 1. The anode formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes. *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3595-3602.
2. *Joshi A.A., Locke B.R., Arge P., Finney W.C.* Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 1995, v. 41, p. 3-30.
3. *Hickling A., Linacre J.K.* Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulphate. *J. Chem. Soc.*, 1954, № 2, p. 711-720.
4. *Dinero A.R., Hickling A.* Glow discharge electrolysis in aqueous solutions. *Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, № 5, p. 265-270.
5. *Маргулис А.А., Гаврилов В.А.* Образование пероксида водорода и оксидов азота при электрическом разряде и ультразвуковой кавитации в дистиллированной воде. *Журнал физической химии*, 1992, т. 66, № 3, 771-775.
6. *Пархоменко В.Д., Пивоваров Л.А., Кравченко Л.В.* Синтез оксамида из водного раствора формамида в тлеющем разряде. *«Химия высоких энергий»*, 1990, т. 25, № 5, с. 466-470.

*Институт химии растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 17.12.97 г.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PLASMA-USING TECHNOLOGIES OF MODIFICATION AND FINISHING OF TEXTILE AND POLYMER MATERIALS

A.G.Zakharov and A.I.Maximov

On the basis of both authors and literature data, trends in technological application of low pressure plasma and plasma-solution systems of atmospheric pressure are analyzed. Bright outlooks of the letter direction are shown which are determined both by possibilities to control selectivity of processes taking place in solutions and well compatibility with technologies already realized.

УДК 677.027.262.21

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОЛИМЕРАМИ

М.В.Клюев, Н.Н.Голубева, О.В.Гарина, В.Н.Галашина

Изучена реакция разложения водных растворов пероксида водорода в присутствии полимеров разной природы. Показано, что в зависимости от типа полимера макромолекулы замедляют скорость выделения кислорода в 1,2-3 раза.

Стабилизация водных растворов пероксида водорода до сих пор относится к числу важных нерешенных задач. Наиболее часто для этой цели используют силикат натрия. В последнее время пред-

лагаются и другие стабилизаторы, например, на основе комплексонов [1]. Одним из критериев выбора стабилизаторов является их способность связывать ионы переходных металлов, которые эф-

фактивно катализируют процесс разложения пероксида водорода.

В настоящем журнале Э.Ф.Вайнштейн теоретически обосновал еще один подход к поиску эффективных стабилизаторов водных растворов H_2O_2 , основанный на использовании явлений дополнительной диссоциации и ориентации низкомолекулярных соединений в присутствии полимеров [2]. На наш взгляд, предложенная в работе [2] теория может оказать существенное влияние не только на поиск стабилизаторов водных растворов пероксида водорода, но и на повышение эффективности других технологических процессов обработки текстильных материалов.

К сожалению, использованные в работе [2] ссылки на практическое подтверждение предложенной теории относятся к сборникам тезисов конференций, а потому практически недоступны массовому читателю. К тому же малый объем тезисов [3] не позволял привести фактический материал. В силу указанных причин представляется целесообразным привести в настоящей работе наши данные по исследованию процесса разложения водных растворов H_2O_2 в присутствии полимеров разной природы.

Изученные полимеры отличались не только химическим строением, но и физическими свойствами. Если поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) обладают линейным строением и достаточно хорошо растворяются в воде, в результате чего реакционная масса является гомогенной, то катиониты КБ-4П2 и КУ-2x8 имеют трехмерное строение, нерастворимы, и вследствие этого процесс разложения H_2O_2 протекает в гетерогенной среде.

Реакцию разложения пероксида водорода изучали следующим образом. В стеклянный термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой и системой для волюмометрических измерений, загружали 19 мл дистиллированной воды, 1 мл 20%-ного водного раствора H_2O_2 и навеску полимера в воздушно-сухом виде (катиониты) или в виде водного раствора (ПВС, ПЭГ). В последнем случае вода в растворе полимеров учитывалась, и общий объем жидкой фазы не превышал 20 мл. Процесс проводили при заданной температуре, атмосферном давлении и постоянной скорости перемешивания реакционной массы. Скорость разложения H_2O_2 оценивали волюмометрически, измеряя объем выделившегося кислорода.

В работе использованы выпускаемые промышленностью полимеры. Если ПВС и ПЭГ с молекулярной массой, соответственно, 130000 и 6000, дополнительно не очищали, то катиониты кондиционировали и переводили в Н-форму обычными методами [4].

Пероксид водорода разлагается по уравнению (1). Энергия активации этого процесса весьма велика, и реакция практически не идет даже при

кипячении водных растворов H_2O_2 . Однако присутствие легкоокисляемых молекул и, особенно, примесей переходных металлов катализирует реакцию (1), и кислород начинает выделяться в ощутимых объемах:



В данной работе не ставилась цель детально изучить кинетику и механизм разложения растворов H_2O_2 в присутствии полимеров. Представлялось важным оценить сам факт влияния макромолекул на скорость рассматриваемой реакции. Поэтому в качестве «отклика» системы на изменение ее состава была выбрана скорость выделения кислорода на начальном линейном участке кинетической кривой (рис. 1, 2). Величину стабилизирующего эффекта (S) рассчитывали по формуле (2):

$$S = W_o / W_{\Pi} \quad (2)$$

где W_{Π} и W_o , соответственно, скорость выделения

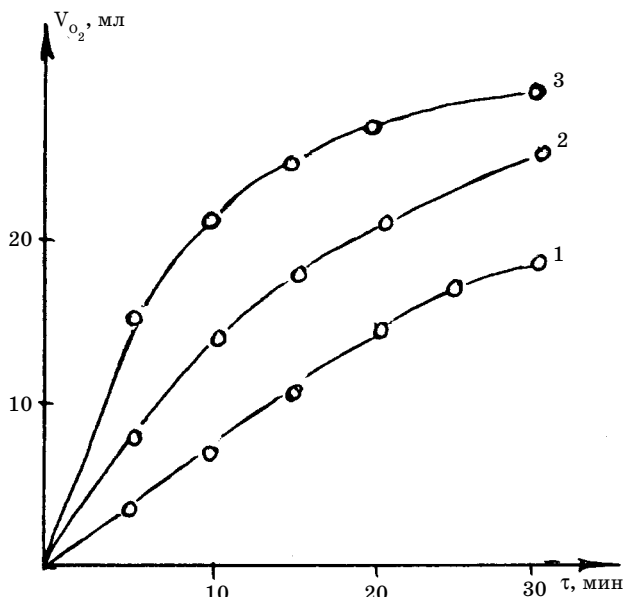


Рис. 1. Кинетические кривые выделения кислорода при разложении пероксида водорода в следующих условиях: $[H_2O_2] = 0,32$ моль/л; объем жидкой фазы 20 мл; $pH \cong 7,0$.

1 - 343 К, 2 - 353 К, 3 - 358 К

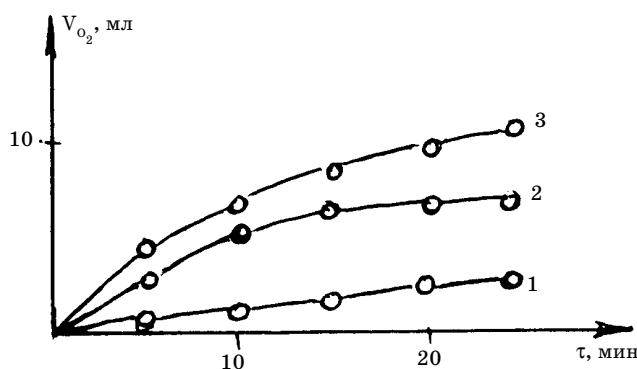


Рис. 2. Кинетические кривые выделения кислорода при разложении пероксида водорода в присутствии ПВС:

1 - 343 К, 2 - 353 К, 3 - 358 К

Таблица

Разложение водных растворов H_2O_2

Полимер, г/л	$W \cdot 10^3$ ммоль/(л·с)			$E_{эф}$, кДж/моль	S		
	343 К	353 К	358 К		343 К	353 К	358 К
нет	18,5±1,2	48,2±1,2	67,1±1,1	84±11	-	-	-
катионит КУ-2х8, 50	11,1±1,2	41,1±1,4	56,5±1,7	113±17	1,7	1,2	1,2
катионит КБ-4П2, 50	12,3±1,4	37,2±1,3	52,6±1,0	93±11	1,5	1,3	1,3
ПВС, 10	5,9±1,6	14,4±1,5	24,2±1,2	146±20	3,1	3,3	2,8
ПЭГ, 10	5,9±1,5	17,5±1,4	23,5±1,1	141±21	3,1	2,8	2,9

кислорода в присутствии полимера и без него. Полученные результаты представлены на рис. 1-2 и в таблице.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что присутствие макромолекул в растворе H_2O_2 приводит к снижению скорости выделения кислорода и к увеличению эффективной энергии активации реакции (1). Если у полимеров трехмерной структуры (катионитов) величина S невелика, то водорастворимые ПВС и ПЭГ снижают скорость реакции (1) почти в три раза. Следует отметить, что и хлопок, по-видимому, в силу своей макромолекулярной природы снижает скорость реакции (1). Так, в работе [5] показано, что при разложении водных растворов пероксида водорода при 353 К в присутствии хлопковой ткани $S = 107!$ На наш взгляд, столь фантастическое зна-

чение стабилизирующего эффекта нуждается в уточнении и проверке.

За счет чего это происходит? Стабилизирующий эффект добавок макромолекул может быть связан либо с обычной сорбцией примесей, катализирующих реакцию (1) (прежде всего переходных металлов или их соединений), либо с изменением равновесия между ассоциированной и диссоциированной формой H_2O_2 по уравнению (3):



«Выйдя» из состава ассоциата, молекулы пероксида затем взаимодействуют с макромолекулами с образованием своеобразных комплексов полимер - пероксид водорода. Вполне вероятно, что обе перечисленные возможности могут реализоваться одновременно. Дальнейшие исследования помогут внести ясность в этот вопрос.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галашина В.Н., Губина С.М., Ключев М.В. Исследование процесса стабилизации пероксида водорода при белении текстильных материалов. Сообщение 1. Факторы, определяющие активность органических и силикатных стабилизаторов. // Ж. прикладной химии, 1998 (в печати).
2. Вайнштейн Э.Ф. Дополнительная диссоциация и ориентация низкомолекулярных соединений в присутствии полимеров и твердых поверхностей. // Текстильная химия, 1998 (в печати).
3. Гарина О.В., Галашина В.Н., Ключев М.В. Стабилизация водных растворов пероксида водорода в присутствии полимеров // Тез. докл. II Конгресса химиков-текстильщиков и колористов, Иваново, 1996, с. 29.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. - С. 79.
5. Stana-Kleinschek K., Golcer M., Ribitsch V., Dolecek V. The kinetics of H_2O_2 decomposition as a function of different stabilizers. // Proc. 17-th IFVTCC Congress, Vienna, June 5-7, 1996. P. 119-122.

Ивановский государственный университет,
Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Получено 26.02.98 г.