

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА С РОНГАЛИТОМ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Б. Е. Куценок, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск

Работами последних лет было установлено, что каучукоподобные сополимеры, содержащие в цепи небольшое количество карбоксильных групп, характеризуются весьма интересным специфичным комплексом свойств, что открывает перспективу их применения в разнообразных резиновых изделиях. Эти сополимеры получают путем эмульсионной полимеризации в кислой среде бутадиена или его смесей с другими мономерами (стиролом, акрилонитрилом) с небольшими количествами метакриловой или акриловой кислот [1]. В связи с этим возник интерес к разработке систем, позволяющих достаточно эффективно инициировать полимеризацию в кислых средах.

Для этой цели была использована окислительно-восстановительная система, состоящая из гидроперекиси изопропилбензола, солей железа и диоксималеиновой кислоты [2], позволяющая осуществить полимеризацию в кислых средах при $+5^{\circ}$. Из-за малой доступности диоксималеиновой кислоты представлялось целесообразным разработать новые инициирующие системы и изучить возможность их применения для технических целей.

Система на основе формальдегидсульфоксилата натрия (ронгалита), гидроперекиси дизопропилбензола или трет. бутилизопропилбензола и комплексной соли железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой (трилон Б) была предложена Броуном с сотрудниками [3] для инициирования полимеризации дивинила со стиролом в щелочной среде при $+5^{\circ}$. Авторы показали, что в этих условиях полимеризация в отсутствие комплексной соли железа с трилоном Б не протекает, а замена указанных гидроперекисей гидроперекисью изопропилбензола вызывает существенное снижение скорости процесса. Механизм действия системы авторами не изучался.

Нами было ранее показано, что для инициирования полимеризации в кислых средах при 30° может быть применена система, состоящая из гидроперекиси изопропилбензола и ронгалита в отсутствие комплексных солей железа [4].

Настоящая работа посвящена изучению механизма действия этой системы и выяснению оптимальных условий ее применения для синтеза карбоксилсодержащих полимеров.

Изучение кинетики взаимодействия компонентов системы

Ронгалит ($\text{CH}_2\text{ONa H SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), получающийся обычно восстановлением бисульфита натрия цинковой пылью в присутствии формалина в уксуснокислой среде [5], в определенных условиях является весьма сильным восстановителем. На рис. 1 приведены полученные нами дан-

ные об устойчивости 1%-ного водного раствора ронгалита при хранении в течение 6 суток в атмосфере азота в зависимости от pH. Соответствующие значения pH достигались добавлением 0,1 н. раствора серной кислоты.

Как видно, в щелочной среде растворы ронгалита весьма устойчивы а в кислой неустойчивы. В растворах с pH 3 и 2,5 (рис. 1, кривые 4 и 5) уже через 15 мин. хранения наблюдалось помутнение с последующим

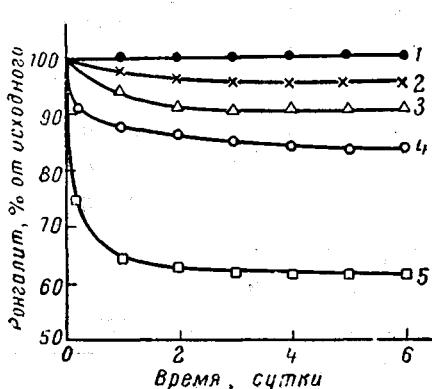


Рис. 1. Устойчивость ронгалита в водных растворах при хранении в атмосфере азота в зависимости от pH при 20°
1 — pH 10,5; 2 — 7,0; 3 — 6,0; 4 — 3,0;
5 — 2,5

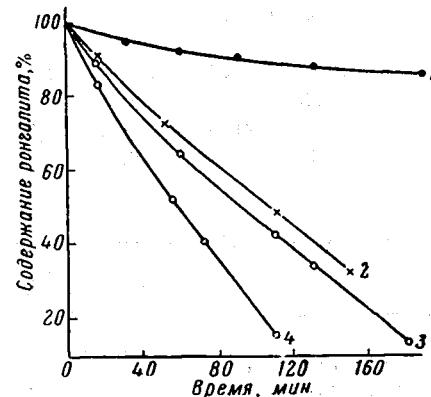
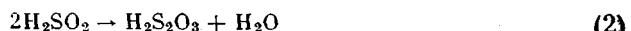
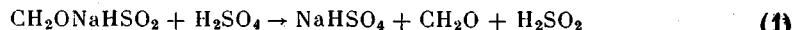


Рис. 2. Влияние pH среды на скорость взаимодействия ронгалита с гидроперекисью в водном растворе при 30°
1 — pH 9,2; 2 — 6,0; 3 — 4,4; 4 — 3,0

выпадением элементарной серы, что находится в соответствии с данными Шолдера и Денка [6], согласно которым ронгалит в кислой среде распадается по уравнению:

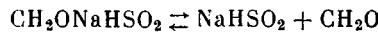


Разложение ронгалита (рис. 1) протекает тем глубже, чем ниже pH среды и прекращается после израсходования серной кислоты согласно реакции (1).

Взаимодействие гидроперекиси изопропилбензола с ронгалитом в водных растворах и в модельных эмульсиях при pH от 3 до 10 мы изучали при различных температурах в атмосфере азота при соотношении 1 моль ронгалита на 2 моля гидроперекиси и при концентрации последней, равной 0,025 н. Процесс характеризовался по расходу ронгалита, а в некоторых опытах и по расходу гидроперекиси. Необходимо отметить, что после смешения растворов во всех случаях наблюдается мгновенное израсходование постоянного количества ронгалита, равного 10—12% от введенного. Такое быстрое изменение титра обусловлено наличием в ронгалите примесей бисульфита и гидросульфита, которые практически мгновенно окисляются гидроперекисью. В связи с этим отсчет времени реакции начинали через 1 мин. после смешения растворов.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с ронгалитом, из которых видно, что скорость реакции существенно возрастает по мере понижения pH среды (рис. 2), а также с повышением температуры (рис. 3). В щелочной среде, даже при 30°, взаимодействие протекает с незначительной скоростью (рис. 2, кривая 1).

Скорость взаимодействия определяется, по-видимому, скоростью диссоциации ронгалита с освобождением сульфоксилата:



В кислой среде образующаяся сульфоксиловая кислота мгновенно окисляется гидроперекисью до серной кислоты. Реакция, вероятно, проходит через промежуточную стадию образования $\text{SO}_2(\text{H}_2\text{SO}_3)$. Наличие этого промежуточного соединения не могло быть доказано, так как сернистая кислота практически мгновенно окисляется гидроперекисью до серной кислоты [7].

При изучении состава продуктов взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с ронгалитом в водных растворах (рН 3, 30°) (табл. 1)

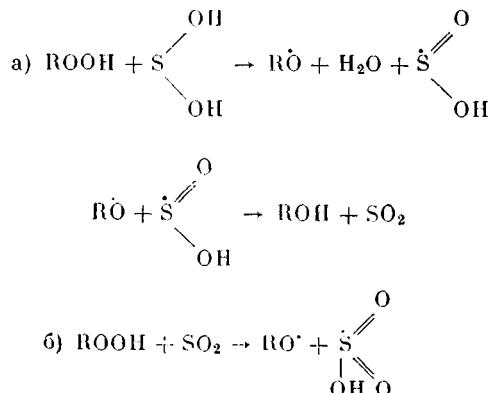
Таблица 1

Продукты взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с ронгалитом в водных растворах при 30° и pH 3
(Концентрация ронгалита 3,5 м.моля/л)

Молярное отношение гидроперекись : ронгалит в исходной смеси	Обнаружено после взаимодействия			
	в % от введенного			H_2SO_4 в виде BaSO_4 , % от теории
	гидроперекись	ронгалита	формальдегида	
2 : 1	7	—	101	96
2 : 1	5	—	96	94
3 : 1	33,7	—	98	92
4 : 1	50	—	96,5	94

установлено, что в отсутствие акцепторов свободных радикалов 1 моль ронгалита восстанавливает 2 моля гидроперекиси. Конечный продукт окисления ронгалита гидроперекисью — серная кислота, обнаруживаемая с почти количественным выходом. Формальдегид, содержащийся в ронгалите, в условиях реакции не претерпевает никаких изменений и определяется после окончания взаимодействия количественно (табл. 1).

Реакция между ронгалитом и гидроперекисью в кислых средах может быть использована для инициирования полимеризации, что указывает на радикальный характер промежуточных продуктов. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:



Эта схема согласуется с данными табл. 1. В присутствии мономера свободные радикалы инициируют процесс полимеризации.

Влияние солей железа на кинетику взаимодействия компонентов системы

Выше было показано, что при низких температурах непосредственная реакция между гидроперекисью и ронгалитом протекает с незначительной скоростью (рис. 3, 1). Введение даже незначительных количеств солей железа (например, 1 моля железа на 1000 молей гидроперекиси)

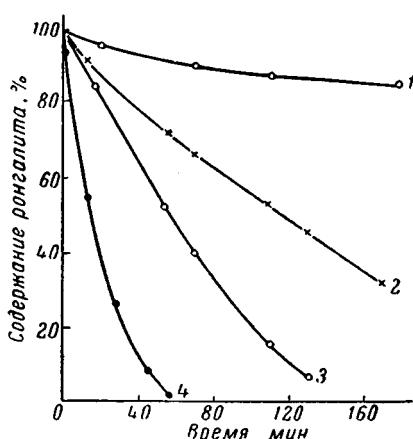


Рис. 3

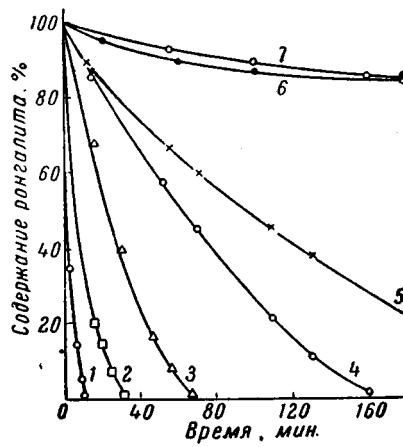


Рис. 4

Рис. 3. Влияние температуры на скорость взаимодействия ронгалита с гидроперекисью в водном растворе при pH 3,0

1 — температура 0°; 2 — 20°; 3 — 30°; 4 — 40°

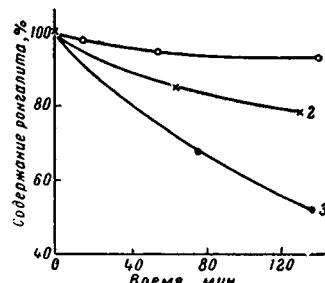
Рис. 4. Влияние солей железа на скорость взаимодействия ронгалита с гидроперекисью в водном растворе при 0° и pH 3,0. Содержание $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в мол. % от гидроперекиси

1 — 10%; 2 — 2,5%; 3 — 0,55%; 4 — 0,11%; 5 — 0,055%; 6 — без солей железа; 7 — 2,5% железа в виде комплекса с трилоном Б

приводит к существенному увеличению скорости (рис. 4 и 5). Скорость процесса возрастает с повышением количества солей железа. Из данных приведенных на тех же рисунках, видно, что в кислых средах активно лишь ионогенное железо (например, $[\text{FeSO}_4]$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и т. д.) и совершенно не активно железо в комплексной форме (например, с трилоном Б). В щелочной среде, напротив, лишь комплекс железа с трилоном Б ускоряет взаимодействие гидроперекиси с ронгалитом. Железо-фосфатный комплекс не ускоряет эту реакцию.

Рис. 5. Влияние количества железа в виде комплекса с трилоном Б на скорость взаимодействия ронгалита с гидроперекисью в модельных эмульсиях при 0° и pH 9,6

Содержание железа в мол. % от гидроперекиси: 1 — без солей железа; 2 — 0,055%; 3 — 1,1% железа



Различная активность ионных и комплексных солей трехвалентного железа обусловлена, как установлено, различной скоростью восстановления их ронгалитом. Из данных табл. 2 следует, что в кислой среде ион Fe^{3+} (показано на примере FeCl_3) практически мгновенно восстановав-

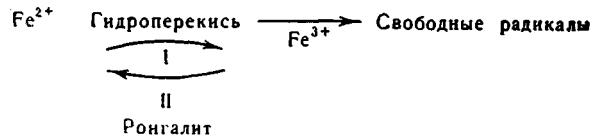
ливается ронгалитом до Fe^{2+} . С такой же большой скоростью протекает восстановление трехвалентного железа, связанного в комплекс с трилоном Б, в щелочной среде. Трехвалентное железо пирофосфатного комплекса в кислой и в щелочной средах, а также трилонового комплекса в кислой среде не восстанавливается ронгалитом.

Таблица 2
Восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} ронгалитом в водных растворах
(Концентрация Fe^{3+} —50 м.моль/л)

Соль Fe^{3+}	рН рас- твора	Введено в исходную смесь, мэк		Темп. °C	Продол- житель- ность ре- акции, мин.	Найдено после окон- чания реакции, мэк	
		Fe^{2+}	ронгалита			Fe^{2+}	ронгалита
FeCl_3	3	0,1	0,05	18	10	0,05	—
	3	0,1	0,15	18	10	—	0,05
	3	0,1	0,3	18	1	—	0,2
	3	0,1	0,2	—	5	—	0,1
	3	0,1	0,2	—	3	—	0,1
	3	0,1	0,2	—	1	—	0,1
Комплекс Fe^{3+} с трилоном Б	3	0,1	0,1	20	3	—	0,1
	2	0,1	0,3	20	20	—	0,3
	9,5	0,1	0,1	20	1	—	0,04
	10	0,1	0,2	20	10	—	0,1
Комплекс Fe^{3+} с пирофосфитом	3	0,1	0,1	20	5	—	0,1
	2,5	0,1	0,3	20	20	—	0,3
	9,8	0,1	0,3	20	5	—	0,3
	10,5	0,1	0,5	20	25	—	0,5

Из приведенных данных видно, что при низких температурах система с участием ронгалита как в кислых, так и в щелочных средах активна только в присутствии солей железа.

Рассматриваемая система относится к обычному типу обратимых систем, действующих следующим образом:



Реакция I, как известно, при низких температурах протекает практически мгновенно как в кислых, так и в щелочных средах. Так же быстро, как это видно из табл. 2, в водных средах осуществляется и обратная реакция II восстановления трехвалентного железа ронгалитом — ионо-генного в кислой и комплекса с трилоном в щелочной средах. Реакция II, как уже отмечалось, в изучаемом температурном интервале не протекает в случае пирофосфатного комплекса в кислой и в щелочной средах и комплекса с трилоном Б в кислых средах; тем самым нарушается обратимость цикла и реакция обрывается на стадии Fe^{3+} . В связи с этим в указанных условиях система с пирофосфатным комплексом и с трилоновым комплексом не активны для инициирования полимеризации. При 0° активные центры образуются, по-видимому, практически только в реакции I, так как непосредственная реакция между гидроперекисью и ронгалитом в кислой среде при 0° протекает с незначительной скоростью. С повышением температуры роль этой реакции возрастает и при 30° она может быть эффективно использована для инициирования полимеризации.

Инициирование полимеризации

Для полимеризации в эмульсиях применяли компоненты в следующих соотношениях (в вес. ч.)

Основные мономеры	100
Метакриловая кислота	Переменное количество
Некаль (дигутилнафталинсульфо- кислый натрий)	4
Лейканол (продукт конденсации β -сульфокислоты с формальдеги- дом)	0,25
Гидроперекись изопропилбензола	0,1—0,2
Ронгалит	0,1—0,2
Дипроксид (дизопропилксанто- гендисульфид)	0,1—0,4
Вода	200
pH водной фазы	2,5—3,5

Как видно из рис. 6, полимеризация смесей дивинила с нитрилом акриловой кислоты (СКН-26) в кислой среде при 30° протекает с достаточной скоростью (кривая 1). В щелочной среде в этих же условиях процесс не начинался длительное время (кривая 2). После подкисления полимеризуемой смеси раствором серной кислоты до pH 3,2 (отмечено стрелкой) процесс протекает с достаточной скоростью.

В соответствии с данными о кинетике взаимодействия компонентов в водных растворах при низких температурах полимеризация в этих условиях протекает с небольшой скоростью (рис. 7), и лишь введение в систему очень малых количеств солей железа (0,1 мол. % от гидроперекиси) обеспечивает быстрое развитие процесса полимеризации при 5° (рис. 8).

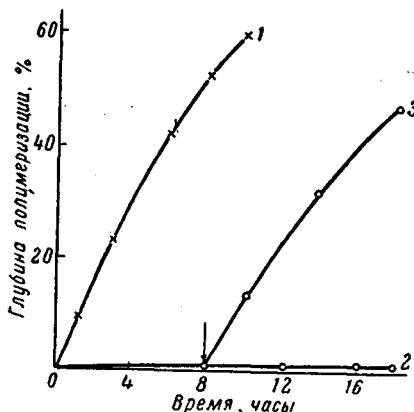


Рис. 6

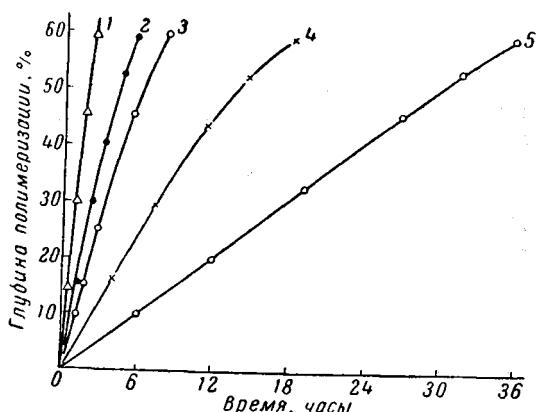


Рис. 7

Рис. 6. Кинетика сополимеризации смеси дивинила с акрилонитрилом (26%), инициированная гидроперекисью и ронгалитом при 30°

1 — pH 30; 2 — 9,2; 3 — 3,2; добавлено 0,1 н. H_2SO_4

Рис. 7. Влияние температуры на кинетику эмульсионной полимеризации смеси дивинила со стиролом и метакриловой кислотой под влиянием гидроперекиси и ронгалита

1 — температура 50° ; 2 — 40° ; 3 — 30° ; 4 — 20° ; 5 — 10°

В отсутствие солей железа система может быть эффективно использована для полимеризации при $30—50^\circ$ (рис. 7).

Из данных рис. 9, характеризующего зависимость выхода полимера от содержания соли железа, видно, что кривая проходит через максимум,

соответствующий 0,1—0,12 мол. % соли железа к гидроперекиси. Увеличение количества сульфата железа приводит к слишком быстрому и поэтому непроизводительному израсходованию компонентов системы. В указанных опытах применяли никаль, тщательно очищенный от солей железа четырехкратной перекристаллизацией из бутилового спирта. Анализ такого некаля показывал полное отсутствие в нем примесей железа.

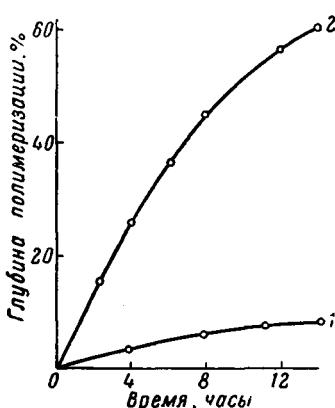


Рис. 8

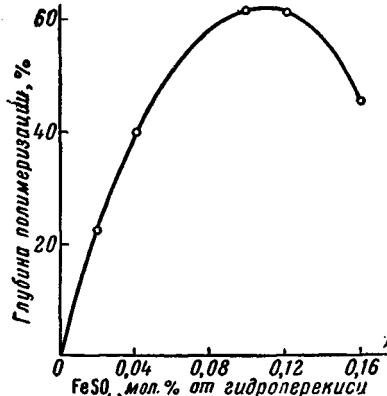


Рис. 9

Рис. 8. Влияние соли железа на полимеризацию смеси дивинила со стиролом и метакриловой кислотой, инициированную гидроперекисью и ронгалитом
Температура 5°; pH 2—3,5; эмульгатор — очищенный некаль 1 — без солей железа;
2 — 0,1 мол. % FeSO₄ (от гидроперекиси)

Рис. 9. Влияние концентрации соли железа на полимеризацию смеси дивинила со стиролом и метакриловой кислотой, инициированную гидроперекисью и ронгалитом
Температура 5°; pH 3,0; некаль очищенный, продолжительность процесса — 14 час.

При инициировании полимеризации системой с участием гидроперекисей, диенолов и солей железа скорость процесса существенно снижается с увеличением количества метакриловой кислоты в смеси мономеров. При полимеризации смеси дивинила (74%) с нитрилом акриловой кислоты (26%) при 30° увеличение количества метакриловой кислоты с 1 до 3% приводит к снижению скорости процесса более чем в 2 раза. Такая же зависимость наблюдается при полимеризации смесей дивинила, стирола и метакриловой кислоты при 5° [1].

Система из гидроперекиси и ронгалита обеспечивает постоянную скорость процесса независимо от содержания метакриловой кислоты в смеси, что наглядно иллюстрируется табл. 3.

Таблица 3

Продолжительность полимеризации смесей дивинила (70%), стирола (30%) и метакриловой кислоты
(Глубина полимеризации 55—58%, температура 30°)

Взято метакриловой кислоты, вес. ч. на 100 вес. ч. мономеров	Продолжительность полимеризации, часы	Взято метакриловой кислоты, вес. ч. на 100 вес. ч. мономеров	Продолжительность полимеризации, часы
0,5	11,0	8	10,5
1,5	11,5	10	11,5
2,0	11,0	15	11,0
3,0	12,0	20	12,5
4,0	13,0	25	13,0
5,0	11,0	—	—

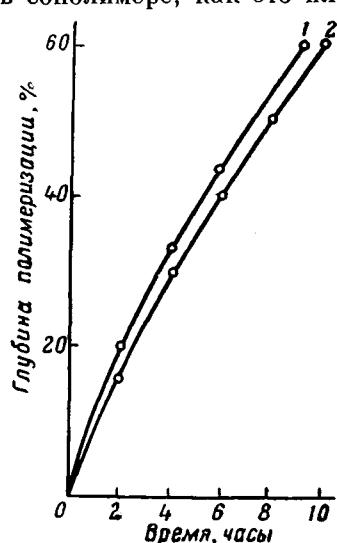
В связи с различной реакционной способностью мономеров и соответствующих радикалов при полимеризации смесей дивинила, стирола и метакриловой кислоты образующийся в начальной стадии сополимер сильно обогащен метакриловой кислотой сравнительно с его содержанием в исходной смеси [1].

При полимеризации смеси дивинила, нитрила акриловой кислоты и метакриловой кислоты содержание последней в сополимере, как это иллюстрируется табл. 4, остается постоянным на всем протяжении процесса и соответствует ее содержанию в исходной полимеризуемой смеси.

Отличительная особенность рассматриваемой системы — ее малая чувствительность к понижению концентрации эмульгатора. Как видно из рис. 10, уменьшение количества пекаля с 6 до 3% от веса мономеров не оказывает заметного влияния на скорость процесса.

Рис. 10. Влияние количества пекаля (технического) на скорость полимеризации смеси дивинила со стиролом и метакриловой кислотой при 30°

1 — 6 вес.%; 2 — 3 вес.% пекаля (от мономеров)



Эффективность действия ронгалитовой системы для инициирования полимеризации различных смесей мономеров показана в табл. 5. Система

Таблица 4

Содержание метакриловой кислоты в сополимере при различной глубине полимеризации
(Содержание метакриловой кислоты и исходной смеси мономеров 2,9%)

Глубина полимеризации, %	Содержание метакриловой кислоты в сополимере, %	Глубина полимеризации, %	Содержание метакриловой кислоты в сополимере, %
4,6	2,9	40	2,8
5,0	2,8	51	2,8
26,5	2,7	53	2,8
27,8	2,7	55	2,9
33,0	2,8	65	2,8

во всех случаях обеспечивает высокую скорость и хорошую воспроизводимость процесса.

Предлагаемая система была применена нами для синтеза разнообразных карбоксилсодержащих полимеров с целью изучения их свойств и для выпуска крупных полупроизводственных партий «карбоксилатных» латексов, представляющих значительный интерес для пропитки шинного корда [8].

Методическая часть

И с х о д н ы е п р о д у к т ы. Гидроперекись изопропилбензола применяли очищенную через натриевую соль; концентрация 99,3—99,5%. Ронгалит (технический продукт) перекристаллизовывали дважды из метилового спирта.

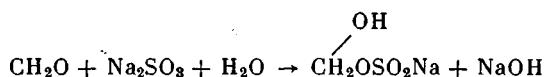
Таблица 5

Скорость и воспроизводимость процесса полимеризации смесей мономеров с различными количествами метакриловой кислоты

(Глубина полимеризации 55—60%; температура 30°. Опыты проводили в автоклаве емкостью 40 л)

Тип сополимера	Содержание метакриловой кислоты, %	Количество опытов	Продолжительность процесса, часы	
			минимальная	максимальная
СКС-10-1 (дивинил — 90%, стирол — 10%)	2,0—4,0	4	12,0	12,5
СКС-30-1 (дивинил — 70%, стирол — 30%)	1,5—5,0	5	10,5	11,5
СКС-50-1 (дивинил — 50%, стирол — 50%)	1,5—5,0	8	8,0	10,0
СКД-1 (дивиниловый)	0,5—5,0	12	13,0	15,0
СКН-18-1 (дивинил — 82%, акрилонитрил — 18%)	1,5—10	10	12,0	14,0
СКН-26-1 (дивинил — 74%, акрилонитрил — 26%)	1,5—5,0	10	8,0	9,5
СКН-40-1 (дивинил — 60%, акрилонитрил — 40%)	2,0—5,0	7	6,0	8,0
СКМС-30-1 (дивинил — 70%, метилстирол — 30%)	2,0	2	9,5	10,0
Изопреновый карбоксилатный	2,0—3,0	3	9,5	10,0

Методика анализов. Гидроперекись определяли йодометрически [2]; ронгалит — титрованием йодом по методу, позволяющему определить ронгалит, сульфит и тиосульфат при совместном их присутствии [9]; серную кислоту — весовым методом в виде BaSO_4 ; формальдегид — по методу Доби и Лемма [10], основанному на образовании щелочи при взаимодействии с сульфитом:



Образующуюся щелочь титруют 0,1 н. раствором HCl .

При изучении восстановления Fe^{3+} ронгалитом в кислой среде процесс характеризовался убыванием как Fe^{3+} , определяемого титрованием 0,05 н. раствором трилона Б [11], так и ронгалита, определяемого титрованием йодом. Образующийся Fe^{2+} в этих условиях йодом не окисляется [12]. В щелочной среде процесс восстановления характеризовался убыванием ронгалита.

Выводы

1. Изучены кинетика и состав продуктов взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с ронгалитом в водных растворах. Рассмотрен механизм действия этой системы.

2. Система из гидроперекиси и ронгалита в отсутствие солей железа может быть эффективно использована при 30—50° для инициирования полимеризации в кислых водно-эмulsionционных средах, в частности для получения карбоксилсодержащих полимеров.

3. Соли железа в очень малых количествах сильно ускоряют реакцию гидроперекиси с ронгалитом, в связи с чем эта система может быть применена для инициирования полимеризации в кислых средах при более низких температурах. В рассматриваемой системе роль ронгалита сводится к восстановлению Fe^{3+} в Fe^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, П. Г. Белоновская, Т. Г. Журавлева, Каучук и резина, № 3, 1957, 11.
2. П. Г. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1478.
3. B. W. Brown, C. V. Baum, E. R. Hansen, L. Howland, Industr. and Engng. Chem., 46, 1073, 1954.
4. Б. Е. Кутценок, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Авт. свид. № 110577, 1956 г.
5. В. Ф. Постников, Т. И. Кунин, Ж. прикл. химии, 13, 185, 1940.
6. R. Scholder, G. Denk, Z. anorgan. und allgem. Chem., 222, 48, 1935.
7. Б. Е. Кутценок, М. Н. Кулакова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 125, 1073, 1959.
8. Д. Б. Богусловский, Б. Е. Кутценок, М. С. Достяи, Р. В. Узина, Каучук и резина, 1959, № 1, 6.
9. M. Goehring, Fresenius Z. f. analyt. Chem., 128, 6, 1947.
10. С. Добу, G. Lemte, Z. angew. Chem., 20, 333, 1907.
11. Н. Г. Фесенко, Заводск. лаборатория, 24, 25, 1958.
12. Б. В. Птицын, В. А. Козлов, Ж. аналит. химии, 4, 35, 1949.

A STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN ISOPROPYLBENZENE
HYDROPEROXIDE AND RONGALITE AND THE USE OF THE REACTION
TO INITIATE POLYMERIZATION IN ACID MEDIA

B. E. Kutsenok, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk

S u m m a r y

This investigation has been devoted to a study of the mechanism underlying the action of an oxido-reduction system with the participation of rongalite and of the use of the system for initiating polymerization in acid media with the purpose of obtaining carboxylated polymers. Determinations were made of the kinetics of interaction between rongalite and isopropylbenzene hydroperoxide in aqueous solutions of varying pH and of the composition of the products.

It has been shown that the system rongalite — hydroperoxide may be used in the absence of iron salts to initiate polymerization in acid media at 30—50°. Under such conditions the initiation is due to direct interaction between the hydroperoxide and rongalite.

It has been shown that iron salts in negligible quantities accelerate the interaction between hydroperoxide and rongalite, owing to which the system may be employed as initiator of acidic polymerization at lower temperatures. In the system the part played by rongalite is to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+} .