

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 2

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ $TiCl_3$ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ
И ВОДНЫХ СРЕДАХ

Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Ж. Д. Чернова

Хорошо известно, что разложение гидроперекисей солями металлов переменной валентности, протекает через стадии свободных радикалов, в связи с чем эти реакции могут быть использованы для инициирования процессов полимеризации и структурирования ненасыщенных полимеров. Реакция окисления закисных солей железа, растворимых в углеводородах, также приводит к развитию радикального процесса деструкции полимеров [1]. Несмейнов с сотрудниками впервые показали, что окисление $Ti(OR)_3$ кислородом протекает через промежуточную стадию свободного радикала $(OR)_3TiO^{\cdot}$ [2].

Таблица 1

Ингибирование процесса деструкции полибутадиена и полизопрена при окислении $TiCl_3$ кислородом

(20°; концентрация каучука 7,5—10 вес. %, $TiCl_3$ — 1 вес. % от каучука)

Тип каучука	Ингибитор	Концентрация ингибитора, мол. % от $TiCl_3$	Вязкость каучука, % от исходной после пропускания O_2
<i>cis</i> -1,4-Полибутадиен	Фенил- β -нафтиламин	300	46
	Дифениламин	100	42
	Ди-третичнобутилгидро-хинон	100	29
	Бензохинон	100	30
	Нитробензол	50	100
	Динитробензол	50	100
	—	—	100
<i>cis</i> -1,4-Полизопрен	Фенил- β -нафтиламин	100	20
	Дифенил- <i>n</i> -фениленди-амин	200	20
	Эджрайт ¹	200	38
	Нитробензол	50	68
	Азобензол	100	100
	Дифенилпикрилгидразил	200	100
	—	—	100

¹ Продукт альдольной конденсации α -нафтиламина с уксусным альдегидом.

В связи с широким развитием работ по каталитической полимеризации на основе катализаторов типа Циглера представлялось целесообразным изучить возможность протекания подобных реакций при окислении $TiCl_3$ кислородом и гидроперекисями.

Окисление $TiCl_3$ кислородом. Коллоидный раствор $TiCl_3$, приготовленный смешением раствора $TiCl_3$ в абсолютном этиловом спирте, подкисленном ледяной уксусной кислотой, с бензolem быстро окисляется кислородом при $18-20^\circ$. В растворах *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутиадиена этот процесс приводит к глубокой деструкции полимеров.

Характеристическая вязкость полибутиадиена при этом снижается с 3,92 до 2,7, полиизопрена — с 2,03 до 1,3 (рис. 1 и табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, обычные ингибиторы

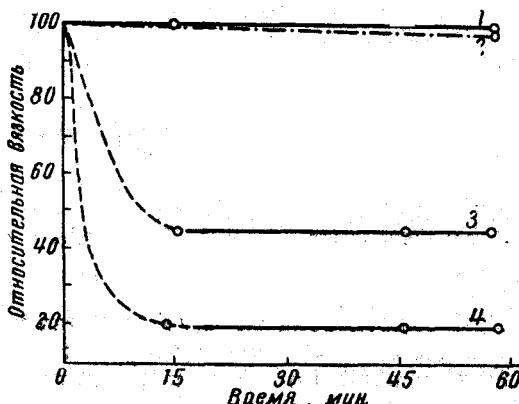
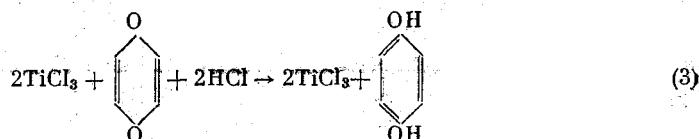
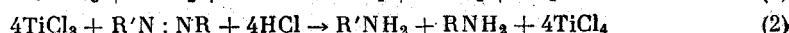
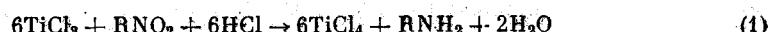


Рис. 1. Деструкция *цис*-1,4-полиизопрена и полибутиадиена при окислении $TiCl_3$ кислородом:

1 — полизопрен и полибутиадиен ($TiCl_3$ без O_2); 2 — то же (O_2 без $TiCl_3$); 3 — полибутиадиен ($TiCl_3$ + O_2); 4 — полизопрен ($TiCl_3$ + O_2).

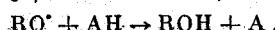
окислительных процессов, как например фенил- β -нафтиламин, даже в большем избытке не оказывают стабилизирующего действия на процесс деструкции полизопрена и полибутиадиена. Эффективными соединениями являются нитробензол, азобензол и бензохинон, которые, как известно [3], окисляют Ti^{3+} в Ti^{4+} согласно уравнениям:



Дифенилпикрилгидразил образует с $TiCl_3$ нерастворимый, выпадающий в осадок комплекс, с чем и связано его стабилизирующее действие.

Образующийся в результате реакций (1), (2) и (3) Ti^{4+} легко дает прочные комплексные соединения с нитробензолом [4], азобензолом, анилином [5] и с фенолами [6]. При окислении $TiCl_3$ азобензолом в водных и углеводородных растворах нами выделен комплекс, соответствующий составу $TiCl_4 \cdot 4C_6H_5NH_2$. Комплексные соединения, полученные в результате окисления $TiCl_3$ нитробензолом, азобензолом или хиноном, легко вымываются из углеводородных растворов небольшим количеством воды, в которой они сравнительно устойчивы, и гидролизуются с выделением TiO_2 лишь при длительном хранении.

Окисление $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола в углеводородных растворах¹. Реакция между коллоидным раствором $TiCl_3$ и гидроперекисью изопропилбензола в углеводородных растворах (табл. 2) протекает с большой скоростью при соотношении, близком к 1, согласно уравнению:



где AH — растворитель.

¹ См. также [10].

При 20° реакция окисления $TiCl_3$ гидроперекисью вызывает мгновенное структурирование 2%-ных бензольных растворов *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутидана. В отличие от системы $TiCl_3 + O_2$ эффективными ингибиторами процесса структурирования полимеров являются не только нитробензол, хинон и другие соединения, количественно окисляющие Ti^{3+} в Ti^{4+} , но также и обычные ингибиторы цепных радикальных процессов, как например ароматические амины и фенолы (табл. 3).

Взаимодействие $TiCl_3$ с гидроперекисью изопропилбензола в водных растворах. Подобно системе $Fe^{2+} + ROOH$ распад гидроперекиси изопропилбензола под влиянием $TiCl_3$ приводит к инициированию процесса полимеризации в эмульсионных кислых средах и в гомогенных водных растворах мономеров, частично растворимых в воде (метилметакрилат, акрилонитрил), с достаточной эффективностью даже при весьма низкой температуре (табл. 4).

В гомогенном водном растворе выход полиакрилонитрила при 20° за один час составляет ~ 60% от теоретического.

Таблица 2

Взаимодействие $TiCl_3$ с гидроперекисью изопропилбензола (ГП) в углеводородной среде в присутствии α -метилстирола

(300 мол. % на 1 моль гидроперекиси при 20°)

Введено молярное соотноше- ние $TiCl_3 : ГП$	Найдено, % от исходного		Прореагиро- вало, молярное соотношение $TiCl_3 : гидро-$ перекись
	$TiCl_3$	гидро- перекись	
1 : 1	9,2	0	0,91 : 1
2 : 1	53,2	0	0,94 : 1
1 : 2	0	44	0,88 : 1

Таблица 3

Ингибирование процесса структурирования каучуков при окислении $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола (ГП)

($TiCl_3 : ГП = 1 : 1$ (молярное). ГП — 5% от веса каучука; концентрация полимеров в растворе — 2%, температура 20°)

Тип каучука	Ингибитор	Эффективная концентрация ингибитора, мол. % от ГП	Эффект действия
<i>цис</i> -1,4-Полибутидан	Без ингибитора	—	Мгновенное структурирование (гель) Вязкость раствора не изменяется
	Фенил- β -нафтиламин	25	То же » »
	<i>n</i> -Фенилендиамин	150	» »
	Бензохинон	100	» »
	Нитробензол	25	» »
	Динитробензол	25	» »
<i>цис</i> -1,4-Полиизопропрен	Дигидрогидроксипиридин	100	Значительное увеличение вязкости
	Без ингибитора	—	Мгновенное структурирование (гель) Вязкость раствора не изменяется
	Фенил- β -нафтиламин	50	То же » »
	Бензохинон	100	» »

В водных растворах в отсутствие акцепторов свободных радикалов гидроперекись изопропилбензола реагирует с $TiCl_3$ в молярном соотношении 1 : 2 (табл. 5).

При этих стехиометрических отношениях была изучена кинетика реакции окисления $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола в отсутствие акцепторов свободных радикалов и в присутствии акрилонитрила.

Таблица 4

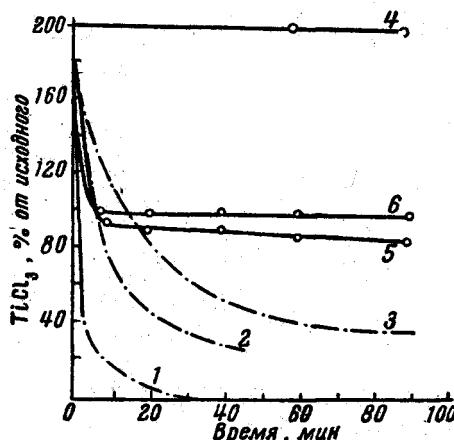
Полимеризация стирола в водной эмульсии

(рН системы ≈ 3 ; эмульгатор — некалия (Na -соли алкилнафтилинсульфонислот), гидроперекись — 0,3% от веса стирола, TiCl_3 — 0,6% от веса стирола)

Темпера- тура полимери- зации, °C	Водная фаза	Углеводо- родная фаза	Соотношение фаз: водная : углеводород- ная	Продолжи- тельность полимериза- ции, часы	Выход полимера, % от теорети- ческого
0	3%-ный раствор некалия	Стирол	3 : 1	2	20
-18	3%-ный раствор некалия в 30%-ном водном растворе этилового спирта	То же	3 : 1	3	51
-50	3%-ный раствор некалия в смеси равных объемов воды, глицерина и эти- ленгликоля	Стирол + +30% гептана	5 : 1	4	13

Как следует из рис. 2 (кривые 5 и 6), соотношение прореагировавших компонентов в присутствии акцепторов свободных радикалов приближается к единице. Реакция протекает с заметной скоростью даже при весьма низкой температуре и практически прекращается при температуре около -70° .

В процессе взаимодействия компонентов системы при -20° и более высокой температуре и

Рис. 2. Взаимодействие TiCl_3 с гидроперекисью изопропилбензола в водном и водно-спиртовом растворе.

Молярное соотношение TiCl_3 : гидроперекись 2 : 1. В отсутствие акрилонитрила: 1 — при 20° , 2 — при 0° ; 3 — при -20° ; 4 — при -70° . В присутствии акрилонитрила: 5 — при 20° ; 6 — при 0° .

при сравнительно высокой концентрации реагирующих компонентов (1%-ный раствор гидроперекиси) наблюдается выделение метана в коли-

Таблица 5

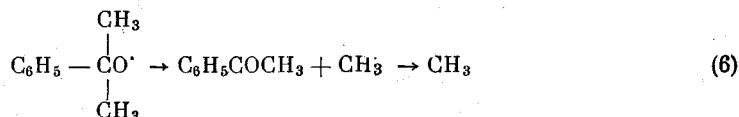
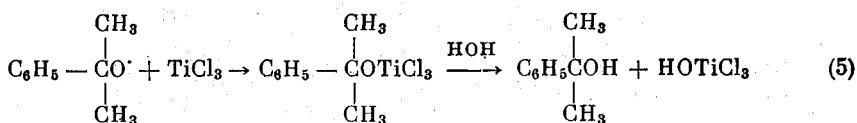
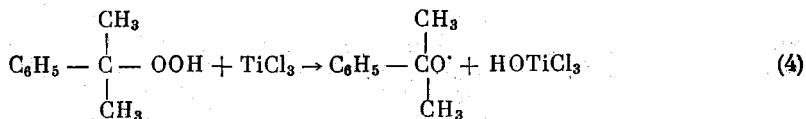
Взаимодействие TiCl_3 с гидроперекисью изопропилбензола (ГП) в водных растворах при 20° (Продолжительность реакции 40 мин., рН среды ≈ 2)

Введено, молярное отношение TiCl_3 : ГП	Найдено, % от исходного		Прореагировало, молярное отношение TiCl_3 : ГП
	TiCl_3	гидроперекись	
1 : 1	0	50,70	2 : 0,97
2 : 1	0	3,20	2 : 0,94
3 : 1	33,8	2,46	2 : 1,103
1 : 2	0	72,0	2 : 1,07

чество 16—20% теоретического, считая на гидроперекись. В присутствии акцепторов свободных радикалов (акрилонитрил, метилметакрилат) образование метана полностью подавляется. Основными продуктами взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с TiCl_3 в водных растворах

рах, в отсутствие акцепторов свободных радикалов, при соотношении $TiCl_3$: гидроперекись 2 : 1 являются диметилфенилкарбинол (65—75 % от теоретического) и ацетофенон (15—17 % от теоретического).

После завершения реакции прозрачный водный раствор мутнеет, из него количественно выделяется TiO_2 . На основании изложенного можно полагать, что в водных растворах при взаимодействии $TiCl_3$ с гидроперекисью имеют место следующие процессы:



Реакции (5) и (6) подавляются в присутствии акцепторов свободных радикалов.

Экспериментальная часть

Окисление $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола и кислородом в углеводородной среде. В работе применяли 1—2%-ный и 8—10%-ный растворы $TiCl_3$ в абсолютном этиловом спирте, подкисленном ледяной уксусной кислотой. При смешении этого раствора с бензolem он сохраняет свою окраску (сине-фиолетовую) и остается прозрачным. Нами показано, что в этом случае $TiCl_3$ находится в состоянии коллоидного раствора (дает отчетливый конус Тиндаля). Содержание $TiCl_3$ в растворе определяли прямым титрованием раствором железоаммиачных квасцов в присутствии роданистого аммония в атмосфере инертного газа.

99,7—100%-ная гидроперекись изопропилбензола получена из технической гидроперекиси через Na-соль [7]; содержание гидроперекиси определяли йодометрически.

Растворы каучуков (2%-ный и 7—10%-ный) готовили из *cis*-1,4-полизопрена и полибутидиена, полученных на катализаторах типа Циглера. Полимеры дважды перекапали из 1%-ного раствора в бензоле в четырехкратное количество метанола, промывали метанолом и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса.

Работу по изучению реакций деструкции и структурирования полибутидиена и полизопрена проводили в специальных ампулах-вискозиметрах. Работа в таких ампулах позволяет оценивать относительную вязкость растворов полимеров [8]. При изучении реакции $TiCl_3 + O_2$ в растворах полимеров свободное пространство ампулы заполняли 50%-ной смесью сухого азота и кислорода.

Окисление $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола в водных растворах. В работе применяли солянокислый водный 15,2%-ный раствор $TiCl_3$ (ГОСТ 311-41) и ~1%-ный раствор гидроперекиси в воде, освобожденной от растворенного в ней воздуха. Опыты по изучению продуктов взаимодействия $TiCl_3$ с гидроперекисью изопропилбензола проводили в специальном термостатированном приборе с мешалкой, соединенном с газовой бюреткой. Прибор заполняли азотом, и загрузку компонентов реакции производили в противотоке азота. Реакцию проводили до прекращения выделения газа. Газ анализировали по обычной методике. Содержимое прибора (~150 мл) после завершения реакции экстрагировали тремя порциями кумолы по 20 мл каждая. Кумольную вытяжку концентрировали в вакууме при 40—50° до объема 20 мл. В кумольной вытяжке определяли содержание диметилфенилкарбинола и ацетофенона.

Для определения диметилфенилкарбинола применяли методику, разработанную во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука. 10—15 г кумольной вытяжки обрабатывали при охлаждении быстрым током HCl; избыток HCl нейтрализовали в делительной воронке раствором $NaHCO_3 + NaCl$ до прекращения выделения CO_2 . Верхний слой отделяли и сушили свежепрокаленным Na_2SO_4 .

также при охлаждении ледяной водой. К извеске (3—5 г) обработанного таким образом раствора хлорида добавляли 5 м. этилового спирта и избыток 0,5 н. KOH, который оттитровывали соляной кислотой.

Ацетофенон определяли по известной методике [9]. Водный раствор оставляли на длительное время. Выпавший TiO₂ отфильтровывали и взвешивали.

Выводы

Установлено, что окисление TiCl₃ кислородом и гидроперекисью изопропилбензола сопровождается развитием радикальных реакций, приводящих к деструкции и структурированию полимеров. На основе экспериментальных данных рассмотрен механизм процесса окисления TiCl₃.

Показана возможность предохранения растворов полимеров от развития процессов структурирования и деструкции путем применения ингибиторов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1111.
2. А. Н. Несмейнов, О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, 95, 813, 1954.
3. Е. Клесчт, Ber., 36, 166, 1903; Е. Клесчт, Е. Ниберт, Ber., 38, 3318, 1905.
4. Н. Reichlen, A. Hake, Liebigs Ann. Chem., 452, 47, 1927.
5. О. С. Дермер, N. C. Ternelius, Z. Anorg. Chem., 221, 83, 1934.
6. Г. П. Лучинский, Заводск. лабор., 5, 233, 1939; А. Чуманн, Ber., 21, 1079, 1888.
7. M. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Organ. Chem., 16, 113, 1951.
8. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 851.
9. Л. Н. Петрова, О. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, Пищепромиздат, 1941 г.
10. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Ж. Д. Чернова, Докл. АН СССР, 129, 105, 1959.

INVESTIGATION OF THE OXIDATION OF TiCl₃ IN HYDROCARBON AND AQUEOUS MEDIA

G. P. Belonovskaya, B. A. Dolgoplosk, Zh. D. Chernova

Summary

A study has been made of the oxidation of TiCl₃ by oxygen and hydroperoxide. These processes give rise to radical reactions leading to polymerization and degradation and crosslinking of polybutadiene and polyisoprene. Based on the results obtained the mechanism of TiCl₃ oxidation has been presented. It has been shown that the reactions may be inhibited by the addition of certain compounds.