

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

УДК 678.742.678.01:54

РАСПАД ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА
В ПРИСУТСТВИИ МАСЛОРАСТВОРIMЫХ АКТИВАТОРОВ*А. Е. Чучин, В. А. Лазарев, М. Б. Фромберг*

Ранее одним из нас совместно с Колесниковым и др. [1—4] было показано, что гидроперекись полифениленэтила (ГПФЭ) способна распадаться по свободнорадикальному механизму и в присутствии винильных мономеров инициировать привитую сополимеризацию.

Применение окислительно-восстановительных систем, составной частью которых является полимерная гидроперекись, позволяет, с одной стороны, понизить температуру полимеризации, с другой — получить привитые сополимеры, загрязненные гомополимером лишь в незначи-

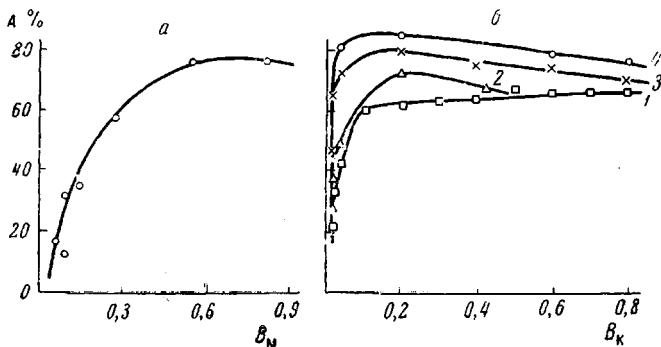


Рис. 1. Распад ГПФЭ в хлорбензоле (0,03 моль/л гидроперекисные группы):

a — в присутствии резината марганца при 50°; *B_M* — мольное отношение марганец: гидроперекисные группы; *b* — в присутствии резината кобальта: 1 — 30; 2 — 35; 3 — 40; 4 — 47°. *B_K* — мольное отношение кобальт: гидроперекисные группы. *A* — количество гидроперекиси, распавшейся за 2 часа, %

тельной степени [3, 5]. В работах, посвященных привитой сополимеризации, инициируемой полимерными гидроперекисями, в качестве активатора применяли водорастворимый сульфат закисного железа, а полимеризацию проводили в эмульсии при комнатной температуре [3, 5].

Представляло интерес изучить распад полимерной гидроперекиси, активируемой маслорасторимыми солями металлов переменной валентности, поскольку при этом в присутствии мономера может протекать привитая сополимеризация в блоке или в растворе. Привитая сополимеризация в растворе, инициируемая полимерными гидроперекисями, представляет интерес, поскольку во многих случаях мономер не растворяет полимерную гидроперекись и проведение полимеризации в эмульсии так, как это описано в [3] и [5], не представляется возможным.

Известно, что соли металлов переменной валентности ускоряют распад гидроперекисей. Возможные механизмы происходящих при этом реакций подробно обсуждаются в обзорах и монографиях [6—9].

Мы изучали распад ГПФЭ в хлорбензоле в присутствии резинатов кобальта и марганца. В то время как ГПФЭ в хлорбензоле заметно не

распадается при температурах ниже 120° , добавление резината кобальта или резината марганца позволяет провести распад уже при $30—60^\circ$ (рис. 1—3).

Скорость распада увеличивается с увеличением концентрации резинатов кобальта и марганца, достигая при определенных значениях предельной величины (рис. 1, а и б). Резинат кобальта ускоряет распад ГПФЭ в большей степени, чем резинат марганца при одинаковых мольных концентрациях металлов в растворах при $B < 0,2$, где B — отношение мольной концентрации металла к концентрации гидроперекиси.

* 0,92 гидроперекисных групп на каждые 100 элементарных звеньев полимерной цепи. ** В виде растворенных в хлорбензоле резинатов.

Это согласуется с рядом активностей металлов в окислительно-восстановительных системах [6, 7].

Распад ГПФЭ в хлорбензоле с добавками резинатов кобальта и марганца при $30—60^\circ$ протекает не полностью. Наблюдается «запределива-

Таблица 1
Полимеризация метилметакрилата в хлорбензоле
в присутствии ГПФЭ и резинатов кобальта
и марганца
(Продолжительность реакции 11,5 час., 23°)

метилметакрилата	Взято в реакцию, мол. %· 10^3			Выход полимера, % от мономера
	ГПФЭ *	кобальта **	марганца **	
662	—	—	—	0
662	—	—	0,017	0
662	—	0,02	—	0
662	0,12	—	—	2
662	0,12	—	0,017	25
662	0,12	0,02	—	32

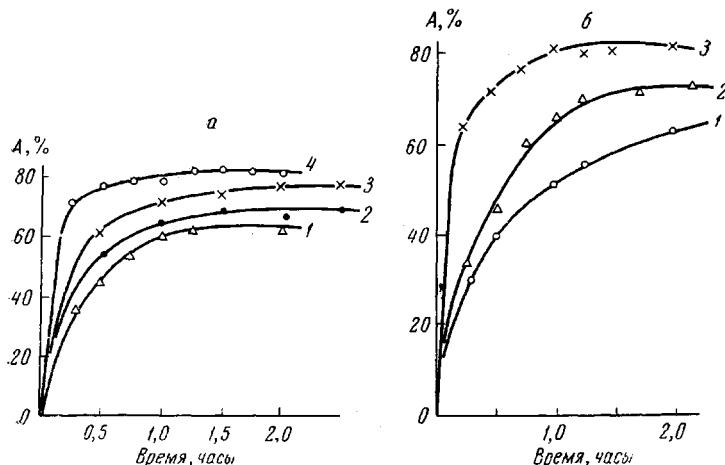


Рис. 2. Зависимость количества распавшейся ГПФЭ (A) от продолжительности реакции:

а — в присутствии резината марганца: 1 — 35; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60°;
 $B_{\text{м}} = 0,85$; б — в присутствии резината кобальта: 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50°

ние», которое может быть обусловлено или ингибированием дальнейшего распада продуктами реакции или образованием в процессе распада ГПФЭ перекисных групп [7], которые обнаруживаются, как и гидроперекисные, иодометрическим титрованием, но не распадаются в условиях опыта.

Образование свободных радикалов в процессе распада подтверждается тем, что система ГПФЭ — резинат марганца (кобальта) инициирует полимеризацию метилметакрилата (табл. 1).

Был изучен распад ГПФЭ в хлорбензоле в присутствии резината марганца (рис. 2). Порядок реакции по гидроперекиси при 35° (рис. 2, кривая 1) соответствует второму (рис. 3). Распад ГПФЭ в хлорбензоле в присутствии резината кобальта (рис. 2, а) также соответствует реакции второго порядка (рис. 4). Константы скоростей реакций для 30 и 40°

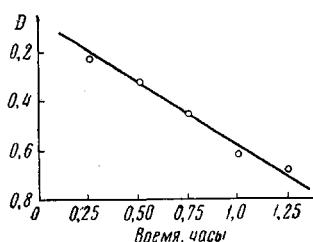


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $[ROOH] / [ROOH_0] ([ROOH_0] — [ROOH]) (D)$ от времени. $[ROOH_0]$ — начальная концентрация гидроперекиси; $[ROOH]$ — расход гидроперекиси за время t ; температура 35° . Активатор — резинат марганца

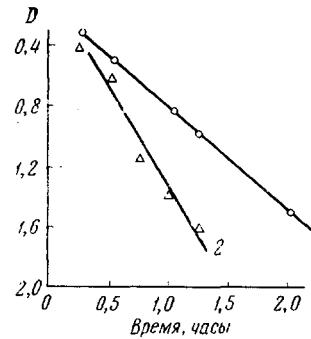


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость D от продолжительности реакции:

1 — 30 ; 2 — 40° . Активатор — резинат кобальта

равнялись, соответственно $1,89 \cdot 10^{-4}$ и $3,75 \cdot 10^{-4}$ л · моль $^{-1}$ · сек $^{-1}$. Энергия активации, определенная из этих значений, составляет $13,5$ ккал/моль.

ИК-спектры продуктов распада ГПФЭ в присутствии резинатов кобальта и марганца, снятые в пленках из соответствующих бензольных растворов, свидетельствуют о том, что распад ГПФЭ в выбранных условиях идет в основном до арилкетонов, на что указывает появление полосы поглощения при 1690 см $^{-1}$ (рис. 5), характерной для арилкетоновых групп [10, 11]. При этом возможно также образование вторичных спиртов (возрастание интенсивности поглощения при 1390 и 1280 см $^{-1}$ (спектры 2 и 3, рис. 5). Поглощение при 3550 см $^{-1}$ в спектрах 2 и 3, рис. 5, возможно, относится к валентным колебаниям гидроксильных групп. Образование спиртовых групп в продуктах разложения ГПФЭ подтверждает характерная реакция на вторичные спирты нагреванием их с серой [12]. При этом образуется сероводород, который может быть качественно обнаружен по возникновению бурого пятна сульфида свинца на фильтровальной бумаге, смоченной ацетатом свинца.

Из литературных данных известно [7], что некоторые вторичные гидроперекиси, каковой является и ГПФЭ, при 80° в присутствии солей кобальта и марганца полностью распадаются в течение $1/4$ часа с образованием смеси соответствующих кетонов и спиртов.

Было интересно также изучить распад ГПФЭ в хлорбензоле в присутствии некоторых аминов, поскольку амины в ряде случаев могут использоваться в окислительно-восстановительных системах, инициирующих радикальную полимеризацию [6]; N-фенил- α -нафтиламин (ФНА) использовался в работе [1] как ингибитор радикального распада ГПФЭ. При добавлении ФНА скорость распада ГПФЭ уменьшалась почти в два раза. В присутствии резинатов марганца и кобальта ФНА действует как активатор распада ГПФЭ (рис. 6 и 7). Добавление ФНА увеличивает скорость распада ГПФЭ на 15—50%, однако в условиях, описан-

ных в табл. 1, система ГПФЭ — резинат марганца (кобальта) — ММА не приводит к образованию заметного количества полиметилметакрилата (ПММА). Повышение температуры реакции до 40° также не приводит к образованию ПММА (табл. 2).

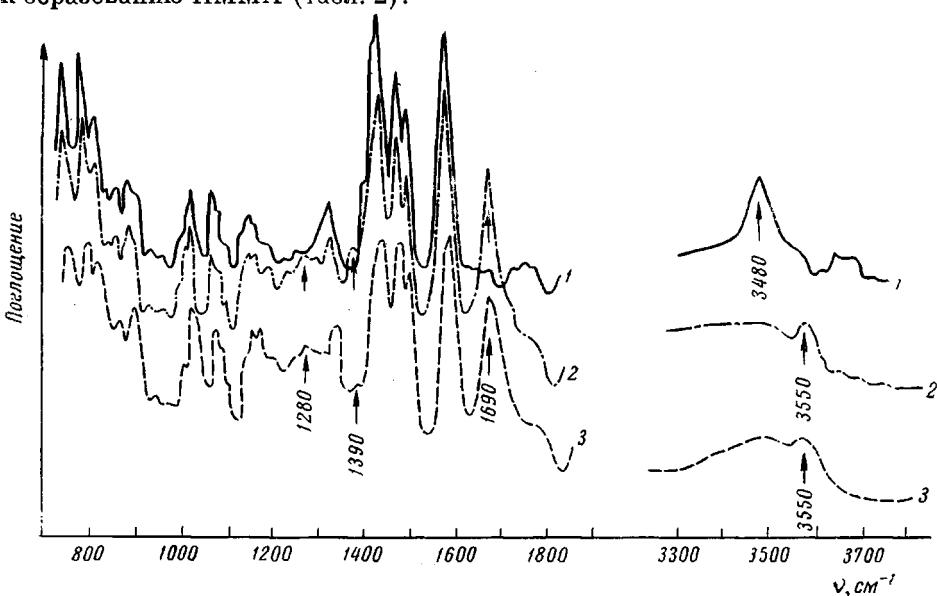


Рис. 5. ИК-спектры:

1 — ГПФЭ; 2 — продуктов распада ГПФЭ (60°, 7 час.) в присутствии резината марганца ($B_M = 0,85$); 3 — то же в присутствии резината кобальта ($B_K = 0,6$)

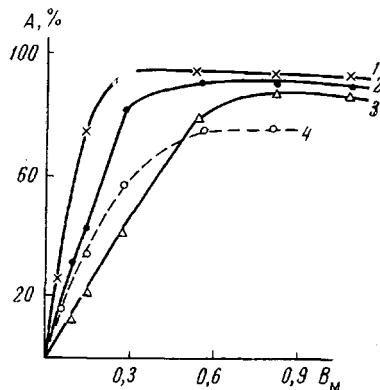


Рис. 6

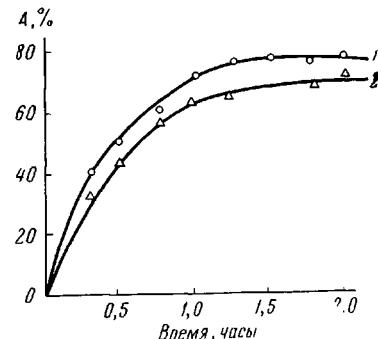


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость количества распавшейся в присутствии резината марганца ГПФЭ (A) от B_M . Время распада 2 часа. Концентрация ФНА — 0,075 моль/л:
1 — 50; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 50° в отсутствие ФНА

Рис. 7. Зависимость количества распавшейся в присутствии резината кобальта ГПФЭ (A) от продолжительности реакции при 40°:
1 — в присутствии ФНА (0,075 моль/л); 2 — в отсутствие ФНА

Распад ГПФЭ в присутствии резината марганца и ФНА при 25—40° протекает как реакция первого порядка (рис. 8 и 9). Константы скорости распада при 26, 30 и 35° равны, соответственно, $2,00 \cdot 10^{-4}$; $2,75 \cdot 10^{-4}$; $3,67 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Энергия активации, определенная из этих значений, составляет 11,0 ккал/моль.

ИК-спектры продуктов распада ГПФЭ в присутствии резината кобальта (марганца) и ФНА (рис. 10) свидетельствуют об отсутствии арил-

кетонных групп (отсутствие полосы поглощения при 1690 см^{-1}). Скорее всего распад при этом идет до вторичных арилспиртов. Валентные колебания OH-группы обусловливают, очевидно, поглощение при 3560 см^{-1} .

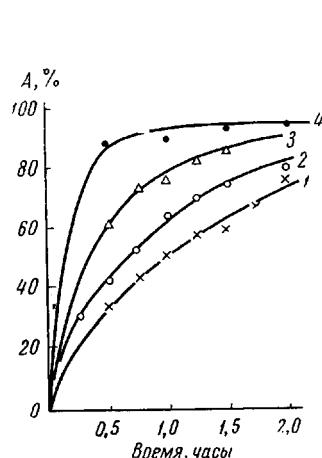


Рис. 8

Рис. 8. Распад ГПФЭ в присутствии резината марганца и ФНА при различных температурах:

1 — 26; 2 — 30; 3 — 35; 4 — 40°

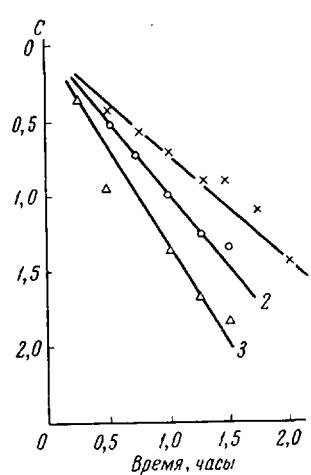


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость $\ln ([\text{ROOH}_0] - [\text{ROOH}]) / [\text{ROOH}_0]$ (C) от времени (из рис. 8):

1 — 26; 2 — 30; 3 — 35°

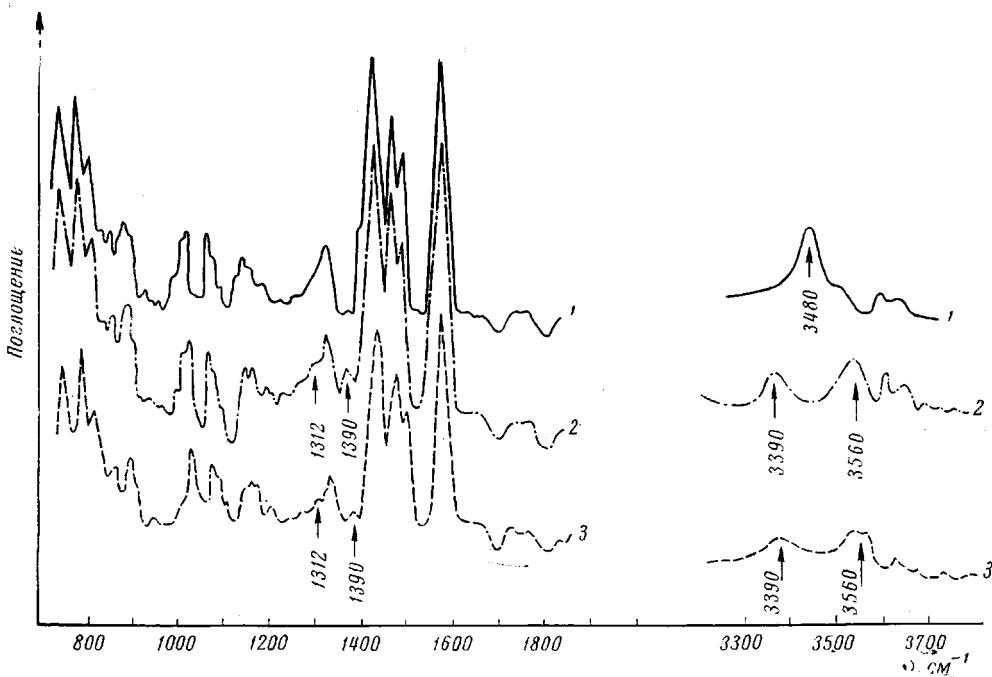


Рис. 10. ИК-спектры:

1 — ГПФЭ; 2 — продуктов распада ГПФЭ (60° , 7 час) в присутствии резината марганца ($B_m = 0,85$) и ФНА ($0,075 \text{ моль/л}$); 3 — продуктов распада ГПФЭ (60° , 7 час) в присутствии резината кобальта ($B_n = 0,6$) и ФНА ($0,075 \text{ моль/л}$)

Полоса поглощения при 3390 см^{-1} , по-видимому, обусловлена поглощением ФНА, от которого, возможно, не удается полностью избавиться при переосаждении продукта распада ГПФЭ из хлорбензольного раствора.

Продукты распада ГПФЭ в присутствии резинатов кобальта (марганца) и ФНА дают характерную реакцию на вторичные спирты, образуя сероводород при сплавлении с серой.

Таблица 2

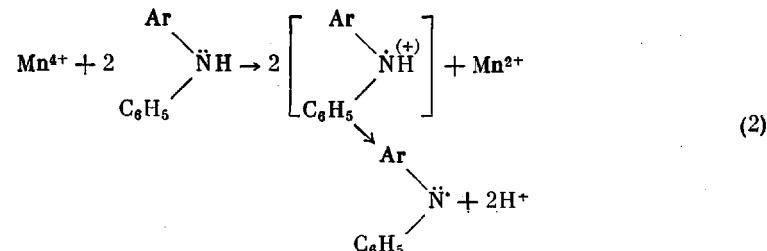
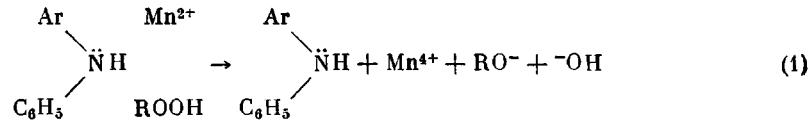
Влияние аминов и резинатов кобальта и марганца на скорость распада ГПФЭ в хлорбензоле и на выход ПММА (при 40°)

Опыт, №	Амины	Распад ГПФЭ в отсутствие ММА			Полимеризация ММА в присутствии ГПФЭ и активирующих добавок	
		распалось за 2 часа (%) в присутствии			выход ПММА (%) при проведении реакций в присутствии	
		амина *** амина *** и резината кобальта ($B_K = 0,2$)	амина *** и резината марганца ($B_M = 0,9$)	амина *** амина *** и резината кобальта ($B_K = 0,2$)		
1	Триэтилентетраамин	15,7	—	92,5	50	—
2	ФНА — анилин *	8,1	83,2	89,5	4,8	—
3	Диэтиламин — диметиланилин *	5,9	78,9	80,5	4,8	21,8
4	Диаминодифенилсульфид	0	—	78,5	—	—
5	Диэтиламин — анилин *	7,0	85,5	78,5	3,3	—
6	Диметиланилин — анилин *	7,0	88,4	76,0	5,0	27,0
7	Анилин	4,8	89,5	75,0	—	—
8	ФНА	—	81,7	73,0	0	0
9	Диэтиламин	3,8	—	66,5	4,8	—
10	Диметиланилин	0	—	64,5	5,6	—
11	ФНА — диметиланилин *	0	78,0	62,0	5,0	—
12	Диаминодифенилметан	7,0	—	62,0	3,7	—
13	Диаминодифенилсульфон **	7,0	63,5	51,5	7,8	22,4
14	Диаминодифенилоксид **	0	86,1	—	4,8	5,9
15	—	0	34,8	50,0	5,4	29,0
16	—	0	85,5 **	35,0 **	10,2 **	62,0 **

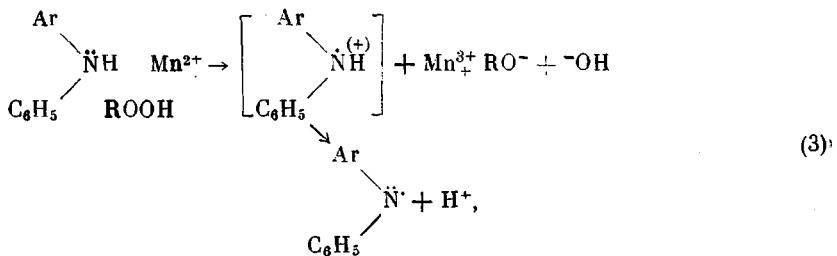
* Мольное соотношение аминов 1 : 1. ** Растворитель — диметилформамид. *** Кроме опытов 15 и 16.

Примечание. Во всех опытах мольное отношение амин (смесь аминов):ГПФЭ составляло 1 : 1. В опытах 15 и 16 амины отсутствуют.

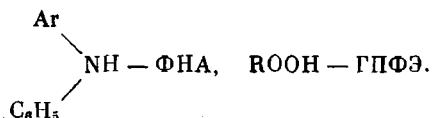
В присутствии резината марганца и ФНА возможно протекание реакций распада ГПФЭ:



или

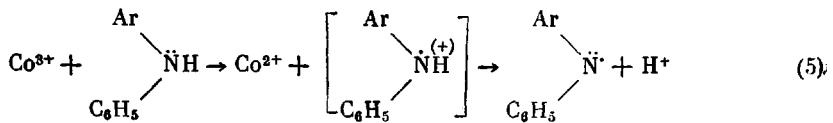
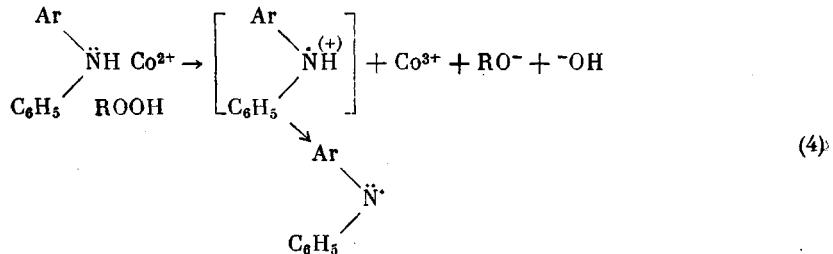


где

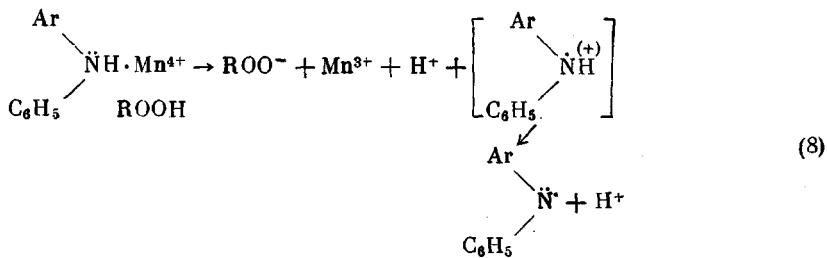
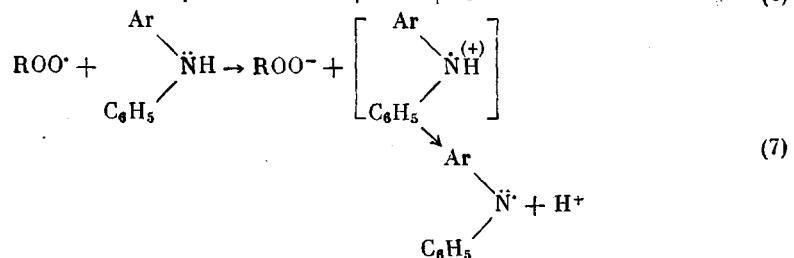
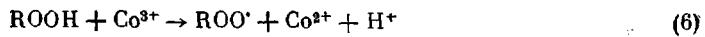


При этом восстановителем является, очевидно, амин, подобно тому как это имеет место при распаде перекиси бензоила в присутствии метиланилина [13].

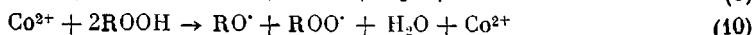
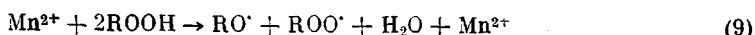
В присутствии резината кобальта и ФНА могут иметь место реакции:



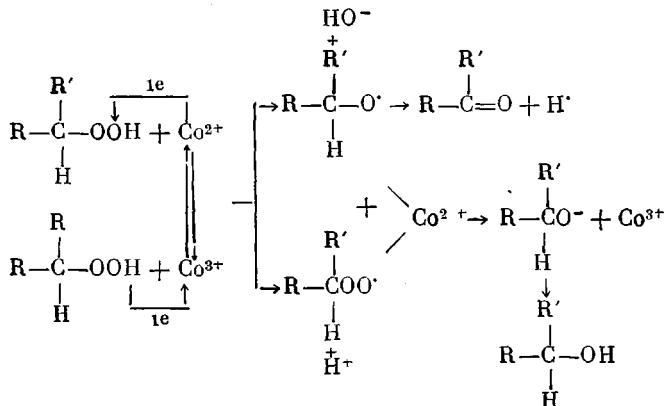
Очевидно, возможны и реакции (6) — (8) [6]:



Распад ГПФЭ в присутствии резинатов марганца и кобальта протекает по реакции второго порядка относительно ГПФЭ, возможно, по схемам:



Или:



Мы изучали также распад ГПФЭ в хлорбензольных растворах различных аминов в присутствии и в отсутствие резинатов кобальта и марганца.

Результаты опытов сведены в табл. 2. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что большинство из использованных аминов активируют распад ГПФЭ, поскольку в отсутствие аминов распад ГПФЭ протекает лишь при температурах выше 120°. Добавление резинатов позволяет значительно ускорить распад ГПФЭ и провести полимеризацию ММА при сравнительно низких температурах в течение непродолжительного времени. В табл. 2 приведены также данные о полимеризации ММА в хлорбензольном растворе ГПФЭ в присутствии активирующих добавок.

Экспериментальная часть

Кинетические измерения. Для изучения распада ГПФЭ в хлорбензоле в присутствии резинатов кобальта и марганца готовили отдельно хлорбензольные растворы ГПФЭ и резинатов. Растворы смешивали в ампулах непосредственно перед проведением кинетических измерений, продували ампулы очищенным азотом, после чего запаивали и помещали в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью $\pm 0.2^\circ$. Концентрация ГПФЭ во всех опытах составляла 0,03 моль/л по гидроперекиси. После экспозиции при определенной температуре ампулы вскрывали и определяли остаточное содержание гидроперекисных групп. Для этого содержимое ампул тщательно переносили в конические колбы, добавляли 10 мл перегнанного бензола и 10 мл концентрированной уксусной кислоты. Раствор продували в течение 1 мин. очищенным азотом, добавляли 2 мл 50%-ного водного раствора КI, продували раствор азотом еще 1 мин., после чего колбу с раствором плотно закрывали и оставляли в темноте на 4 часа. Водный слой отделяли в делительной воронке, предварительно продутой азотом, переносили в продутую азотом коническую колбу водный слой, и титровали выделившийся иод тиосульфатом натрия. (Титрование в присутствии резинатов, растворенных в хлорбензоле, приводит к завышению результатов вследствие восстановления тиосульфата двухвалентными слоями кобальта и марганца).

Полимеризация ММА в присутствии ГПФЭ и активирующих добавок. В стеклянные ампулы помещали 1 мл 0,06%-ного мольного (считая на гидроперекисные группы) хлорбензольного раствора ГПФЭ, добавляли 5 мл свежеперегнанного ММА, 1 мл хлорбензольного раствора резината кобальта (марганца) и в некоторых случаях (см. табл. 2) 1 мл хлорбензольного раствора соответствующего амина. Растворенные газы удаляли 6–7-кратным замораживанием и размораживанием в вакууме содержимого ампул до прекращения выделения пузырьков растворенного воздуха. Ампулы запаивали и выдерживали некоторое время при определенной температуре. Затем ампулы вскрывали, а их содержимое выливали

при перемешивании в 10-кратный избыток этилового спирта. Вышавший полимер 3–4 раза промывали 15 мл этилового спирта, после чего сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в пленках, отлитых из соответствующих бензольных растворов. Для спектроскопических измерений применяли перегнанный бензол марки х.ч.

Резинат марганца готовили следующим образом: 47 г канифоли нагревали до 170° в трехгорной колбе, снабженной мешалкой и трубкой для продувки азотом, включали мешалку и постепенно, отдельными порциями, добавляли 2,7 г тонко измельченной перекиси марганца (пиролюзита). После введения всего количества перекиси марганца повышали температуру до 230–240° и поддерживали ее в течение 4 час., непрерывно продувая колбу слабым током азота. Реакционную смесь охлаждали, образовавшийся резинат марганца растворяли в 100 мл бензола, раствор отфильтровывали от непреагировавшего пиролюзита и упаривали. Содержание марганца составляло 0,63%.

Резинат кобальта готовили следующим образом. 25 г канифоли расплавляли в трехгорной колбе, снабженной мешалкой и трубкой для продувки азотом, включали мешалку и при 190° добавляли 2,3 г измельченного уксуснокислого кобальта. Температуру повышали до 220–230° и выдерживали в течение 4 час., продувая слабым током азота. Реакционную смесь охлаждали, образовавшийся резинат кобальта растворяли в 70 мл бензола, раствор отфильтровывали от нерастворившейся части и упаривали. Содержание кобальта составляло 2,16%.

Гидроперекись полифениленаэтила. Полифениленэтил получали поликонденсацией бензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии $AlCl_3$, по методике, описанной в [14]. Получение гидроперекиси полифениленэтила (ГПФЭ) осуществляли по методике, описанной в [15]. ГПФЭ имела мол. вес ~ 1400 (определенено криоскопически). Содержание гидроперекисных групп составляло 1–2,5% (0,16–0,40% активного кислорода).

Хлорбензол марки ч. очищали перегонкой.

Амины очищали перегонкой или перекристаллизацией из соответствующих растворов.

Выходы

1. Изучен распад гидроперекиси полифениленэтила (ГПФЭ) в хлорбензоле в присутствии резинатов кобальта и марганца и некоторых аминов.
2. Показано, что резинаты кобальта и марганца ускоряют распад ГПФЭ и позволяют проводить его при низких температурах. Амины в присутствии резинатов кобальта и марганца значительно ускоряют распад ГПФЭ.
3. Изучена кинетика распада ГПФЭ в присутствии резината марганца, резината кобальта, резината марганца и N-фенил-*α*-нафтиламина.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., Б9, 555, 1967.
2. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б9, 554, 1967.
3. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., Б9, 182, 1968.
4. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. П. Куликов, Пласт. массы, 1967, № 6, 19.
5. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
6. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Хим. наука и пром-сть, 2, 280, 1957.
7. Э. Дж. Хавкинс, Органические перекиси, их получение и реакции, изд-во, «Химия», 1964.
8. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, изд-во «Мир», 1966.
9. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
10. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 431, 1966.
11. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., А9, 2563, 1967.
12. Ф. Файгль, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, 1962, стр. 239.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.

14. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 596.
15. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боеv, Высокомолек. соед., 8, 1085, 1966.
-

DECOMPOSITION OF POLYPHENYLENEETHYL HYDROPEROXIDE
IN PRESENCE OF OIL SOLUBLE ACTIVATORS

A. E. Chuchin, V. A. Lazarev, M. B. Fromberg

Summary

Decomposition of polyphenylmethylethyl hydroperoxide (HPE) in chlorobenzene in presence of cobalt and manganese reznates and some amines has been studied. Reznates of cobalt and manganese accelerate HPE decomposition and let to carry it out at low temperatures. Amines in presence of reznates considerably accelerate HPE decomposition. Kinetics of HPE decomposition in presence of reznates of cobalt and manganese and N-phenyl- α -naphthylamine have been studied.
