

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 7

УДК 661.729.01:54

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ МОРФОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Н. М. Град, А. С. Звонцова, С. З. Каплан, И. М. Альшиц

Изучение кинетики реакции органических перекисей с азотсодержащими соединениями представляет значительный интерес ввиду широкого применения такого типа окислительно-восстановительных систем для инициирования полимеризации и сополимеризации непредельных соединений.

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные, характеризующие кинетику реакции распада перекиси бензоила (ПБ) под влиянием морфолина и его некоторых производных, а также указывающие на возможность использования рассматриваемых аминов в качестве компонентов окислительно-восстановительных систем, инициирующих реакцию отверждения ненасыщенных полиэфиров [1].

Экспериментальная часть и результаты

Изучение кинетики реакции разложения ПБ морфолином и его производными. В качестве объектов исследования были использованы морфолин и его четыре производных (табл. 1), содержащие от одного до трех морфолиновых колец.

Таблица 1

Использованные производные морфолина *

Соединение	Т. пл., °C	Содержание азота, %
1. Морфолин	128 **	16,09
2. N-Фенилморфолин	57	8,59
3. 3,3-бис-(Морфолинометил)оксациклогубутан	69	10,85
4. 2,2-бис-(Морфолинометил)пропандиол-1,3	108	10,22
5. 1,1,1-трист-(Морфолинометил)этанол-2	183	12,24

* Условия получения и свойства производных 3—5 впервые описаны в [2].

** Т. кип.

С целью получения сравнительных данных аналогичные опыты проводили также с диметиланилином (ДМА), широко применяемым в качестве ускорителя разложения ПБ.

Для получения данных о кинетике распада ПБ в присутствии перечисленных аминов эквивалентные * количества обоих реагентов (по 0,08 моль/л ПБ и амина), растворенные в ацетоне, выдерживали при 20, 30 и 45° в течение определенных промежутков времени. Количество неразложившейся ПБ в опытах с производными мор-

* Например, в случае реакции ПБ с 1,1,1-трист-(морфолинометил)этанолом (содержащим три морфолиновых кольца) считали, что с 1 молем перекиси реагирует $\frac{1}{3}$ моля этого амина.

фолина и ДМА определяли иодометрически [3]. Так как морфолин взаимодействует в среде ацетона с иодом, в реакции ПБ с морфолином определяли не оставшуюся перекись, а количество не вступившего в реакцию морфолина (титрованием серной кислотой) [4].

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые, полученные при начальной температуре реакции 30°. Рассмотрение рис. 1 показывает, что скорость распада ПБ в присутствии морфолина, N-фенилморфолина и ДМА гораздо больше, чем в присутствии производных морфолина, содержащих 2 и 3 морфолиновых кольца.

Ниже приведены полученные экспериментальные данные о величине периода полураспада ПБ (в часах) в присутствии фенилморфолина и ДМА (при одних и тех же исходных концентрациях реагирующих веществ).

Температура, °С	20*	30	45
N-Фенилморфолин	5	1,5	0,40
Диметиланилин	1	0,4	0,25

* Период полураспада ПБ при 20° в отсутствие ускорителей превышает 300 час. [5].

Исходя из кинетических кривых для реакции распада ПБ под влиянием N-фенилморфолина при 30° методом графического дифференцирования определены [6] истинные скорости распада перекиси бензоила, с помощью которых охарактеризован порядок этой реакции. Точки в системе координат dc/dt и $(c \cdot b \cdot 10^4)$ лежат на прямой, проходящей через начало координат (рис. 2); это свидетельствует о том, что реакция ПБ с N-фенилморфолином является реакцией второго порядка. Определение порядка этой же реакции до 10%-ного превращения по методу Вант-Гоффа (табл. 2) привело к тому же результату.

В табл. 3 представлены полученные значения констант скорости реакции (k) и энергии активации (E_a), рассчитанные по результатам экспериментальных данных. Для реакций с участием N-фенилморфолина и ДМА расчет производили по интегральному уравнению реакций второго порядка, поскольку исходные концентрации перекиси и амина были стехиометрическими.

В случае морфолина исходили из того, что его реакция с ПБ, по всей вероятности, проходит по схеме, предложенной для вторичных алифатических аминов [7]. Поэтому расчет проводили по формуле

$$k = \frac{2,303}{\tau([M] - 2[\text{ПБ}])} \lg \frac{([M] - 2x)[\text{ПБ}]}{([\text{ПБ}] - x)[M]}$$

где $[M]$ и $[\text{ПБ}]$ — начальные концентрации морфолина и перекиси бензоила, моль/л; x — уменьшение концентрации морфолина; τ — время, сек.

Расчет погрешностей производили с надежностью $\alpha = 0,95$.

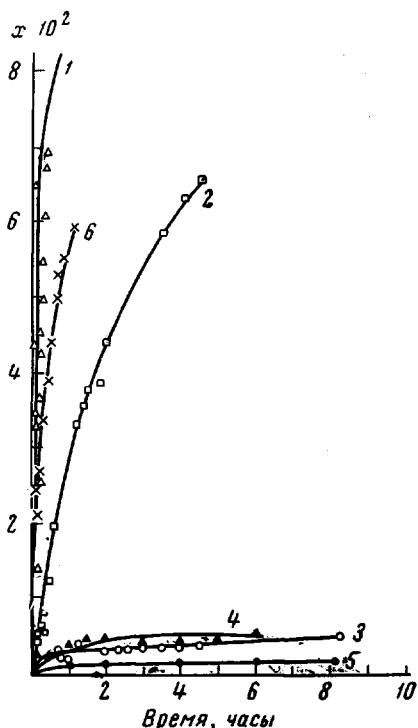


Рис. 1. Кинетические кривые реакции разложения ПБ при 30° в присутствии различных аминов: x — концентрация прореагировавшей перекиси бензоила, моль/л:

1 — морфолин, 2 — N-фенилморфолин, 3 — 3,3-бис-(морфолинометил)оксациклогубтан, 4 — 2,2-бис-(морфолинометил)пропандиол-1,3, 5 — 1,1-трис-(морфолинометил)этанол-2, 6 — диметиланилин

Изучение инициирующего действия ПБ в присутствии морфолина и его производных. Опыты проводили с раствором полизиленгликольмалеинатадипината в стироле. ПБ, взятую в виде 50%-ной пасты в дигидрофталате, вводили при комнатной температуре в количестве 1% от веса смолы. В качестве ускорителей отверждения были опробованы каждый из аминов, приведенных в табл. 1, а также ДМА, вводимый обычно в количестве 0,2% от веса смолы.

В табл. 4 приводятся данные о времени гелеобразования связующего и твердости литой смолы. Увеличение количества вводимого ускорителя от 0,2 до 1% уменьшает время гелеобразования связующего примерно

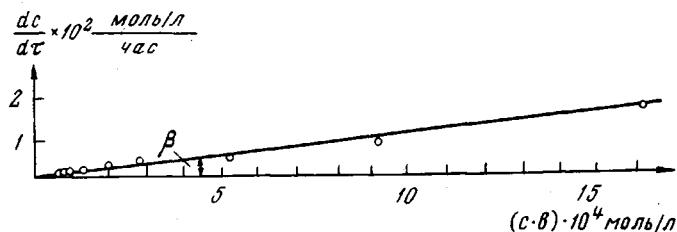


Рис. 2. Порядок реакции ПБ с N-фенилморфолином при 30°:

c — концентрация ПБ (моль/л); θ — концентрация N-фенилморфолина (моль/л)

вдвое, поэтому литье образцы, служившие для измерения твердости, были изготовлены с использованием 1% ускорителя. Для связующих, характеризующихся наиболее высокими значениями твердости, определены и некоторые другие показатели (табл. 5).

Обсуждение результатов

Проведенные опыты по отверждению ненасыщенного полиэфира ПБ в присутствии морфолина и четырех его производных, содержащих от одного до трех морфолиновых колец, показали, что все изучаемые амины являются ускорителями распада ПБ*, так как без них смола не желатинизирует при данных температурных условиях. По влиянию на время гелеобразования связующего рассматриваемые ускорители располагаются в следующий ряд: N-фенилморфолин $>$ морфолин \gg 3,3-бис-(морфолинометил)оксациклогубтан \approx 2,2-бис-(морфолинометил)пропандиол-1,3 \approx 1,1,1-трикс-(морфолинометил)этанол-2.

По влиянию на скорость распада ПБ рассматриваемые ускорители можно расположить в ряд: N-фенилморфолин $>$ морфолин \gg 3,3-бис-(морфолинометил)оксациклогубтан \approx 2,2-бис-(морфолинометил)пропандиол-1,3 \approx 1,1,1-трикс-(морфолинометил)этанол-2.

Результаты кинетических исследований показывают, что по влиянию на скорость распада ПБ рассматриваемые ускорители можно расположить в ряд: морфолин $>$ N-фенилморфолин \gg производные морфолина, содержащие два или три морфолиновых кольца.

Таблица 2
Порядок реакции (n) разложения ПБ
в присутствии фенилморфолина

Температура, °C	c_0 , моль/л	$\Delta \bar{c}/\Delta \tau$, моль/л·мин	$n = \frac{\lg \frac{\bar{c}_1}{\Delta \tau} - \lg \frac{\bar{c}_2}{\Delta \tau}^*}{\lg \bar{c}_1 - \lg \bar{c}_2}$
30	0,0805	0,00051	2,02
	0,0392	0,00010	
45	0,0772	0,00098	1,90
	0,0393	0,00028	

* \bar{c}_1 и \bar{c}_2 — средние концентрации реагирующих веществ в рассматриваемом интервале времени.

морфолин $>$ N-фенилморфолин \gg производные морфолина, содержащие два или три морфолиновых кольца.

Сопоставление полученных экспериментальных данных в двух сериях описываемых опытов показывает, что меньшую активность производных

* Недавно появились литературные данные [8], показывающие возможность использования в качестве ускорителей сополимеризации полизиленгликольмалеинатадипината со стиролом двух производных морфолина: фенилморфолина и *n*-метилфенилморфолина.

морфолина с 2—3 морфолиновыми кольцами как ускорителей отверждения полиэфирной смолы, по всей вероятности, можно объяснить малой эффективностью воздействия их на процесс распада ПБ.

Рассмотрение данных о поведении морфолина и N-фенилморфолина показывает, что, несмотря на значительно большую активность первого в реакции распада ПБ, вытекающую из кинетических данных, N-фенил-

Таблица 3

Константы скорости разложения ПБ в присутствии некоторых аминов

Амин	$k \cdot 10^4$, мол./л·сек при температуре			E_a , ккал/моль
	20°	30°	45°	
Морфолин	141,7±22,7	193,8±20,5	—	—
N-Фенилморфолин	3,6±0,8	13,0±2,3	104,4±11,6	24,9
Диметиланилин	33,7±5,0	84,0±3,8	367,0±44,0	17,7

Таблица 4

Свойства связующего на основе ненасыщенного полиэфира, отверженного ПБ и производными морфолина

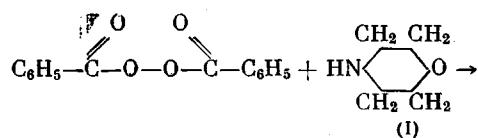
Амин	Время гелеобразования при введении ускорителя, часы		Твердость по Бринеллю, кГ/мм ²	
	0,2 вес. %	1,0 вес. %	через 10 суток	через 30 суток
Морфолин	12	6,0	9,2	10,9
N-Фенилморфолин	3,5	1,5	9,0	11,0
3,3-бис-(Морфолинометил)оксациклический бутан	168	72	7,8	11,5
2,2-бис-(Морфолинометил)пропандиол-1,2	168	72	3,4	5,6
1,1,1-трис-(Морфолинометил)-этанол-2	168	72	4,6	7,6

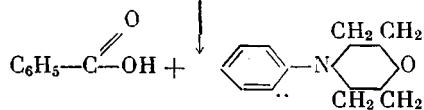
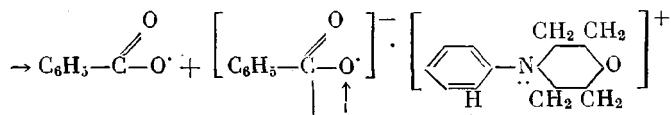
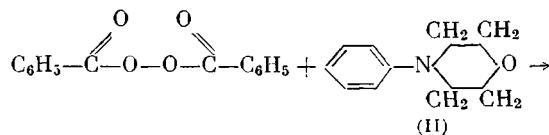
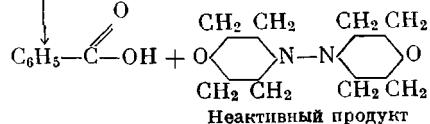
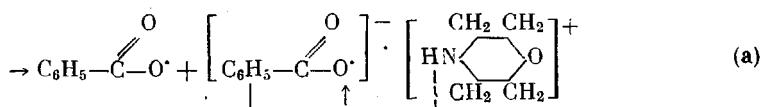
Таблица 5

Физико-механические показатели ненасыщенного полиэфира, отверженного ПБ и производными морфолина

Амин	Количество ускорителя, вес. %	Теплостойкость по Вика, °C	Предел прочности, кГ/см ²	
			при сжатии	при изгибе
Морфолин	0,2	160	320	1100
N-Фенилморфолин	1,0	165	500	560
2,2-бис-(Морфолинометил)-оксациклический бутан	1,0	180	800	400
Диметиланилин	0,2	140	600	300

морфолин является более активным ускорителем реакции отверждения полиэфирной смолы ПБ. Последнее может быть объяснено, если применить механизм Хорнера — Швенка [9], предложенный для ароматических и жирноароматических аминов, применительно к морфолину и N-фенилморфолину:





Активный аминосодержащий радикал

Наблюдаемая активность фенилморфолина в реакции отверждения полиэфирной смолы может быть, по всей вероятности, объяснена, как и в случае диметиланилина, образованием наряду с бензоатным инициирующим радикалом также активного аминосодержащего радикала, способного участвовать в окислительно-восстановительных превращениях.

Выводы

1. Изучение кинетики реакции распада перекиси бензоила под действием морфолина и некоторых его производных показало, что все они являются ускорителями разложения перекиси при 20—45°. Наибольшее влияние на распад перекиси бензоила оказывают морфолин и фенилморфолин, меньшее — производные, содержащие более одного морфолинового кольца.

2. Наиболее эффективными ускорителями процесса желатинизации полиэфирной смолы перекисью бензоила являются производные морфолина, оказывающие большее влияние на скорость распада перекиси бензоила, а также способные образовывать в процессе реакции активные аминосодержащие радикалы.

Поступила в редакцию
7 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- С. З. Каплан, А. С. Звонцова, Н. М. Град, И. М. Альшиц, Х. В. Цубина, Авт. свид. 178489, 1963.
- С. З. Каплан, А. С. Звонцова, Ж. общ. химии, 31, 2239, 1961; 33, 3412, 1963.
- В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 115.
- О. Л. Лебедев, С. Н. Казарновский, Ж. общ. химии, 30, 1634, 1960.
- J. W. Cywinskiy, The Role of organic Peroxides in Curing Polyesters Resins and their influence on the physical properties of reinforced plastics, London, SW — 18, 1960.
- К. П. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, Гостехиздат, 1953, стр. 213.
- О. А. Чалтыкян, Е. Н. Анатасян, А. А. Сарксян, Г. М. Мармарян, Д. С. Гайбакян, Ж. физ. химии, 32, 2601, 1958.

8. J. Mleziva, Chem. průmysl., 1965, N 2, 80.
9. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Е. И. Чуковская, Б. А. Энглин,
Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 144.
-

STUDYING OF KINETICS OF BENZOYL PEROXIDE DECOMPOSITION CAUSED BY MORPHOLINE AND ITS DERIVATIVE

N. M. Grad, A. S. Zvontsova, S. Z. Kaplan, I. M. Al'shits

Summary

Kinetics of benzoyl peroxide decomposition caused by morpholine, N-phenylmorpholine, 3,3-bis(morpholinomethyl) oxetane, 2,2-bis-(morpholinomethyl) propanediol-1,3, 1,1,1-tris-(morpholinomethyl) ethanol and dimethylaniline have been studied at 20—45°C. Listed morpholine derivatives can be activators of setting of unsaturated resins with benzoyl peroxide; N-phenylmorpholine and morpholine being the most active.
