

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ СИККАТИВОВ, I.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА АВТООКИС-
ЛЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ*

К. ЮХАС

Политехнический институт, Будапешт, Кафедра пластических масс и резины

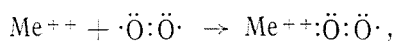
(Поступило 15. мая 1962 г.)

Уже во второй половине XIX века было известно, что высыхание растительных масел связано с ненасыщенностью масел, а процесс высыхания — с их автоокислением. Для ускорения этого процесса с давних пор применяются мыла металлов переменной валентности — сиккативы. Однако, механизм действия сиккативов — особенно взаимосвязь между высыханием и автоокислением масла, а также влияние сиккативов на оба этих процесса — в настоящее время не вполне выясненный вопрос.

С целью выяснения механизма действия сиккативов в последнее время было проведено ряд исследований, в основном промышленного характера. Теории, созданные на основе этих исследований, можно разбить на четыре группы:

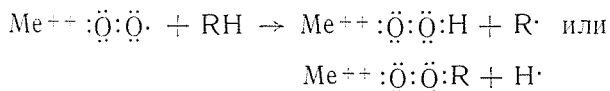
1. Сиккативы активируют кислород.
2. Сиккативы образуют с субстратом активный комплекс (активирование субстрата).
3. Сиккативы разлагают перекиси субстрата.
4. Сиккативы способствуют как образованию, так и разложению перекисей субстрата.

1) Уже в 1908 году С. А. Фокин [1] высказал предположение о том, что катализ автоокислительных процессов основан на активировании кислорода. В процессе автоокисления растворенное металлосодержащее вещество связывает кислород и переходит в более высокое валентное состояние: во второй стадии реакции связанный кислород передается субстрату, при этом металл переходит в более низкое валентное состояние, в котором вновь способен связывать кислород. Механизм связывания кислорода по Цетлмейеру и Мейерсу [2, 3] основан на том, что кислород, имеющий бирадикальный характер, связывается металлом ковалентной связью и при этом образуется активное соединение свободнорадикального характера:

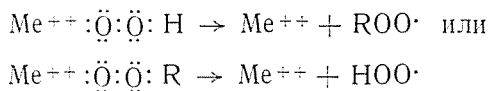


* Часть кандидатской диссертации.

которое способно реагировать с субстратом:



затем металл отщепляется от молекулы:



Подобное мнение о механизме действия сиккативов высказали Дюпон [4], Крумбхар [5], Бокмюллер [6], Витиг [7], Уехара [8], Скеллон [9], Джордж [10, 11] и другие.

2) Согласно второй теории, предполагают, что металлы в растворе действуют не в виде ионов, а в виде более активных комплексов, образованных заранее или в субстрате. Эти взгляды основаны на том наблюдении, что комплексные соединения железа более эффективны в автоокислительных процессах, чем простые соли железа. Сиккативы активируют не кислород, а образуют с субстратом комплекс, в результате чего какой-нибудь водородный атом субстрата ослабляется и легко отщепляется. Образующийся свободный радикал присоединяет к себе кислород и, таким образом, инициирует первичную цепь автоокисления. По существу, таких взглядов придерживаются Виланд [12], Тейфел [13], Хабер и Вильштеттер, Андерссон [14] и другие.

Долгопоск и сотрудники [15] доказали, что нафтенат окиси железа в растворах различных мономеров в отсутствии кислорода способен образовывать свободные радикалы, которые, в свою очередь, вызывают полимеризацию. Авторы определили количество образовавшегося полимера и установили, что в реакции часть солей окиси железа восстановилась в закисную соль.

Цетлмейер и Мейерс [2, 3] придают большое значение образованию комплексов в механизме действия сиккативов. Они считают, что электронная конфигурация кобальта ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$) является наиболее благоприятной для инициирования автоокислительных процессов. Электронная конфигурация моноаминных комплексов железа и марганца, а также и двухаминных комплексов ванадия идентична электронной конфигурации кобальта, и поэтому их действие в автоокислительных процессах должно быть подобно действию кобальта. Такой вывод был основан на опытах, проведенных со 160 различными аминами и различными металлами.

Додрио и Монки [16], Кони, Ивенс и сотрудники [17] и другие авторы объясняют эффективность сиккативов также образованием комплексов. По данным патентной литературы в качестве сиккативов применяется ряд комплексных соединений металлов [18].

3) По мнению Мейера и Ома [19] роль сиккатива заключается не в активации субстрата и кислорода, а в том, что сиккативы разлагают гидроперекиси, имеющиеся и образующиеся в субстрате, и при этом образуется атомарный кислород, легко реагирующий с двойными связями субстрата.

Несомненным является тот факт, что металлы переменной валентности способны разлагать перекисные и гидроперекисные соединения.

Согласно этой теории, сиккативы могут дать начало только вторичным цепным процессам, разлагая присутствующие в субстрате гидроперекиси. Так, например, по мнению Керна и Виллерзинна [20, 21], ионы Cu^{++} и Fe^{+++} ускоряют образование свободных радикалов из гидроперекиси метиллинолеата, но не способны активировать кислород или метиллинолеат.

Керн и Дулог [22] приготовили очень чистый метиллинолеат в атмосфере азота. Инфракрасный спектр этого продукта — по мнению авторов — указывает на то, что даже в нем имеются гидроперекисные группы. Кинетические данные по автоокислению этого тщательно очищенного продукта указывают на то, что фотоиницирование реакции, а также действие металлов переменной валентности основаны на разложении исходных гидроперекисей.

Таких же взглядов придерживаются Лундберг [23], Андерссон [24], Мюллер [25], Уиллборн и Моргнер [26].

4) Кузьминский и сотрудники [27] исследовали каталитическое действие металлов переменной валентности в окислении каучуков. По их мнению, роль металлов переменной валентности двойная: они могут катализировать образование первичной реакционной цепи и могут ускорять разложение первичных перекисей на свободные радикалы.

По мнению Виллиамсона [28] катализаторы автоокисления целесообразно разделить на две группы: на первичные и вторичные катализаторы. Если рассматривать автоокисление как процесс, в котором:

а) образуется перекись, возникновение которой инициируется отщеплением α -водородного атома субстрата, а затем

б) образующаяся перекись разлагается с расщеплением $O-O$ -связи, то можно представить, что сиккативы могут специфично действовать на первую или вторую стадию процесса.

Разложение перекисей под действием металлов переменной валентности — довольно известный процесс, однако вопрос образования перекисей при каталитическом действии металлов изучен мало. В упомянутой работе Долгопоска и сотрудников [15] было доказано, что нафтенат окиси железа способен отщеплять от различных мономеров атом водорода с образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию мономеров при данных условиях.

Так как автоокисление является радикальным процессом, можно легко представить, что образующиеся в присутствии кислорода радикалы

превращаются в гидроперекиси. Если бы в случае растительных масел удалось доказать, что реакция, инициирующая первичную окислительную цепь



катализируется соединениями металлов, то разделение сиккативов на катализаторы, образующие перекись и разлагающие перекись, было бы вполне обосновано.

Баун [29] придерживается мнения, что в инициировании автоокислительных процессов главную роль в некоторых случаях играет реакция между гидроперекисями, образованными в субстрате термически или другим путем, и солями металла, находящегося в более низком валентном состоянии. Однако автор допускает также возможность инициирования цепи путем переноса электрона между металлом, находящимся в более высоком валентном состоянии, и субстратом.

Экспериментальная часть

Для исследования механизма действия сиккативов применяли несколько методов:

- 1) Волюметрическое измерение поглощения кислорода олиф, приготовленных из льняного масла с различными добавками и нанесенных в тонком слое на алюминиевую фольгу.
- 2) Определение способности нафтенатов некоторых металлов образовывать первичные радикалы на тунговом масле в атмосфере азота.
- 3) Исследование изменений инфракрасных спектров олиф, содержащих различные сиккативы, в процессе автоокисления.

Характеристика исходных материалов

Льняное масло:

$n_D^{20} = 1,478$; уд. вес = 0,927/20°; кислотное число 4,06; Йодное число: 173; число омыления 171; примеси 0,003%. Перед исследованием масло нагревали при 200° в течение 2-х часов, чтобы разложить перекиси, образовавшиеся в масле во время хранения. В инфракрасном спектре обработанного таким образом масла поглощения при частоте 3400—3450 см⁻¹ нет, это означает, что исходное масло практически не содержит гидроперекисей (Плечо при 2,9 μ является обертоном сильного поглощения при 5,8 μ).

Сиккативы:

Для изготовления олиф использованы высажденные резинаты соответствующих металлов с чистотой 80—90%. Их готовили по Хадерту [30].

Для отдельных опытов использовали нафтенаты фирмы «Байер»: Солиген Со (11% Со), Солиген Мп (10% Мп) и Солиген Рв (23,5% Рв).

Инициаторы:

Азобисизобутиронитрил (АББН), перекристаллизованный 2 раза из этилового эфира. Т. пл. 104° (по литературе: 106°). 1-оксициклогексил-

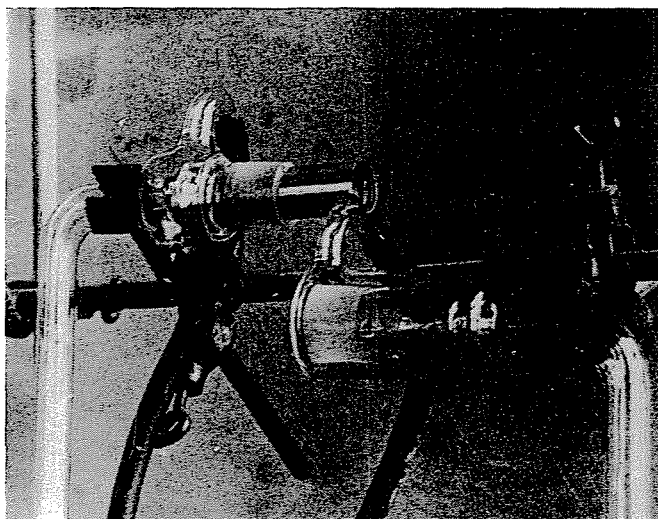


Рис. 1

гидроперекись-1 (ГПЦГ). Получен по способу Милас [31]. Т. пл. 76° (по лит. 76—78°). Гидроперекись декалина (ГПД). Получен по Криджи [32]. Т. пл. 94° (согл. лит. 94°). Перекись бензоила (ПБ). Торговый продукт очищали высаждением из хлороформного раствора добавкой метанола. Т. пл. 102—103°, (согл. лит. 103°).

Восстановители:

Пара-аминодиэтиланилин (ПАДЭА). Чистый.

Диэтиланилин (ДЭА). Чистый.

Бензоин (Бз). Перекристаллизованный из абс. спирта. Пара-толуол-сульфиновая кислота (ПТСК). Получен по методу Уайтмура и Гамильтона [33]. Т. пл. 86° (согл. лит. 85—90°).

Диэтиловый эфир диоксималеиновой кислоты. Получен по методу Фентона [34] из диоксималеиновой кислоты. Диоксималеиновую кислоту получали по Нейбергу [35]. Т. пл. 72—73° (согл. лит. 73—74).

Описание методики исследования

1) Волюметрические измерения проводились в приборе, показанном на рисунке 1. Олифа была нанесена в тонком слое на свернутую в рулон алюминиевую фольгу.

Прибор состоит из двух газовых бюреток емкостью 15 мл каждая, верхняя часть которых после сгибания под прямым углом расширяется в

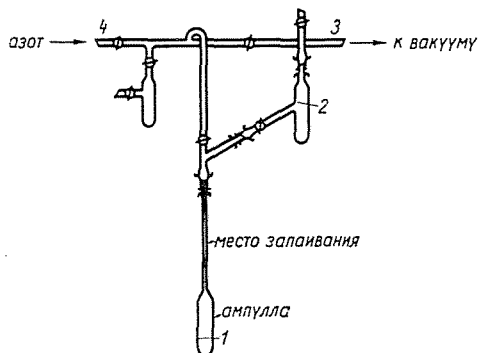


Рис. 2

трубку диаметром 25 мм. Расширенные верхние части газовых бюреток соединены друг с другом с помощью шлифов. Нижние части бюреток при помощи трубок из мягкого полихлорвинила соединены с резервуарами для 26%-ного раствора КОН. Последний используется в качестве гидравлического затвора.

Прибор снабжен рубашкой, через которую циркулировала вода с температурой 50°-ов из ультратермостата.

Поглощение кислорода в процентах рассчитывалось из результатов измерений по формуле:

$$\% \text{-ное поглощение кислорода} = \frac{142,602 \cdot a}{b}$$

где a — поглощение кислорода в мл, приведенное к нормальным условиям,
 b — навеска нанесенной олифы, мг.

2) Способность нафтенатов Со, Мп и Рв вызывать образование первичных радикалов исследовалась согласно вышеупомянутой работе Долгопоска и сотрудников [15] в атмосфере азота с помощью прибора, изображенного на рис. 2.

В реакционные ампулы с помощью длинной воронки загружали нафтенат металла, растворенный в ~ 5 мл бензола. Затем, присоединив ампулу

к прибору, отогнали растворитель в вакууме. Одновременно емкость 2 заполняли тунговым маслом, освобожденным от перекисей. После удаления бензола, из емкости 2 засасывали в реакционную ампулу примерно 10 мл масла. Затем систему эвакуировали и заполнили азотом, очищенным от

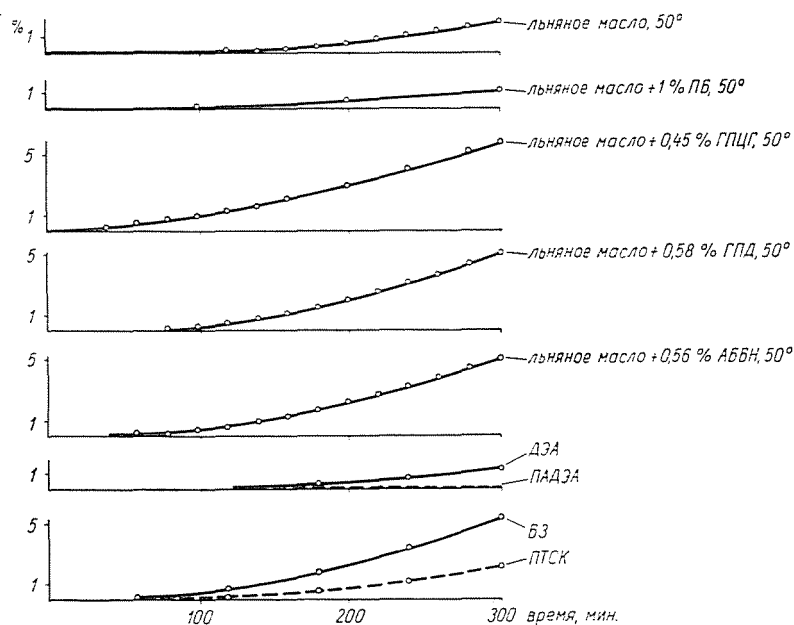


Рис. 3

кислорода. Эту операцию повторяли несколько раз и, наконец, ампулы запаивали под небольшим избыточным давлением азота.

При нагревании ампул до температуры $\sim 100^\circ$, сиккатив полностью растворялся в масле.

Ампулы с образцами погружали в масляную баню с температурой 200° и через каждые полчаса проверяли, произошло ли желатинирование масла. Параллельно проводили «холостой» опыт с маслом, не содержащим сиккатива.

Если примененные нафтены металлов способны отщеплять от тунгового масла водород, тогда образующиеся при этом радикалы должны вызывать полимеризацию тунгового масла, являющегося более склонным к полимеризации, чем льняное масло. Полимеризация тунгового масла легко обнаруживается по его желатинизации.

3) О результатах исследования инфракрасных спектров олиф в процессе автоокисления сообщаем в отдельной статье.

Результаты опытов и их обсуждение

В предварительных опытах (гравиметрическое измерение привеса олиф, нанесенных в тонком слое на алюминиевую фольгу при комнатной температуре) установлено, что резинат кобальта ускоряет присоединение кислорода к льняному маслу на несколько порядков выше, чем резинаты других металлов (Mn, Pb, Fe, Cu, Ba, Ca, U, Zn, Ni, Cd, Ce, V).

В волюметрических (объемных) измерениях подробно изучалось влияние шести металлических сиккативов в присутствии различных добавок. Результаты опытов, проведенных с соединениями ванадия, будут сообщены в отдельной статье.

На рис. 3 приведена кривая поглощения кислорода льняным маслом (без сиккатива) при 50° по данным волюметрических измерений (самопроизвольное автоокисление), а также кривые поглощения кислорода олифами, содержащими различные инициаторы (ПБ, ГПЦГ, ГПД, АББН), и различные восстановители (ПАДЭА, ДЭА, БЗ, ПТСК).

Из рисунка 3 видно, что поглощение кислорода ускоряется только в присутствии ГПЦГ, ГПД, АББН и БЗ, но это ускорение незначительно.

На рис. 4 приведены результаты опытов по поглощению кислорода льняным маслом в присутствии двухкомпонентных окислительно-восстановительных систем, не содержащих металла. Из рисунка видно, что наилучшим действием обладают системы: ГПЦГ + БЗ, ГПЦГ + ДЭА и АББН + БЗ. Можно также установить, что с помощью таких систем нельзя значительно ускорить поглощение кислорода льняным маслом.

На рис. 5—9 показано влияние различных перекисей на поглощение кислорода льняным маслом, сиккативированного резинатами Co, Pb, Mn, Fe и Ce. Из кривых, показанных на этих рисунках, можно сделать следующие выводы:

1) Кривые поглощения кислорода олиф, сиккативированных только металлическими мылами (без добавки перекисей), можно разбить на три типа:

а) *Тип Co*. Поглощение кислорода быстрее всего происходит в самом начале процесса, а затем замедляется.

б) *Тип Mn*. Поглощение кислорода вначале переходит через явно выраженный индукционный период, после чего ускоряется, а затем становится медленнее.

в) *Тип Pb (Fe, Ce)*. Поглощение кислорода начинается медленно, и кривая имеет слабо выраженный автокаталитический характер.

2) С добавлением перекисей поглощение кислорода олифами, содержащими Co, незначительно ускоряется, а поглощение кислорода олифами, содержащими Mn, ускоряется в начальной стадии настолько сильно, что начальный индукционный период полностью исчезает. Так, например, кри-

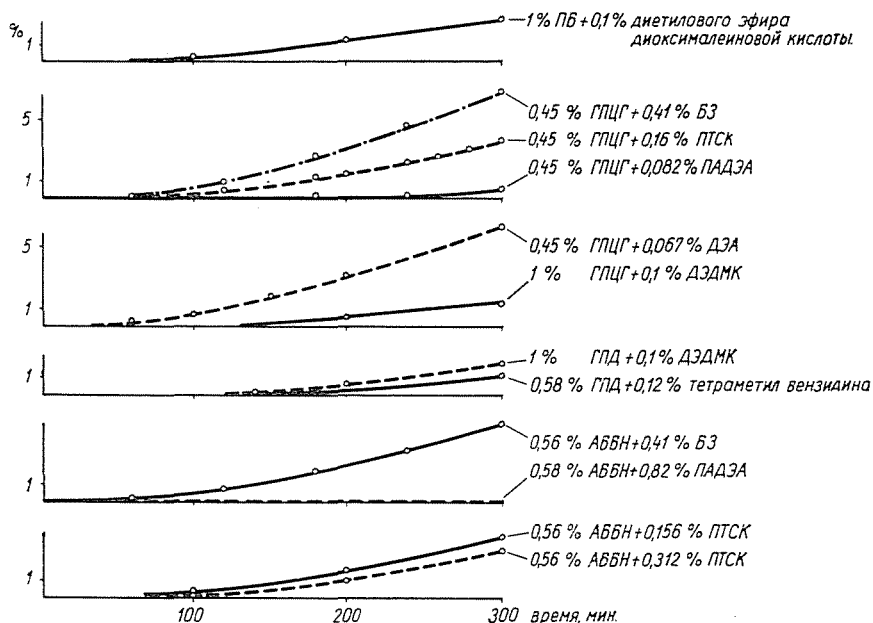


Рис. 4

вая поглощения кислорода олифы, содержащей Mn + ГПД, имеет такой же характер, как и кривая поглощения кислорода олифы, содержащей Со.

Добавление перекисей к олифам, содержащим Рb, Fe и Се, не вызвало сколько-нибудь заметное ускорение поглощения кислорода.

На рис. 10—12 показано влияние различных восстановителей на поглощение кислорода олифами, содержащими Mn, Рb и Fe. Из рисунков видно, что ДЭА, БЗ и ПТСК снижают длительность индукционного периода

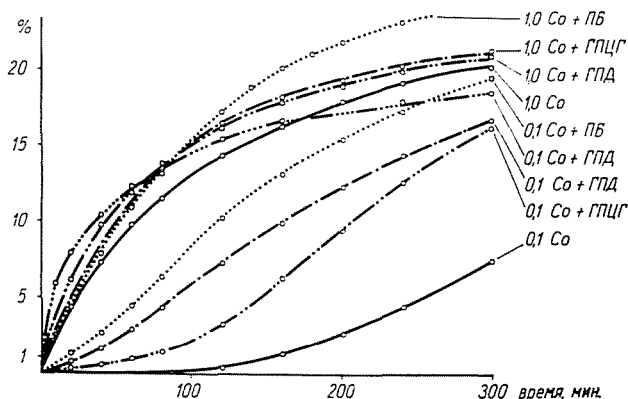


Рис. 5

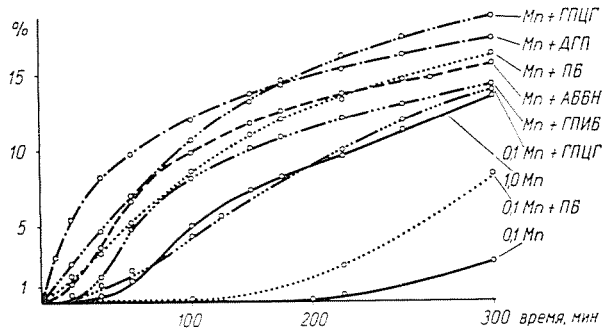


Рис. 6

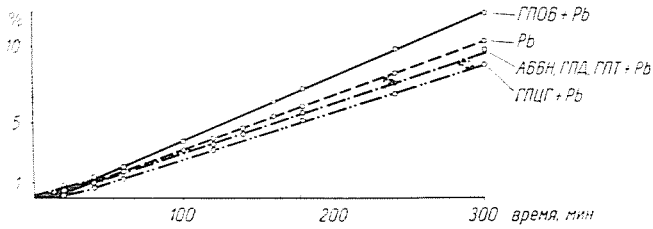


Рис. 7

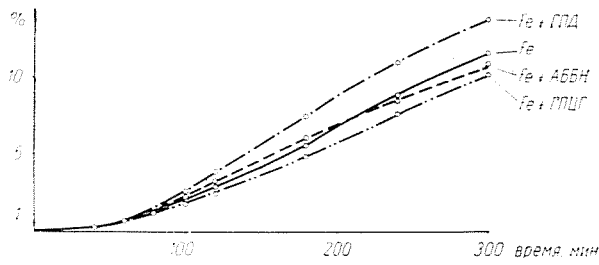


Рис. 8

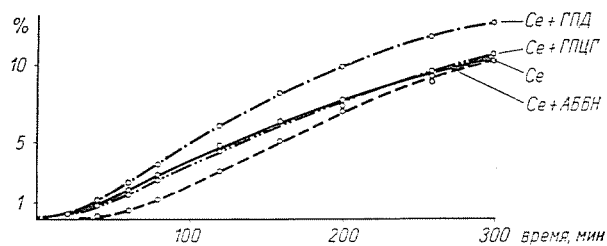


Рис. 9

поглощения кислорода олифы, содержащей Mn. В случае свинца, ДЭА и ПТСК ускоряют, а бензоин замедляет поглощение кислорода. Каталитическое действие железа специфично ускоряется бензоином, в то время как остальные восстановители почти не оказывают влияния на поглощение кислорода олифами, содержащими резинат железа.

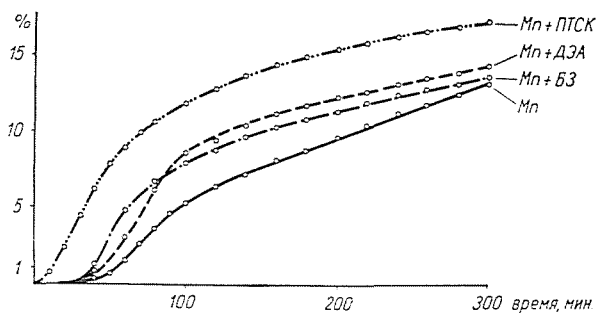


Рис. 10

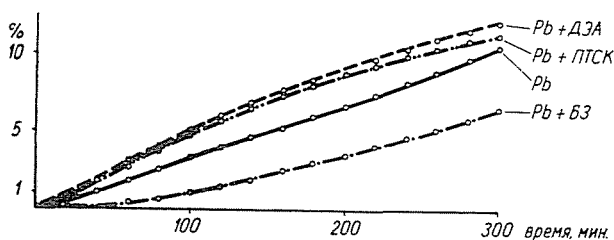


Рис. 11

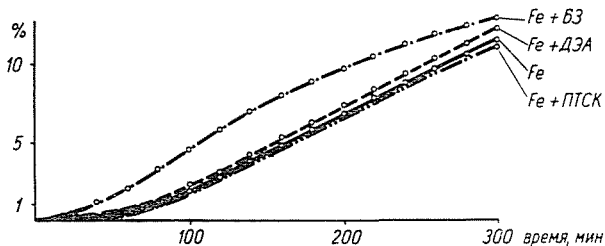


Рис. 12

Почти такая же картина получается при совместном добавлении перекисей и восстановителей к олифам, содержащим Mn, Pb и Fe. В этом случае для олиф, содержащих Mn, также полностью устраняется индукционный период, а действие Pb и Fe усиливается лишь незначительно.

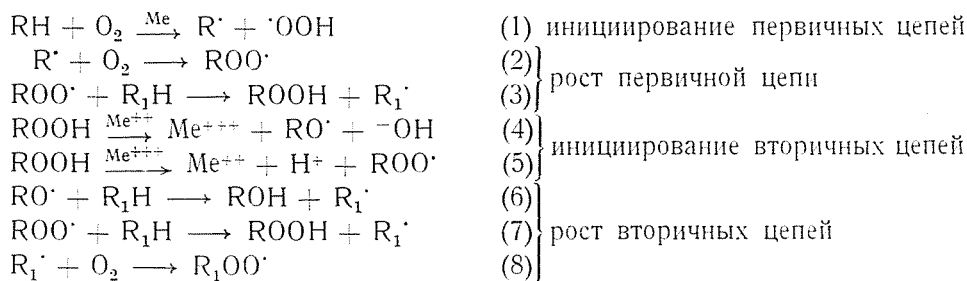
В исследованиях, проведенных с целью определения способности нафтенатов различных металлов вызывать образование первичных радикалов,

установили, что желатинирование тунгового масла при 200° в атмосфере азота под действием нафтената свинца происходит в течение 3 часов, под действием нафтената кобальта — 5 часов, под совместным действием нафтената свинца и марганца — 8 часов, а под действием нафтената марганца — 14 часов (без сиккатива — 18 часов).

Это означает, что способность нафтената свинца вызывать образование свободных радикалов сильнее, чем нафтената кобальта в приведенных выше условиях. Это наблюдение до некоторой степени неожиданно, но хорошо согласуется с известным фактом о том, что с добавлением сравнительно большого количества свинцовых мыл значительно усиливается каталитическое действие кобальтовых мыл в процессе автоокисления льняного масла.

На основе приведенных выше наблюдений механизм действия важнейших сиккативов объясняется следующим образом:

У сиккативирующих металлов способность вызывать образование первичных и вторичных радикалов различна:



Сиккативирующее действие кобальта двояко: Со способен инициировать как первичные цепи автоокисления (в небольшой степени) согласно уравнению (1), так и вторичные цепи автоокисления (особенно сильно) согласно уравнениям (4) и (5). Вторичные цепи, как известно, приводят к вырожденной цепной реакции, чем и объясняется быстрое поглощение кислорода.

При добавлении к системе перекисей начальная стадия процесса еще более ускоряется. Это является доказательством того, что способность кобальта вызывать вторичные радикалы (разлагать перекиси) сильнее, чем способность вызывать первичные радикалы (образовывать первичные перекиси).

Общезвестное слабое сиккативирующее действие свинца объясняется тем, что хотя свинец способен ускорять образование первичных радикалов по уравнению (1), однако не способен разлагать гидроперекиси, образованные по уравнению (3), и не может инициировать вторичные цепи автоокисления. Способность свинца вызывать первичные радикалы доказана непосред-

ственно на модельном соединении (тунговом масле). Ускоряющее же действие добавки восстановителей и неэффективность действия добавки перекисей в автоокислительных процессах в присутствии свинца косвенно доказывает, что свинцовые мыла не способны вызывать вторичные цепи (разлагать перекиси).

Механизм действия *марганца* полностью выяснить не удалось. Тот факт, что марганец имеет самую слабую способность вызывать образование первичных радикалов среди исследованных металлов, а также и то, что как перекиси, так и восстановители усиливают ускоряющее действие марганца указывает на то, что он почти совсем не обладает способностью вызывать образование первичных радикалов, и механизм образования марганцем вторичных радикалов отличается от механизма, описанного уравнениями (4) и (5).

Сравнительно длительный индукционный период (особенно при более низких температурах), значительное различие в результатах гравиметрических и волюметрических измерений, а также появление новых полос поглощения в инфракрасных спектрах олиф, сиккативированных марганцем, указывают на то, что уже в начальной стадии автоокисления в значительном количестве образуются побочные продукты разложения.

Механизм сиккативирующего действия железа и церия подобен механизму сиккативирующего действия свинца, с той лишь разницей, что их способность вызывать образование первичных радикалов слабее, а способность вызывать образование вторичных радикалов немного сильнее, чем у свинца.

Резюме

1) Исследовалось поглощение кислорода олифами (из льняного масла), нанесенными тонким слоем на алюминиевые фольги и содержащими в качестве сиккатива мыла металлов и различные добавки.

2) Установлено, что добавки перекисей усиливают действие кобальта и марганца, и мало влияют на действие свинца, железа и церия.

3) Установлено, что различные восстановители усиливают действие марганца, свинца и железа, и не влияют на действие кобальта.

4) В опытах, проведенных с тунговым маслом в качестве модельного соединения в атмосфере азота установлено, что способность образования первичных радикалов наиболее сильная у свинца, за ним следует кобальт, а потом марганец.

5) На основе проведенных опытов сделали следующее заключение: свинец ускоряет главным образом первичное автоокисление, марганец (кроме многих побочных процессов), повидимому, инициирует вторичные цепи автоокисления, а кобальт является дуальным катализатором: обладает слабо выраженной способностью образования первичных радикалов и сильно выраженной способностью образования вторичных радикалов путем разложения перекисей, образующихся в процессе автоокисления.

Литература

1. ФОКИН, С. А.: ЖРФХО, **39**, 307 (1907), **40**, 13 (1908).
2. ZETZLEMOYER, A. C., MYERS, R. R.: Ind. Eng. Chem., **46**, 2223 (1954).
3. ZETZLEMOYER, A. C., MYERS, R. R.: Ind. Eng. Chem., **46**, 2220 (1954).
4. DUPONT, G.: Bull. Inst. Pin., 285 (1930).
5. KRUMBHAR, W.: Paint, Oil, Colour, Oil Varnish, Ink, Laquer Manuf., **5**, 156.
6. БОСКЕМÜLLER, W.: Liebigs Ann. Chem., **508**, 263 (1934).
7. WITTIG: Angew. Chem., **60**, 169 (1948).
8. UYEHARA, H.: Official Digest, **27/370**, 794 (1955).
9. SKELLON, J. H.: J. Soc. Chem. Ind. (London), **69**, 116 (1950).
10. GEORGE, P., ROBERTSON, A.: Trans. Faraday Soc., **42**, 217 (1946).
11. GEORGE, P., RIDEAL, E. K., ROBERTSON, A.: Proc. Roy. Soc., **A185**, 288 (1946).
12. WIELAND, H., FRANKE, W.: Liebigs Ann. Chem., **464**, 101 (1928).
13. KARSTEN, E.: Farben, Lacke, Anstrichstoffe, **3**, 69 (1949).
14. ANDERSSON, B., NYLÉN, P.: Acta Chimica Scandinavica, **3**, 1077 (1949).
15. ДОЛГОПЛОСК, Б. А., ЕРУСАЛИМСКИЙ, Б. Л., КРОЛЬ, В. А., РОМАНОВ, Л. М.: ЖОХ, **24**, 1775 (1954).
16. Реферат, J. Am. Oil Chemist's Soc., **35**, 63 (1958).
17. COENEY, M. C., EVANS, C. D., SCHWAB, A. W., COWAN, J. C.: J. Am. Oil Chemist's Soc., **35**, 152 (1958).
18. Сборник патентов, Farbe u. Lack, **62**, 485 (1956).
19. MAIER, K., OHM, K.: Farbe u. Lack, **59**, 50 (1953).
20. KERN, W., WILLERSINN, H.: Makromol. Chem., **15**, 15 (1955).
21. KERN, W., WILLERSINN, H.: Makromol. Chem., **15**, 36 (1955).
22. KERN, W., DULOG, L.: Makromol. Chem., **29**, 208 (1959).
23. Реферат, Farbe u. Lack, **56**, 109 (1950).
24. ANDERSSON, B.: Arkiv. för kemi, **2**, 451 (1951).
25. MUELLER, E. R.: Ind. Eng. Chem., **46**, 562 (1954).
26. WILBORN, F., MORGNER, J.: Deutsche Farben-Zeitschr., **9**, 457 (1955).
27. КУЗЬМИНСКИЙ, А. С., ЗАЙЦЕВА, В. Д., ЛЕЖНЕВ, Н. Н.: ДАН. СССР, **125**, 1057 (1959).
28. WILLIAMSON, L.: J. Oil Colour Chemist's Assoc., **34**, 119 (1951).
29. BAWN, C. E. H.: J. Oil Colour Chemist's Assoc., **36**, 443 (1953).
30. HADERT, H.: Rezeptbuch für die Farben u. Lackindustrie, Leipzig, 1940, I. 495.
31. MILAS, N. A., HARRIS, S. A., PANAGIOTAKOS, P. C.: J. Am. Chem. Soc., **61**, 2430 (1939).
32. СРЕГЕЕ, Р.: В., **77**, 22 (1944).
33. WHITEMORE, F. C., HAMILTON, F. H.: Синтезы органических препаратов, Москва, 1949, Том 1, 394.
34. FENTON, H. J. H.: J. Chem. Soc., **69**, 552 (1896).
35. NEUBERG, C., SCHWENK, E.: Biochem. Zeitschr., **71**, 112 (1915).

К. Юхас; Budapest, XI., Budafoki út 4—6. Венгрия