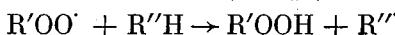


УДК 678.01:54+678.71

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА В РАСТВОРАХ*Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев*

Мы уже сообщали [1] о ряде закономерностей окисления полиарилен-этилов кислородом при 80°. Отмечалось, что наиболее глубоко окисление полиариленалкилов до гидроперекисей протекало в кумоле, обладающем высокой константой передачи цепи.

Известно, что в процессе автоокисления реакция передачи цепи:



протекает во много раз медленнее, чем реакция присоединения кислорода к радикалу, и поэтому, очевидно, определяет общую скорость процесса окисления.

Представляло определенный интерес выяснить, каким образом будет влиять на скорость окисления использование в качестве растворителя тетралина, имеющего константу передачи цепи в несколько раз большую, чем кумол.

Согласно работам Рассела [2] небольшое количество тетралина заметно замедляет автоокисление кумола, несмотря на то, что сам тетралин в равных условиях автоокисляется приблизительно в три раза быстрее, чем чистый кумол. Аналогичная картина наблюдается в присутствии дигензилового эфира, индана, дифенилметана и этилбензола, т. е. соединений, содержащих вторичный атом углерода.

Полученные результаты автор объясняет взаимодействием между вторичным и третичным пероксирадикалами, которое приводит к высоким скоростям обрыва в системах, где они совместно присутствуют. Подобное взаимодействие можно изобразить реакцией:



Можно было ожидать, что при применении тетралина в качестве растворителя содержание гидроперекисных групп в окисляемом полифениленэтиле возрастет. Этому могут способствовать два обстоятельства: 1) тетралин имеет более высокую константу передачи цепи, чем кумол (для кумола $K_{\text{пп}}^{50} = 0,31$; для тетралина $K_{\text{пп}}^{25} = 13,3$); 2) так как при окислении тетралина образуются лишь вторичные пероксирадикалы, то не будет иметь места реакция обрыва цепи в результате взаимодействия вторичных и третичных пероксирадикалов, о которой говорилось выше.

С другой стороны, тетралин, обладающий высокой константой передачи цепи, имеет в то же время и высокую константу обрыва ($K_{\text{оп}}^{25} = 21,6 \cdot 10^6$), а легкая автоокисляемость кумола обусловлена, очевидно, очень низкой константой обрыва цепи ($K_{\text{оп}}^{50} = 28 \cdot 10^3$).

При сравнительно высоких концентрациях кислорода, когда пероксирадикалы являются преобладающими образованиями, поддерживающими

развитие цепей, обрыв цепей осуществляется в основном по реакции:

$$2\text{ROO}' \rightarrow \text{неактивные продукты.}$$

Это обстоятельство говорит не в пользу увеличения содержания гидроперекисных групп в окисляемом полифениленэтиле в случае применения тетралина как растворителя.

Нами было проведено окисление полифениленэтила (мол. вес. 6000) кислородом воздуха в кумоле и тетралине

(тетралин был дважды перегнан и имел т. кип. 204—206° и n_D^{20} 1,5385) в одинаковых условиях. Окисление проводили в приборе, изображенном на рис. 1. Воздух под действием разрежения, создаваемого водоструйным насосом, через склянку Тищенко 1, поглотительные колонки для очистки 2 и реометр 3 поступал в реакционный сосуд 4 через пористую стеклянную пластинку. Реакционный сосуд термостатировали при 110°. Окисляемый раствор состоял из 25 г полифениленэтила, 0,5 г перекиси бензоила, 0,3 г безводного карбоната натрия и 55 мл кумола или тетралина; расход воздуха составлял 18 л/час.

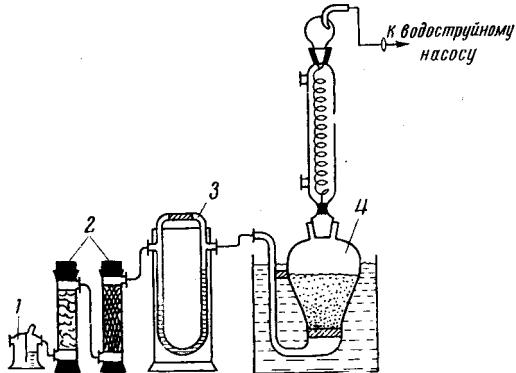


Рис. 1. Установка для окисления полифениленэтила:

1 — склянка Тищенко, 2 — поглотительные колонки, 3 — реометр, 4 — прибор для окисления с пористой стеклянной пластинкой

жено [3] применять карбонат натрия для предотвращения разложения гидроперекиси кумола, приводящего к образованию фенола, который является эффективным ингибитором процесса автоокисления. Позднее [4] щелочные добавки успешно использовались в процессе автоокисления диалкилбензолов. При окислении полифениленэтила применение карбо-

Зависимость содержания гидроперекисных групп в гидроперекиси полифениленэтила и выхода полимерной гидроперекиси от различных факторов

Взято в реакцию окисления				Температура, °C	Время реакции, часы	Расход воздуха, л/час	Мол. вес ПФЭ	Содержание гидроперекисных групп, %	Выход, %
полифениленэтила, г	кумола, мл	перекись бензоила, г	карбоната натрия, г						
2	40	0,5	0,3	80	6,0	18	15 000	12,4	75
2	40	0,5	0,3	100	6,0	18	15 000	14,8	47
4	40	0,5	0,3	110	6,0	18	15 000	19,5	43
4	40	0,5	0,3	100	6,0	18	15 000	13,0	52
4	20	0,5	0,3	100	6,0	18	15 000	16,3	69
25	10	0,5	0,3	100	6,0	18	15 000	16,3	25
25	55*	0,5	0,3	110	6,0	18	6 000	5,0	—
25	55	0,5	0,3	110	6,0	18	6 000	9,0	—
25	55	0,5	0,3	110	4,5	18	6 000	11,0	—
25	55	1,0	—	110	4,5	18	6 000	6,0	68
25	55	1,0	0,5	110	4,5	18	6 000	8,4	89
25	55	2,0	0,5	110	4,0	18	6 000	8,3	78
52	40	0,5	0,4	110	5,0	18	60 000	8,3	—
52	160	1,0	1,5	110	4,5	45	60 000	14,8	—
52	160	1,0	1,5	110	0,5	45	60 000	4,8	—
52	100	1,5	0,6	110	5,0	3,6	60 000	8,2	—

* В качестве растворителя использовали тетралин.

ната натрия позволяет увеличить содержание гидроперекисных групп примерно в 1,4 раза (таблица).

Сравнение результатов окисления полифениленэтила в кумоле и тетралине приведено на рис. 2. На этом рисунке представлены кинетические кривые зависимости содержания гидроперекисных групп в полифениленэтиле (кривые 1 и 3) и в растворителе (кривые 2 и 4).

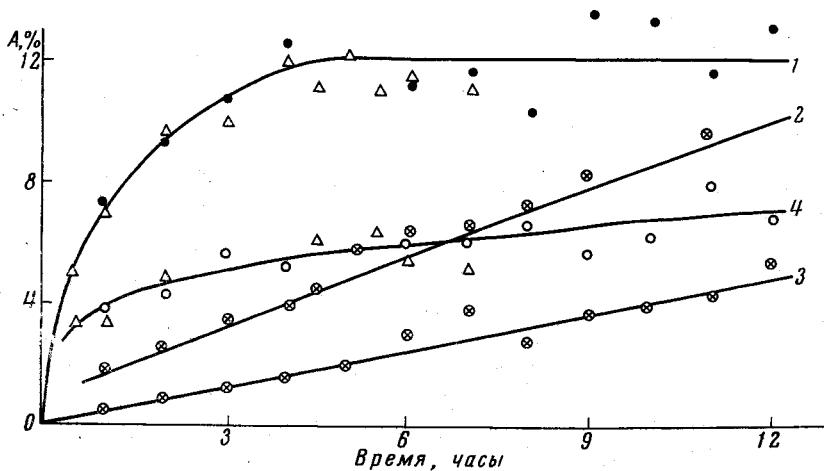


Рис. 2. Зависимость содержания гидроперекисных групп (A) от продолжительности реакции:

1 — в полифениленэтиле (растворитель кумол); 2 — в кумоле; 3 — в полифениленэтиле (растворитель тетралин); 4 — в тетралине.

Содержание гидроперекисных групп в полифениленэтиле определяли йодометрическим титрованием проб полимерной гидроперекиси, осаждаемой из реакционной смеси метанолом. Параллельно определяли содержание гидроперекисных групп во всей реакционной смеси. Разность полученных результатов дает содержание гидроперекиси кумола (или тетралина) в данный момент времени.

Из рис. 2 следует, что окисление полифениленэтила в кумоле идет с большей скоростью, чем в тетралине.

Также было проведено сравнительное окисление дибензила — низкомолекулярной модели полифениленэтила — кислородом воздуха при 110°.

В одном случае в качестве инициатора процесса использовали гидроперекись кумола, в другом — эквимолекулярное количество перекиси бензоила.

Дибензил был выбран нами потому, что при 110° он представляет собой подвижную жидкость и массообмен между кислородом и дибензилом осуществляется в условиях, близких к тем, которые имеют место при окислении полифениленэтила в растворах.

Для выделения гидроперекиси кумола препарат, содержащий 35% гидроперекиси, обрабатывали 25%-ным водным раствором NaOH, чтобы выделить гидроперекись в виде соли, растворимой в воде; органический слой деканттировали, гидроперекись выделяли током CO₂, отделяли органический слой, промывали водой и высушивали в вакуум-эксконторе до исчезновения муты. Содержание гидроперекиси увеличилось до 66,7%. Вторичная обработка полученного препарата раствором NaOH позволила получить продукт, содержание гидроперекисных групп в котором состав-



Рис. 3. Зависимость содержания гидроперекисных групп (A) в окисляемом дибензиле в присутствии перекиси бензоила (1) и гидроперекиси кумола (2) от продолжительности реакции

ляло 70 %. Полученный препарат имел n_D^{18} 1,53 и использовался как инициатор процесса окисления дibenзила.

Реакция автоокисления дibenзила, инициируемая гидроперекисью кумола (рис. 3), имела индукционный период, равный 5 час., т. е. времени, необходимому для заметного распада гидроперекиси кумола в выбранных условиях.

ИК-спектры показали, что окисление полифениленэтила кислородом воздуха при повышенных температурах (100—110°) идет так же, как и при окислении кислородом при 80° [5], т. е. в основном до гидроперекиси. На рис. 4 представлен ИК-спектр гидроперекиси полифениленэтила, полученной окислением кислородом воздуха в кумоле при 100°. Интенсивная полоса поглощения при частоте 1690 cm^{-1} свидетельствует о значительном содержании арилкетонных групп — продуктов распада гидроперекисей, происходящего в связи с повышением температуры реакции.

Вместе с тем повышение температуры реакции окисления от 80 до 110° позволяет повысить содержание гидроперекисных групп от 12,4 до 19,5 % при прочих равных условиях (таблица).

Выводы

1. Изучено окисление полифениленэтила в кумоле и тетralине и показано, что окисление до гидроперекиси в кумоле идет глубже, чем в тетralине.

2. Приведена зависимость содержания гидроперекисных групп в окисленном полифениленэтиле от различных факторов.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
5 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боеv, Высокомолек. соед., 8, 153, 1966.
- Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. иностран. лит., 1960.
- Г. Г. Йорис, пат. США 2681936, 1954; Chem. Abstrs., 49, 6997, 1955.
- И. Н. Новиков. Диссертация, 1963.
- А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 2096, 1965.

TO SOME FEATURES OF POLYPHENYLENEETHYL OXIDATION IN SOLUTIONS

H. S. Kolesnikov, A. E. Chuchin, B. I. Boev

Summary

Comparative oxidation of polyphenyleneethyl in tetraline and cumene with air oxygen showed that in cumene the degree of oxidation to hydroperoxide is higher which is explained with high constant of chain termination of peroxide radicals in tetraline. The increase of oxidation temperature from 80 to 110° C brings about rise of hydroperoxide groups and at the same time increase of ketone groups (products of hydroperoxide decomposition) in oxidized polyphenyleneethyl.