

УДК 541.64 : 542.943

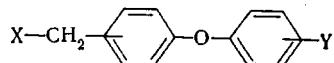
ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНТОУИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ

*A. E. Чучин, В. В. Рожков, Н. П. Гашникова,
М. Б. Фромберг, В. С. Афанасьева*

Полимерные и олигомерные перекиси и гидроперекиси, содержащие активный кислород по концам и вдоль молекулярной цепи, могут быть использованы в качестве инициаторов блок-привитой сополимеризации и дают возможность значительно модифицировать свойства полимеров, получаемых радикальной полимеризацией.

Ранее были получены и исследованы гидроперекиси полиариленэтиленов [1], которые нашли применение в синтезе полиэлектролитов, обладающих рядом практических полезных свойств [2, 3].

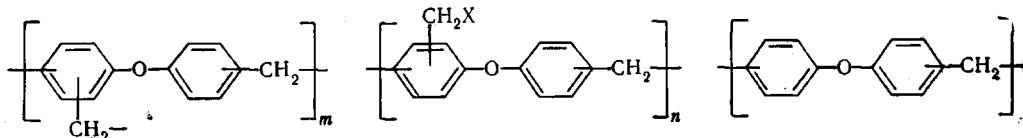
В настоящем сообщении приведены данные по окислению кислородом воздуха полифенилентолуиленовых эфиров (ПФТЭ), представляющих собой олигомерные продукты поликонденсации различных замещенных дифенилового эфира общей формулы



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5$, а $\text{Y} = \text{H}$ или CH_2X . Окисление проводили с целью введения активного кислорода в олигомеры с тем, чтобы в дальнейшем использовать их в качестве инициаторов радикальной блок-привитой сополимеризации.

Поликонденсации производных дифенилового эфира указанной выше формулы в присутствии сильных кислот посвящен ряд работ, в основном, патентного характера [4—9]. Термореактивные полимеры, получаемые в результате отверждения олигомерных форполимеров, обладают высокой термостойкостью, механической прочностью, высокими электрическими характеристиками, что позволяет широко использовать их для электрической изоляции.

ПФТЭ, получаемые поликонденсацией замещенных дифениловых эфиров, представляют собой разветвленные олигомеры с молекулярным весом $M = 500—1100$ и содержат обычно непрореагировавшие функциональные группы, за счет которых происходит их отвержение. В общем виде строение ПФТЭ можно представить следующей формулой:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OAlk}$; $m + n + p = 2—5$.

Олигомерные ПФТЭ — смоло- или воскоподобные вещества с достаточно низкими значениями вязкости при $60—80^\circ$.

Окисление кислородом в мягких условиях таких олигомеров может идти по метиленовой группе, имеющей фенильные ядра в качестве обоих

заместителей, и по метиленовой группе заместителя CH_2X . Не сосредоточивая внимания на выяснении характера образующихся перекисных продуктов и места кислородной атаки, мы изучали общие закономерности накопления активного кислорода при окислении ПФТЭ в зависимости от природы X. Контроль за накоплением активного кислорода в окисляемом олигомере осуществляли иодометрическим титрованием отбираемых проб.

Результаты и их обсуждение

ПФТЭ, содержащие хлорметильные группы ($\text{X} = \text{Cl}$), были получены поликонденсацией *n*-хлорметилдифенилового эфира и *bis*-(*n*-хлорметил)-дифенилового эфира. ПФТЭ, содержащие метиольные группы ($\text{X} = \text{OH}$), синтезировали поликонденсацией частично омыленного хлорметилированного дифенилового эфира. ПФТЭ, содержащие алcoxсиметильные группы, синтезировали поликонденсацией алcoxсиметилзамещенных дифенилового эфира.

Окисление ПФТЭ проводили в кумоле и в отсутствие растворителя, в присутствии и в отсутствие добавок, инициирующих окисление. Выбор растворителя был обусловлен данными по окислению олигомерного полифениленэтилена до гидроперекиси, проводимому в среде различных растворителей [1]. Так, было показано, что из четырех растворителей (толуол, ксиол, тетралин, кумол) наиболее удачным, с точки зрения возможности достижения максимального содержания гидроперекисных групп в окисленном олигомере, оказался кумол, имеющий высокую константу скорости передачи цепи.

Окисление ПФТЭ проводили, пропуская воздух через раствор ПФТЭ в кумоле, как описано в работе [10]. В качестве инициатора окисления использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). В процессе окисления отбирали пробы, осаждали окисленный ПФТЭ в этанол, промывали олигомер абсолютным этиловым спиртом до исчезновения запаха кумола, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса и определяли содержание активного кислорода в пробе. Контрольные опыты по осаждению в этанол ПФТЭ из раствора в кумоле, содержащего также ДАК и гидроперекись кумила, которая образуется при окислении кумола в процессе окисления ПФТЭ, с последующей отмыvkой и сушкой показали, что обработанный таким образом ПФТЭ не выделяет иода из подкисленного водного раствора КІ. Таким образом, ни ДАК, ни гидроперекись кумила не остаются в осажденном и отмытом олигомере, и определяемое иодометрическим титрованием содержание активного кислорода в пробе окисленного ПФТЭ может быть отнесено лишь за счет гидроперекисных или перекисных групп, связанных с олигомерной цепью.

Проводили окисление ПФТЭ, содержащих различное количество хлорметильных групп. ПФТЭ с различным содержанием групп CH_2Cl получали поликонденсацией смеси 27,4 вес.% *bis*-(*n*-хлорметил)дифенилового эфира, 45,6 вес.% *n*-хлорметилдифенилового эфира и 27 вес.% дифенилового эфира в присутствии 0,01 вес.% $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 120°. В трех параллельных опытах поликонденсацию вели 20, 90 и 120 мин., получая олигомеры с содержанием Cl по данным элементарного анализа 2,11 (ХМ-1), 1,12 (ХМ-2) и 0,54% (ХМ-3). Характеристические вязкости указанных олигомеров в растворе в бензоле при 25° составляли соответственно для ХМ-1 — 0,016, для ХМ-2 — 0,065 и для ХМ-3 — 0,06 дL/g.

Данные по окислению этих олигомеров в кумоле приведены на рис. 1 (кривые 1—3). Во всех опытах окисляли растворы, содержащие 20 г ПФТЭ и 2 г ДАК в 180 мл кумола. Расход воздуха составлял 18 л/час, температура 110°. За 6 час. окисления удалось ввести в ПФТЭ 0,5—0,75% активного кислорода. Причем, окисленные олигомеры по содержанию в них активного кислорода располагались в ряд ХМ-1 > ХМ-2 > > ХМ-3. Содержание хлора в ПФТЭ в процессе окисления оставалось неизменным.

Был также синтезирован олигомер МО-1, содержащий наряду с хлорметильными метилольные группы ($X = Cl, OH$). Для этого проводили поликонденсацию в присутствии $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ частично омыленной смеси 27,4 вес. % бис-(*n*-хлорметил)дифенилового эфира, 45,6 вес. % *n*-хлорметилдифенилового эфира и 27 вес. % дифенилового эфира (содержание хлора в смеси 14,7%). Продукт омыления содержал 5,6% Cl и 1,66% групп CH_2OH ; МО-1 содержал 2,30% Cl и 1,60% групп CH_2OH . Характеристическая вязкость раствора МО-1 в бензоле при 25° составляла 0,015 дL/g, $M = 800$.

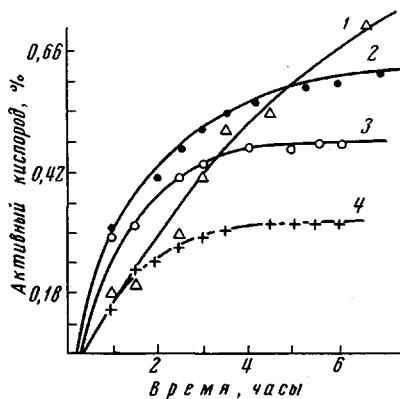


Рис. 1

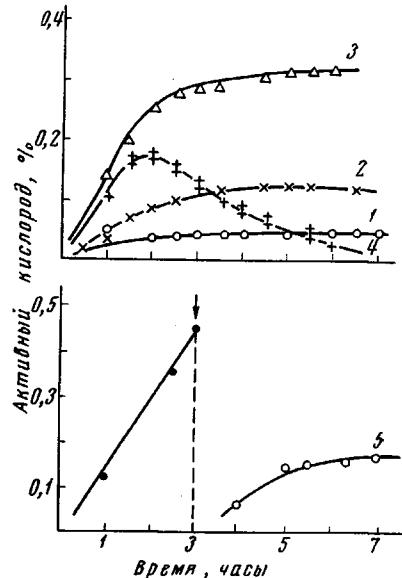


Рис. 2

Рис. 1. Окисление кислородом воздуха XM-1 (1); XM-2 (2), XM-3 (3) и МО-1 (4)

Рис. 2. Зависимость содержания активного кислорода в МО-1 (1—4) и XM-3 (5) от времени окисления в присутствии ПБ (1, 4) и ДАК (2, 3, 5) при 60° (1, 2) и при 110° (3—5). Стрелкой показано введение добавки бензойной кислоты

Окисление МО-1 в сравнении с XM-1 (рис. 1, кривые 1, 4) показало, что скорости накопления активного кислорода в них заметно различаются. Несмотря на то, что содержание хлора по данным элементарного анализа в обоих олигомерах близко (2,11 для XM-1 и 2,3% для МО-1), меньшая скорость накопления активного кислорода наблюдается для МО-1, содержащего метилольные группы.

Ранее для синтеза гидроперекисей полиариленэтиленов в качестве инициатора окисления применяли перекись бензоила (ПБ) [1]. Представляло интерес сравнить инициирующее действие ДАК и ПБ в процессе жидкофазного окисления ПФТЭ. Для этого проводили окисление МО-1 при 110° в кумоле (11 %-ный раствор ПФТЭ) в присутствии ПБ и ДАК, концентрация которых в обоих случаях составляла 0,05 моль/л. Расход воздуха, как и ранее, составлял 18 л/час. Данные опытов приведены на рис. 2 (кривые 1—4). Здесь же показано влияние температуры на скорость накопления активного кислорода в зависимости от природы инициатора. Если окисление МО-1 проводить в присутствии ПБ при 110°, то удается достичь меньшего содержания активного кислорода в окисленном олигомере, чем в присутствии ДАК. Наличие максимума (кривая 4) и последующее резкое уменьшение содержания активного кислорода объясняется, очевидно, накоплением бензойной кислоты в сфере реакции. Роль бензойной кислоты в процессе окисления ПФТЭ видна на рис. 2 (кривая 5), где представлены данные по окислению XM-3 в кумоле

(11%-ный раствор) при 110° в присутствии ДАК, концентрация которого в растворе составляла 0,066 моль/л. После 3 час. окисления в реакционную смесь была добавка бензойной кислоты с тем расчетом, чтобы ее концентрация в растворе составляла 0,045 моль/л. При этом содержание активного кислорода в окисляемом олигомере резко падает, после чего вновь наблюдается дальнейшее накопление активного кислорода в олигомере, но уже с меньшей скоростью. То, что в процессе окисления в присутствии ПБ образуется бензойная кислота, было показано на примере окисления полиариленалкиленов до гидроперекисей [11].

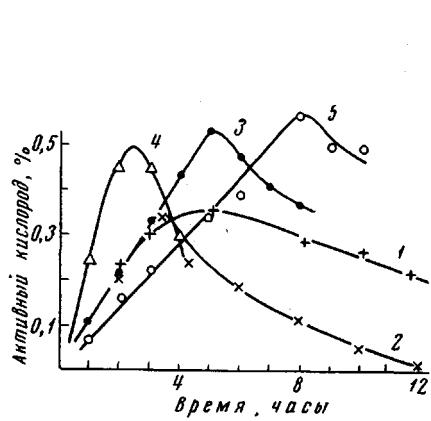


Рис. 3

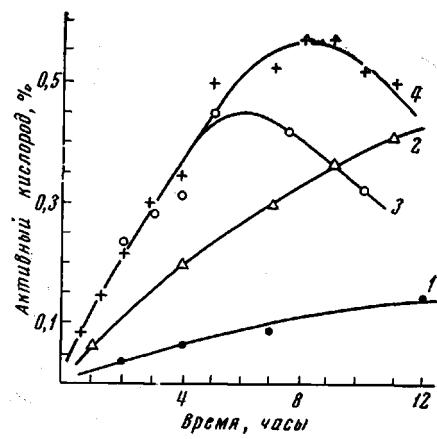


Рис. 4

Рис. 3. Окисление этоксиметилдифениловых эфиров I и II кислородом воздуха при 110° (1, 2); I в присутствии 5 вес.% NaHCO_3 при 110° (3), 120° (4) и 100° (5)

Рис. 4. Окисление I в отсутствие УФ-облучения при 80° (1); под действием УФ-облучения при 80° (2), 110° (3) и 110° в присутствии 5 вес.% NaHCO_3 (4)

При окислении ПФТЭ кислородом воздуха в отсутствие растворителя и инициирующих добавок удается ввести в олигомер лишь небольшое количество активного кислорода ($0,02$ — $0,08\%$).

Также было проведено окисление ПФТЭ, содержащих метоксиметильные и этоксиметильные группы ($\text{X}=\text{OCH}_3$ и OC_2H_5). Последние были получены поликонденсацией этоксиметил- и метоксиметилзамещенных дифенилового эфира. Предварительно с целью выяснения влияния алcoxигрупп и условий реакции на ход окисления в отсутствие растворителя и инициирующих добавок был поставлен ряд опытов по окислению *n*-этоксиметилдифенилового эфира и *bis-(n*-этоксиметил)дифенилового эфира. Известно, что простые эфиры, особенно ароматические, окисляются с достаточно высокими скоростями с образованием гидроперекисей и перекисей [12, 13].

Для окисления использовали *n*-этоксиметилдифениловый эфир, содержащий в качестве примеси 2% дифенилового эфира (I) (n_D^{20} 1,5615, $M = 205$ (криоскопический), содержание этоксиметильных групп 19,49%, т. кип. 140 — $170^\circ/2 \text{ мм}$) и смесь 70% *bis-(n*-этоксиметил)дифенилового эфира и 30% *n*-этоксиметилдифенилового эфира (II) (n_D^{20} 1,5470, $M = 240$ (криоскопический), содержание этоксиметильных групп 27,9%, т. кип. 176 — $210^\circ/2 \text{ мм}$).

Окисление I и II кислородом воздуха при 110° показало, что I и II накапливают активный кислород почти с одинаковой скоростью, достигая максимального содержания последнего $\sim 0,35\%$ (рис. 3, кривые 1, 2). 15 г I или II помещали в конусообразную термостатированную пробирку и продували воздух через капилляр со скоростью 10 л/час. Добавка основного агента, например карбоната или бикарбоната натрия, позволяет значительно повысить содержание активного кислорода в окисляемом I

(рис. 3, кривая 3). Такое влияние основных добавок, применяемых также при автоокислении алкилбензолов [14, 15], обусловлено связыванием кислых продуктов реакции, которые катализируют распад образующихся при окислении гидроперекисей.

При понижении температуры окисления до 100° максимальное содержание активного кислорода в окисленном I достигается за большее время, и содержание активного кислорода при этом несколько выше, чем в том случае, когда окисление ведут при 110° (рис. 3). Повышение температуры окисления до 120° приводит к достижению максимума за 2,5 часа и к уменьшению его значения, что также видно из рис. 3.

Применение УФ-облучения позволяет в несколько раз увеличить скорость низкотемпературного окисления I (рис. 4). Окисление вели так, как описано выше, с тем отличием, что на расстоянии 35 см от открытого реакционного сосуда была установлена лампа ПРК-4 с отражателем. Однако уже при 100° УФ-облучение практически не увеличивало ни скорость накопления активного кислорода, ни максимальное его содержание в окисленном I.

Окисление в отсутствие растворителя продуктов поликонденсации I и II, представляющих собой ПФТЭ, содержащие этоксиметильные группы, (поликонденсацию проводили, используя как катализатор SnCl_4), не дало, однако, возможности ввести достаточное количество активного кислорода в ПФТЭ, так же как и при окислении хлорметилсодержащих ПФТЭ. Максимальное содержание активного кислорода не превышало 0,10%.

Низкое содержание активного кислорода могло быть обусловлено присутствием в ПФТЭ сильной кислоты SnCl_4 , молекулярно разрушающей гидроперекиси, образующиеся при окислении ПФТЭ. Тем не менее, предварительное связывание катализатора пропусканием через расплав ПФТЭ NH_3 [16] не приводит к заметному повышению содержания активного кислорода в окисляемом ПФТЭ. Очевидно, пониженное содержание активного кислорода в этом случае обусловлено прежде всего затрудненной диффузией кислорода, а также затрудненным взаимодействием пероксирадикала с субстратом, которое приводит к образованию гидроперекиси.

Последнее обстоятельство может быть устранено путем использования растворителя, обладающего подвижным атомом водорода, например кумола. Действительно, окисление ПФТЭ, содержащего метокси- и этоксиметильные группы, кислородом воздуха в кумоле позволяет ввести 0,4—0,7% активного кислорода.

Так, 10,5 г продукта, полученного поликонденсацией *n*-метоксиметилдифенилового эфира в присутствии SnCl_4 (1,86% OC_2H_5 -групп, $M = 1100$), растворяли в 50 г очищенного изопропилбензола, добавляли 1 г ДАК в 40 мл изопропилбензола. Окисление вели 6 час. при 110°, пропуская воздух через раствор со скоростью 18 л/час по методике, применявшейся для окисления ПФТЭ, содержащих хлорметильные и метильные группы. Выделение окисленного ПФТЭ из раствора также проводили аналогичным образом. Получено 7,7 г окисленного ПФТЭ, содержащего 0,655% активного кислорода. Окислением в течение 4 час. в аналогичных условиях ПФТЭ, содержащего этоксиметильные группы (продукт поликонденсации 19,8 вес.% *n*-этоксиметилдифенилового эфира и 80,2 вес.% бис-(*n*-этоксиметил)дифенилового эфира в присутствии SnCl_4 (2,5%; OC_2H_5 -групп, $M = 700$)), удается ввести 0,21% активного кислорода.

ИК-спектры окисленных в кумоле ПФТЭ в области 1600—700 cm^{-1} заметно не отличаются от ИК-спектров не окисленных ПФТЭ. Увеличение поглощения в окисленном ПФТЭ, содержащем хлорметильные группы, при 1700—1660 cm^{-1} обусловлено, очевидно, образованием карбонильных групп в процессе разложения гидроперекисей. Широкая полоса с максимумом при 3480 cm^{-1} в окисленном ПФТЭ может быть связана с поглощением, обусловленным гидроперекисными группами, как и в гидроперекиси полифениленэтилена [17].

На рис. 5 показаны ИК-спектры окисленного ХМ-1, а также окисленного ХМ-1, прогретого в растворе в хлорбензоле под азотом (10%-ный раствор окисленного ПФТЭ в хлорбензоле) при 120° 16 час. Олигомер выделяли осаждением в изопропиловый спирт с последующим промыванием осадка этиловым спиртом до исчезновения запаха хлорбензола и сушки при комнатной температуре под вакуумом до постоянного веса. В результате прогревания содержание активного кислорода понизилось с 0,5 до

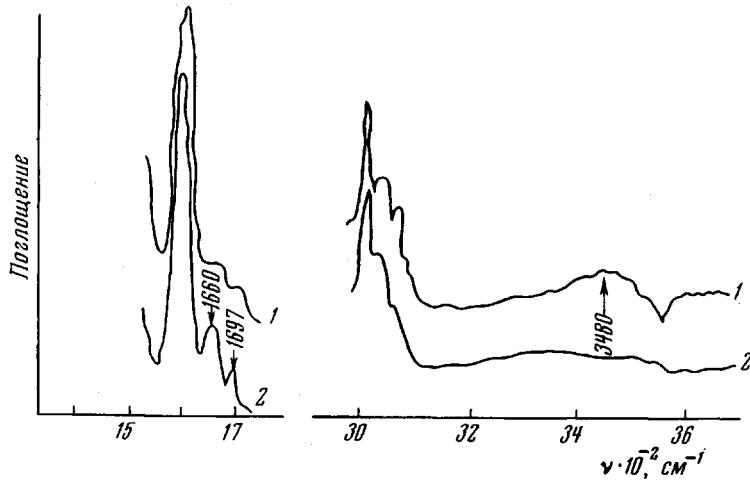


Рис. 5. ИК-спектры окисленного (1) и прогретого в растворе в хлорбензоле окисленного ХМ-1 (2)

0,008 %. Усиление интенсивности поглощения при 1700—1660 cm^{-1} в прогретом образце с одновременным уменьшением интенсивности поглощения при 3480 cm^{-1} связано, очевидно, с разложением гидроперекисных групп до карбонильных. Область 1500—900 cm^{-1} остается без изменений.

ИК-спектры позволили обнаружить изменения, происходящие при окислении I (рис. 6). Полоса поглощения с максимумом при 1710 cm^{-1} , отсутствующая в I, указывает на образование в процессе окисления карбонильной группы. Определена интенсивность этой полосы в условных единицах относительно интенсивности полосы поглощения 1590 cm^{-1} , характерной для ароматической системы, в предположении, что последняя не меняется. Увеличение интенсивности полосы 1710 cm^{-1} относительно полосы 1590 cm^{-1} при окислении I в различных условиях приведено ниже.

Условия окисления I	не окислен-	80°, УФ-облучение	110°, сода
I_{1710}	0	6	13,2
I_{1590}	44,3	48,5	41,0
$I_{1710}/I_{1590} \cdot 100$	0	12,4	32,2

В ИК-спектрах окисленных I наблюдается также небольшое увеличение поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп (3380 cm^{-1}). Наиболее четко указанные области поглощения видны на спектре, полученном компенсацией окисленного в присутствии соды при 110° I, неокисленным I (рис. 6, спектр 4).

Группы, содержащие активный кислород в окисленных ПФТЭ, достаточно устойчивы при комнатной температуре. Так, при хранении при комнатной температуре в течение трех месяцев окисленного ПФТЭ, содержащего хлорметильные группы, количество активного кислорода в нем заметно не изменилось.

Нами изучена кинетика понижения содержания активного кислорода в окисленном МО-1 при повышенных температурах. Для этого готовили раствор окисленного МО-1 в хлорбензоле, содержание активного кислорода в котором составляло 0,01 моль/л. По 2 мл приготовленного раствора помещали в ампулы, последние продували очищенным азотом и запаивали. После выдержки в течение некоторого времени при определенной температуре (колебания температуры не превышали $\pm 0,05^\circ$) ампулы извлекали из термостата, охлаждали, вскрывали и определяли остаточное содержание активного кислорода в пробе. Кинетические кривые

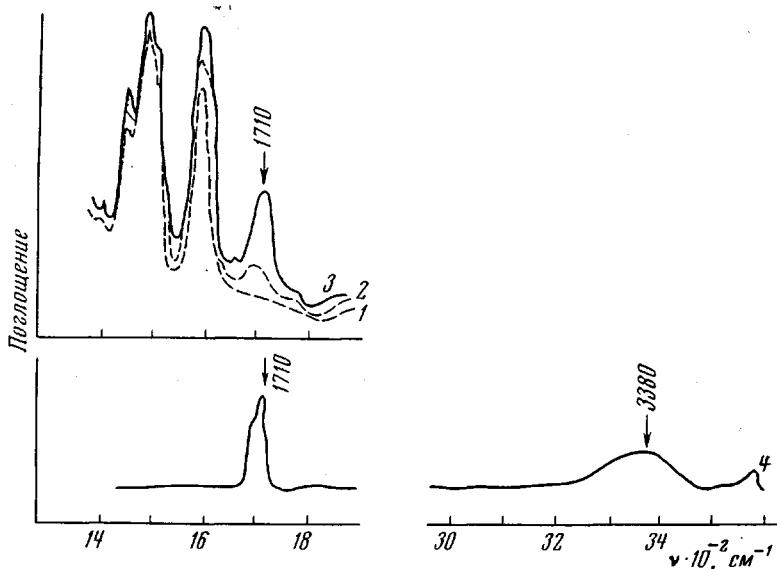


Рис. 6. ИК-спектры I (1); I, окисленного при 80° и УФ-облучении (2) и при 110° в присутствии 5 вес.% NaHCO₃ (3); компенсация спектра 3 спектром 1 (4)

и их анаморфозы показаны на рис. 7. Константы скоростей реакций разложения групп, содержащих активный кислород, вычисленные из полученных данных, равны $0,834 \cdot 10^{-4}$, $1,39 \cdot 10^{-4}$ и $3,06 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ для 110, 112 и 120° соответственно. Энергия активации из линейной зависимости $\lg k - 1/T$ составляет 39 ± 5 ккал/моль.

Резинат марганца, а также метилметакрилат (ММА) значительно ускоряют разложение групп, содержащих активный кислород, в окисленных ПФТЭ. На рис. 8 показаны данные по понижению содержания активного кислорода в растворах в хлорбензоле, окисленных ХМ-1 и МО-1 с концентрацией 0,01 моль/л по активному кислороду. Заметное понижение содержания активного кислорода наблюдается уже при 60°, в то время как в отсутствие добавок уменьшения содержания активного кислорода не происходит. Это, вообще говоря, характерно для гидроперекисей, поскольку соли металлов переменной валентности и винильные мономеры ускоряют распад последних [18–20].

Окисленные ПФТЭ, содержащие активный кислород, заметно ускоряют полимеризацию MMA и стирола. Оценку влияния таких олигомерных инициаторов на скорость полимеризации MMA проводили дилатометрическим методом. Предварительно из реакционной массы был удален растворенный воздух обычным методом замораживания — размораживания. Измерения проводили в ртутном дилатометре. Полимеризация MMA, инициируемая при 60° окисленным ПФТЭ, содержащем хлорметильные группы (концентрация инициатора 0,03 моль/л по активному кислороду), протекает со скоростью, в 10 раз превышающей скорость термической полимеризации MMA при той же температуре. Добавка резината марганца

(0,015 моль/л) при прочих равных условиях увеличивает скорость полимеризации еще в два раза. Таким образом, скорости термической, инициированной и инициированно-активированной полимеризации MMA при 60° относятся как 1 : 10 : 20. Последняя составляет 70% от скорости полимеризации MMA при 60° в присутствии ПБ, взятой в количестве 0,015 моль/л.

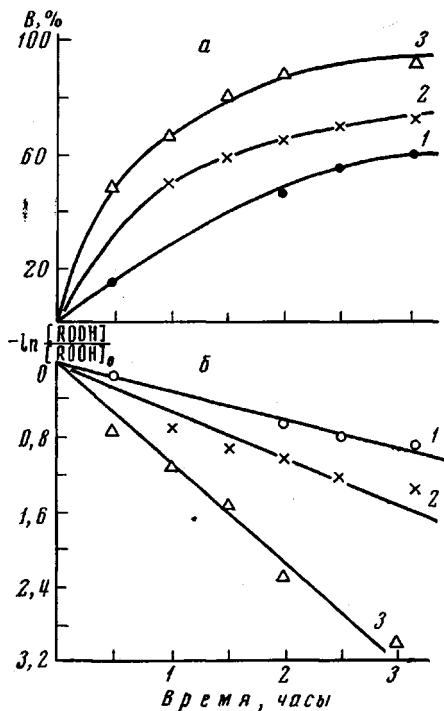


Рис. 7

Чтобы убедиться в том, что неокисленные ПФТЭ, содержащие хлорметильные группы, сами по себе не ускоряют полимеризацию винильных мономеров, был поставлен ряд опытов по полимеризации в дилатометре стирола и MMA при 60°. Полимеризацию инициировали ПБ в присутствии и в отсутствие бис-(n-хлорметил)дифенилового эфира. Последний

Рис. 7. Кинетические кривые понижения содержания активного кислорода (B) в окисленном МО-1 (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) при 110 (1), 112 (2) и 120° (3)

Рис. 8. Понижение содержания активного кислорода при 60° в растворах окисленных ПФТЭ в хлорбензоле в присутствии 2 моль/л MMA (1), 2 моль/л MMA и 0,005 г-экв Mn/л (2), 0,005 г-экв Mn/л (3); XM-1 (1, 2), MO-1 (3)

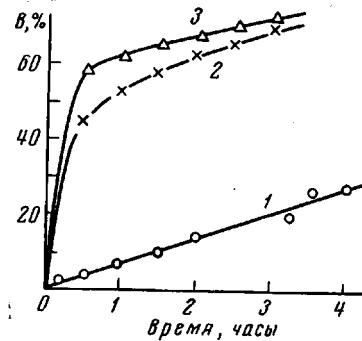
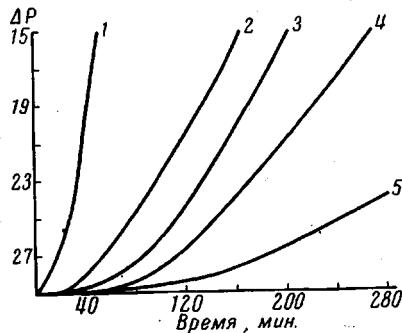


Рис. 8

Рис. 9. Полимеризация стирола в дилатометре при 80°, инициируемая ПБ (1), ПФТЭ ($X = OC_2H_5$) (2), ПФТЭ ($X = Cl$) (4) и в отсутствие инициирующих добавок (термическая полимеризация) (5), ΔP — условные единицы, соответствующие понижению уровня в капилляре дилатометра



был выбран в качестве добавки потому, что не содержал активного кислорода, тогда как полимер на его основе — ПФТЭ содержит некоторое, хотя и незначительное, его количество, очевидно, за счет частичного окисления в процессе поликонденсации. Добавка бис-(n-хлорметил)дифенилового эфира (0,1 вес.%) не только не ускоряет, но и несколько замедляет полимеризацию указанных мономеров примерно на 20%. Таким образом, ускоряющее действие окисленных ПФТЭ на полимеризацию

ММА и стирола может быть отнесено к действию содержащегося в них активного кислорода.

Для сравнительной оценки инициирующей активности окисленных ПФТЭ, содержащих различные функциональные группы, была поставлена серия опытов по полимеризации стирола в дилатометре в присутствии различных олигомерных инициирующих добавок при 80°. Во всех случаях были взяты эквимольные по активному кислороду добавки, соответствующие концентрации последнего 0,03 моль/л. Данные опытов показаны на рис. 9. По инициирующей активности при полимеризации стирола окисленные ПФТЭ в зависимости от характера содержащихся в них функциональных групп X располагаются в ряд $\text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{Cl}$. В отличие от ПБ, взятой для сравнения, полимеризации стирола в присутствии окисленных ПФТЭ предшествует индукционный период равный ~ 20 мин.

Экспериментальная часть

Синтез ПФТЭ, содержащих хлорметильные группы. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, отводом, соединенным с системой для поглощения HCl , и трубкой для отдувки HCl , помещали 85 г смеси, содержащей 27,4 вес.% бис-(*n*-хлорметил)дифенилового эфира, 45,6 вес.% *n*-хлорметилдифенилового эфира и 27 вес.% дифенилового эфира (состав смеси идентифицирован хроматографически). Добавляли при перемешивании суспензию 0,0085 г мелкодисперсного $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл абсолютного метанола и в течение 20 мин. доводили температуру реакционной смеси до 120°. В зависимости от времени проведения поликонденсации при указанной температуре (20, 90, 120 мин.) получали олигомеры с различной вязкостью. По окончании реакции добавляли в реакционную смесь 100 мл толуола марки х.ч. и охлаждали при перемешивании до комнатной температуры. Олигомер выделяли из раствора в толуоле осаждением в пятикратный избыток изопропилового спирта. Олигомер сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Синтез ПФТЭ, содержащего хлорметильные и метилольные группы, осуществляли так же, как предыдущий, с тем отличием, что для реакции брали 85 г частично омыленной смеси, состав которой приведен в предыдущем разделе данной статьи, и реакцию осуществляли при 120° 57 час. Для омыления 90 г смеси продуктов хлорметилирования дифенилового эфира [21] помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, добавляли раствор 65 г карбоната натрия в 270 г воды и вели реакцию при перемешивании и 100° 40 час. После этого органический слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 .

Синтез ПФТЭ, содержащих этокси- и метоксиметильные группы, осуществляли в две стадии. На первой стадии превращали хлорметилпроизводные дифенилового эфира в алcoxиметилзамещенные. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой загружали 5 молей абсолютного этанола (или абсолютного метанола для получения метоксиметилзамещенных) и 1,2 моля KOH . Смесь нагревали до кипения и по каплям при перемешивании добавляли 1 моль хлорметилзамещенного дифенилового эфира. Реакцию вели 4 часа до отсутствия хлора в продукте замещения по данным элементарного анализа. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок KCl отфильтровывали, органический слой промывали сначала 5%-ным водным HCl , затем водой до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 . Выход составлял 75—82% от теоретического. На второй стадии проводили поликонденсацию алcoxиметилзамещенных дифенилового эфира при 100—110° в присутствии 0,5—0,8 вес.% SnCl_4 (в виде 15%-ного раствора в абсолютном этаноле). Выделяющийся в процессе поликонденсации спирт отдували газообразным азотом, непрерывно пропускаемым через реакционную массу. Время реакции 4—5 час.

Определение содержания активного кислорода. Методика определения активного кислорода, применяемая для гидроперекисей полиарилен-этиленов [1], оказалась неприемлемой в связи с невозможностью результатов титрования. Хорошо воспроизводимые результаты были получены по следующей методике: 0,2 г навески, помещенной в колбу, снабженную обратным холодильником, растворяли в 10 мл бензола и добавляли к раствору 10 мл концентрированной уксусной кислоты. Смесь продували 2 мин. умеренным током очищенного от кислорода азота, добавляли, не прекращая продувания, 2 мл свежеприготовленного 30%-ного водного раствора KI . После этого смесь нагревали до кипения, не прекращая продувать азот, выдерживали при слабом кипении 0,5 часа, охлаждали, добавляли 20 мл дистilledированной воды и несколько капель водного раствора крахмала и титровали 0,03 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания водного слоя. Определение содержания активного кислорода в присутствии резината марганца проводили с отделением водного слоя так, как описано в работе [22].

Выводы

1. Изучено окисление полифенилентолуиленовых эфиров (ПФТЭ) с целью введения активного кислорода.

2. Оценено влияние природы инициатора, присутствия основной добавки, УФ-облучения, температуры, а также характера функциональных групп ПФТЭ на скорость и глубину окисления.

3. Изучена кинетика понижения содержания активного кислорода в некоторых окисленных ПФТЭ в хлорбензоле в присутствии и в отсутствие активирующих добавок при различных температурах.

4. Показано, что окисленные ПФТЭ инициируют полимеризацию метилметакрилата и стирола. Добавка малорастворимых солей металлов переменной валентности позволяет значительно увеличить инициирующую активность окисленных ПФТЭ.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
13 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1605, 1971.
2. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, А. С. Тевлина, В. А. Юшманова, Авт. свид., 184434, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
3. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Е. Чучин, А. П. Куликов, Пласт. массы, 1967, № 7, 26.
4. А. Гуров, А. Зеленецкий, Химия и технология полимеров, 1965, № 11, 115.
5. Plastics Technology, 8, 43, 1962.
6. Химическая промышленность за рубежом, 1963, № 1, 68.
7. L. Mortillaro, Matter plast ed elast, 32, 1257, 1966.
8. Б. Фольмерт, Химия и технология полимеров, 1967, № 9, 123.
9. A. Niagawa, M. Imoto, Makromolek. Chem., 116, 270, 1968.
10. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 1085, 1966.
11. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 1965, 1966.
12. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 328.
13. L. Debiais, M. Nielause, M. Letort, Compt. rend., 239, 539, 1954.
14. G. C. Joris, Пат. США 2681936, 1954; Chem. Abstrs, 49, 6997, 1955.
15. И. Н. Новиков, Диссертация, 1963.
16. Т. Кодзи, М. Кэйти, К. Такедзи, Японск. пат., 20274, 1965; РЖХим, 1968, 12C136П.
17. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 431, 1966.
18. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. Н. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965, стр. 89.
19. J. Walling, L. Huston, J. Amer. Chem. Soc., 87, 38, 1965.
20. К. Ингольд, Успехи химии, 33, 1107, 1964.
21. И. Туряничик, М. Руденко, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2067.
22. А. Е. Чучин, В. А. Лазарев, М. Б. Фромберг, Высокомолек. соед., А10, 2555, 1968.

OXIDATION OF POLY(PHENYLENE TOLUYLENE ETHERS)

A. E. Chuchin, V. V. Rozhkov, N. P. Gashnikova,
M. B. Fromberg, V. S. Afanas'eva

Summary

The oxidation of poly(phenylene toluylene ethers) (PPTE) by atmospheric oxygen has been studied. The initiator nature, the presence of a basic additive and of a solvent with a labile hydrogen atom, UV-radiation and temperature affect significantly the rate and degree of accumulation of active oxygen in PPTE undergoing oxidation. The nature of the functional groups of PPTE also exerts a considerable influence on the oxidation process. Oxidized PPTE act as polymeric initiators of radical polymerization of styrene and methyl methacrylate. Addition of a oil-soluble salt of a transition metal increases appreciably the initiating activity of oxidized PPTE.