

сиазана и ароматических диолов (1:1) имеют потери веса при 400° лишь 2—5% (рис. 3), а полимеры с метилфенильными радикалами у атома кремния в полимерной цепи имеют такие же потери веса при 280—350°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Тбилисский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. А. Телешева, В. С. Тихонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 446.
2. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, В. Б. Лосев, Изв. АН СССР, Отд. химич. н., 1963, 950.
3. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, Т. М. Антонова, Ф. И. Вишневский, Пласт. массы, 1969, № 8, 21.
4. R. L. Elliot, L. U. Breed, Polymer Preprints, 5, 587, 1964.
5. E. Hasson, B. Smith, Acta Chem. Scand., 3, 48, 1949.
6. Англ. пат. 650822; Chem. Abstrs, 46, 2564, 1952; K. Huzava, E. Hojimoto, Chem. Abstrs, 53, 4176, 1959.
7. W. Jackson, J. Caldwell, Industr. and Engng. Chem., Product Res. and Development, 2, 246, 1963.

УДК 541.64:546.221

О МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМИЛА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Д. Х. Китаева, В. Ф. Цепалов, К. З. Гумаргалиева,
Г. П. Гладышев

В работе [1] было показано, что некоторые неорганические сульфиды обнаруживают стабилизирующий эффект при высокотемпературном старении силиконовых каучуков и предложено несколько возможных вариантов механизма действия этих сульфидов.

Известно, что стабилизирующее действие органических сульфидов связано с безрадикальным разрушением гидроперекисей, образующихся в ходе окислительной деструкции полимеров [2]. Механизм их действия был изучен на низкомолекулярных гидроперекисях, в частности на гидроперекиси кумила (ГПК).

Настоящая работа проведена с целью выяснения способности ряда неорганических сульфидов безрадикально разрушать гидроперекиси и обрывать цепи окисления. Исследование проводили в соответствии со схемой тестирования, предложенной ранее [3]. В качестве модельной гидроперекиси использовали ГПК. Модельной реакцией служила реакция инициированного окисления кумола в хлорбензоле (при объемном отношении 1:2).

Экспериментальная часть

Раствор ГПК в кумоле (0,72 M), свободный от ингибирующих примесей, получали окислением кумола по методике [3].

Кумол (технический) и динитрил азодиномасляной кислоты (ДАК) очищали по методике [3].

Хлорбензол марки ч.д.а. дважды перегоняли, предварительно осушив P_2O_5 .

Гидрохинон марки ч. очищали двукратной перекристаллизацией из воды и трехкратной вакуумкой в вакууме.

Сульфиды вольфрама(IV), молибдена(IV), железа(II), меди(I), свинца(II), церия(III) марки ч., получаемые из солей металлов осаждением сульфидом натрия, использовали без дополнительной очистки. В работе применяли порошки сульфидов с частицами, размер которых не превышал 90 мкм.

Распад ГПК проводили в хлорбензоле при 68° в атмосфере аргона. Реакционный сосуд непрерывно встряхивали (150–160 циклов/мин), благодаря чему порошок сульфида находился во взвешенном состоянии. Содержание ГПК в растворе в ходе опытов определяли методом иодометрического титрования. Охлажденные пробы

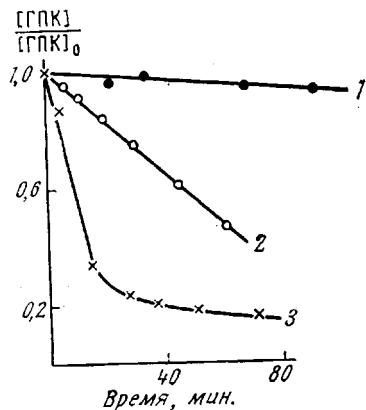


Рис. 1

Рис. 1. Распад ГПК в атмосфере аргона в присутствии PbS (1), WS₂ (2) и MoS₂ (3) в количествах 2,5 г/л. Растворитель – хлорбензол, 68°; [ГПК]₀=7·10⁻² моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при ингибированном окислении кумола при 68° в растворе в хлорбензоле в присутствии 4·10⁻⁴ моль/л гидрохинона (а) и без него (б) при [RH]=2,4; [ГПК]=7·10⁻² и [ДАК]=7,4·10⁻³ моль/л:

1 – без сульфида, 2 – в присутствии 0,8 г/л WS₂

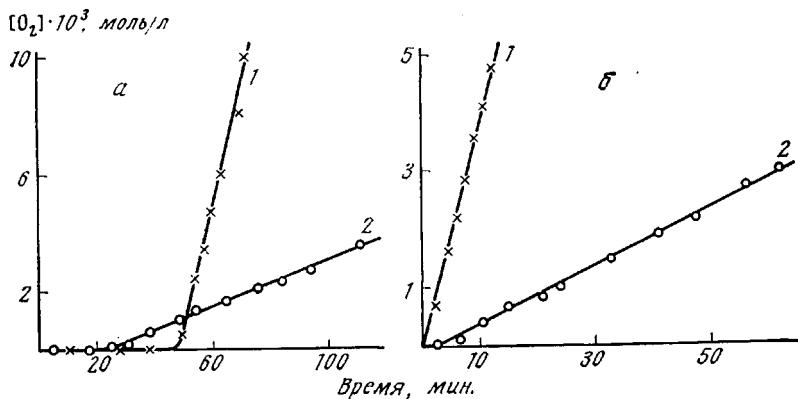


Рис. 2

раствора перед анализом освобождали от порошка сульфида фильтрованием. Начальная концентрация ГПК во всех опытах составляла 7·10⁻² моль/л.

Скорость инициирования реакции окисления кумола при распаде ГПК определили ингибиторным методом по периоду индукции (ингибитор – гидрохинон) [4].

$$w_i = \frac{2 [InH]_0}{\tau}, \quad (1)$$

где [InH]₀ – начальная концентрация ингибитора, τ – период индукции окисления кумола, 2 – коэффициент ингибирования гидрохинона. Скорость реакции окисления измеряли по поглощению кислорода [3].

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что в присутствии PbS, WS₂ и MoS₂ наблюдается заметное разрушение ГПК (рис. 1), причем начальная скорость распада соответственно в 6,9·10²; 8,3·10³ и 5·10⁴ раз выше, чем в отсутствие этих соединений. Начальная скорость распада ГПК под действием WS₂ составляет $\sim 10^{-5}$ моль/л·сек (время полураспада ~ 1 час).

Измерение скорости инициирования для определения выхода радикалов при распаде ГПК проводили на примере сульфида вольфрама. При концентрации ГПК $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость окисления кумола равна $3,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Скорость реакции окисления описывается известным выражением

$$w = w_{ii}^{1/2} \frac{k_3}{k_6^{1/2}} [RH], \quad (2)$$

где $k_3/k_6^{1/2}$ — соотношение между константами продолжения и обрыва цепей окисления.

Поскольку величина $k_3/k_6^{1/2}$ для кумола известна [3], то из выражения (2) можно рассчитать скорость инициирования цепей гидроперекисью: $w_{ii}^{1/2} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек.

Опыты показали, что сульфид вольфрама, с одной стороны, увеличивает скорость зарождения цепей при взаимодействии с ГПК, с другой — в ходе реакции образуются продукты, ингибирующие окисление. Из рис. 2, а видно, что использование сульфида в процессе окисления кумола в присутствии ГПК, ДАК и гидрохинона приблизительно вдвое уменьшает период индукции. Это означает, что наряду с увеличением скорости распада ГПК в присутствии сульфида происходит увеличение скорости зарождения цепей.

Скорость инициирования за счет разложения гидроперекиси сульфидом $w_{ii}^{\text{ГПК}}$ при постоянной начальной концентрации ингибитора можно рассчитать, используя выражение (1)

$$w_{ii}^{\text{ГПК}} = \frac{w_{ii}(\tau_1 - \tau_2)}{\tau_2}, \quad (3)$$

где w_{ii} и τ_1 — скорость инициирования и период индукции при распаде инициатора ДАК, τ_2 — период индукции при совместном распаде ДАК и ГПК с сульфидом вольфрама.

Согласно рис. 2, а, $\tau_1 = 48$ и $\tau_2 = 25$ мин. Скорость инициирования при распаде ДАК можно рассчитать по формуле [3]

$$w_{ii} = 1,2 \cdot 1,58 \cdot 10^{15} e^{-\frac{30800}{RT}} [\text{ДАК}] \quad (4)$$

При $[\text{ДАК}] = 7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 68° , $w_{ii} = 2,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Подставляя найденные величины в уравнение (3), находим $w_{ii}^{\text{ГПК}} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Таким образом, в присутствии сульфида скорость зарождения цепей увеличивается более чем на два порядка. Несмотря на это, выход радикалов в присутствии сульфида вольфрама e_{ws} весьма незначителен благодаря очень высокой скорости распада гидроперекиси

$$e_{ws} = \frac{w_{ii}}{w_{\Sigma}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л·сек}}{10^{-5} \text{ моль/л·сек}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Выход радикалов при гомогенном распаде ГПК в кумоле можно рассчитать по формулам, приведенным в работах [5]. При $[\text{ГПК}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л для 68° расчет дает $e=0,3$.

Полученные данные показывают, что в присутствии сульфида вольфрама распад ГПК протекает преимущественно безрадикально. Эти факты подтверждают высказанное ранее [1] предположение о том, что возможной причиной стабилизирующего действия сульфидов является преимущественно безрадикальный распад гидроперекисей, образующихся в ходе окислительной деструкции полимера.

Следует отметить, что при одновременном присутствии гидроперекиси кумила и сульфида наблюдается существенное уменьшение скорости окисления кумола (рис. 2, б). В отсутствие ГПК ингибирующее действие сульфида не проявляется, следовательно, ингибирирование осуществляется продуктами, образующимися при реакции сульфида с гидроперекисью. Ингибирирование начинается практически с начала реакции. Согласно литературным данным, при распаде гидроперекиси в присутствии органических сульфидов образуется двуокись серы, способная безрадикально разрушать гидроперекиси [2] и, возможно, способная дезактивировать радикалы, продолжающие цепь окисления (известно, например, что двуокись серы ингибирует радикальную полимеризацию [6]).

Другим возможным ингибирующим продуктом, образующимся при безрадикальном распаде ГПК может быть фенол [2]. Эффект ингибиования значительный: скорость падает, приблизительно, на порядок (рис. 2, б). Поэтому стабилизирующее действие сульфида может быть также связано с обрывом цепей процесса термоокислительной деструкции каучуков.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. З. Гумаргалиева, Е. В. Камзолкина, Д. Х. Китаева, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., Б16, 310, 1974.
2. J. Scott, Европ. Polymer J., Supplement, 1969, 189.
3. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, К. Б. Пиогровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, 1972.
4. В. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1220.
5. Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, 9, 766, 1968; 10, 527, 1969.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джэнкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:547.553

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ ФЕНИЛЕНОКСИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ

*Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, М. М. Котон,
Н. П. Кузнецов*

Ароматические полиэфиримиды в настоящее время находят практическое применение и широко изучаются [1, 2]. Представляет интерес исследование влияния числа и положения фениленоксидных групп в молекуле полиэфиримидов на их свойства. Ранее нами были исследованы полиэфиримиды, содержащие в диангидриде фениленоксидные звенья различной длины [3].

С целью изучения влияния длины фениленоксидных радикалов в молекуле диамина на свойства полиэфиримидов нами были синтезированы новые ароматические диамины — 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксид) и 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксид). Взаимодействием этих диаминов с диангидридом *n*-фенилен-бис-тримеллитата получены полиэфиримиды