

УДК 541.(64+459)

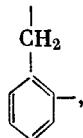
ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИФЕНИЛЕНМЕТИЛЕНОВ

A. E. Чучин, В. В. Рожков

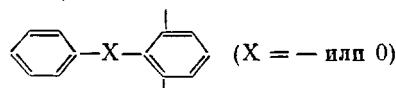
Обсуждены особенности жидкофазного окисления полифениленмелиленов, обусловленные природой растворителей, в которых осуществляли окисление, и концентрацией инициатора. Показано влияние строения на реакционную способность C—H-связи в полифениленметиленах.

Последние сообщения об окислении полиариленаалкиленов были посвящены получению и изучению строения гидроперекисей полифеноксифениленметиленов [1, 2]. Указанные гидроперекиси инициируют радикальную полимеризацию винильных мономеров, в том числе алкилметакрилатов, однако при этом в ряде случаев наблюдается неполнная совместимость компонентов в полимерном состоянии. Полифениленметилены (ПФМ), содержащие звенья замещенных в ароматические ядра дифенилоксида (ПФМ-ДО), дифенила (ПФМ-ДФ), нафталина (ПФМ-Н), тетралина (ПФМ-Т), кумола (ПФМ-К) и бензола (ПФМ-Б), обладают лучшей совместимостью с полиалкилметакрилатами.

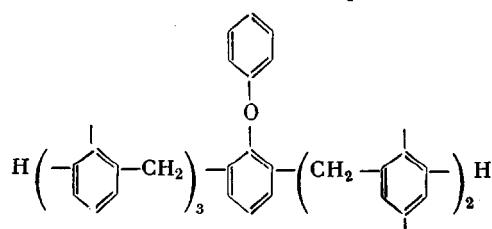
Все ПФМ получали по Фриделю-Крафтсу конденсацией 1 моля хлористого бензила с 0,2 молями другого ароматического компонента, в качестве которого использовали дифенилоксид, дифенил, нафталин, тетралин, кумол или бензол [3]. Продукты поликонденсации имели молекулярную массу 500–900 (определенено криоскопическим методом) и представляли собой смолообразные вещества с достаточно низкой вязкостью при 60–80°. Такие ПФМ, как показано в работе [3], представляют собой структуры типа А – А – А – В – А – А, где А – бензильные фрагменты с преимущественным 1,2-замещением



В – замещенные в ароматическое ядро дифенилоксид, дифенил, нафталин, тетралин или кумол. Причем в случае дифенилоксида и дифенила замещено преимущественно одно ядро по типу 1,2,3-замещения



Например, структура ПФМ-ДО может быть представлена следующим образом:



В отличие от полифеноксифенилметиленов, содержащих хлорметильные или алкоксиметильные группы [1, 2], окисление ПФМ в мягких условиях может идти только по метиленовым группам, имеющим ароматические фрагменты в качестве обоих заместителей.

Окисление ПФМ осуществляли воздухом в различных растворителях по методике, описанной в работе [4]. В качестве инициатора окисления использовали ДАК. Расход воздуха составлял ~18 л/час при объеме окисляемого раствора 50 мл.

В приведенной выше структуре ПФМ-ДО две из пяти метиленовых групп имеют в α -положении дифенилоксидный фрагмент, наличие которого, как было показано в работе [5], увеличивает подвижность водорода в жидкофазных свободно-радикальных реакциях (на примере передачи цепи при полимеризации метилметакрилата в присутствии полиариленалкиленов). Это ускорение обусловлено, видимо, полярным фактором [5], тогда как замена фениленового фрагмента на нафтиленовый или дифенильный, как и в случае усиления ингибирующего действия полиариленметиленов при переходе от ПФМ к полинафтиленметилену [6], вызвано, видимо, эффектами сопряжения (делокализации неспаренного электрона) в промежуточных свободно-радикальных состояниях. Данные рис. 1, а не только подтверждают повышение реакционной способности при введении в ПФМ нафтиленовых, дифенильных и дифенилоксидных фрагментов, но и свидетельствуют, видимо, о том, что окислению в ПФМ-Н, ПФМ-ДФ и ПФМ-ДО подвергаются преимущественно метиленовые звенья, непосредственно связанные с нафтиленовыми, дифениленовыми и дифенилоксидными фрагментами соответственно. Заметное увеличение скорости накопления активного (гидроперекисного) кислорода обусловлено тем, что соседствующие с указанными ароматическими фрагментами «активированные» метиленовые группы составляют около половины всех метиленовых групп, содержащихся в молекуле ПФМ.

Еще более четко влияние строения полиариленалкиленов на реакционную способность содержащихся в них метиленовых групп выявляет сравнительное окисление полиариленметиленов (рис. 1, б, кривые 1–3), с одной стороны, и полиариленэтиленов – полифениленэтилена [7], полидифениленэтилена и полифеноксифениленэтилена [3] – с другой (рис. 1, б, кривые 4–6). В силу большей энергии резонансной стабилизации диарилметиновых свободно-радикальных структур в сравнении сmonoарилметиновыми, образующимися в результате отрыва водорода от метиленовой группы, полиариленметилены окисляются с большей скоростью, чем полиариленэтилены. При этом увеличение доли ароматических фрагментов, содержащих фенокси-заместители, приводит к увеличению скорости окисления (рис. 1, б, кривые 1–3). Наименьшей реакционной способностью, как и в процессах ингибирования [6] и в реакциях передачи цепи [5], обладает полифениленэтилен, наибольшей – полифеноксифениленметилены.

Сравнительное окисление ПФМ, содержащих в качестве фрагмента В-кумольные (ПФМ-К) и тетралиновые (ПФМ-Т) звенья (рис. 1, в), показало, что ПФМ-Т окисляется с несколько большей скоростью, обусловленной либо большей константой скорости передачи цепи у тетралина, чем у кумола, либо перекрестным обрывом вторичных и третичных пероксирадикалов [8], образующихся, видимо, при окислении ПФМ-К.

Поскольку при инициированном окислении скорость окисления прямо пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования [9], скорость накопления гидроперекисных групп в окисляемых при достаточно низких температурах полиариленалкиленах должна быть пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, что наблюдается для продукта совместной поликонденсации кумола и дibenзила с дихлорэтаном [10] и для ПФМ-ДО (рис. 2). Значение [И] на рис. 2 соответствует отношению концентрации инициатора к концентрации полиариленалкилена. В случае продукта на основе кумола, дibenзила и дихлорэтана окисление осуществляли в кумоле при 80°, пропуская через 95 мл раствора

ра кислород со скоростью 25 мл/мин. В случае ПФМ-ДО вели окисление 25%-ного раствора в толуоле при 90°, а в качестве инициатора использовали ДАК. Скорость окисления в первом случае оценивали по содержанию гидроперекисных групп, введенных в продукт за 8 час. окисления. За скорость окисления ПФМ-ДО принимали содержание активного кислорода, накопленного за 3 часа окисления. Концентрация гидроперекисных групп и содержание активного (гидроперекисного) кислорода могут слу-

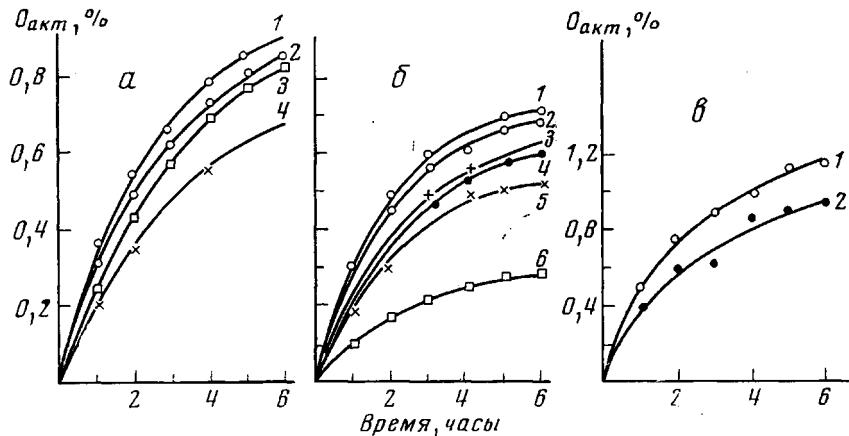


Рис. 1. Сравнительное окисление 33%-ных толуольных растворов при 90° (а, е) и 30%-ных кумольных растворов при 110° (б)

а: 1 — ПФМ-Н, 2 — ПФМ-ДФ, 3 — ПФМ-ДО, 4 — ПФМ-Б; б: 1 — полифеноксифенилен-метилен, 2 — ПФМ-ДО, 3 — ПФМ-Б, 4 — полидифениленэтилен, 5 — полифеноксифенилен-этилен, 6 — полидифениленэтилен; е: 1 — ПФМ-Т, 2 — ПФМ-К

жить показателями скорости окисления полиариленаалкиленов до гидроперекисей, являющихся первичными продуктами процесса, устойчивыми при температурах до 100° [1, 7].

Окисленные полиариленаалкилены, содержащие гидроперекисные группы, выделяли осаждением и последующей промывкой, что исключало присутствие в титруемом иодометрически образце остаточных количеств инициатора и перекисных продуктов, образующихся при окислении растворителя. Отсутствие иных перекисных продуктов, которые химически связаны с полиариленаалкиленами, контролировали экспериментально.

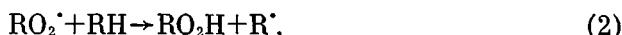
Существенную роль при окислении полиариленаалкиленов до гидроперекисей играет природа растворителя. Это обстоятельство было отмечено Мансоном и Краггом при окислении ими до гидроперекиси сополимера стирола и 4-винилциклогексена-1 [11], тогда как большинство других исследователей, использовавших кумол в качестве растворителя, не аргументировали свой выбор [12]. В условиях сопряженного окисления достаточно разбавленных растворов полиариленаалкиленов, как и других полимеров, растворитель играет роль донора водорода в реакциях продолжения цепей. Высокие значения констант скоростей передачи цепи, характерные для кумола, обеспечивают наиболее высокий выход гидроперекисных групп в окисленных полиариленаалкиленах, что следует из данных по окислению полифениленэтилена [7] и табл. 1.

Свидетельством того, что при жидкотвердом окислении полиариленаалкиленов донором водорода при образовании гидроперекиси является преимущественно растворитель, а не сам олигомер и что стадия продолжения цепей в этом случае является определяющей, служат опыты по изучению влияния концентрации растворителя на максимальное содержание гидроперекисных групп в окисляемом олигомере. На рис. 3 представлены такие зависимости для ПФМ-ДО. Даже при окислении в растворителе с относительно низкими значениями констант передачи цепи (толуол) осущест-

вляется, очевидно, реакция



а не



где RH — полиариленалкилен, $R_p H$ — растворитель. При сохранении скорости инициирования, обусловленной постоянством значения $[I] = [ДАК]/[RH] = 0,1$ (рис. 2), содержание гидроперекисных групп в ПФМ-ДО, окисленном в течение 6 час., убывает по мере понижения концентрации толуола (рис. 3, а). Подобная картина наблюдается при окис-

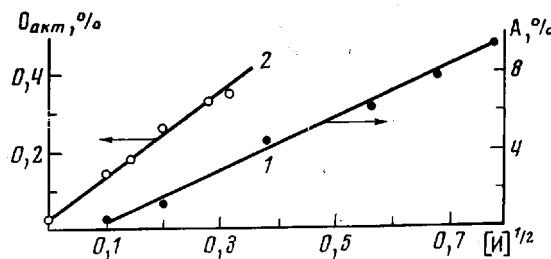


Рис. 2. Зависимость содержания гидроперекисных групп (1) и активного кислорода (2) от корня квадратного из концентрации инициатора при окислении: 1 — продукт конденсации кумола и дибензила с дихлорэтаном (по данным [10]), 2 — ПФМ-ДО

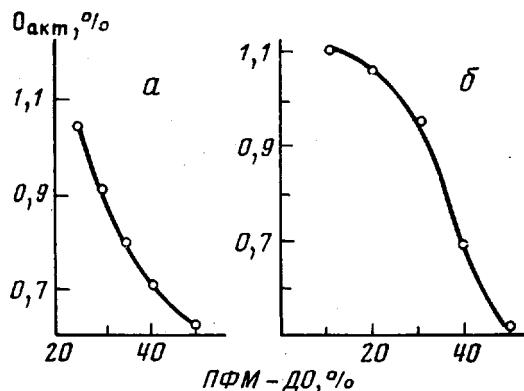


Рис. 3. Зависимость содержания активного кислорода в окисленном 6 час. при 90° ПФМ-ДО (растворитель — толуол) от концентрации ПФМ-ДО в растворе: а — $[ДАК]/[ПФМ-ДО] = 0,1$; б — $[ДАК] = 2,5$ вес. %

лении ПФМ-ДО в толуоле при постоянной концентрации инициатора ДАК в растворе (рис. 3, б).

Вопрос выбора растворителя неизбежно встает при разработке технологии промышленного получения гидроперекисей полиариленалкиленов, выделение которых осуществляют путем отгонки растворителя. Поскольку обладающий высокой константой скорости передачи цепи кумол обладает также высокой температурой кипения (152,4°), не позволяющей осуществить его отгонку даже под вакуумом при температурах ниже той, при которой происходит активный распад гидроперекисных групп, выбор условий для синтеза гидроперекисей полиариленалкиленов с достаточно высоким содержанием активного кислорода в присутствии растворителя с более низкой температурой кипения (толуол) приобретает первостепенное значение.

Влияние температуры на кинетику накопления гидроперекисных групп в процессе окисления определяют два фактора, а именно: увеличение скорости окисления и скорости распада образующихся гидроперекисей при повышении температуры. Оптимальная температура лежит в интервале 60–120°. На рис. 4 представлено накопление активного кислорода во времени при окислении ПФМ-ДО в кумоле и толуоле.

Повышение температуры окисления позволяет в ряде случаев повысить скорость накопления активного кислорода, однако полиарилленалкилены

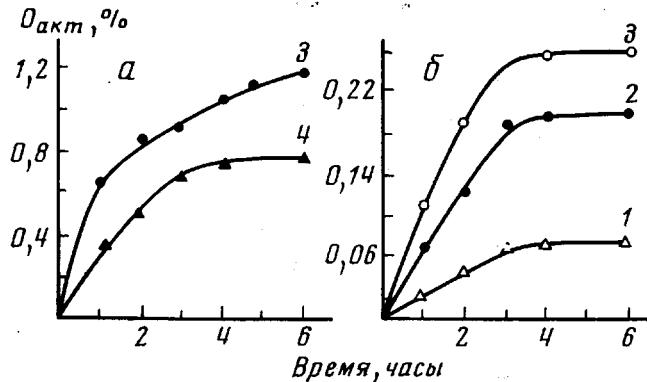
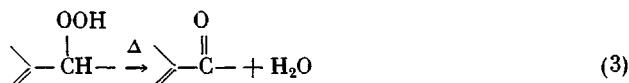


Рис. 4. Окисление 33%-ного (а) и 10%-ного (б) растворов ПФМ-ДО в кумоле (а) и в толуоле (б) при различных температурах:

$1 = 60$, $2 = 75$, $3 = 90$, $4 = 110^\circ$. Концентрация ДАК 3,3 (а) и
1,0 вес.% (б)

при этом подвергаются более глубокому, чем при низких температурах, окислению и содержат значительное количество арилкетонных карбонильных групп, образующихся при распаде гидроперекисей по схеме



Нами было показано, что гидроперекиси полиариленалкиленов при разложении под азотом в течение 2 час. при 200° количественно образуют воду, определяемую по Фишеру (табл. 2). Контрольное титрование свидетельствует о том, что активный кислород в образце разложенной гидроперекиси отсутствует. Разложение на воздухе приводит к тем же результатам, что и разложение под азотом.

Таблица 1

Связь между содержанием активного кислорода в окисленном ПФМ-ДО и константами скоростей передачи цепи растворителей, в которых проводили окисление
 (Температура 75°, время реакции 3 часа, инициатор ДАК)

Растворитель	Константы скоростей передачи цепи при полимеризации метилметакрилата (C_{MMA}) и стирола ($C_{СТ}$) при различных температурах [8]				Содержание активного кислорода, %	
	$C_{MMA} \cdot 10^4$		$C_{СТ} \cdot 10^4$			
	60°	80°	60°	80°		
Бензол	0,075	0,045	0,018	0,184	0,14	
Толуол	0,525	2,7	0,125	0,65	0,18	
Этилбензол	1,35	—	0,67	1,62	0,22	
Кумол	—	—	0,82	2,0	0,33	

Таблица 2

Количество воды, выделившееся в результате термического разложения гидроперекисей под азотом

Гидроперекись, полученная окислением	Содержание активного кислорода, %	Навеска, г	Количество выделившейся воды, г·10 ²	
			найдено	вычислено
Полифеноксиленметиlena	1,15	2,65	3,7	3,5
ПФМ	0,5	5,23	2,8	3,0
ПФМ-ДФ	0,9	3,00	3,3	3,1
ПФМ-ДО	0,26	3,60	1,1	1,1
Дифенилметана	0,60	3,30	2,1	2,2
Полифениленэтилена	0,32	3,00	1,1	1,2
Полифеноксиленэтилена	0,57	3,16	2,1	2,0
Полидифениленэтилена	0,60	2,10	1,4	1,4
Дифенилэтана	0,45	2,60	1,3	1,3

Окисление воздухом модельных соединений—дифенилметана и дифенилэтана осуществляли в расплаве при 90° без инициатора в течение 72 и 80 час. соответственно.

Приведенные в табл. 2 данные хорошо согласуются с оценкой количества образующихся по схеме (3) карбонильных (арилкетонных) групп путем характеристической реакции продукта термического распада гидроперекиси полифениленэтилена с 2,4-динитрофенилгидразином и образования соответствующего гидразона [7]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что термический распад гидроперекисей полиариленалкиленов протекает исключительно с образованием соответствующего кетона и воды.

Все ИК-спектры продуктов термического разложения гидроперекисей полиариленметиленов содержат полосу поглощения $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$, что характерно для диарилкетонных группировок [2, 13].

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический
институт электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
2 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, В. В. Рожков, Н. П. Гашникова, М. Б. Фромберг, В. С. Афанасьев, Высокомолек. соед., A14, 1350, 1972.
2. А. Е. Чучин, В. В. Рожков, В. И. Елинек. Высокомолек. соед., A17, 795, 1975.
3. А. Е. Чучин, Н. П. Гашникова, Высокомолек. соед., A19, 194, 1977.
4. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 1085, 1966.
5. А. Е. Чучин, О. Б. Гандина, Высокомолек. соед., A18, 483, 1976.
6. А. Е. Чучин, Докл. АН СССР, 229, 156, 1976.
7. А. Е. Чучин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1605, 1971.
8. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
9. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», 1974, стр. 12.
10. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 327, 1966.
11. J. A. Manson, L. H. Cragg, Canad. J. Chem., 36, 858, 1958.
12. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 65.