

異丙苯過氧化氫的製備

高 葆 元 鄭 平

異丙苯與分子氧作用生成異丙苯過氧化氫在 1944 年為 Hock^[1] 等所發現。近來此過氧化物已成為烯類聚合常用的引發劑；實驗室製法多採用 1946 年 Armstrong^[2] 所介紹的在水相乳液中氧化的方法^[3]。我們參考了近年來工業專利^[4,5]，加以改進，使製法簡化，並得到比水相氧化法更高的過氧化物集積，介紹如下：

裝置如圖 1，反應瓶內置異丙苯（沸點：50.5°/17 毫米， η_D^{20} 1.4911）200 克及碳酸氫鈉（化學純）6 克；通入乾燥氧氣，並激烈攪拌；反應溫度維持在 120—125°C，氧氣通入之速率約每小時一升。經 4~5 小時誘導時期後，氧化反應即呈加速趨向。每隔一定時間取出少量反應液，

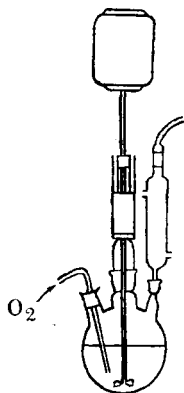


圖 1

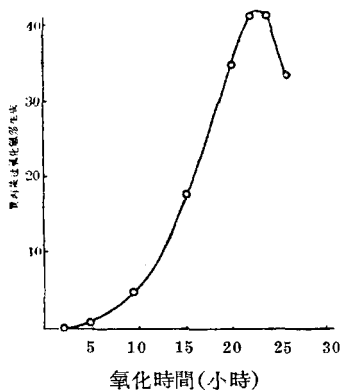


圖 2

以析碘法^[6]分析過氧化物生成量,當過氧化物不再增加時,即應冷卻使反應停止。實驗結果過氧化物積集最高值為 40~45%,氧化時間約 25 小時。

純化的方法^[7]可將過氧化物做成鈉鹽與未反應的異丙苯分開後再分餾之。即將反應液體過濾,以三倍體積石油醚稀釋,在 0°C 下加入適量的 25% NaOH 溶液,生成白色針狀異丙苯過氧化氫鈉鹽;母液中仍含較多過氧化物,須反覆加 NaOH 溶液,使之析出。鈉鹽以石油醚洗滌後分散於水中,通入 CO₂ 使鈉鹽復成異丙苯過氧化氫而浮於水之上層;(水的用量以反應生成的 NaHCO₃ 完全溶解為限。)經無水 Na₂SO₄ 乾燥後再減壓分餾之,集取 54—55°/0.05 毫米餾份;純度為 97.7%, η_D^{20} 1.5238。

參 考 文 獻

- [1] Hock and Lang, Ber. **77**, 257 (1944).
- [2] G. P. Armstrong, et al., J. Chem. Soc., 1950, 666.
- [3] 楊仁忠, 高分子通訊, **1**, 121, (1957).
- [4] Geo. G. Joris, U. S. 2, 577, 768 Dec. 11, 1951, (C. A. **46**, 7121a).
- [5] Geo. G. Joris, U. S. 2, 681, 976 June, 22, 1954, (C. A. **49**, 6997f).
- [6] I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3789, (1949).
- [7] C. Walling, et al. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4878, (1954).

致謝: 本工作由徐信源同志協助實驗,特此致謝。