

УДК 678.55:678.01:54

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРОСТЕЙШИХ  
ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДОВ

*Р. С. Гоголев, М. Б. Нейман*

За последние годы были проведены значительные работы по синтезу различных полиалкиленоксидов [1—3]. Вслед за этим началось интенсивное исследование комплекса физико-химических свойств новых высокомолекулярных соединений. Вполне понятен интерес к процессам термического распада простых полиэфиров [4, 5]. В этих работах показано, что, наряду с деполимеризацией и разрывом молекулярной цепи, происходит изомеризация радикалов. Термоокислительная деструкция полиалкиленоксидов отчасти изучалась ранее [6—8]. Авторы последних работ считают, что реакция происходит по цепному механизму с вырожденными разветвлениями и ее кинетика в общих чертах не отличается от кинетики окисления жидкостей [9].

В данной работе проведено сравнительное исследование термоокислительной деструкции полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО) с целью выяснить влияние боковой метильной группы на кинетику процесса и на состав продуктов реакции. Кроме того предполагалось, что на основе подробной информации о деструкции полиэфиров, столь различных по структуре, окажется возможным сформулировать некоторые общие закономерности окисления полимеров с гетероатомом кислорода в скелете алифатической цепи макромолекулы.

Методика эксперимента

ПЭО получали полимеризацией окиси этилена на карбонате стронция как катализаторе. Полимер, очищенный многократным переосаждением, имел т. пл. 56° и молекулярный вес ~ 100 000. ППО готовили из окиси пропилена, полимеризация которой катализировалась FeCl<sub>3</sub>. После многократного переосаждения ППО имел т. пл. 69° и молекулярный вес ~ 100 000.

Термоокислительную деструкцию полиэфиров осуществляли на циркуляционной установке, схема которой описана в работе [10]. Опыты производили в интервале температур от 70 до 160° при давлении кислорода от 20 до 600 мм рт. ст.

Летучие продукты окисления выносились из зоны реакции циркулирующим в замкнутой системе кислородом и конденсировались в ловушках, охлаждаемых жидким кислородом. Конструкция установки позволяла при помощи техники вакуумного перемораживания отбирать пробы на анализ.

Идентификация продуктов реакции возможна при условии разделения их и выделения из сложной смеси. Эта задача была решена методами газожидкостной и газодсорбционной хроматографии. Наличие того или иного компонента в смеси продуктов деструкции считали доказанным в том случае, когда масс-спектр вещества совпадал с масс-спектром стандартного вещества, а также совпадали их хроматографические удерживаемые объемы.

Методы количественного полярографического и хроматографического анализ использовались при измерении кинетики накопления соответствующих соединений. Гидроперекиси в конденсированной фазе определяли йодометрически. Накопление по ходу превращения других функциональных групп в макромолекулах ПЭО и ППО контролировали по ИК-спектрам окисленных образцов полимеров.

В ряде опытов полиэфиры окисляли кислородом, обогащенным тяжелым изотопом  $O^{18}$ . Этот кислород готовили электролизом воды, различные образцы которой содержали от 20 до 56% изотопа  $O^{18}$ . Изотопный состав кислородсодержащих продуктов определяли масс-спектрометрическим методом.

### Результаты эксперимента

Во всех случаях по ходу окисления ПЭО и ППО при сравнительно низких температурах кислород поглощался сначала медленно, а потом с отчетливым самоускорением. Для примера на рис. 1 приведены кривые скоростей поглощения кислорода при термоокислительной деструкции обоих полиэфиров.

Как видно из рис. 1, наблюдаются четкие периоды индукции и максимумы скоростей поглощения кислорода, отвечающие точкам перегиба на  $S$ -образных интегральных кривых поглощения кислорода. При повышении

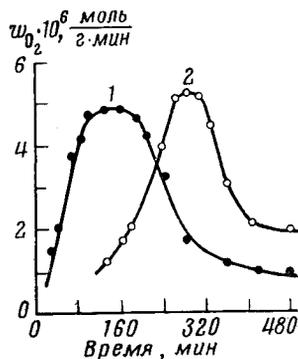


Рис. 1. Скорости поглощения кислорода ПЭО при  $102^\circ$  (1) и ППО при  $71^\circ$  (2);  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст.

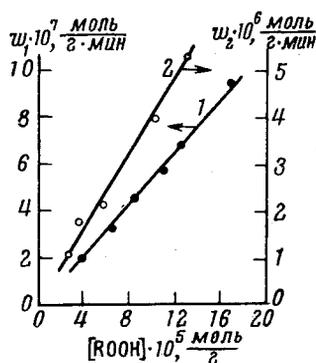


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации гидроперекиси ПЭО при  $82^\circ$  (1) и  $71^\circ$  (2);  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст.

температуры автоускорение становится все менее заметным, а выше  $120^\circ$  максимальная скорость поглощения кислорода наблюдается практически в начале процесса.

Закономерности, наблюдаемые при изучении зависимости скорости окисления от давления кислорода, качественно тождественны тем, которые наблюдаются при окислении углеводородов [9]. Скорость поглощения кислорода растет с увеличением давления до предела при 400 мм рт. ст. и далее не изменяется.

В случае реакций окисления органических соединений молекулярным кислородом за автоускорение обычно ответственны гидроперекиси. Для выяснения вопроса, образуются ли гидроперекиси ПЭО и ППО при термоокислительной деструкции, проводили йодометрическое титрование окисленных образцов полимеров. Таким образом, было показано, что гидроперекиси полиэфиров, действительно, накапливаются, причем с начала реакции.

При окислении ПЭО образуются следующие летучие продукты:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $HCOOCH_3$  и  $HCOOC_2H_5$ . Кроме того, масс-спектрометрическим анализом были обнаружены небольшие количества  $H_2$  и  $CO$ .

При окислении ППО фракция летучих продуктов, конденсирующаяся при температуре жидкого кислорода, состоит из  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_3COOCH_3$  и  $CH_3COCH_3$ . Масс-спектрометрическими анализами газовой фазы над полимером доказано присутствие незначительных количеств  $H_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$ .

Скорости образования некоторых летучих продуктов окисления ПЭО приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, с максимальной скоростью и в наибольшем количестве образуются  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $CH_2O$ . Медленно накапливаются формиаты и уксусный альдегид. По приведенным в табл. 1 данным легко вычислить эффективную энергию активации ( $E_{эфф}$ ) образования перечисленных продуктов. Расчет показывает, что  $E_{эфф}$  в случае  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $HCOOCH_3$  и  $HCOOC_2H_5$  равны соответственно: 26; 20,5; 20; 16; 20,5 и 12,5 ккал/моль.

Таблица 1

Максимальные скорости накопления некоторых продуктов термоокислительной деструкции ПЭО (моль/г·мин) при различных температурах ( $P_{O_2}=400$  мм рт. ст.)

Температура, °C	$H_2O \cdot 10^7$	$CO_2 \cdot 10^7$	$CH_2O \cdot 10^7$	$CH_3CHO \cdot 10^7$	$HCOOCH_3 \cdot 10^7$	$HCOOC_2H_5 \cdot 10^7$
92	3,34	1,0	1,7	0,03	0,2	0,04
102	14,3	2,6	5,0	0,064	0,5	0,08
112	30	5,0	8,3	0,11	1,0	0,11
122	54	9,4	14,2	0,2	2,0	0,2
142	320	32	50	0,6	6,8	0,47
162	1600	170	160	1,8	25	1,4

Таблица 2

Максимальные скорости накопления некоторых летучих продуктов термоокислительной деструкции ППО (моль/г·мин) при различных температурах ( $P_{O_2}=400$  мм рт. ст.)

Температура, °C	$H_2O \cdot 10^6$	$CO_2 \cdot 10^7$	$CH_2O \cdot 10^7$	$CH_3CHO \cdot 10^6$	$CH_3COOCH_3 \cdot 10^7$	$CH_3COCH_3 \cdot 10^7$
71	1,25	0,06	2,5	0,52	0,11	0,016
80	2,5	0,2	3,6	1,1	0,32	0,04
92	5	0,63	5,8	2,5	0,8	0,125
102	12,5	2	8,0	6,6	2	0,32
112	25	4,5	11,2	12,5	4	0,8
122	43,5	10	16	22	10	2
142	145	364	27,4	85	37	7,8
162	400	300	50	320	160	40

Скорости образования некоторых летучих продуктов термоокислительной деструкции ППО приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что с наибольшей скоростью образуется  $H_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_2O$  и несколько медленнее  $CH_3COOCH_3$ ,  $CH_3COCH_3$ . По этим результатам можно вычислить  $E_{эфф}$  для каждого продукта. Расчет показывает, что в случае  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_3COOCH_3$  и  $CH_3COCH_3$   $E_{эфф}$  соответственно равны 20; 28,5; 10; 21,5; 24 и 25 ккал/моль.

При исследовании окисления простых полиэфиров молекулярным кислородом возникает альтернатива, связанная с происхождением кислорода в кислородсодержащих продуктах реакции. Участие газообразного кислорода, либо кислорода полимерной цепи, при образовании того или иного соединения можно доказать, если полимеры окислять кислородом, обогащенным изотопом  $O^{18}$ . Из статистических соображений ясно, что содержание изотопа  $O^{18}$  в продукте должно быть равно содержанию атомов  $O^{18}$  в кислороде газовой фазы при условии образования его с использованием только газообразного кислорода. В таком случае экспериментально найденное отношение этих двух величин показывает вероятность участия молекулярного кислорода в образовании соответствующего соединения.

Таблица 3

Результаты масс-спектрометрического анализа некоторых летучих продуктов окисления ПЭО кислородом обычного состава и кислородом, обогащенным  $O^{18}$  ( $150^\circ$ ,  $P_{O_2}=400$  мм. рт. ст.)

Продукты окисления	$m/e$	Интенсивность пиков			Метна продукта $O^{18}$ , %	Содержание $O^{18}$ в кислороде, %	Содержание газообразного кислорода в продуктах, %																																																																																																																
		обычный кислород	по каталогу [11]	меченый кислород																																																																																																																			
$H_2O$	20	0	--	10,5	9,5	19	50																																																																																																																
	18	100	--	100				$CO_2$	48	0	0	5,6	20	23,2	86	46	0	0	52	$CH_2O$	44	100	100	100	16,5	19	88	32	0	0	14,7		31	0	0	20	0	23,2	0	30	83	88,5	80		29	100	100	100	22,8	23,2	100	28	30	30,9	30	$CH_3CHO$	46	0	0	0	0	23,2	0	45	0	0	0		44	87	88,31	80	0	23,2	0	43	53	50	48		31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05
$CO_2$	48	0	0	5,6	20	23,2	86																																																																																																																
	46	0	0	52				$CH_2O$	44	100	100	100	16,5	19	88	32	0	0	14,7		31	0	0	20	0	23,2	0	30	83	88,5	80		29	100	100	100	22,8	23,2	100	28	30	30,9	30	$CH_3CHO$	46	0	0	0	0	23,2	0	45	0	0	0		44	87	88,31	80	0	23,2	0	43	53	50	48		31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43											
$CH_2O$	44	100	100	100	16,5	19	88																																																																																																																
	32	0	0	14,7					31	0	0	20	0	23,2	0	30	83	88,5	80		29	100	100	100	22,8	23,2	100	28	30	30,9	30	$CH_3CHO$	46	0	0	0	0	23,2	0	45	0	0	0		44	87	88,31	80	0	23,2	0	43	53	50	48		31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																							
	31	0	0	20	0	23,2	0																																																																																																																
	30	83	88,5	80					29	100	100	100	22,8	23,2	100	28	30	30,9	30	$CH_3CHO$	46	0	0	0	0	23,2	0	45	0	0	0		44	87	88,31	80	0	23,2	0	43	53	50	48		31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																																			
	29	100	100	100	22,8	23,2	100																																																																																																																
	28	30	30,9	30				$CH_3CHO$	46	0	0	0	0	23,2	0	45	0	0	0		44	87	88,31	80	0	23,2	0	43	53	50	48		31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																																															
$CH_3CHO$	46	0	0	0	0	23,2	0																																																																																																																
	45	0	0	0					44	87	88,31	80	0	23,2	0	43	53	50	48		31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																																																											
	44	87	88,31	80	0	23,2	0																																																																																																																
	43	53	50	48					31	0	0	0	0	23,2	0	29	100	100	100	$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																																																																							
	31	0	0	0	0	23,2	0																																																																																																																
	29	100	100	100				$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100	60	26,5	27,34	18		32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																																																																																			
$H_3COOCH$	62	0	0	5,4	22,8	23,2	100																																																																																																																
	60	26,5	27,34	18					32	38	34,04	31	22,8	23,2	100	31	100	100	100		29	65	65,05	43																																																																																															
	32	38	34,04	31	22,8	23,2	100																																																																																																																
	31	100	100	100					29	65	65,05	43																																																																																																											
	29	65	65,05	43																																																																																																																			

Таблица 4

Результаты масс-спектрометрического анализа некоторых летучих продуктов окисления ПЭО кислородом обычного состава и кислородом, обогащенным  $O^{18}$  ( $150^\circ$ ,  $P_{O_2}=400$  мм. рт. ст.)

Продукты окисления	$m/e$	Интенсивность пиков			Метна продукта $O^{18}$ , %	Содержание $O^{18}$ в кислороде, %	Содержание газообразного кислорода в продуктах, %																																																																																																																
		обычный кислород	по каталогу [11]	меченый кислород																																																																																																																			
$H_2O$	20	0	--	15	13	26	50																																																																																																																
	18	100	--	100				$CO_2$	48	0	0	29	37,5	50	75	46	0	0	135	$CH_2O$	44	100	100	100	2,2	26	8,5	32	0	--	2,25		30	100	--	100	33	50	67	46	0	0	32	$CH_3CHO$	45	0	0	23	33	50	67	44	90	88,37	72		43	48	50	47	25	26	100	31	0	0	50		29	100	100	100	25	26	100	76	0	0	5	$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100
$CO_2$	48	0	0	29	37,5	50	75																																																																																																																
	46	0	0	135				$CH_2O$	44	100	100	100	2,2	26	8,5	32	0	--	2,25		30	100	--	100	33	50	67	46	0	0	32	$CH_3CHO$	45	0	0	23	33	50	67	44	90	88,37	72		43	48	50	47	25	26	100	31	0	0	50		29	100	100	100	25	26	100	76	0	0	5	$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100											
$CH_2O$	44	100	100	100	2,2	26	8,5																																																																																																																
	32	0	--	2,25					30	100	--	100	33	50	67	46	0	0	32	$CH_3CHO$	45	0	0	23	33	50	67	44	90	88,37	72		43	48	50	47	25	26	100	31	0	0	50		29	100	100	100	25	26	100	76	0	0	5	$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																							
	30	100	--	100	33	50	67																																																																																																																
	46	0	0	32				$CH_3CHO$	45	0	0	23	33	50	67	44	90	88,37	72		43	48	50	47	25	26	100	31	0	0	50		29	100	100	100	25	26	100	76	0	0	5	$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																																			
$CH_3CHO$	45	0	0	23	33	50	67																																																																																																																
	44	90	88,37	72					43	48	50	47	25	26	100	31	0	0	50		29	100	100	100	25	26	100	76	0	0	5	$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																																															
	43	48	50	47	25	26	100																																																																																																																
	31	0	0	50					29	100	100	100	25	26	100	76	0	0	5	$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																																																											
	29	100	100	100	25	26	100																																																																																																																
	76	0	0	5				$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100	45	0	0	35		43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																																																																							
$CH_3COOCH_3$	74	16	15,21	15	25	26	100																																																																																																																
	45	0	0	35					43	100	100	100	24	26	92	60	0	0	12,5	$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																																																																																			
	43	100	100	100	24	26	92																																																																																																																
	60	0	0	12,5				$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92	45	0	0	32,3		43	100	100	100																																																																																															
$CH_3COCH_3$	58	38	37,35	39	24	26	92																																																																																																																
	45	0	0	32,3					43	100	100	100																																																																																																											
	43	100	100	100																																																																																																																			

Существенная разница была получена при масс-спектрометрическом исследовании содержания  $O^{18}$  в продуктах термоокислительной деструкции ПЭО и ППО. Некоторые результаты изучения продуктов окисления ПЭО приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, образующиеся при окислении полиэфира небольшие количества  $CH_3CHO$  практически не содержат кислорода газовой фазы. В противоположность этому, один из атомов кислорода метилформиата на 100% образуется из кислорода газовой фазы. Большая часть кислорода  $CH_2O$  и  $CO_2$  получается из кислорода газовой фазы. Молекулы  $H_2O$  содержат примерно одинаковое количество кислорода из газовой фазы и из полимерной цепи.

Некоторые результаты масс-спектрометрического анализа продуктов термоокислительной деструкции ППО приведены в табл. 4. Из данных табл. 4 следует, что в  $CH_2O$  содержится мало атмосферного кислорода. В противоположность этому один из атомов кислорода метилацетата на 100% происходит из кислорода газовой фазы. Много кислорода газовой фазы содержат также ацетон,  $CH_3CHO$  и  $CO_2$ . Вода приблизительно в одинаковой мере образуется с использованием как кислорода полимерной цепи, так и кислорода газовой фазы.

Изменение структуры вещества конденсированной фазы при окислении ПЭО и ППО проявляется в ИК-спектрах в виде увеличения с глубиной превращения интенсивности полос поглощения с максимумами в области частот 3390 и 1730  $cm^{-1}$ . В соответствии с данными [12], они могут быть отнесены к валентным колебаниям связанной гидроксильной и карбонильной групп.

### Обсуждение результатов

Ранее [6, 7] было установлено, что реакция окисления простых полиэфиров является цепной по природе и, по-видимому, идет по механизму с вырожденными разветвлениями. С учетом изложенных экспериментальных данных, последнее представляется очевидным, причем за автоускорение процесса ответственны реакции распада гидроперекисей.

Действительно, сопоставляя по ходу превращения скорости реакции по какому-нибудь параметру с концентрацией гидроперекисных групп, можно убедиться в их симбатности. Такая зависимость всегда имеет место, если в актах распада промежуточного продукта реакции образуются свободные радикалы.

Для примера некоторые результаты корреляции концентрации гидроперекисей полиалкиленоксидов со скоростями поглощения кислорода приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, во всех случаях скорость поглощения кислорода прямо пропорциональна концентрации гидроперекиси.

Кинетические кривые поглощения кислорода каждым полимером при различных температурах удовлетворительно трансформируются путем изменения масштаба по оси времени. Зависимость коэффициентов трансформации от температуры изображена на рис. 3 в координатах:  $\lg k - 1/T$ .

Из наклона прямых, приведенных на рис. 3, нетрудно вычислить  $E_{эфф}$  для ПЭО (29,5 *ккал/моль*) и для ППО (20,5 *ккал/моль*). Такие значения  $E_{эфф}$  характерны для цепных реакций с вырожденными разветвлениями и хорошо согласуются со значениями  $E_{эфф}$  для отдельных продуктов, которые приведены выше.

При известном распределении кислорода газовой фазы по продуктам деструкции, на основании кинетических данных, можно сделать определенные выводы и относительно последовательности реакций, ответственных за превращение полиэфиров.

Для того, чтобы подчеркнуть при этом качественное различие в окислении ПЭО и ППО, целесообразно результаты ряда опытов представить так, как сделано на рис. 4.

Как видно из рис. 4, а, при окислении ПЭО в начале реакции практически весь поглощенный кислород заключен в гидроперекиси. При дальнейшем окислении в заметной мере начинает сказываться ее распад, чему соответствует появление воды и формальдегида. Когда достигается максимальная концентрация гидроперекиси, образование продуктов осуществляется с максимальной скоростью. Ясно, таким образом, что гидроперекиси ПЭО — первичные продукты термоокислительной деструкции.

Количество поглощенного кислорода по ходу превращения ПЭО равно сумме числа молей гидроперекиси и удвоенного числа молей воды. Поскольку вода, несомненно, происходит из гидроперекиси, то баланс по поглощенному кислороду и кис-

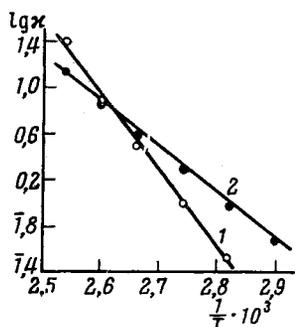


Рис. 3. Зависимость коэффициента трансформации ( $x$ ) кинетических кривых поглощения кислорода ПЭО (1) и ППО (2) от температуры;  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст.

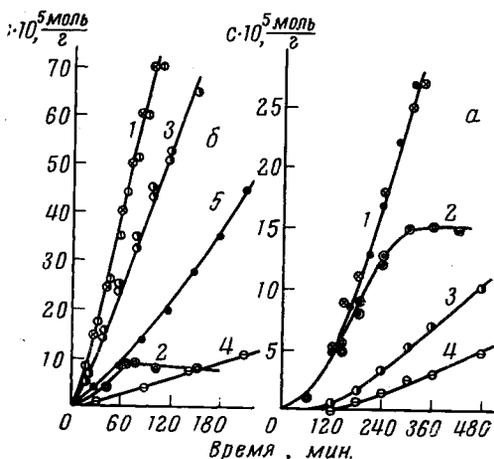


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода (1), накопления гидроперекиси (2), воды (3), формальдегида (4) и ацетальдегида (5) при  $92^\circ$  и  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст. в случаях ПЭО (а) и ППО (б). Точки с крестиками — гидроперекись ПЭО с удвоенным количеством воды и гидроперекись ППО с водой и ацетальдегидом

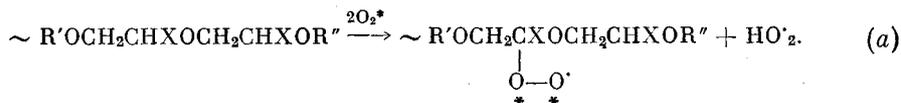
лороду, израсходованному на образование гидроперекиси, сходится с учетом распада последней по такому механизму, когда одна молекула воды образуется при разрушении двух гидроперекисных групп.

По окислению ППО, как следует из рис. 4, б, далеко не весь поглощенный кислород на первых стадиях процесса обнаруживается в гидроперекиси. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что кривые накопления воды и ацетальдегида с самого начала окисления лежат выше кривой накопления гидроперекиси. Это означает [13], что основные летучие продукты термоокислительной деструкции ППО получают, главным образом, не из гидроперекиси, кинетика накопления которой характеризуется кривой 2, а по параллельным путям. В противном случае при временах, близких к началу реакции, скорость накопления их должна быть равной нулю.

Закономерности образования воды и ацетальдегида можно понять, предположив, что при окислении полиэфира существует и такая гидроперекись, которая в силу структурных особенностей нестабильна. Если считать, что моль воды соответствует молю распавшейся гидроперекиси, то, как видно из рис. 4, б, по ходу процесса суммарное число молей гидроперекиси и ацетальдегида практически равно числу молей поглощенного кислорода. В таком случае, очевидно, к ацетальдегиду приводят процессы либо термического крекинга перекисных радикалов, либо такой распад «нестабильной» гидроперекиси ППО, при котором образуется ацетальдегид, но не получается воды.

Наблюдаемые экспериментально факты можно объяснить следующей схемой цепного превращения полиалкиленоксидов в реакции с молекулярным кислородом.

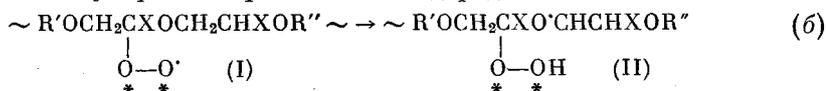
В начальный период реакции по общепринятым схемам образуются перекисные макрорадикалы:



Здесь и в дальнейшем в случае ПЭО X равно H, а в случае ППО X равно CH<sub>3</sub>; звездочкой отмечен кислород газовой фазы.

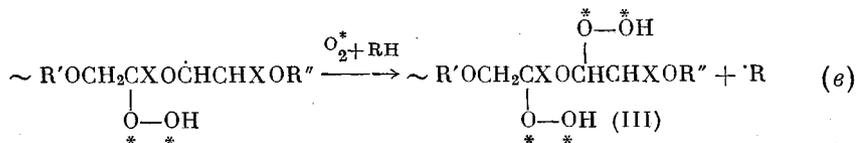
Место первоначальной атаки полимерной цепи ППО определено большой подвижностью атомов водорода у третичного атома углерода.

Продолжение кинетической цепи окисления осуществляется в результате внутримолекулярного отрыва атома водорода:

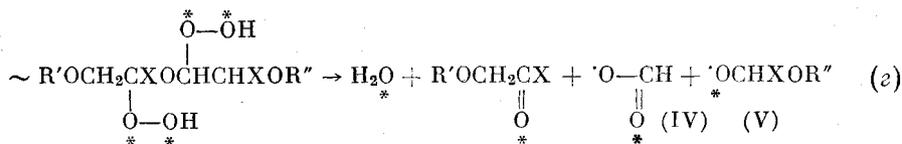


Внутримолекулярные реакции перекисных радикалов представляются более вероятными, если не существует пространственных или энергетических затруднений при образовании в переходном состоянии шестичленного циклического комплекса [14, 15]. Все это, по-видимому, имеет место при окислении не только простых эфиров [16, 17], но и полиалкиленоксидов.

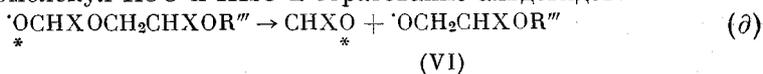
Дальнейшее развитие процесса реализуется в реакциях макрорадикалов II:



При распаде дигидроперекисей III осуществляется механизм вырожденного разветвления; при этом происходит также разрыв полимерной цепи:



Реакции алкоксильных радикалов V ответственны за дальнейшую деградацию макромолекул ПЭО и ППО и образование альдегидов:



При таком распаде радикалов V воспроизводятся алкоксильные радикалы VI, которые структурно отличаются от исходных.

Обрыв кинетических цепей окисления осуществляется при квадратичном взаимодействии перекисных радикалов, причем на макромолекулах ПЭО и ППО получают карбонильные и гидроксильные группы с использованием кислорода газовой фазы [9].

Некоторые особенности в кинетике термоокислительной деструкции ППО объясняются тем, что энергия связей (CH<sub>3</sub>)C—O и (CH<sub>3</sub>)C—C ослаблена на величину в 2—3 ккал/моль [4, 19] по сравнению с энергией связи C—C и C—O неразветвленной цепи ПЭО. По этой причине радикалы II в случае ППО реагируют не только по направлению ε, но и распадаются термически с разрывом связи (CH<sub>3</sub>)C—O. В конечном счете получается



нающееся с крекинга алкоксильных радикалов V, ограничено малым числом актов, поскольку на каждом звене такого распада радикалы могут реагировать и по другому направлению. По этой причине кислород формальдегида и кислород ацетальдегида — продуктов деструкции ПЭО и ППО, соответственно, несколько разбавлен кислородом полимерной цепи. Кроме того, в случае ППО ацетальдегида всегда образуется гораздо больше, чем формальдегида и кислород в последнем является  $O^{16}$ .

Схема процесса предусматривает образование значительных количеств  $CO_2$ , поскольку радикалы IV могут отщеплять атом водорода. Если в деструкции этих радикалов участвует также и молекулярный кислород, то реализуется обнаруженное в  $CO_2$  содержание изотопа  $O^{18}$ .

Тот факт, что вода получается в одинаковой мере как за счет кислорода макромолекулы, так и газовой фазы (независимо от структуры полиэфира [21]) свидетельствует о таком распаде полимерной цепи, когда одновременно осуществляется обмен кислорода воды. Так вода, образующаяся в реакции (e), быстро меняет свой кислород на кислород «немеченой» карбонильной группы по механизму, открытому в работе [22].

При термоокислительной деструкции ПЭО, как предполагается схемой, гидроперекиси будут первичными продуктами реакции. При их распаде по реакции (z) одна молекула воды образуется при разрушении двух гидроперекисных групп.

Термоокислительная деструкция ППО развивается по сходному механизму. Существенные особенности кинетики окисления полиэфира согласуются только с тем обстоятельством, что вследствие меньшей прочности связей  $(CH_3)C-O$  и  $(CH_3)C-C$  параллельно происходит изомеризация и термическая деструкция перекисных радикалов I. Действительно, распад радикалов I по реакциям (e) и (ж) в конечном счете приводит к продуктам, состав которых и «метка» изотопом  $O^{18}$  не отличаются от обнаруженного в опыте.

Когда реакции (e), (ж) имеют значительный вес в процессе, то должны наблюдаться такие закономерности в накоплении воды и ацетальдегида, которые дает эксперимент. В этом случае баланс по кислороду можно свести так, как сделано выше,

Из схемы видно, что при окислении ПЭО и ППО высокомолекулярные альдегиды и кетоны образуются главным образом так, что кислород в группе  $C=O$  происходит из газовой фазы. Следовательно, критерием предполагаемого механизма деструкции могла бы явиться оценка концентрации карбонильных групп, образующихся с участием молекулярного кислорода. С этой целью были сняты ИК-спектры образцов полиэфиров, окисленных при одинаковых условиях обычным кислородом и кислородом, содержащим 50% изотопа  $O^{18}$ . Соответствующие данные представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, в спектрах образцов полимеров, окисленных кислородом  $O^{18}$ , появляется полоса поглощения с максимумом, сдвинутым в область низких частот примерно на  $30\text{ см}^{-1}$  относительно максимума полосы поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$ .

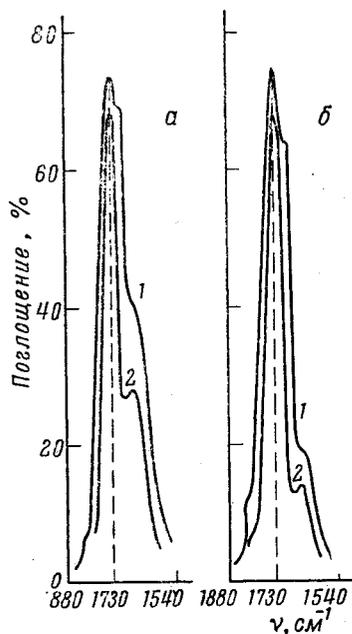


Рис. 5. Участки ИК-спектров образцов ПЭО (а) и ППО (б), окисленных в течение часа при  $150^\circ$  кислородом  $O^{18}$  (1) и обычным кислородом (2);  $P_{O_2} = 400\text{ мм рт. ст.}$

В соответствии с данными [23, 24], новая полоса поглощения может быть отнесена к валентным колебаниям группы  $C=O^{18}$ . Приближенный расчет показывает, что во всяком случае 75% карбонильных групп при окислении полиалкиленоксидов образуются с участием молекулярного кислорода.

На основании этого можно думать, что алкильные радикалы ПЭО и ППО — предшественники перекисных радикалов I, главным образом присоединяют кислород, а не распадаются термически с образованием группы  $C=O^{16}$ .

Вопрос об образовании продуктов, количество которых относительно мало, не обсуждается. Отметим лишь, что к ним приводят реакции радикалов, которые предусмотрены схемой процесса. Существенно, что при этом продукты всегда могут пометиться изотопом  $O^{18}$  так, как обнаружено экспериментально.

### Выводы

1. Термоокислительная деструкция полиалкиленоксидов происходит по ценному механизму с вырожденными разветвлениями. Разветвляющимися продуктами являются гидроперекиси полиэфиров.

2. Показано, что гидроперекиси полиэтиленоксида — первичные продукты реакции. При окислении полипропиленоксида параллельно происходит термический распад радикалов.

3. Установлено, что основные летучие продукты окисления полиэтиленоксида  $H_2O$ ,  $CH_2O$  и  $CO_2$ , а полипропиленоксида —  $H_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_2O$ ,  $CO_2$  и метилацетат.

4. Доказано с помощью изотопа  $O^{18}$  происхождение кислорода в продуктах термоокислительной деструкции полиэфиров.

5. Методом ИК-спектроскопии показано, что карбонильный кислород, накапливающийся в нелетучих продуктах, принадлежит главным образом газовой фазе.

6. Предложен механизм реакции полиалкиленоксидов с молекулярным кислородом, объясняющий наблюдаемые факты.

Филиал института химической физики  
АН СССР  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 IV 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
2. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, Успехи химии, 31, 657, 1962.
3. К. С. Казанский, Диссертация, 1965.
4. G. S. Straus, S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 36, 183, 1959.
5. В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, В. И. Сускина, Г. И. Кушлина, Тр. по химии и химической технологии, Горький, 1962, № 2, 459.
6. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 156.
7. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 986, 1964.
8. L. Dulog, G. Stork, Makromolek. Chem., 91, 50, 1966.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Ф. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
10. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.
11. Catalog of Mass-Spectral Data, Amer. Petroleum Institute Research Projects, 44, Washington.
12. Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
13. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
14. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966.
15. F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4000, 1957.
16. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251, 1958.
17. A. Rieche, Chem. Ber., 75, 1016, 1942.

18. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. In. J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925, 1964.
19. Энергия разрыва химических связей, под ред. В. Н. Кондратьева, Изд-во АН СССР, 1962.
20. K. Wassermel, E. Fisher, K. Gutweiler, H. D. Cherman, Kunststoffe, 54, 410, 1964.
21. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., 8, 1990, 1966.
22. M. Cohn, H. C. Urey, J. Amer. Chem. Soc., 60, 679, 1938.
23. M. Halmann, S. Pinchael, J. Chem. Soc., 1958, 1703.
24. E. Lippert, D. Satuel, E. Fishu, Ber. Bunsengesellsch., 69, 155, 1965.

---

## THERMOOXIDATION DEGRADATION OF THE SIMPLETS POLYALKYLENEOXIDES

*R. S. Goglev, M. B. Neiman*

### Summary

Thermooxidation degradation of polyethyleneoxide and polypropyleneoxide has been studied at 70—160° C and oxygen pressure from 20 to 600 mm Hg. Autoaccelerating reaction proceeds on chain mechanism with degenerative branches. Hydroperoxides are the primary products of polyethyleneoxide oxidation. In case of polypropyleneoxide thermal degradation of radicals simultaneously occurs. Distribution of molecular oxygen on the main oxidation products has been shown with the aid of O<sup>18</sup>.