

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том(4) IX

№ 7

1967

УДК 678.55:678.01:54

О ПРОДУКТАХ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДА

А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская

При изучении термоокислительной деструкции полиформальдегида кислородом, содержащим метку — тяжелый изотоп O^{18} , нам удалось прямыми опытами показать [1], что продукты деструкции образуются как в результате непосредственного присоединения кислорода к макромолекуле, так и главным образом в реакциях термического распада полимера, инициированного кислородом. Для выяснения вопроса о механизме окислительной деструкции остальных членов ряда полиоксиалкиленов представляло интерес изучить продукты термоокисления политетраметиленоксида — полимера, у которого длина углеродного фрагмента значительно больше, чем у полиформальдегида $(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n$. Дейвис [2] отмечает сильное влияние кислорода на ускорение падения молекулярного веса политетраметиленоксида при нагревании. При окислении политетраметиленоксида были обнаружены гидроперекиси и показана эффективность ряда антиоксидантов [3].

Методика эксперимента

Политетраметиленоксид (ПТМО) синтезировали катионной полимеризацией тетрагидрофурана в присутствии одной из каталитических систем $FeCl_3 + (CH_3CO)_2O$ или $HClO_4 + (CH_3CO)_2O$ при 0° .

Так как мономер (марки х.ч.) использовали без дополнительной очистки, молекулярный вес ПТМО был сравнительно небольшим (5000—12000). В процессе полимеризации получали ПТМО с ацетатными концевыми группами (ПТМО диацетат). Полимер с гидроксильными концевыми группами (ПТМО диол) получали омылением ПТМО диацетата. Синтезированный ПТМО — твердое воскообразное вещество с т. пл. $\sim 40^\circ$.

Термоокислительную деструкцию ПТМО проводили в вакуумной циркуляционной установке при 150° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. Перед окислением образец вакуумировали при температуре опыта до полного удаления низкомолекулярных примесей (влага, мономер и т. п.).

Продукты деструкции можно разделить на три категории: окисленные полимерные молекулы; высококипящие фрагменты полимера, конденсировавшиеся в реакционном сосуде выше уровня обогрева и, наконец, летучие продукты, которые выносились из горячей зоны током циркулирующего кислорода и вымораживались в ловушках при -183° .

Разделение летучих продуктов проводили хроматографически на колонке высотой 4 м с 10 вес.% полиэтиленгликоля-600, нанесенного на Chromosorb P. Индивидуальные пики анализировали масс-спектрометрически. Продукт деструкции считали идентифицированным при совпадении его масс-спектра и $V_{уд}$ с масс-спектром и $V_{уд}$ стандартного вещества. Остаток окисленного полимера, а также высококипящие продукты исследовали по их ИК-спектрам.

В некоторых опытах для окисления ПТМО использовали кислород, обогащенный изотопом O^{18} , который получали электролизом тяжелокислородной воды. Хемилюминесценцию, возникающую при инициированном окислении ПТМО в растворе в уксусной кислоте при 60° , фиксировали при помощи прибора СНК-7, разработанного в ИХФ АН СССР [4].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые поглощения кислорода различными образцами ПТМО. Образцы отличались природой концевых групп и степенью очистки от следов катализатора. Кривые имеют S-образный характер и приблизительно одинаковые периоды индукции. По окончании периода индукции образцы окислялись с различными скоростями, причем увеличение количества примесей в образце приводило к увеличению скорости окисления. Из рис. 1 видно, что образцы ПТМО, в которых не были обнаружены примеси, окислялись с одинаковой скоростью, независимо от природы концевых групп. Последнее обстоятельство позволило предположить единый механизм термоокисления как ПТМО диацетата, так и ПТМО диола в том случае, когда полимер был достаточно чист.

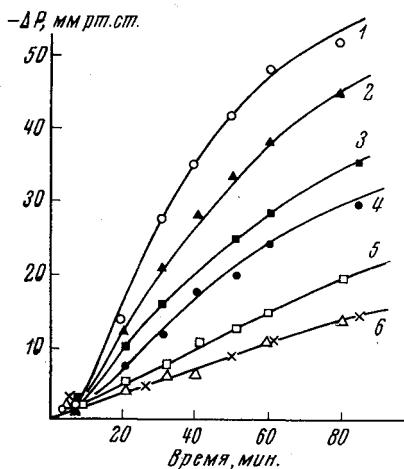


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода образцами ПТМО при 150°:

1 — диацетат, зольность 0,4 вес.%; 2 — диацетат, зольность 0,25 вес.%; 3 — диол, зольность 0,1 вес.%; 4 — диацетат, зольность 0,07 вес.%; 5 — диол, зольность 0,01 вес.%; 6 — диацетат, зольность не обнаружена (\times); диол, зольность не обнаружена (Δ)

кислородсодержащих продуктов можно объяснить реакцией окисления ПТМО кислородом газовой фазы. Однако некоторые из этих продуктов могли бы получиться в результате термического распада полимерной цепи, содержащей кислород — гетероатом полимера. Для выяснения этого вопроса было проведено окисление ПТМО диацетата меченным кислородом.

В таблице представлены наиболее характерные пики масс-спектров кислородсодержащих продуктов, получающихся при окислении обычным и меченным кислородом. Для сравнения для некоторых продуктов приводятся масс-спектры, взятые из каталога [5]. Участие кислорода газовой фазы в образовании продуктов деструкции характеризуется отношением содержания метки в продукте и в газообразном кислороде. Из таблицы видно, что один атом кислорода n -пропилформиата и оба кислородных атома углекислого газа обязаны своим происхождением кислороду газовой фазы. Напротив, n -пропиловый спирт и n -пропилацетат образуются только из полимерной молекулы. Остальные кислородсодержащие продукты образуются как вследствие реакций присоединения кислорода газовой фазы, так и в результате термического распада полимерной цепи.

В ИК-спектре ПТМО по мере его окисления наблюдаются изменения в диапазоне частот 3450, 1700 и 1180 cm^{-1} (рис. 3). Исследование подвергали образцы ПТМО как с ацетатными, так и с гидроксильными концевыми группами, так что всегда имелась возможность изучать изменения

обнаруженые примеси, окисляясь с одинаковой скоростью, независимо от природы концевых групп. Последнее обстоятельство позволило предположить единый механизм термоокисления как ПТМО диацетата, так и ПТМО диола в том случае, когда полимер был достаточно чист.

На рис. 2 представлена хроматограмма продуктов окислительной деструкции ПТМО диацетата, образующихся на начальной стадии процесса. Газовый пик в основном состоит из двуокиси углерода и этилена; в небольших количествах обнаружен также пропилен. В летучих продуктах были идентифицированы ацетальдегид, пропионовый альдегид, n -пропилформиат, n -пропилацетат, n -пропиловый спирт и вода.

Масс-спектрометрически установлено присутствие формальдегида в летучих продуктах. В процессе окисления образуется водород, который был определен при масс-спектрометрическом изучении состава газовой фазы до и после окисления.

Образование в процессе деструкции кислородсодержащих продуктов можно объяснить реакцией окисления ПТМО кислородом газовой фазы. Однако некоторые из этих продуктов могли бы получиться в результате термического распада полимерной цепи, содержащей кислород — гетероатом полимера. Для выяснения этого вопроса было проведено окисление ПТМО диацетата меченным кислородом.

В таблице представлены наиболее характерные пики масс-спектров кислородсодержащих продуктов, получающихся при окислении обычным и меченным кислородом. Для сравнения для некоторых продуктов приводятся масс-спектры, взятые из каталога [5]. Участие кислорода газовой фазы в образовании продуктов деструкции характеризуется отношением содержания метки в продукте и в газообразном кислороде. Из таблицы видно, что один атом кислорода n -пропилформиата и оба кислородных атома углекислого газа обязаны своим происхождением кислороду газовой фазы. Напротив, n -пропиловый спирт и n -пропилацетат образуются только из полимерной молекулы. Остальные кислородсодержащие продукты образуются как вследствие реакций присоединения кислорода газовой фазы, так и в результате термического распада полимерной цепи.

В ИК-спектре ПТМО по мере его окисления наблюдаются изменения в диапазоне частот 3450, 1700 и 1180 cm^{-1} (рис. 3). Исследование подвергали образцы ПТМО как с ацетатными, так и с гидроксильными концевыми группами, так что всегда имелась возможность изучать изменения

в тех областях спектра, где полимер не имеет собственных частот поглощения. На рис. 4, а и 4, б, где представлена область валентных колебаний карбонильных групп ИК-спектра деструктированного ПТМО, наблюдается появление интенсивной полосы с частотой поглощения 1732 см^{-1} . Эта полоса асимметрична в сторону высокочастотной области, а на глубоких стадиях окисления обнаруживает перегиб с частотой 1710 см^{-1} . В соответствии с работами [6—8] полосы 1732 и 1710 см^{-1} были отнесены к валентным колебаниям соответственно альдегидных и карбоксильных карбонильных групп.

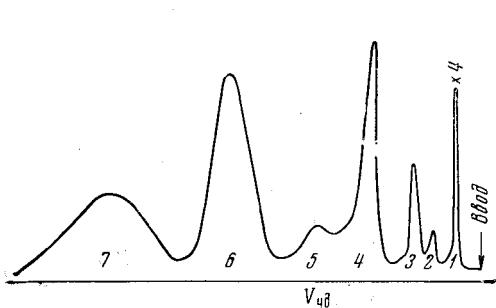


Рис. 2

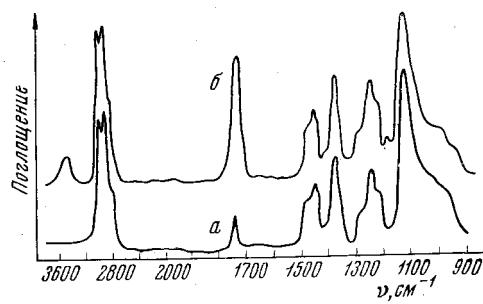


Рис. 3

Рис. 2. Хроматограмма летучих продуктов термоокисления ПТМО диацетата:
1 — газовый пик (CO_2 , C_2H_4 и следы C_3H_6); 2 — ацетальдегид; 3 — пропионовый альдегид;
4 — пропилформиат; 5 — пропилпантат; 6 — *n*-пропиловый спирт; 7 — вода

Рис. 3. ИК-спектр ПТМО диацетата:
а — исходного; б — окисленного при 150° в течение 2 час.

В процессе деструкции в ИК-спектре ПТМО появляется полоса поглощения с частотой 1180 см^{-1} . Интенсивность этой полосы увеличивается по мере окисления полимера (рис. 4, в). Появление этой полосы, находящейся в диапазоне частот валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ сложных эфиров, а также явная асимметрия полосы 1732 см^{-1} на высокочастотном склоне, свидетельствуют об образовании в процессе термоокислительной деструкции ПТМО сложноэфирных групп [6, 9]. Валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ связи в сложных эфирах с частотой 1180 см^{-1} наблюдались у формиатов [10]. По величинам полос 1732 и 1180 см^{-1} можно оценить относительное содержание альдегидных и сложноэфирных групп в окисленном полимере. Полоса поглощения альдегидных карбонильных групп 1732 см^{-1} асимметрична за счет наложения полосы карбонильных групп сложных эфиров. Поэтому даже для грубой оценки необходимо знать порядок величин интегральных интенсивностей карбонильных групп альдегидов и сложных эфиров, а также эфирных связей в сложных эфирах. С этой целью нами были сняты ИК-спектры ряда альдегидов и сложных эфиров. Анализ показал, что при одинаковом мольном содержании, соотношение площадей полос поглощения альдегидных $\text{C}=\text{O}$, сложноэфирных $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и сложноэфирных $\text{C}=\text{O}$ связей мало отличается от $1 : 1,5 : 2$.

Из рис. 3 видно, что площадь полосы 1732 см^{-1} во много раз больше площади полосы 1180 см^{-1} . Это обстоятельство, с учетом приведенного выше соотношения эквимолекулярных площадей карбонильных и эфирных полос, говорит о том, что в окисленном ПТМО содержание альдегидных групп значительно превышает содержание сложноэфирных групп.

В ИК-спектре окисленного ПТМО появляется полоса поглощения с частотой 3450 см^{-1} . Интенсивность этой широкой размытой полосы, характерной для валентных колебаний гидроксильных групп, связанных водородной связью, увеличивается по мере окисления полимера.

Для оценки участия кислорода газовой фазы в образовании карбонильных групп в окисленном ПТМО было проведено окисление полимера

кислородом, в молекулах которого содержалось 25% атомов O^{18} . На рис. 5 представлен участок ИК-спектра двух образцов ПТМО диацетата, окисленных в одинаковых условиях, но в атмосфере кислорода разного изотопного

Результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов окисления ПТМО кислородом обычного изотопного состава и кислородом, обогащенным изотопом O^{18}

Продукт деструкции	m/e	Интенсивность пиков I			Содержание метки		
		обычный кислород	по каталогу [5]	меченный кислород			
Пропилформиат	92	0	0	0*			
	90	0	0	0,06			
	88	0,27	0,33	0,20			
	49	0	0	2,1			
	47	7,6	7,5	6,8			
	42	71	71	73	23	25	~ 100
	33	0	0	0*			
	31	100	100	100			
<i>n</i> -Пропиловый спирт	62	0	0	0			
	60	6,7	6,4	7,0			
	59	9,0	9,1	10			
	33	0,9	1,1	1,1			
	31	100	100	100			0
Пропилацетат	75	0	0	0			
	73	11,0	10,4	9,3			
	63	0	0	0			
	61	22	20	19			
	45	3,0	3,0	3,8			
	43	100	100	100			
Ацетальдегид	46	0	0	11			
	44	85	88	79			
	43	45	50	40			
	31	0	0	14			
	29	100	100	100			~ 50
Пропионовый альдегид	60	0	0	8			
	58	60	64	50			
	29	100	100	100			~ 50
CO_2	48	0	0	8			
	46	0	0	58			
	44	100	106	100	23 **	25	~ 100
CH_2O ***	32	0		5			
	30	100		100			
H_2O	20	0		14			
	18	100		100			
					12	25	~ 50

* В молекуле пропилформиата содержатся два атома кислорода. Осколок CH_3O^+ не содержит кислорода газовой фазы, вследствие чего отсутствует признак метки — m/e 33.

** Содержание метки в $CO_2 = (0,5 I_{46} + I_{48}) / (I_{44} + I_{46} + I_{48})$.

*** За 100 принята величина молекулярного пика; во всех остальных случаях за 100 принята величина максимального пика в спектре.

го состава. Полоса поглощения полимера, окисленного меченным кислородом, обнаруживает перегиб на частоте 1700 cm^{-1} , который отсутствует у образца, окисленного кислородом обычного изотопного состава. Естественно предположить, что этот перегиб отвечает появлению карбонильных групп $C=O^{18}$ в окисленном ПТМО. Величина изотопного сдвига в карбо-

нильных группах, меченных по кислородному атому, составляет $32-34 \text{ см}^{-1}$ [11, 12]. Отсюда следует, что меченные карбонильные группы принадлежат альдегиду. Образцы ПТМО, чьи спектры представлены на рис. 5, окисляли в течение 1 часа. За это время в полимере накапливается неизначительное количество сложноэфирных групп, чем и объясняется отсутствие явных признаков появления сложноэфирных C=O^{18} на рис. 5. Приближенная оценка величин полос поглощения меченых и немеченых альдегидных групп на рис. 5 с учетом изотопного состава кислорода газовой фазы показала, что по крайней мере 50% альдегидных групп, возникающих при термоокислении ПТМО, обязаны своим происхождением кислороду полимера.

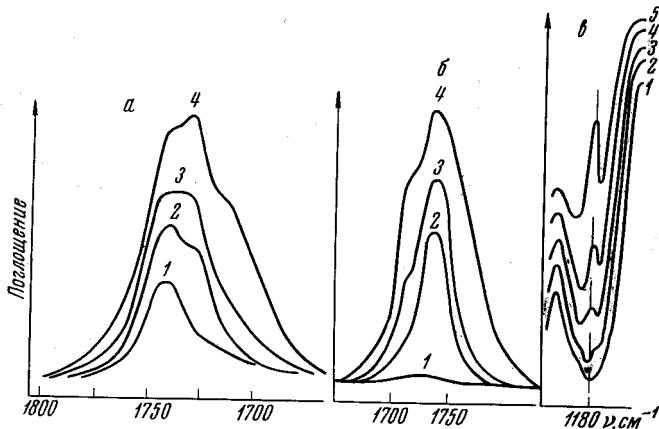


Рис. 4. Области ИК-спектра ПТМО в ходе термоокисления при 150° :

a и *b* — валентные колебания карбонильных групп (*a* — ПТМО диацетат, ИК-спектрометр Hilger; *b* — ПТМО диол, ИК-спектрометр UR-10): 1 — исходный, 2 и 3 — окисление в течение 1 и 2 час. соответственно, 4 — высококипящие продукты деструкции; *c* — валентные колебания простой эфирной связи: 1 — исходный, 2, 3 и 4 — окисление в течение 1, 2 и 3 час. соответственно, 5 — высококипящие продукты деструкции

ИК-спектр высококипящих продуктов деструкции качественно не отличается от спектра окисленного полимера (рис. 3). Поэтому можно считать, что эти продукты обладают строением окисленного полимера, но имеют гораздо более низкий молекулярный вес.

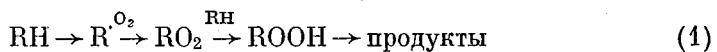
Для исследования возможности образования при окислении ПТМО перекисных радикалов мы применили метод хемилюминесценции [4]. При продувании воздуха через раствор ПТМО в ледяной уксусной кислоте в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты при 60° возникала хемилюминесценция (рис. 6). Интенсивность свечения быстро уменьшалась, если вместо воздуха начинали продувать через систему аргон. Подобный эффект также наблюдали, если в окисляющийся полимер вводили антиоксидант.

По мере расходования ингибитора свечение увеличивалось. Исходя из существующих представлений [4], эти факты объясняются образованием при термоокислительной деструкции ПТМО перекисных радикалов, при рекомбинации которых возникает свечение.

Таким образом, при окислении ПТМО было обнаружено следующее: образование перекисных радикалов, при рекомбинации которых возникает хемилюминесценция; образование и накопление гидроперекисей [3]; *S*-образный характер кинетической кривой поглощения кислорода; эффективность антиоксидантов радикального типа [3]. Эти данные позволяют считать, что термоокислительная деструкция ПТМО является радикаль-

но-цепным процессом с вырожденными разветвлениями на гидроперекисях.

Естественно было предположить, что цепной процесс окисления развивается здесь по схеме, аналогичной схеме жидкофазного окисления углеводородов [13]:



В литературе отсутствуют данные о количественном влиянии на прочность C—H-связей атома кислорода в простых эфирах. Однако по аналогии с окислением низкомолекулярных простых эфиров [14, 15] наиболее вероятным местом атаки кислородом полимерной цепи является α -метиленовая группа. В пользу этого предположения говорит образование при

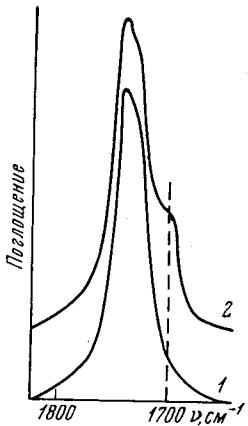


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектр ПТМО диацетата, окисленного при 150° в течение 1 часа:

1 — кислородом, содержащим 25% атомов O¹⁸; 2 — кислородом обычного изотопного состава

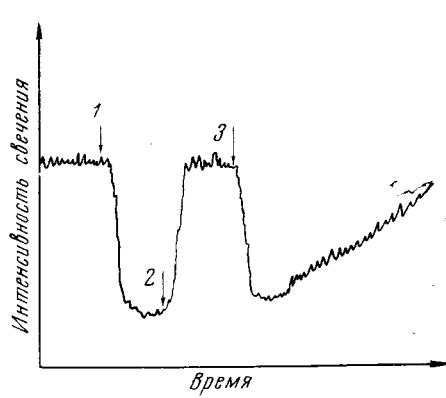


Рис. 6

Рис. 6. Хемилюминесценция при окислении ПТМО
Стрелками отмечены моменты: 1 — замены воздуха аргоном, 2 — возобновление окисления, 3 — введения ингибитора в систему

окислении ПТМО больших количеств пропилформиата, у которого один кислородный атом — гетероатом полимера, а другой — из газовой фазы.

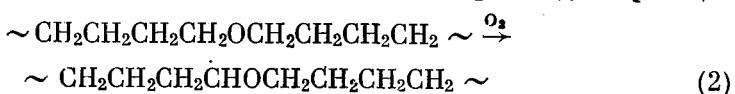
При сопоставлении данных о прочности связи C—H в различных органических соединениях [16] с данными о химических сдвигах в спектрах ЯМР этих соединений [17] наблюдается взаимосвязь этих величин.

Такая связь может быть прослежена на многочисленных примерах, в частности, при сравнении прочности связей C—H и величин химических сдвигов линейных насыщенных углеводородов и спиртов. Это сравнение также показывает, что влияние кислородного атома в спиртах практически не распространяется дальше α -углеродного атома, т. е. энергия связи C—H, стоящей в β -положении к кислородному атому, приблизительно равна энергии связи в метиленовых группах насыщенных углеводородов (~ 94 ккал/моль).

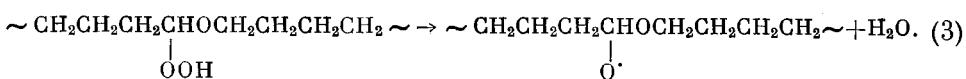
Простые эфиры и спирты обладают сходным строением — наличием прямой связи алкильного радикала с атомом кислорода. Кроме того, величины химических сдвигов протонов, находящихся в их α -метиленовых группах, практически равны ($\tau_{\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}} = 6,4$; $\tau_{\text{C}-\text{CH}_2\text{OR}} = 6,6$).

Поэтому можно принять прочность связи α -C—H в простых эфирах равной приблизительно 88 ккал/моль, как это имеет место в спиртах. Таким образом, разрыв связей α -, а не β -C—H в реакции окисления дает

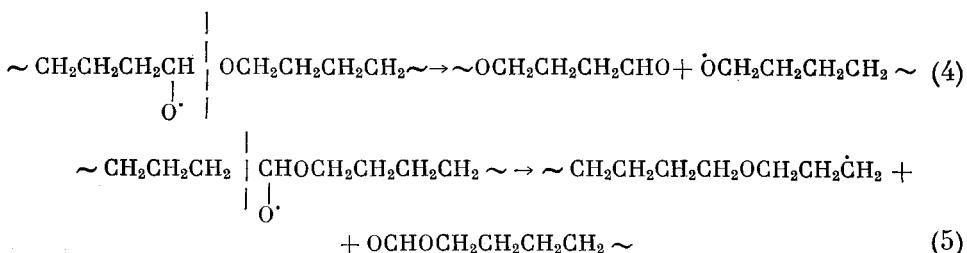
выигрыш в $94 - 88 \approx 6$ ккал/моль, в связи с чем преобладает реакция



В результате развития цепи окисления (1) образуется полимерная гидроперекись, которая распадается обычным путем с образованием меченого алкооксильного радикала и меченой воды *:



Меченный алкооксильный радикал, образующийся при реакции (3), распадается с разрывом соседней C—O или C—C связей

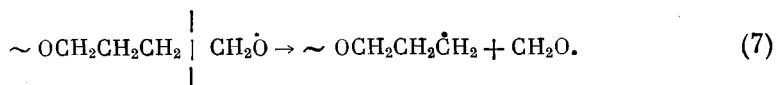


В реакции (4) при распаде алкооксильного радикала по C—O образуется немеченный алкооксильный радикал и осколок полимера с конечной меченой альдегидной группой. При разрыве связи C—C в реакции (5) образуется алкильный радикал и осколок полимера с концевой меченой сложноэфирной группой.

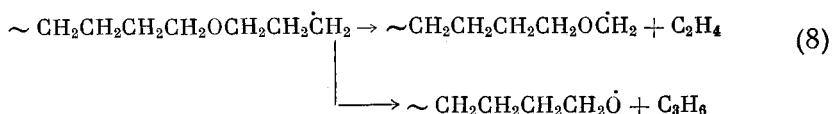
При отрыве немеченым алкооксильным радикалом водорода от макромолекулы образуется концевая гидрооксильная группа



В результате распада немеченного алкооксильного радикала образуется немеченный формальдегид

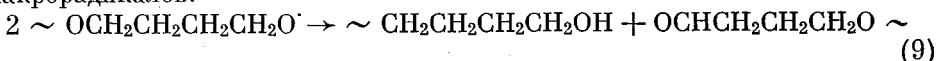


Образующийся алкильный радикал, вероятно, распадается с отщеплением этилена и пропилена



или начинает новую цепь окисления реакции (1). В этом случае образуется меченный первичный алкооксильный радикал, при распаде которого по реакции (7) получается меченный формальдегид.

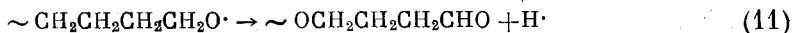
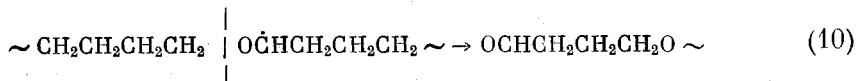
Немеченая концевая альдегидная группа может образоваться в результате реакции диспропорционирования двух немеченных алкооксипротонов:



Однако из-за больших размеров этих радикалов вероятность их нахожде-

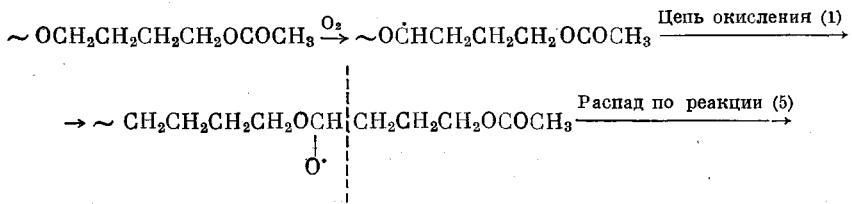
* В дальнейшем под меченым продуктом будем понимать продукт, содержащий кислород газовой фазы.

ния в одной клетке мала. Поэтому образование немеченых альдегидных групп осуществляется, вероятно, другими путями:



Реакция (10), по-видимому, преобладает, так как водород, образующийся по реакции (11), обнаружен лишь в незначительном количестве. Распад полиалкиленоксидов по реакции (10) наблюдался при радиационном воздействии на полиформальдегид и полиэтиленоксид в отсутствие кислорода [18, 19]. Это говорит о том, что отрыв атома водорода от α -метиленовой группы в результате любых видов воздействия на полимер с большой вероятностью приводит к распаду цепи полиоксиалкиленов.

Изменения, происходящие в ИК-спектре ПТМО при его окислении, можно объяснить приведенными выше реакциями. Образование низкомолекулярных продуктов требует разрыва макроцепи в двух местах. В том случае, если продукт образуется из концевой группы полимера, достаточно одного разрыва полимерной цепи. Именно таким образом можно представить появление пропилацетата в продуктах термоокисления ПТМО диацетата. Анализ показал, что пропилацетат не содержит кислорода газовой фазы. Этот факт однозначно определяет образование пропилацетата из концевых групп ПТМО. Для того чтобы оторвать концевую группу, необходимо окислить α -метиленовую группу в соседнем мономерном звене:

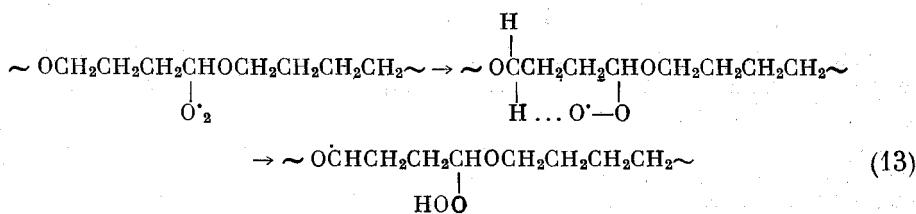


В продуктах деструкции обнаружены функциональные группы, которых нет в исходном полимере; они появляются по мере его окисления. Можно предположить, что сначала в макромолекуле по реакциям (4) — (6) и (10) образуются различные концевые группы, затем в результате реакции окисления, аналогичной реакции (12), появляется продукт деструкции.

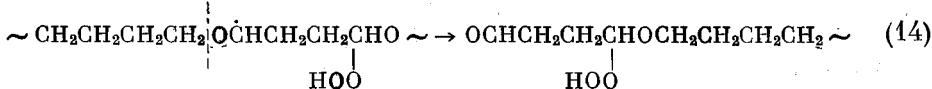
Атака кислородом полимерной молекулы носит статистический характер, поэтому выход продукта с определенной функциональной группой должен быть пропорционален содержанию этой группы в полимере. Такое соответствие наблюдается в высококипящих продуктах деструкции, но оно не соблюдается в летучих продуктах. Как было указано выше, анализ показал, что при окислении ПТМО альдегидных групп образуется гораздо больше, чем сложноэфирных. Напротив, в летучих продуктах больше сложных эфиров, чем альдегидов. Кроме того, пропилформиат образуется в значительно больших количествах, чем пропилацетат на ранних стадиях процесса деструкции ПТМО диацетата, в то время как в полимере имеются концевые ацетатные группы, а формиатных групп практически нет.

Все это заставляет предположить особый механизм образования летучих продуктов деструкции, по которому окисление ближайших α -метиленовых групп происходит взаимосвязанно, а не в результате статистической кислородной атаки, как это имеет место при образовании высококипящих продуктов и пропилацетата.

Возможно, что такое окисление реализуется в результате внутримолекулярного отрыва атома водорода радикалом RO_2 , как это имеет место при окислении некоторых углеводородов [20], по реакции (13):

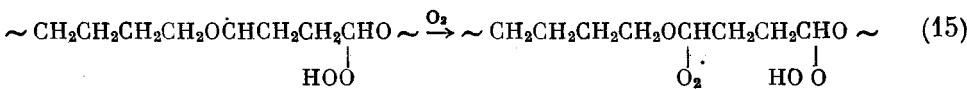


Образовавшийся радикал может распасться так, как это предположено в реакции (10), по реакции (14)



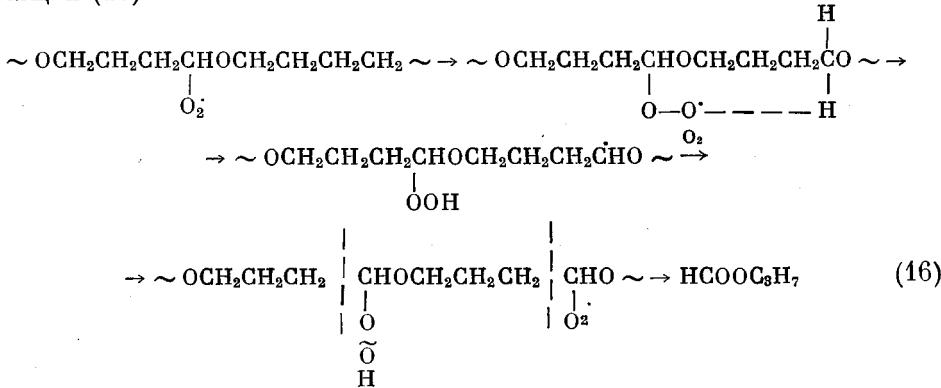
В результате реакции (14) образуется немеченая альдегидная группа, находящаяся в одном мономерном звене с гидроперекисью.

При распаде гидроперекиси с последующим разрывом макроцепи по реакции, аналогичной реакции (12), образуется немеченный пропионовый альдегид. Радикал, образовавшийся в результате реакции (13), может присоединить молекулу кислорода, т. е. начать цепь окисления (1):

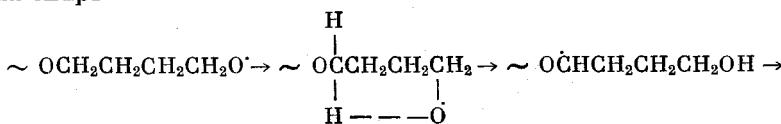


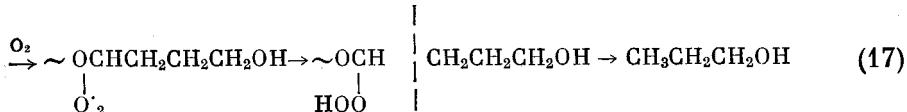
Таким образом, в одном мономерном звене образуются две гидроперекиси. При распаде одной гидроперекиси с последующим разрывом цепи (реакция (5)) образуется меченая альдегидная группа; распад другой гидроперекиси по реакции (12) приводит к образованию меченого пропионового альдегида.

Подобным же образом можно себе представить образование пропилформиата. Здесь внутримолекулярный отрыв водорода осуществляется в реакции (16)



Изомеризация алcoxильного радикала также может инициировать окисление по реакции (17), в результате которой, возможно, образуется *n*-пропиловый спирт





Часть воды, образующейся при термоокислительной деструкции полиформальдегида [1] и ПТМО (см. табл.), не содержит кислорода газовой фазы. Появление воды при радиационной и термической деструкции полиоксиалкиленов при отсутствии кислорода отмечалось в работах [19, 21]. Эти факты еще раз указывают на то, что механизм деструкции полиоксиалкиленов как в присутствии, так и в отсутствие кислорода во многом развивается по аналогичным схемам.

Авторы приносят благодарность В. П. Пшеницыной, С. А. Степанян и Г. В. Волковой за помощь в снятии ИК-спектров и их обсуждение.

Выходы

1. Изучены продукты термоокислительной деструкции политетраметиленоксида. Показано, что термоокислительная деструкция политетраметиленоксида является радикально-ценным процессом.

2. При помощи метода меченых атомов выяснен механизм образования кислородсодержащих продуктов деструкции.

3. Предложен возможный механизм термоокислительной деструкции политетраметиленоксида, объясняющий образование основных продуктов.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
14 VII 1966

Институт химической физики АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, Высокомолек. соед., 8, 1990, 1966.
2. A. Davis, I. H. Goldstein, Makromolek. Chem., 81, 38, 1965.
3. М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, Пласт. массы, 1966, № 1, 42.
4. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.
5. Catalog of Mass-Spectral Data, A. P. J., Projc. 44, Washington.
6. F. Rugg, I. Smith, R. C. Bacos, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
7. J. P. Luongo, J. Polymer Sci., 42, 139, 1960.
8. P. G. Kelleher, L. B. Jassie, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2501, 1965.
9. J. N. Lomonte, Analyt. Chem., 36, 192, 1964.
10. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. M. Halman, S. Pinchas, J. Chem. Soc., 1958, 1703.
12. E. Lippert, D. Samuel, F. Fisher, Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem., 69, 155, 1965.
13. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
14. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251, 1958.
15. E. G. E. Hawkins, Organic Peroxides, E. F. F. Spon Ltd., London, 1961.
16. Энергия разрыва химических связей, под ред. В. Н. Кондратьева, Изд-во АН СССР, 1962.
17. N. M. R. Spectra Catalog, Varian Ass., PaloAlto, Califor., 1962.
18. F. Kurihara, Chem. High Polymer, Japan, 22, 539, 1965.
19. H. Fisher, K. H. Hellwage, U. Johnsen, W. Langbein, Makromolek. Chem., 91, 107, 1966.
20. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4000, 1957.
21. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Kovarskaya, Докл. АН СССР, 154, 631, 1964.

PRODUCTS OF THERMOOXIDATION DEGRADATION OF POLYTETRAMETHYLENEOXIDE

A. B. Blumenfeld, M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya

Summary

At study of products of oxidation of polytetramethyleneoxide by means of labeled atoms technique the role oxidation at thermooxidation degradation has been examined. The results obtained enable to propose the mechanism of the formation of the main products of degradation.