

УДК 678.55:678.01:54

**МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**

*П. А. Окунев, О. Г. Тараканов*

В связи с использованием гидроксилсодержащих олигомеров окисей R алкиленов общей формулы  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{O}-]_x\text{H}$  для получения полиуретанов интерес к таким соединениям за последнее время сильно возрос. Как было показано [1], олигомеры окиси пропилена легко подвергаются термоокислительной деструкции при сравнительно низких температурах, а также при хранении. Полученные из таких полизифиров пенополиуретаны имеют плохие физико-механические свойства, а в случае длительного хранения нестабилизированных полизифиров они становятся полностью непригодными для получения пеноизластов.

В литературе имеется лишь незначительное число публикаций по этому вопросу. Так, например, предлагается схема деструкции поликсипропиленгликолов за счет гидролиза полигликольацеталей, образующихся в процессе синтеза гликолов [2]. Гидролиз такого ацетала дает соответствующий гликоль и альдегид; последний, окисляясь атмосферным кислородом, превращается в надкислоту, которая и вызывает деструкцию поликсипропиленгликоля.

В другом источнике [3] лишь в общих чертах упоминается, что поликсигликоли окисляются по свободно-радикальному механизму с образованием гидроперекисей, разложение которых приводит к образованию кислот и карбонильных соединений.

При изучении эффективности действия некоторых антиоксидантов на термоокислительную деструкцию полизиленоксида и полипропиленоксида (мол. вес, соответственно, 25 000 и 40 000), а также политетрагидрофурана (мол. вес 1130) [4–6] было показано, что торможение окисления ими аналогично действию антиоксидантов на цепные вырожденно-разветвленные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе.

Данная работа посвящена изучению механизма термоокислительной деструкции олигомеров окиси пропилена. Изучение проводили в основном на образце с молекулярным весом 1900, полученным полимеризацией окиси пропилена с использованием в качестве катализатора гидроокиси калия.

**Методика эксперимента и результаты**

Окисление поликсипропиленгликоля (ППГ) производили на циркуляционной установке [7]. Образующиеся при деструкции летучие продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии, а окисленный полизифир анализировали на содержание перекисей и альдегидов, а также определяли кислотность, влажность, содержание гидроксильных групп, молекулярный вес и снимали ИК-спектры.

Предварительные опыты показали, что состав летучих продуктов термоокислительной деструкции полизифира не зависит ни от способа пропускания кислорода, ни от толщины слоя полизифира. Состав летучих продуктов деструкции был одинаков при толщине слоя полизифира 100  $\mu\text{m}$  и 2 см. Это говорит о том, что окисление про-

исходило не только с поверхности, но и в объеме за счет растворенного кислорода аналогично тому, как это происходило при изучении окисления *n*-декана и белого масла [8–13], вязкость которых близка к вязкости изучаемого полизифира (~15 сп при 100°). Из-за малой вязкости полизифира избежать диффузионных процессов и связанных с этим вторичных реакций в этом случае не удается даже в очень тонких слоях. Поэтому по аналогии с *n*-деканом и белым маслом [8–13] окисление полиоксипропиленгликоля проводили в специальном сосуде с термостатирующей рубашкой.

Таблица 1

**Результаты анализа ППГ при окислении**  
(Температура 100°, давление O<sub>2</sub>—400 мм рт. ст.)

Количество поглощенного O <sub>2</sub> , мл	Окисленный полизифир				Полизифир после сушки			
	кислотное число	H <sub>2</sub> O, %	альдегиды в расчете на —C(=O)H, %	активный O*, %	альдегиды в расчете на —C(=O)H, %	активный O*, %	OH, %	мол. вес
Исходный	0,7	0,01	0,048	0,010	0,035	0,0065	1,77	1900
58	1,25	0,21	0,179	0,058	0,089	0,0126	1,66	1770
111	1,95	0,27	0,245	0,095	0,092	0,0173	1,73	1580
208	4,22	0,44	0,448	0,167	0,279	0,0356	1,87	1290
500	11,5	1,31	1,04	0,140	0,242	0,0902	1,85	950

\* Активный кислород определяли полярографически.

кой, который подсоединяли к циркуляционной установке. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой с постоянным числом оборотов. Поскольку проводить анализ окисленного полизифира было удобнее при больших его навесках, то в этом случае брали навеску 20 г при толщине слоя 1 см. При анализе же летучих продуктов использовали навеску 0,25 г при толщине слоя 100 мк, и в этом случае перемешивание магнитной мешалкой не производили.

Вымораживание летучих продуктов осуществляли во всех случаях при —160°, а при исследовании состава газовой фазы — при —20°, чтобы определить соотношение образующихся газов. После поглощения полизифиром определенного количества кислорода (табл. 1) жидкие продукты, сконденсировавшиеся в ампуле при —160°, снова переносили в деструктированный образец и тщательно перемешивали. Затем этот образец анализировали на кислотность, влажность, содержание альдегидов и перекисей. Оставшуюся после этих анализов часть образца тщательно высушивали в вакууме при 100° и интенсивном перемешивании и образец вновь анализировали на содержание альдегидов, перекисей и групп OH. У некоторых из этих образцов после сушки были сняты ИК-спектры.

Количество поглощенного O <sub>2</sub> , мл	К. ч. образца	
	окисленного	после сушки
Исходный	0,7	0,2
95	1,87	0,28
190	3,51	0,48
372	6,92	0,88
578	9,10	1,64

Условия сушки были подобраны таким образом, чтобы из образца были полностью удалены низкомолекулярные вещества, включая альдегиды и кислоты. Выбор этих условий осуществляли по полноте удаления пропионовой кислоты (т. кип. 140°), специально вводимой в образец. Содержание альдегидов определяли полярографическим, а перекисей — полярографическим и йодометрическим методами [14]. Кислотность полизифира выражали в мг KOH на 1 г полизифира и определяли титрованием этанольного раствора полизифира 0,01 н. раствором KOH. Содержание влаги определяли по Фишеру. Молекулярный вес находили эбулиоскопическим методом в хлороформе.

Результаты анализа ППГ при окислении представлены в табл. 1. На рис. 1 приведены кривые поглощения кислорода и накопления перекисей (в расчете на активный кислород) в одних и тех же условиях. В табл. 2 приведены результаты изменения кислотного числа ППГ в зависимости от количества поглощенного кислорода. В данном случае вымороженные при окислении образца летучие продукты обратно в образец не выливали, и поэтому значение кислотного числа (к.ч.) при поглощении одинаковых количеств кислорода меньше, чем у образцов, представленных в табл. 1.

Для изучения влияния концевых групп на термоокислительную деструкцию заменили гидроксильные группы в ППГ на ацетильные и уретановые. Ацетилирование

ППГ проводили уксусным ангидридом в метилэтилкетоне с использованием в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты.

Замену гидроксильных групп на уретановые производили реакцией с фенилизоцианатом. Для этого в полизэфир добавляли двойное количество (от теоретич.) фенилизоцианата и 0,5% триэтиламина. Реакцию проводили при 70° в течение 48 час. После этого избыток фенилизоцианата и катализатор отгоняли под вакуумом.

При ацетилировании замещение гидроксильных групп было полным, а реакция с фенилизоцианатом прошла на 98%. У полученных образцов были сняты кривые поглощения кислорода (рис. 2) по методике, описанной в [1]. Кроме измерения средних молекулярных весов в процессе термоокислительной деструкции проводили также изучение изменения молекулярновесового распределения. С этой целью образец ППГ с мол. весом 1750 окисляли в закрытом сосуде в течение 10 час. при 70° и давлении кислорода 400 мм рт. ст. После сушки (мол. вес его стал 1310) этот и исходный образцы были расфракционированы. Фракционирование проводили методом простой экстракции, описанной в [15]. Результаты представлены на рис. 3.

Состав летучих продуктов окислительной деструкции анализировали хроматографическим методом. Газообразные продукты анализировали на колонке длиной 3 м, заполненной активированным углем, при 68°; газ-носитель — гелий.

Анализ жидких продуктов проводили на колонках с использованием в качестве неподвижных фаз полиэтиленгликоля (мол. вес 300) и трикрезилфосфата. В первом

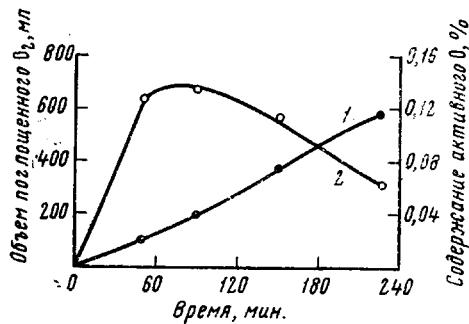


Рис. 1. Поглощение кислорода (1) и накопление гидроперекисей (2) (в расчете на активный кислород) при 100° и давлении  $O_2$  400 мм рт. ст.

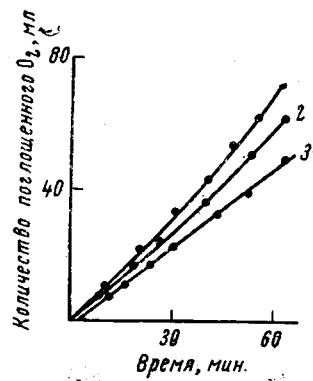


Рис. 2. Поглощение кислорода образцами полизэфиров с ацетильными (1), гидроксильными (2) и уретановыми (3) концевыми группами

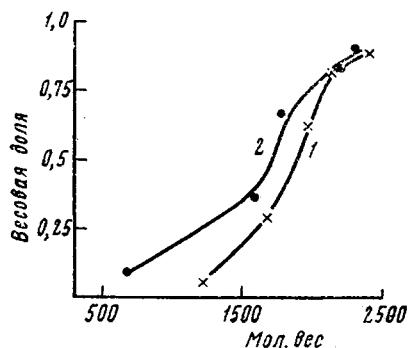


Рис. 3. Изменение молекулярновесового распределения в ППГ после деструкции его в течение 10 час. при 70° и давлении  $O_2$  400 мм рт. ст.

1 — исходный образец; 2 — после деструкции

случае носителем является кирпич, а во втором — хромосорб. На колонке с полиэтиленгликолем хорошо делились низкокипящие компоненты (альдегиды, ацетали, спирты), а на трикрезилфосфате — высококипящие. Было найдено, что в состав летучих продуктов входят: метан, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ацетальальдегид, формальдегид, пропионовый альдегид, ацетон, диметилацеталь, дистилацеталь, метанол, этанол, пропанол, вода, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, пропиленгликоль, ацетол, ацетоациетон.

Состав газовой фазы несложный и его удалось разделить при помощи одной колонки (угольной). Используя детектор по теплопроводности и применив метод «внутренней нормализации» [16] нашли мольное соотношение компонентов газовой фазы: CO : CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1,5 : 1,4 : 0,8 : 0,35. В жидкой фазе из-за большого разнообразия компонентов по химической природе определить качественный состав продуктов довольно сложно.

На основании хроматографического анализа было показано, что весовое соотношение метанол : ацетальдегид : этанол : пропанол : ацетон равно 5,7 : 5,5 : 0,45 : 0,44 : 0,25. Содержание пропионового альдегида сравнимо с содержанием этанола, а содержание диметилацетала и диэтилацетала — незначительно (следы). Кроме хроматографического анализа, содержание ацетальдегида и формальдегида в жидкых продуктах деструкции определяли полярографическим методом, а анализ воды — методом Фишера, так как хроматографический анализ жидкой фазы проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, а на нем ни вода, ни формальдегид не регистрировались. Было найдено, что ацетальдегида содержится 10,6%, формальдегида — 3,5%, воды — 16,4%. Содержание формальдегида и ацетальдегида, определенное полярографически, несколько занижено, так как при вакуумировании окисленного полиэфира (с целью извлечения всех низкомолекулярных продуктов) на стенах охлаждаемой ампулы всегда образуется пленка, состоящая, очевидно, из полиацетальдегида и полиформальдегида.

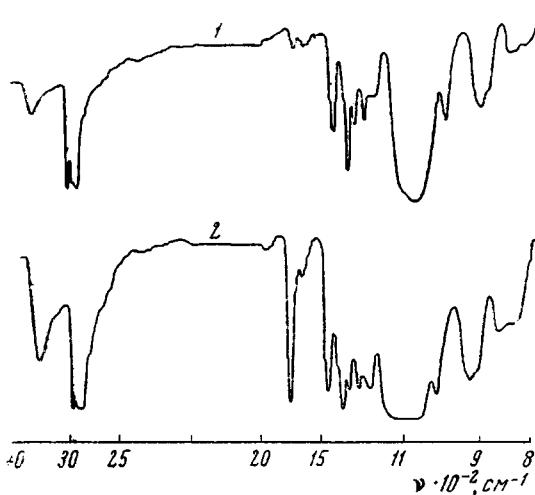


Рис. 4. Изменение ИК-спектров ППГ при поглощении им кислорода:

1 — исходный; 2 — после поглощения 50 мл  $O_2$

Проводили также изучение состава жидких продуктов деструкции, полученных окислением ППГ при 180°. Было обнаружено, что качественный и количественный составы изменяются лишь незначительно. Появляется изопропиловый спирт и несколько простых эфиров (диметиловый, диэтиловый, дизопропиловый, дипропилюрный), а количество ацетона увеличивается в несколько раз. При окислительной деструкции ППГ образуется много альдегидов (уксусного, муравьиного, пропионового), которые также могут легко окисляться с образованием кислот и надкислот [17]. Последние очень реакционноспособны и могут вызывать деструкцию ППГ. Так, например, введение надуксусной кислоты в полиэтиленоксид [18] вызывало сильное уменьшение вязкости. Однако механизм действия надкислот на полиалкиленоксиды в литературе не описан. В связи с этим нами исследован механизм действия надкислот на ППГ. Изучение проводили на примере надуксусной кислоты, так как она по своей реакционной способности лежит между надмуравьиной и надпропионовой. Использовали 45%-ный раствор надуксусной кислоты в уксусной.

Чтобы исключить влияние кислорода, изучение действия надуксусной кислоты на деструкцию ППГ проводили в атмосфере аргона. Перед введением надкислоты полиэфир тщательно вакуумировали при 100° в течение 1,5—2 час. для удаления из него растворенного воздуха и различных летучих продуктов. После этого ампулу с ППГ заполняли аргоном, а затем вводили определенное количество надуксусной кислоты. Ампулу плотно закрывали и термостатировали с перемешиванием при 100° в течение 5 час. После этого анализировали состав летучих продуктов, а после сушки образца определяли его молекулярный вес. Результаты изменения молекулярных весов приведены ниже.

Содержание надуксусной кислоты, %	0	1,35	1,70	4,40
Молекулярный вес	1750	1560	1500	1270

Изучение состава летучих продуктов, полученных при деструкции ППГ под влиянием надуксусной кислоты, показало, что газовая фаза состоит из метана,  $CO$  (следы) и  $CO_2$ , а в жидкой фазе лишь в виде следов обнаружены ацетальдегид и ацетон (не считая уксусной кислоты). Для изучения механизма действия надкислот на ППГ изучали состав продуктов разложения надуксусной кислоты в вакууме и кислороде при 100°, а также состав продуктов, получающихся при окислении ацетальдегида кислородом при той же температуре.

Было найдено, что при разложении надуксусной кислоты в кислороде и вакууме образуются одни и те же продукты: CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, диметиловый эфир, ацетальдегид, диметилацеталь, ацетон, метанол и диацетил, а при окислении ацетальдегида, кроме уксусной и надуксусной кислот, были найдены еще CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ацетон и диацетил.

### Обсуждение результатов

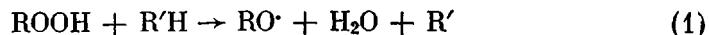
Как видно из результатов, представленных в табл. 1 и 2, а также из рис. 1, с увеличением количества поглощенного кислорода в ППГ возрастает кислотность, влажность и содержание альдегидов. Количество гидроперекисей проходит через максимум, который соответствует в нашем случае поглощению ~ 200 мл кислорода. После этого количество гидроперекисей уменьшается, а скорость поглощения кислорода несколько увеличивается. Соответственно увеличивается и скорость образования кислот, воды и альдегидов. Несмотря на тщательность вакуумирования окисленных образцов в условиях, обеспечивающих удаление низкомолекулярных кислот и альдегидов из полимеров, в последних остаются карбоксильные и альдегидные группы, причем с увеличением количества поглощенного кислорода количество карбоксильных групп возрастает, а содержание альдегидных групп достигает стадии насыщения. Следовательно, наряду с образованием низкомолекулярных кислот и альдегидов карбоксильные и альдегидные группы образуются и в полимерных цепях. Наиболее вероятно, что эти группы образуются на концах деструктированных полимерных цепей. Это же подтверждает и изучение ИК-спектров (рис. 4), где с увеличением количества поглощенного кислорода пик 1730 см<sup>-1</sup>, характеризующий наличие карбонильных групп, увеличивается.

Поскольку при окислении ППГ его молекулярный вес сильно уменьшается, а количество гидроксильных групп не изменяется, то можно сделать вывод, что группы OH в данном случае не ответственны за деструкцию ППГ. Подтверждением этому, в отличие от полиформальдегида [19], являются кривые поглощения кислорода у образцов, гидроксильные группы которых заменены на ацетильные и уретановые (рис. 2). Ацетилированный полизэфир поглощает кислород даже несколько быстрее, чем исходный ППГ. Уменьшение скорости поглощения кислорода у полизэфира, обработанного фенилизоцианатом, связано, по-видимому, со стабилизирующими влиянием уретановой группы, в которой атом водорода у азота довольно подвижен.

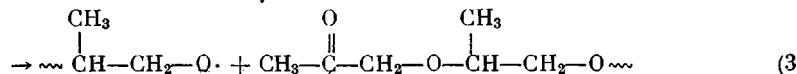
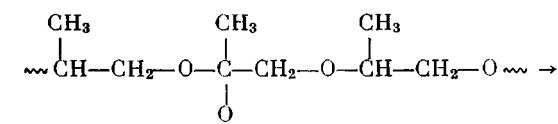
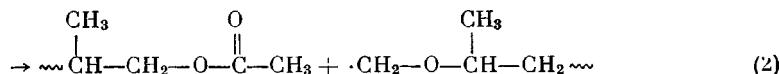
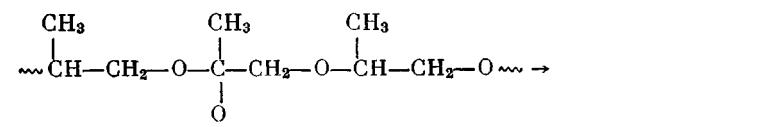
Изучение изменения молекулярновесового распределения при окислении ППГ (рис. 3) показывает, что оно становится шире, и кривая лишь незначительно смешена в сторону меньших молекулярных весов. Следовательно, деструкции подвергаются одинаково как длинные, так и короткие молекулы.

Анализируя полученные данные и учитывая широкий ассортимент продуктов деструкции и влияние концентрации гидроперекисей на скорость и энергию активации деструкции [20], можно сказать, что окисление ППГ идет по радикальному механизму, а разрыв связей происходит в местах образования гидроперекисей. Подтверждением этого является и то, что термическая устойчивость ППГ в отсутствие кислорода и гидроперекисей значительно выше, чем в их присутствии [20].

Мономерные звенья в ППГ содержат третичные углеродные атомы, поэтому наиболее вероятно образование третичных гидроперекисей, так как они образуются легче, чем вторичные или первичные [21]. Поскольку окислительная деструкция происходит при сравнительно низких температурах (70–100°), то разложение гидроперекисей с образованием алкооксирадикалов происходит, очевидно, по реакции второго порядка, ибо эта реакция энергетически более выгодна [7], чем непосредственный гомолиз:



Образующийся алcoxсирадикал распадается с разрывом цепи. Вероятно, распад этот может идти двумя путями:

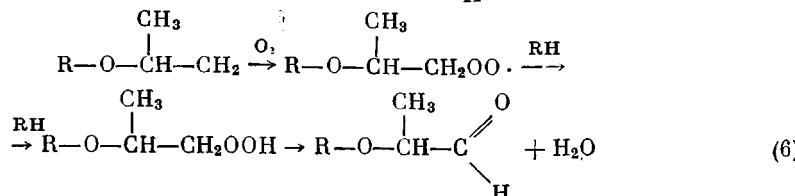
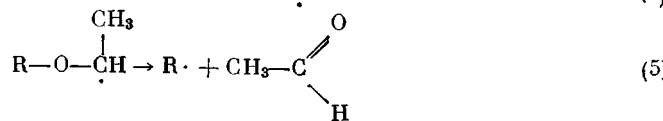
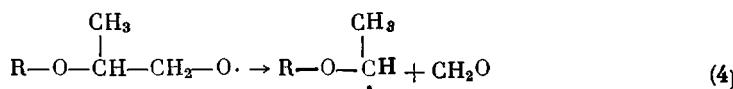


В пользу реакции (2) свидетельствует то, что энергия диссоциации эфирной связи C—O будет больше, чем связи C—C [22], а в пользу реакции (3) — наличие в летучих продуктах ацетона. Изучение ИК-спектров образцов с различной степенью окисления (рис. 4) показало, что в этом случае сильно возрастает полоса поглощения в области  $1730 \text{ cm}^{-1}$ . Ацетилирование ППГ показало, что для концевых сложно-эфирных групп имеются характерные голосы 1741 и  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , это подтверждает результаты, полученные раньше [18]. Однако в нашем случае полоса поглощения  $1240 \text{ cm}^{-1}$  проявляется слабо в отличие от концевых сложно-эфирных групп. Следовательно, можно предположить, что разрыв цепи происходит преимущественно по типу реакции (3).

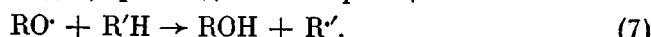
При поглощении полизэфиром 500 мкл  $\text{O}_2$  (табл. 1) молекулярный вес его уменьшается в два раза. Расчет показывает, что в этом случае молекулы в среднем имеют уже по одной гидроксильной группе. На долю карбоксильных и альдегидных групп приходится 10%, остальные концы, в основном, будут кетонного типа.

Образующиеся в результате распада алcoxсирадикала вторичные радикалы ускоряют процесс окисления, превращая его в цепной с образованием за счет реакций изомеризации, рекомбинации и передачи водорода различных устойчивых соединений как летучих, так и нелетучих.

Например:

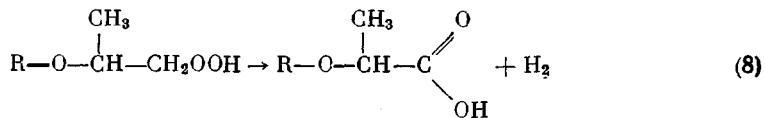


Образование спиртов, очевидно, происходит как по реакции



так и за счет разложения надкислот.

Кислоты в основном образуются окислением альдегидов. Подтверждением этого служит то обстоятельство, что они почти отсутствуют при термической деструкции ППГ в вакууме [20]. Однако образование их происходит также и за счет разложения первичных гидроперекисей [23], о чем свидетельствует наличие водорода в газовой фазе:

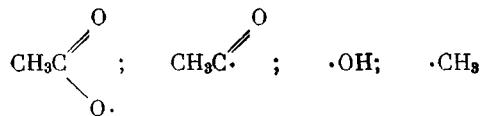


Окисление альдегидов, в свою очередь, является сложным радикальным процессом, который оказывает влияние на деструкцию ППГ. При окислении ацетальдегида кроме уксусной и надуксусной кислот образуются CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, а также ацетон, этанол и диэтилацеталь. Следовательно, наряду с реакциями образования кислот при окислении альдегидов [23] происходит изомеризация образующегося ацетильного радикала

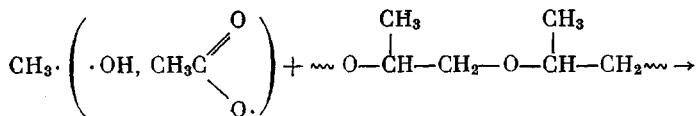


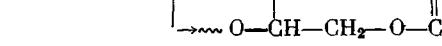
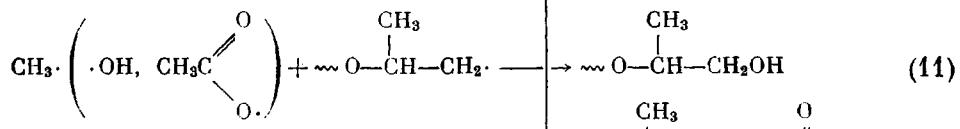
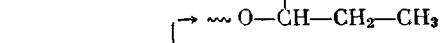
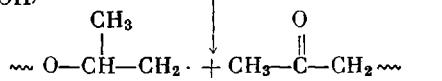
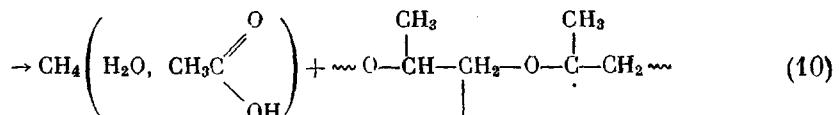
О протекании этой реакции говорит наличие CH<sub>4</sub>, ацетона и CO, образование которых можно объяснить превращениями именно этих радикалов. Поскольку при окислении ацетальдегида образуются метильные и ацетильные радикалы, они будут инициировать процесс деструкции ППГ. Образующаяся надкислота в процессе окисления альдегида также разлагается по радикальному механизму. Об этом свидетельствует состав продуктов, образующихся при разложении надуксусной кислоты.

Исходя из состава продуктов разложения надуксусной кислоты, который не зависит от присутствия кислорода, механизм ее разложения более сложный, чем описанный в [24], так как в соответствии с ним должны образовываться только CO<sub>2</sub> и метанол. На основании анализа образующихся соединений можно сказать, что разложение надкислоты происходит по радикальному механизму с образованием следующих радикалов:



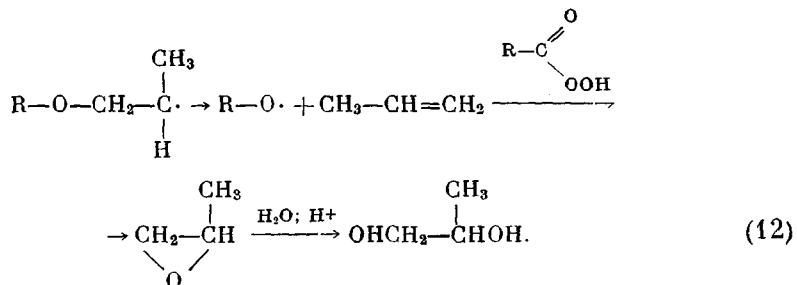
За счет реакций этих радикалов может образоваться любое из найденных соединений. Данные радикалы будут вызывать деструкцию ППГ, что наблюдается при введении надуксусной кислоты в ППГ. Подтверждением отмеченного является тот факт, что летучие продукты, образующиеся при деструкции ППГ под действием надкислоты, состоят почти исключительно из CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Это говорит о том, что в присутствии полиэфира вторичные процессы, которые мы наблюдали при разложении непосредственно надкислоты, не происходят в результате более легкого взаимодействия полиэфира с образующимися при разложении надкислоты метильными радикалами. В то же время взаимодействие надкислоты с ППГ проходит в отсутствие кислорода, следовательно, процесс не был цепным. Общую схему деструкции ППГ под влиянием надуксусной кислоты можно представить следующим образом:



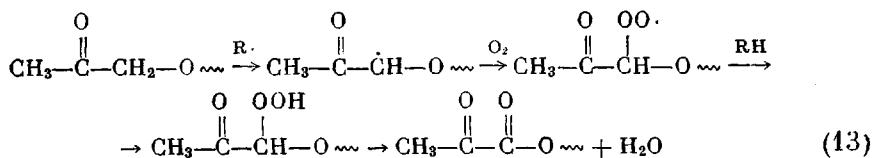


Таким образом, образующиеся в процессе окислительной деструкции ППГ альдегиды и надкислоты будут ускорять процесс деструкции полизэфира.

Образование пропиленгликоля в продуктах термоокислительной деструкции ППГ следует отнести за счет вторичных реакций:



Как уже упоминалось выше, с повышением температуры окислительной деструкции продукты окисления ППГ остаются почти такими же; наблюдается лишь увеличение содержания ацетона и появляются изопропиловый спирт и простые эфиры. Это свидетельствует о том, что механизм деструкции не меняется и лишь увеличиваются скорости реакций изомеризации, рекомбинации и передачи водорода. Наряду с этим при повышенных температурах наблюдается сильное пожелтение образцов с увеличением глубины окисления, что можно объяснить возникновением структур типа  $\sim \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \sim$ . Эти структуры могут возникать как за счет рекомбинации соответствующих радикалов, так и путем окисления метиленовой группы в  $\alpha$ -положении по отношению к карбонильной группе, поскольку эта группа будет легче подвержена окислению [21], чем другие метиленовые группы:



Таким образом, термоокислительная деструкция полиоксипропиленгликолей протекает по радикально-цепному механизму с вырожденными разветвлениями. Вырожденные разветвления происходят в результате образования и распада гидроперекисей и надкислот. Легкая окисляемость полиоксипропиленгликолей объясняется наличием в мономерном звене

подвижного атома водорода у третичного атома углерода. Эта подвижность увеличивается за счет эфирного кислорода, что способствует образованию гидроперекисей. Образующиеся в результате окислительной деструкции альдегиды легко окисляются с образованием надкислот. Последние, распадаясь, как и гидроперекиси, на свободные радикалы, дополнительно инициируют процесс распада полимерных молекул.

## Выводы

1. Показано, что деструкция полиоксипропиленгликолей происходит по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением.
2. При 70—120° концевые гидроксильные группы не ответственны за деструкцию, а разрыв цепей происходит за счет распада гидроперекисей, образующихся у третичных атомов углерода.
3. Деструкции подвергаются одинаково как длинные, так и короткие молекулы.
4. Образующиеся в результате деструкции полиоксипропиленгликолей альдегиды легко окисляются до надкислот, которые, распадаясь на радикалы, ускоряют процесс окислительной деструкции простых полиэфиров.
5. Идентифицированы продукты термоокислительной деструкции полиоксипропиленгликолей и предложен вероятный механизм их образования.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
17 II 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Сб. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИПМ, 1965, № 6, стр. 16.
2. Пат. США 3030425, РЖХим., 1963, 12Г168П.
3. Синтетические смазочные материалы и жидкости, под ред. Р. С. Гундерсона и А. В. Харта, изд-во «Химия», 1965, стр. 21.
4. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 156.
5. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 6, 1391, 1964.
6. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, И. М. Левантовская, М. П. Язвикова, Пласт. массы, 1966, № 1, 42.
7. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 14.
8. К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 77.
9. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, там же, стр. 159.
10. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 29, 710, 1955.
11. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 856, 1956.
12. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 123, 123, 1958.
13. З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Н. М. Эмануэль, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 152.
14. З. Д. Э. Хавкинс, Органические перекиси, изд-во «Химия», 1964, 223, 423.
15. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Д. Т. Алачева, Сб. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИПМ, 1966, № 1, 21.
16. Э. Байер, Хроматография газов, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 85.
17. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, изд-во «Мир», 1966, стр. 104.
18. D. M. Simons, J. J. Vergan, J. Polymer Sci., 44, 144, 1960.
19. Л. А. Дудина, Л. В. Кармина, Н. С. Ениколова, Высокомолек. соед., 5, 1160, 1963.
20. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1967, вып. 1, 166.
21. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 181.
22. Справочник химика, т. I, стр. 902, Госхимиздат, 1963.
23. C. W. McGarry, J. Polymer Sci., 46, 147, 1960.
24. C. F. Wurster, L. G. Durham, H. S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc., 80, 327, 1958.

**MECHANISM OF THERMOOXIDATION DEGRADATION  
OF POLYOXIPROPYLENEGLYCOLES**

***P. A. Okunev, O. G. Tarakanov***

**Summary**

Mechanism of thermooxidation degradation of polyoxipropyleneglycoles has been studied by analysis of composition of volatile products, change of molecular weight, MWD, acid number, aldehyde and OH groups content in dependence of amount of oxygen absorbed. Degradation is shown to be free-radical process with degenerative branching. Degradation at 70—100°C procedes not through terminal on groups but through cleavage of hydroperoxides at tertiol carbon atoms. Complex composition of volatile products is owing to numerous isomerizations of radicals and side reactions. Mechanism of polyoxypropylene degradation caused by peracids has also been studied.

---