

см^{-1}) и карбонильной (1720 см^{-1}) групп. В ИК-спектрах высокотемпературных карбонизатов, подвергнутых окислению, эти полосы не обнаружены.

Способность низкотемпературных карбонизатов к окислению при относительно низких температурах можно связать с высокими концентрациями свободных радикалов, которые образовались в них в процессе деструкции.

Выводы

1. Показано, что термоокислительному распаду низкотемпературных карбонизатов, полученных из фенолформальдегидного резита и тройного сополимера фенола, формальдегида и крекинг-остатка, предшествует окисление с увеличением веса образца в результате образования кислородсодержащих групп. Максимальное увеличение веса наблюдается при температуре $300-320^\circ$.

2. Обнаружено, что центрами окисления являются парамагнитные частицы, образующиеся при карбонизации.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
14 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Е. Героц, Экспресс-информация, Синтетические высокомолекулярные соединения, 1961, № 3.
- А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 2157, 1968.
- А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 1913, 1968.
- В. Г. Гуцалюк, Э. А. Яценко, Е. В. Холина, В. М. Невский, Д. К. Салтыбаев, Пласт. массы, 1967, № 7, 30.
- Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
- С. Р. Рафикова, А. А. Берлин, В. Г. Гуцалюк, Д. К. Салтыбаев, Авт. свид. № 203219, Бюлл. изобретений, 1967, № 20.
- Д. К. Салтыбаев, Диссертация, 1966.

УДК 541.64:678.64:536

ТОРМОЗЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КОН НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВ

Е. Г. Атовмян, Е. С. Арutiюнян, А. Ф. Луковников

В работе [1] было показано, что небольшие добавки щелочей и других неорганических оснований тормозят деполимеризацию сополимера триоксана с диоксоланом (СТД) при термоокислительной деструкции. В этой же работе было показано, что еще до начала деполимеризации наблюдается сильное уменьшение молекулярного веса и накопление перекисей в полимере. Был сделан вывод о том, что деполимеризация является следствием окислительного расщепления макромолекул. Поэтому представилось интересным более подробно исследовать влияние щелочей на термоокислительную деструкцию СТД с точки зрения общей теории ингибиравания.

Для исследования был взят сополимер триоксана с 5 вес.% диоксолана, полученный на эфирате трехфтористого бора в качестве катализатора. Полимер был предварительно очищен путем переосаждения из раствора в диметилформамиде и тщательно отмыт. Молекулярный вес полимера составлял $\sim 30\,000$. Добавки КОН вводили смачиванием порошка полимера спиртовым раствором щелочи и последующим удалением растворителя в вакууме. Концентрацию щелочи в полимере определяли титрованием водной вытяжки. Окисление полимера проводили в запаянных ампулах, заполненных кислородом и помещенных в термостат. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.

В качестве основной характеристики деструкции полимера использовали изменение характеристической вязкости $[\eta]$, по которой рассчитывали число разрывов в макромолекуле [2]. Определение вязкости проводили в диметилформамиде при 150° .

Исследована кинетика увеличения числа разрывов (S) при 190° , различных концентрациях KOH и давлении кислорода 250 мм рт. ст. (рис. 1, а).

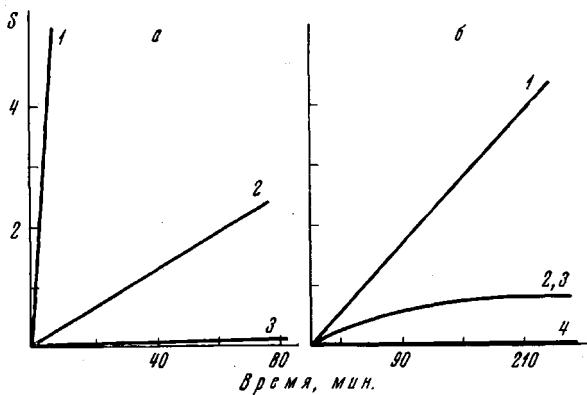


Рис. 1. Влияние KOH на кинетику увеличения числа разрывов при окислении СТД:

а — неинициированное окисление при 190° и $P_{O_2} = 250 \text{ мм рт. ст.}$; концентрация KOH (ммоль/г): 1 — 0, 2 — 0,005, 3 — 0,05; б — инициированное ДАК окисление при 80° и $P_{O_2} = 250 \text{ мм рт. ст.}$ [ДАК] — 0,025 ммол/кг. Концентрация KOH (ммоль/г): 1 — 0, 2 — 0,05, 3 — 0,1, 4 — 0,2. S — среднее число разрывов в макромолекуле

Отчетливо видно, что при определенной концентрации KOH (0,05 ммоль/г) можно полностью затормозить разрыв макромолекул. Именно этим и объясняется тормозящее действие щелочи на окислительное разложение СТД, отмеченное в [1].

В инициированном окислении СТД при низких температурах, когда деполимеризация практически не происходит, мы исследовали влияние

KOH на деструкцию макромолекул. В качестве инициатора использован динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Опыты проводили при 70 — 90° и давлении кислорода 250 мм рт. ст. На рис. 1, б представлены кинетические кривые увеличения числа разрывов при 80° , концентрации ДАК $0,025 \text{ ммол/г}$ и различных концентрациях KOH. Так же как и в случае неинициированного окисления при определенной концентрации щелочи наблюдается полное отсутствие разрывов макромолекул.

С чем же может быть связано тормозящее действие KOH в термоокислительной деструкции СТД? Прежде всего, среди продуктов термоокислительной деструкции СТД имеется большое количество муравьиной кислоты (5—8% от разложившегося полимера [3]). Как показано в [4, 5], муравьиная кислота способна вызвать ацидолитическое расщепление макромолекул. При учете этого факта действие KOH будет сводиться к нейтрализации муравьиной кислоты. Однако в работе [6] отмечено, что до начала деполимеризации ни в летучих продуктах, ни в самом полимере муравьиная кислота обнаружена не была. Тем не менее в полимере могут содержаться такие концентрации HCOOH, которые аналитически трудно определить и которые могут приводить к ацидолизу. С целью проверки этого предположения мы провели исследование кинетики увеличения числа разрывов в инициированном окислении в присутствии небольших добавок HCOOH.

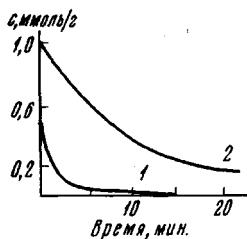


Рис. 2. Кинетика распада перекиси СТД при 130° в струе аргона в присутствии $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/г}$ KOH (1) и без KOH (2)

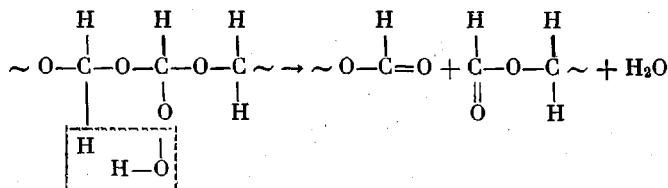
способна вызвать ацидолитическое расщепление макромолекул. При учете этого факта действие KOH будет сводиться к нейтрализации муравьиной кислоты. Однако в работе [6] отмечено, что до начала деполимеризации ни в летучих продуктах, ни в самом полимере муравьиная кислота обнаружена не была. Тем не менее в полимере могут содержаться такие концентрации HCOOH, которые аналитически трудно определить и которые могут приводить к ацидолизу. С целью проверки этого предположения мы провели исследование кинетики увеличения числа разрывов в инициированном окислении в присутствии небольших добавок HCOOH.

В таблице представлены данные, показывающие, что добавки НСООН в количестве 0,05 моль/г полимера не вызывают заметного увеличения числа разрывов. Отсюда следует, что на начальных стадиях окисления НСООН не ответственна за разрыв макромолекул.

**Влияние муравьиной кислоты на увеличение числа разрывов
при инициированном окислении**
(Давление кислорода 250 мм рт. ст., 90°)

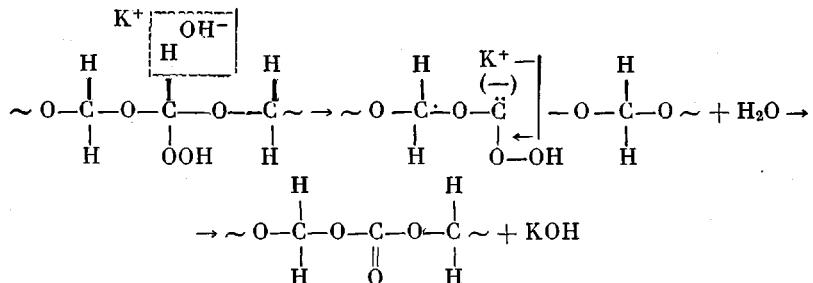
Время окисления, мин.	Число разрывов на молекулу в присутствии		
	ДАК (5·10 ⁻² ммоль/г)	НСООН (4,3·10 ⁻² ммоль/г)	ДАК и НСООН (5·10 ⁻² и 4,3·10 ⁻² ммоль/г)
10	1,38	0	2,0
20	2,8	0,09	3,2
40	5,6	0,04	5,9
60	9,2	0,05	8,6
80	12,5	0,05	—
100	15,2	0	13,8

Другой причиной разрыва макромолекул СТД, на которые может оказывать действие щелочь, являются реакции перекисных соединений, которые также приводят к деструкции макромолекул [7]. Расщепление макромолекулы при распаде гидроперекиси можно представить следующей схемой



Щелочи разлагают гидроперекиси. В наших опытах, как видно из рис. 2, добавки КОН ускоряли распад гидроперекисных групп, образовавшихся при окислении СТД.

Для вторичных гидроперекисных групп взаимодействие с щелочами может протекать по механизму, предложенному для щелочного катализитического распада таких групп [8].



Протекание таких реакций вполне можно допустить поскольку при окислении СТД в присутствии щелочи разрыва макромолекул не наблюдается.

Выводы

- Добавки КОН к сополимеру триоксана с диоксоланом тормозят окислительное расщепление макромолекул.
- Тормозящее действие КОН обнаружено также и в низкотемпературном инициированном окислении сополимера триоксана с диоксоланом.

3. Предполагается, что роль щелочи сводится к разложению гидро-перекисей без разрыва макромолекулы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
2. J. Mizutaki, K. Yamamoto, S. Matsuoka, H. Ihara, Chem. High Polymers, 22, 97, 1965.
3. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 309, 1963.
4. Л. А. Дудина, Л. А. Агаянц, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1245, 1963.
5. Н. Сбергдол, Л. Нёрг, W. Кеге, Makromolek. Chem., 52, 48, 1962.
6. Е. Г. Склярова, А. Ф. Луковников, Докл. АН СССР, 175, 1297, 1967.
7. В. А. Сухов, А. А. Батурина, Л. А. Никитина, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., A11, 824, 1969.
8. N. Koglbum, H. E. De Lamare, J. Amer. Chem. Soc., 73, 880, 1951.

УДК 541.64:678.746

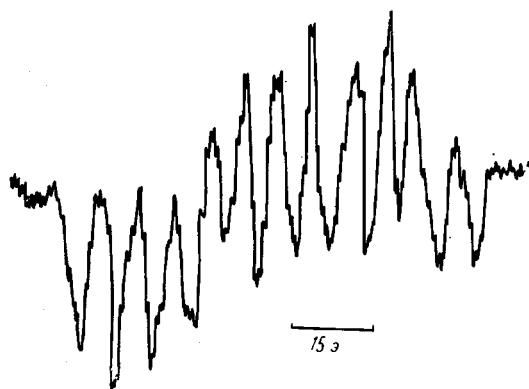
ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев,
В. Н. Шадрин*

Метод ЭПР широко применяется при изучении свободных радикалов. Однако чувствительность существующих ЭПР-спектрометров до настоящего времени оказывалась недостаточной для изучения такой «классической» радикальной реакции, как реакция инициированной полимеризации винильных мономеров в жидкой фазе. Поэтому все сведения, которыми мы располагаем (в частности, значения кинетических констант реакций полимеризации), получены на основании косвенных измерений.

Нами были сконструированы и построены балансные резонаторы для ЭПР-спектрометров, обладающие глубоким частотно-независимым балансом и большими значениями добротности и коэффициента заполнения. Применение этих резонаторов повысило чувствительность ЭПР-спектрометра настолько, что позволило нам приступить к изучению свободных радикалов в реакциях гомогенной жидкок-фазной полимеризации. Мы начали эту работу с исследования полимеризации стирола. Мономер очищали перегонкой в вакууме непосредственно перед полимеризацией.

Инициатором служила дважды перекристаллизованная и высушенная в вакууме перекись бензоила. Концентрация инициатора составляла 3 мол.%; полимеризацию проводили непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Приводимые ниже результаты относятся к температуре полимеризации 85°. Сразу же после нагревания образ-



ЭПР-спектр радикалов растущих полимерных цепей стирола

ициатора составляла 3 мол.%; полимеризацию проводили непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Приводимые ниже результаты относятся к температуре полимеризации 85°. Сразу же после нагревания образ-