

дения исследованной нами системы с водными растворами крахмала [8, 9], в которых после замораживания наблюдалось выделение фракции с повышенной вязкостью, или аминоглобулина некоторых белков, характеризующегося значительной агрегацией молекул в результате криолитического воздействия [13].

Выводы

Проведено исследование влияния криолитического воздействия на водные растворы поливинилового спирта и обнаружено аномальное изменение вязкости, обусловленное изменением агрегации макромолекул при замораживании.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
15 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

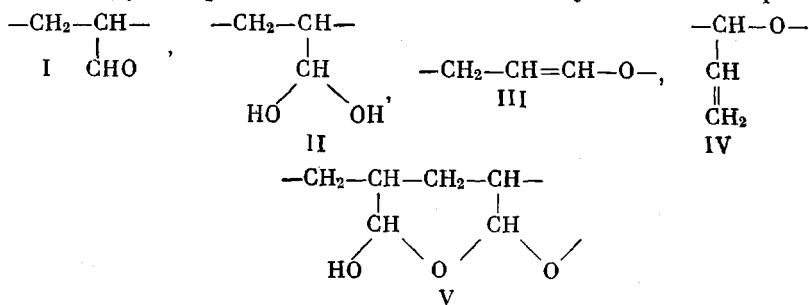
1. О. Смит, Биологическое действие замораживания и переохлаждения, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Л. А. Утесская, Диссертация, 1968.
3. В. Н. Лысцов, Д. А. Франк-Каменецкий, М. В. Щедрина, Биофизика, **10**, 105, 1965.
4. В. Н. Лысцов, Е. А. Копакина, Л. Ф. Малышева, Ю. Ш. Мошковский, Биофизика, **11**, 726, 1966.
5. W. Kuhn, Helv. chim. acta, **39**, 1071, 1956.
6. B. Luyet, C. Sager, Biodynamica, **10**, 133, 1967.
7. С. Опрыя, К. Симонеску, Высокомолек. соед., **8**, 1132, 1966.
8. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, **110**, 401, 1956.
9. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, **110**, 485, 1956.
10. A. Beresniewich, J. Polymer Sci., **35**, 321, 1959.
11. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967.
12. А. И. Мес, Л. А. Вольф, Г. Н. Афанасьева, Химич. волокна, 1963, № 3, 18.
13. B. Hansson, Acta Chem. Scand., **22**, 483, 1968.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРОЛЕИНА

*В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Антоник,
С. В. Баранова*

В литературе имеются работы [1, 2], посвященные синтезу полиакролеинов (ПА) и исследованию их строения. В настоящее время установлено, что ПА представляют собой полимеры с комбинацией звеньев I — V, соотношение между которыми зависит от способа получения полимера



Очевидно, что поведение ПА при повышенных температурах должно определяться как строением основной цепи полимера, так и боковыми альдегидными группами, находящимися в различных формах.

В данное время имеется лишь одна работа [3] по пиролизу ПА, полученного редокс-полимеризацией. По количеству выделяющейся из полимера воды авторами работы [3] была сделана попытка установить основные температурные пределы видоизменения боковых альдегидных групп.

В данной работе приведены результаты изучения термодеструкции ПА, полученного в присутствии хелатного комплекса металла. Для выяснения влияния на термодеструкцию полимера боковых альдегидных групп проведен термогравиметрический анализ модифицированных по альдегидным группам ПА, сохранивших строение основной цепи.

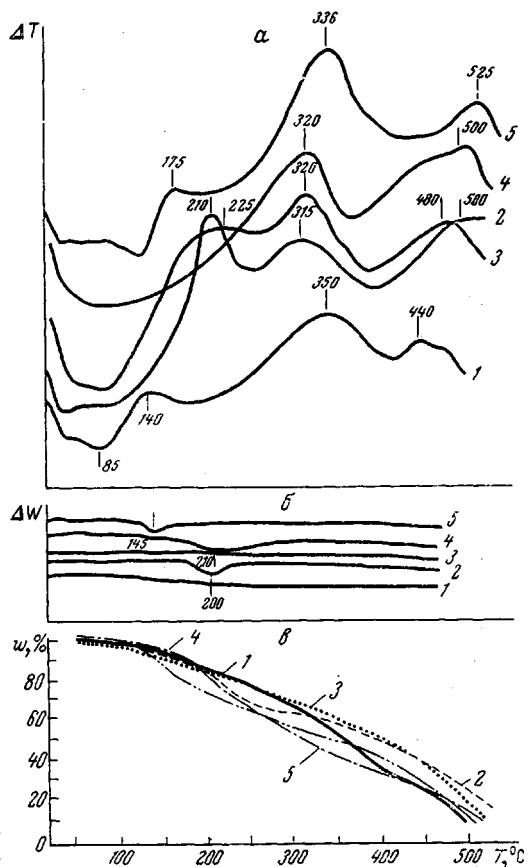
Экспериментальная часть

Получение исходного полимера. Полимеризовали 10 г акролеина, растворенного в 20 мл циклогексанона, в присутствии 0,5 вес.% ацетилацетоната Co^{2+} при 51°. Полимер отфильтровывали, промывали горячей водой, хлороформом и ацетоном, затем высушивали до постоянного веса. ТГА проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи. Скорость нагрева образца 2,5 град/мин, навеска 50 мг; чувствительность ДТА 1/3, ДТГ — 1/5.

Обсуждение результатов

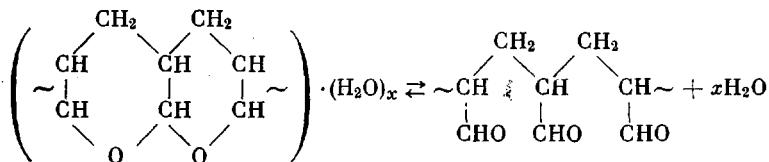
ИК-спектр исследованного полимера содержит характеристические частоты свободных альдегидных групп (1720 см^{-1}), двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (1640 см^{-1}), полуацетально-эфирных группировок $-\text{C}-\text{O}-$ (1715 см^{-1}), $\text{C}-$ ($1020-1150 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильных групп (3490 см^{-1}). Методом функционального анализа в полимере найдено около 30% двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ и до 70% альдегидных групп (общее количество). В полимере альдегидные группы находятся в свободном виде, а также гидратированном и полуацетально-эфирном состоянии. Двойные связи в полимере содержатся в звеньях типа III и IV. Наличие звеньев типа IV подтверждается слабой полосой в области 1240 см^{-1} , характерной для группировок $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$.

На кривой ТГА ПА, которая приведена на рисунке, отчетливо видно, что убыль веса полимера начинается при довольно низкой температуре (40°). Разложение полимера происходит непрерывно, без участков стабилизации веса. В то же время на кривой ТГА имеется несколько точек перегиба, что указывает на протекание нескольких процессов в ходе деструкции (в интервалах 40—95, 120—200 и 250—410°). На том же рисунке приведены кривые ДТГ и ДТА ПА. Как видно из кривой ДТГ, уменьшение веса полимера происходит практически с постоянной скоростью, и лишь



Кривые ДТА (a), ДТГ (б) и ТГА (в) ПА (1), полиоксима (2), полиазина (3), полисемикарбазона (4) и полиацеталея (5)

в интервале температур 120—150° наблюдается увеличение скорости разложения. На кривой ДТА имеется эндотермический процесс в области 50—110° и несколько экзотермических с максимумами при 150, 375 и 475°. Характер кривой ДТА с 230° и до окончания сжигания полимера объясняется, очевидно, наложением нескольких процессов, идущих непосредственно друг за другом с выделением тепла. Эндотермический процесс в области 50—110° соответствует процессу испарения захваченного полимером мономера, а также влаги из воздуха. Следующей характерной стадией является экзотермический процесс в области 135—205°, протекающий с несколько увеличенной скоростью разложения полимера. Эту стадию можно объяснить нарушением неустойчивого равновесия



При этом выделяется вода, а процесс имеет экзотермический характер за счет выделения тепла при образовании стабильных альдегидных групп.

Дальнейший нагрев полимера приводит, очевидно, к окислительному отрыву боковых альдегидных групп с последующей спицкой полимерных звеньев. Этот процесс идет в интервале температур от 205 до 400°, причем полимер теряет 56 вес. %. В этом же температурном интервале происходит, очевидно, раскрытие двойных связей полимера. Выше 400° начинается разрыв углеродного скелета полимера и при 500° остается лишь 18 % от веса полимера.

Предположение о таком механизме термической деструкции ПА требует дальнейшего подтверждения. На данном этапе исследования для уточнения некоторых стадий деструкции нами проведен ТГА некоторых производных ПА. На основе ПА были получены производные с фенилгидразином, семикарбазидом, гидразингидратом, гидроксиламином, а также с этиловым спиртом. Кроме того, были получены карбоксилосодержащие ПА путем окисления полимера концентрированной азотной кислотой. Степень превращения альдегидных групп в реакциях с азотистыми соединениями составляла 100 %, окисление затронуло 20 % альдегидных групп и ацетализация — 55 %. Таким образом, были получены производные ПА с различной степенью модификации альдегидных групп.

На рисунке представлены кривые ТГА азотистых производных ПА. На кривой ДТА видно отсутствие экзотермы в области 135—205°, имеющейся в исходном полимере. Так как в модифицированных полимерах отсутствуют альдегидные группы, можно считать, что действительно в исходном полимере при температурах 135—205° происходят упомянутые выше превращения полуацетально-эфирных группировок. В том случае, когда при модификации полимера превращение не было полным, экзотермический процесс сохраняется, но имеет меньший температурный интервал (150—190°).

Таким образом, приведенные результаты по ТГА ПА и его производных показывают, что на термическую деструкцию полимера большое влияние оказывают боковые альдегидные группы и форма, в которой они находятся.

Выводы

Приведен ТГА полиакролеина и его модифицированных производных. Показано, что термодеструкция протекает в несколько стадий, одной из которых является раскрытие полуацетально-эфирных группировок.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Schulz, *Kunststoffe*, **47**, 303, 1957.
2. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., **8**, 1389, 1966.
3. L. Hunter, J. W. Forbes, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3471, 1965.

УДК 541.64:542.952

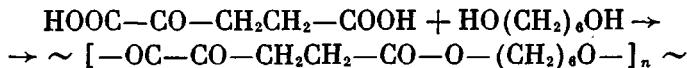
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИКЕТОЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В α -ПОЛОЖЕНИИ АЗОМЕТИЛЕНОВУЮ СВЯЗЬ

*Т. Р. Попова, Р. Р. Шифрина, С. Л. Давыдова,
Н. А. Платэ*

В последнее время появилось много данных, подтверждающих важную роль азометиленовой связи в некоторых биохимических процессах, связанных с реакциями переаминирования α -кетокислот в организме. Простейшие ферментативные системы, содержащие группу $C=N$, изучены достаточно хорошо в работах Снелла [1], где показано, что переаминирование α -кетокислот в пиридоксалевых системах осуществляется в условиях стереоспецифического протонирования α -азометиленовой связи. В неферментативных системах восстановление асимметрических α -азометиленов или сходных промежуточных соединений [2, 3] является другим способом образования оптически-активных аминокислот из α -кетокислот. В то же время в литературе нет никаких данных, указывающих на осуществление подобных превращений на полимерах. Учитывая это, представлялось интересным исследовать эти реакции на полимерах, содержащих в α -положении к эфирной группе азометиленовую связь в основной цепи. В данной работе рассматриваются некоторые вопросы синтеза таких полимеров.

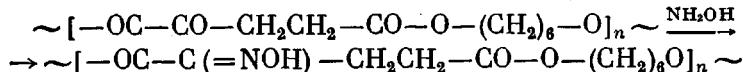
При осуществлении поликонденсации оксима диэтилового эфира α -кетоглутаровой кислоты с n, n' -диоксидифенил-2,2-пропаном продукт реакции имел низкую характеристическую вязкость ($[\eta] = 0,04$), что можно объяснить наличием в мономере третьей функциональной группы — оксимной, а также использованием в реакции оксима диэфира кислоты вместо неустойчивого оксима α -кетоглутаровой кислоты.

Синтез полимера с α -азометиленовой связью в основной цепи был осуществлен реакцией полимераналогичного превращения предварительно синтезированного поли- α -кетоэфира. Поли- α -кетоэфир получен прямой этерификацией α -кетоглутаровой кислоты гексаметиленгликолем по схеме



Сравнение ИК-спектров полученного полимера и α -кетоглутаровой кислоты (рисунок, *a*, *b*) указывает на образование линейного полимера (исчезновение в ИК-спектрах полиэфира полос поглощения в области 2500–3000 cm^{-1} и широкой полосы поглощения 3200–3400 cm^{-1} , характеризующих свободные карбоксильные группы).

Для введения в α -положение полиэфира азометиленовой связи для этого класса полимеров была использована методика оксимирования кетогруппы полимера спиртово-диоксановым раствором гидроксилиамина [4].



Элементный анализ продуктов реакции указывает на полное оксимирование кетогруппы поли- α -эфира. В ИК-спектре полученного полимера (ри-