

расходуется в ходе реакции в полном согласии с данными работы [2]. Количество тримера при одном и том же времени полимеризации (1 час) уменьшается с повышением температуры. Наибольший выход тримера наблюдается при нагревании комплекса в течение 1 часа при 190°.

На основании кинетических данных была рассчитана энергия активации полимеризации фталонитрила $E=15,35 \text{ ккал/моль}$.

Синтезированные полифталонитрилы устойчивы в вакууме при 450° и заметно деструктируют на воздухе при 300°. На воздухе идет термоокислительная деструкция, начинающаяся при 250° и завершающаяся распадом образца при 500°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
9 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
2. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 147.
3. В. П. Зубов, Е. Т. Захаренко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 186.
4. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324, 1960.
5. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашин, Е. М. Франкевич, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
6. A. S. Stevenson, M. S. Whelan, Англ. пат. 783157, 1957; Chem. Zbl., 24, 8487, 1961.
7. D. Wörle, G. Manechke, Makromolek. Chem., 138, 283, 1970.

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА

**Е. Л. Татевосян, В. А. Бабич, Н. Н. Карасева,
М. М. Тарноруцкий**

Полиоксиэтилен (ПОЭ) с молекулярным весом $(3-7) \cdot 10^6$ является эффективным флокулянтом и характеризуется способностью снижать трение при движении жидкости. Термоокислительная деструкция ПОЭ изучалась Гоглевым [1]. По изменению кинетики поглощения кислорода ПОЭ с M до $4 \cdot 10^4$ в интервале температур 70–100° определена эффективная энергия активации деструкции, равная 33 ккал/моль. Макгреем [2] изучалась стабильность водных растворов.

Нами изучена деструкция ПОЭ с $M=(2-7) \cdot 10^6$ в порошке, водных и органических растворах. Проверена возможность стабилизации водных растворов ПОЭ.

Экспериментальная часть

ПОЭ получали полимеризацией окси этилена в присутствии каталитического комплекса триизобутилалюминийдиметилглиоксим (ТД) и производных щелочноzemельных металлов (ПЩМ) [3]. Растворы ПОЭ готовили практически без перемешивания (2 раза в сутки производили легкое встряхивание). Время растворения в воде – 2 суток при 35°, в бензоле – 3–5 суток при 60°. Молекулярный вес в водных растворах определяли согласно [4], в бензоле – согласно [5]; η определяли на вискозиметре Уббелоде. Дериватограммы снимали на дериватографе системы Паулик в интервале температур 20–600°; скорость подъема температуры 1, 3, 5, 9 град/мин; навеска 200 мг. Содержание гидроперекисей определяли иодометрическим методом [6].

Результаты и их обсуждение

ПОЭ высокого молекулярного веса не устойчив к окислению уже при нормальных температурах. Выдерживание порошка на открытом воздухе в течение 3 месяцев вызывает уменьшение M с $4,7 \cdot 10^6$ до $1,8 \cdot 10^6$. Прогрев на воздухе порошка при $40-60^\circ$ в течение 10–14 час. вызывает снижение молекулярного веса (рис. 1) на ~25%, которое затем стабилизируется и

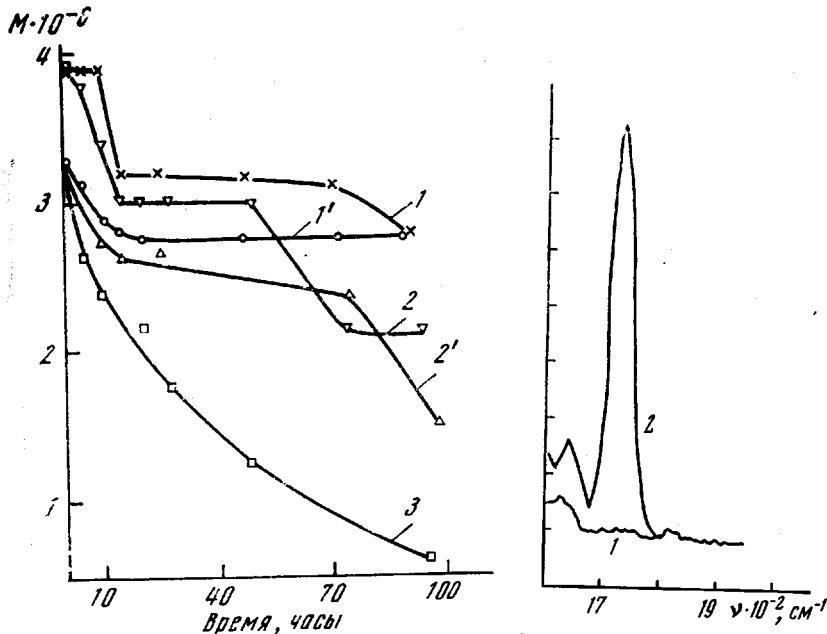


Рис. 1. Влияние температуры на изменение молекулярного веса двух образцов ПОЭ с $M=3,9 \cdot 10^6$ (1, 2) и $3,2 \cdot 10^6$ (1', 2'); температура 40 (1, 1'), 60 (2, 2') и 70° (3)

Рис. 2. ИК-спектры 0,1%-но-го раствора ПОЭ в ацето-нитриле (1) и после 20 су-ток хранения при ком-натной температуре (2)

в течение некоторого периода остается постоянным. Длительность этого периода с повышением температуры уменьшается. Такой характер изменения M свидетельствует о наличии слабых связей в полимере: перекисных или других окисленных групп.

Изучение содержания гидроперекисей ROOH в полимере и их изменение при прогреве порошка в течение 24 час. при разных температурных условиях приведено ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	40	50	70
$[\text{ROOH}] \cdot 10^4, \text{моль/г}$	0,17	0,10	0,03

В исходном ПОЭ содержание ROOH составляло $0,07 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Содержание гидроперекисей коррелирует с глубокой деструкцией при 70° (рис. 1), что доказывает их участие в разветвленном цепном радикальном процессе термоокислительной деструкции. Вычисленная по данным ТГА [7] энергия активации равна 26 ккал/моль. Заметные потери веса ПОЭ наблюдаются только при 220° .

Изучение механизма и закономерностей разрушения ПОЭ в водном растворе проводили при концентрациях 0,04–1,0%. Замечено, что для всех изученных образцов ПОЭ молекулярный вес, определенный по $[\eta]$ в бензоле, выше, чем в воде. Из анализа формул расчета M , согласно [8], следует, что картина должна быть обратной. По-видимому, это вызвано

деструкцией при растворении в воде. Относительную степень деструкции определяли по разнице между величинами M , рассчитанными по $[\eta]$ растворов в бензоле и воде. Она составляет для ПОЭ (ПЩМ) в среднем 36%, а для ПОЭ (ДТ) 25%, очевидно, благодаря остаткам диметилглиоксамина.

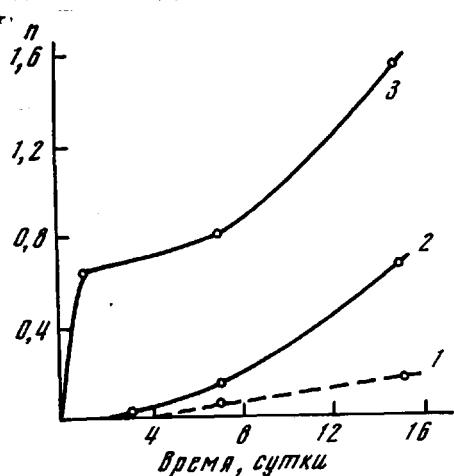
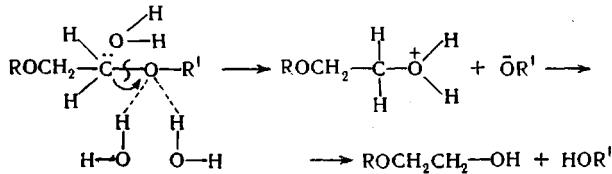


Рис. 3. Влияние pH среды на устойчивость 0,1%-ных водных растворов ПОЭ при pH 8,8 (1); 13,1 (2) и 3,1 (3); n — число разрывов на молекулу

зи С—O, ослабленной образованием водородной связи. Разрушение ПОЭ может происходить по схеме



Для доказательства этого механизма разрушения изучено влияние кислот и щелочей на степень распада ПОЭ при растворении в воде (рис. 3). Деструкция протекает не только при хранении раствора, но и во время растворения. Величина ее зависит также от pH раствора. Так, M пленки, полученной из раствора с pH 3,1 и молекулярным весом ПОЭ $2,45 \cdot 10^6$,

Таблица 1

Стабилизация 0,3%-ного водного раствора ПОЭ, синтезированного на катализитической системе ПЩМ

Стабилизаторы	Коэффициент стабилизации от веса полимера, %	$\eta_{\text{отн}}$		Степень деструкции при прогреве, %
		исходная	после прогрева 25 час. при 70°	
Без стабилизатора	—	3,4	1,1	68
8-Оксихинолин	3	3,1	3,1	0
Тиомочевина	3	3,2	2,3	13
Бензидин	3	3,3	3,0	9
2-Меркаптобензимидазол	3	3,6	3,4	6
Аллиловый спирт	5	3,6	3,3	8
Изопропиловый спирт	5	4,2	4,1	2
Диметилглиоксим	3	3,4	2,9	14

равен $0,26 \cdot 10^6$, с рН 8,8—14· 10^6 . Ускорение реакции кислотой и щелочью и отсутствие ингибирующего эффекта при добавлении обычных антиоксидантов (табл. 1) является доказательством предложенного механизма разрушения ПОЭ.

Таблица 2

Зависимость деструкции ПОЭ (ПЩМ) при растворении
в воде от его молекулярного веса

Число разрывов на молекулу при $M \cdot 10^{-6}$						
2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	7,0
0,36	0,26	0,29	—	0,32	0,65	0,72
0,51	0,30	0,31	0,49	0,55	0,68	0,81
0,77	0,54	0,40	0,50	0,65	—	—
0,78	0,65	0,42	—	0,71	—	—
—	—	0,79	—	0,90	—	—

Согласно схеме разрушения ПОЭ, при растворении в воде деструкция происходит по закону случая. Определено число разрывов при растворении в воде по отношению M , рассчитанных по $[\eta]$ растворов в бензole и в воде для разных молекулярных весов (табл. 2). Эти результаты являются подтверждением предполагаемого механизма разрушения ПОЭ в водных растворах.

Новосибирский филиал
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 156.
2. C. W. McGary, J. Polymer Sci., 46, 51, 1960.
3. С. П. Черкасов, Э. В. Альтергот, М. М. Тарноруцкий, Н. Б. Колесова, В. А. Гребенщикова, Авт. свид. 264691, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 9, 104; Пат. США 3167519, 1965.
4. F. E. Bailey, J. Polymer Sci., 32, 517, 1958.
5. J. Allen, C. Booth, C. G. Hurst, Polymer, 8, 393, 1967.
6. З. Маняsek, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Высокомолек. соед., 3, 1104, 1961.
7. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, «Мир», 1968, стр. 157.
8. H. L. Frisch, J. L. Lundberg, J. Polymer Sci., 37, 131, 1959.

УДК 541.64:547(39+745)

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ФТОРАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Н. И. Галъперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский,
А. Д. Абкин, Е. Н. Завьялова

Ранее нами была подробно изучена гомогенная полимеризация водорастворимых мономеров (акриламид, метакриламид) в воде и в некоторых других растворителях [1, 2]. Было установлено, что наибольшая скорость полимеризации наблюдается в водных растворах и уменьшается в ряду растворителей: вода > формамид > диметилсульфоксид. Этот эффект обусловлен влиянием растворителей главным образом на скорость реакции