

считанных осмотических давлений во всем исследуемом интервале концентраций растворов ПВП с различным молекулярным весом.

Таким образом, установлено (таблица), что мембранные с соотношением ВП : ММА, равным 60 : 40 и 80 : 20, пригодны, в какой-то мере, для измерения осмотического давления водных растворов ПВП $M = 30\,000$ статическим и динамическим методами. Мембранные обладают фильтрующими свойствами по отношению к молекулам нефракционированного ПВП в водных растворах, на что указывают различные значения измеряемых осмотических давлений для мембран различной пористости и отсутствие пропорциональности между этими значениями и молекулярными весами ПВП для данной мембранны.

Как видно из таблицы, при сравнении отношения рассчитанных и полученных двумя методами значений и уменьшение влияния эффекта диффузии и сорбции за счет применения динамического метода оказалось неизначительным.

Мембранные формировали методом коагуляции из 20%-ных растворов сополимеров ВП с ММА в смеси ацетон — ДМФА.

Молекулярный вес ПВП определяли на вискозиметре Пинкевича с диаметром капилляра 0,8 мм при 25° и рассчитывали в соответствии с уравнением [6,7] $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0.7}$. (2)

Осмотическое давление определяли на осмометре типа Хельфица, по методике изложенной в [3]. Эффективная поверхность мембранны и объем камеры для раствора составляли $13,9\text{ см}^2$ и 3 см^3 соответственно; внутренний диаметр измерительного капилляра — 0,8 мм.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Киселева, Современные проблемы гематологии и переливания крови, Сб. трудов конференции молодых специалистов-ученых, Москва, 1964, стр. 38.
2. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970, стр. 94.
3. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 15.
4. R. Block, M. Fromer, Desilination, 7, 254, 1969.
5. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, «Химия», 1971, стр. 804.
6. R. Hauwink, J. Phys. Chem., 15, 157, 1940.
7. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 7, 209, 236, 1952.

УДК 541.64:536.4

О ХИМИЗМЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАКРОЛЕИНОВ

В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, В. М. Анненкова,
Б. Ю. Витковский

Ранее была установлена роль альдегидных групп в термической устойчивости полиакролеинов [1,2]. В данном сообщении рассмотрен химизм процессов термической (ТД) и термоокислительной деструкции (ТОД) полиакролеинов.

ТД и ТОД исследовали в токе азота и воздуха. Следы кислорода в азоте удаляли пропусканием его через трубчатую печь (150°), наполненную восстановленной медью. Летучие продукты деструкции конденсировали последовательно при -70 и -183° для разделения жидких и газообразных компонентов.

Разделение и идентификацию жидких компонентов летучих продуктов деструкции осуществляли на хроматографе ХЛ-6. В качестве неподвижной фазы использовали полиэтиленгликоль-1000 (колонка длиной 4 м) и сквалан-500 (2 м); носитель — хроматон N, силанизированный гексаметилдисилаксаном (ГМДС). Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе МХ-1303. Парамагнитные свойства полимеров исследовали на спектрографе ТН-252 фирмы «Томсон» с разрешающей способностью $60 \text{ M}es$ и чувствительностью $5 \cdot 10^{10} \text{ спин/сек}$.

Изотермический термогравиметрический анализ осуществляли на установке, состоящей из аналитических весов АДВ-200 и трубчатой печи, снабженной термопарой.

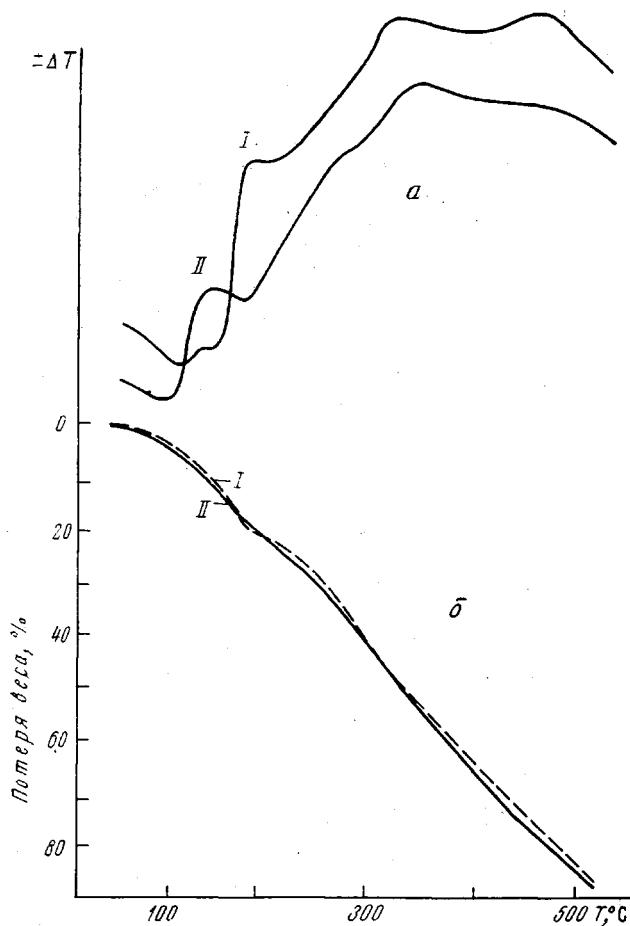


Рис. 1. Кривые ДТА [(a) и ТГА [(b) полиакролеинов I и II

Исследовали ТД и ТОД полимеров акролеина, полученных в присутствии окислительно-восстановительной системы $\text{AgNO}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (I), или ацетилацетоната Со (II) в циклогексаноне. Эти полимеры нерастворимы в обычных органических растворителях, поэтому для удаления мономера и катализатора полиакролеины промывали большим количеством воды и ацетона. Полимер II предварительно обрабатывали 5%-ным раствором гипосульфита. Относительная вязкость в 10%-ном растворе SO_2 в воде для полимера I составляла 1,0512, для полимера II — 1,1555 (концентрация 0,5%, 20°). Полученные полиакролеины содержат 65 и 75 мол. % альдегидных групп соответственно, а также 25 и 27% непредельных связей (определенных методом бромирования сухой навески).

Корреляцией данных, полученных при исследовании процессов разложения полиакролеинов методом динамического термогравиметрического

анализа (рис. 1) с ИК-спектроскопическими исследованиями термоокисленных и термообработанных при разных температурах полимеров [2], было установлено, что распад полиакролеинов идет в несколько стадий. Многостадийность процесса распада была подтверждена и кинетическими исследованиями (рис. 2). В табл. 1 представлены энергии активации E , рассчитанные для каждой стадии деструкции.

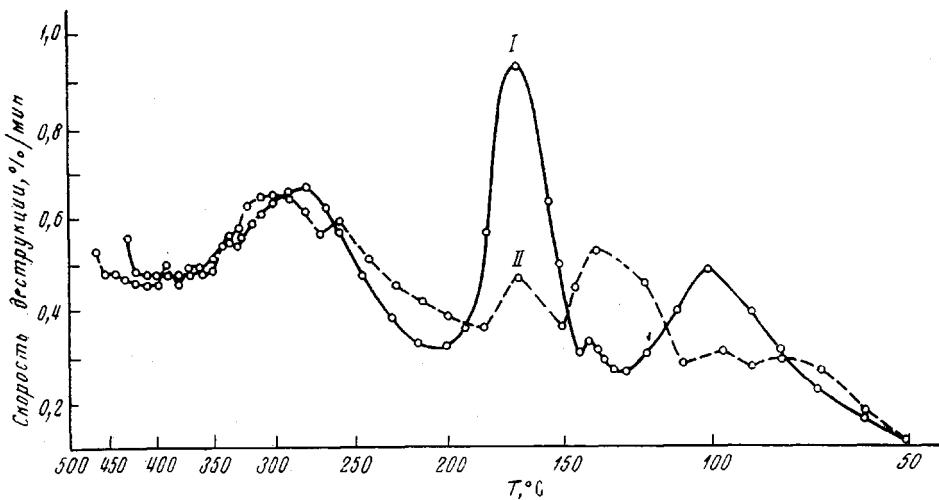
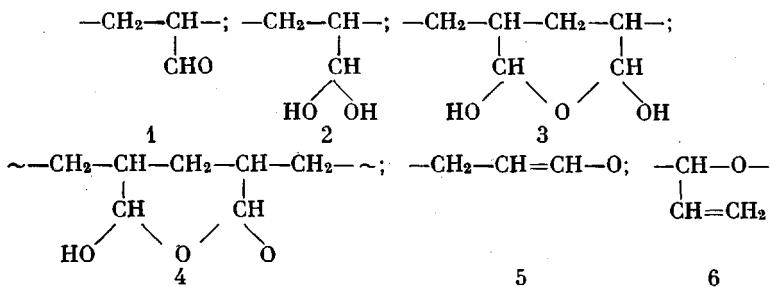


Рис. 2. Изменение скорости ТОД полиакролеинов I и II от температуры

Хроматографическим методом и масс-спектрометрией идентифицированы следующие летучие продукты: вода, CO, формальдегид, ацетальдегид, CO₂ (по реакции с Ba(OH)₂), акролеин, пропионовый альдегид, бензол, толуол, ксиол, trimetilbenзол и низкомолекулярные кислоты.

Согласно данным [3, 4], полиакролеины I и II построены в основном из звеньев 1—4 с незначительным включением структур 5 и 6



Одинаковый состав летучих продуктов при ТД и ТОД и идентичность ИК-спектроскопических исследований позволили предположить, что оба эти процессы у полиакролеинов идут по единому механизму.

Таблица 1
Энергия активации термоокислительной деструкции полиакролеинов

| Полимер | T, °C | E , ккал/моль | | Полимер | T, °C | E , ккал/моль | |
|---------|---------|-------------------------------|---------------|---------|---------|-------------------------------|---------------|
| | | по методу изотермического ТГА | по методу [5] | | | по методу изотермического ТГА | по методу [5] |
| I | 50—120 | 14 | 12 | II | 50—110 | 13 | 12 |
| | 120—146 | | 19 | | 110—153 | | 21 |
| | 146—210 | | 24 | | 153—190 | | 21 |
| | 210—360 | | 12 | | 190—380 | | 6 |

Первая стадия разложения полимеров I и II вплоть до 120° является эндотермическим процессом (рис. 1) и связана с выделением сорбционной воды, которая остается в полиакролинах даже после тщательного высушивания.

По мере нагревания полимеров происходит уменьшение содержания альдегидных групп и двойных связей (рис. 3), причем убыль альдегидных групп при ТД идет значительно быстрее, чем при ТД до 180—200°, затем наблюдается обратная зависимость. Скачкообразный характер измене-

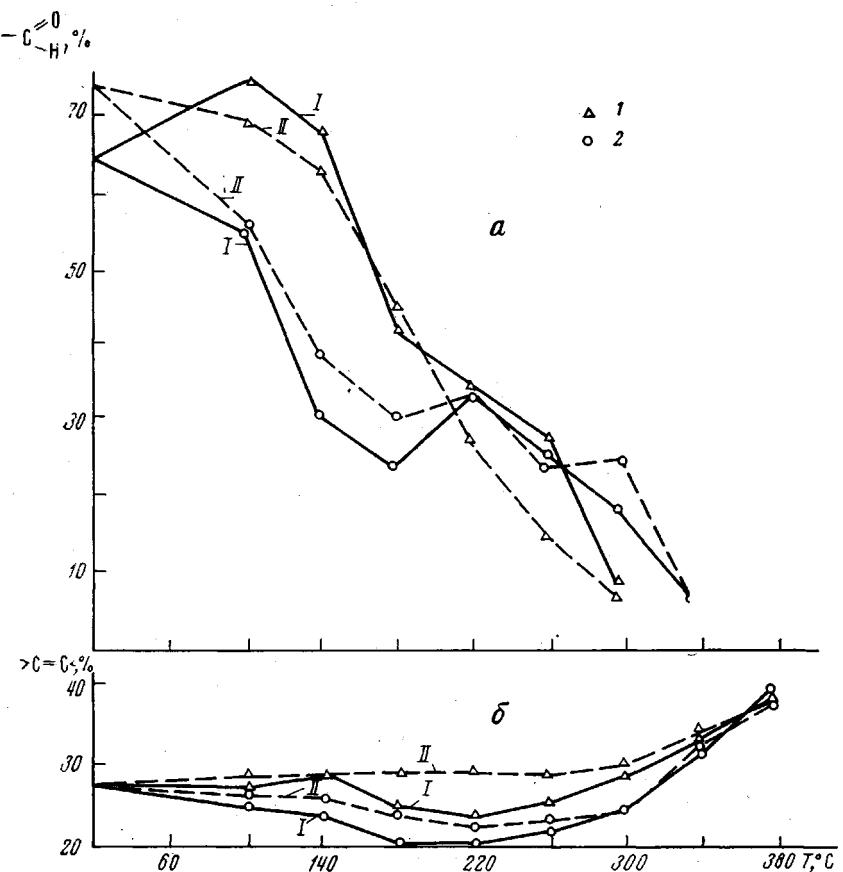


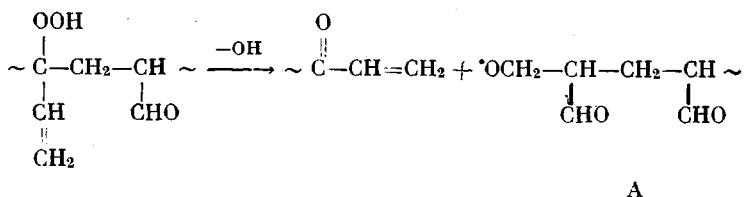
Рис. 3. Изменение содержания альдегидных групп (а) и двойных связей (б) в термообработанных при различных температурах полиакролинах I и II: 1 — ТД, 2 — ТОД

ния содержания альдегидных групп при ТОД связан, по-видимому, с окислением полимерных цепей, в результате чего возможно образование новых альдегидных групп в полимере.

Количество двойных связей $-C=C-$ в твердых остатках полимеров при ТД и ТОД незначительно уменьшается до 220—240°, а с 240° — увеличивается. При 400° все полимеры содержат почти одинаковое количество двойных связей.

Начиная со 140°, при ТД и ТОД в летучих продуктах появляются низкомолекулярные альдегиды. Одновременно в ИК-спектрах окисленных и термообработанных полимеров появляются полосы при $1670-1680 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к карбонильной группе, сопряженной с двойной связью $-C=C-$, и по мере нагревания возрастает интенсивность полосы при 1380 см^{-1} , что указывает на образование группы CH_3 . Кроме того, при ТОД иодометрическим методом в этом температурном интервале были определены

ны в твердых остатках окисленных полимеров гидроперекиси. Последние могут образоваться в результате окисления третичных углеродных атомов в структуре 1 и 6 по общепринятому механизму [7]. Таким образом, низкомолекулярные альдегиды при ТОД полимеров I и II могут образоваться в результате окислительных процессов, одним из которых является прямое окисление двойной связи $-C=C-$ в полимерной цепи, что приводит к разрыву макромолекулы и образованию групп CH_3 и карбонильных групп, сопряженных с двойной связью. Боковая винильная группа в структуре 6, по аналогии с каучуками, более склонна к циклизации, чем к окислению [6], и способна к образованию гидроперекиси, распад которой идет по схеме



A

Радикал А может отщеплять формальдегид [8], образуя акролеин, или присоединять водород с передачей цепи на полимер.

При ТД образование альдегидов со 140° возможно в результате разрыва связей, находящихся в β -положении к двойным связям [9], или в результате отрыва подвижного водорода у третичного углеродного атома в структурах 1 и 6. Подобные реакции приводят не только к разрыву макроцепи, но и к межмолекулярному сшиванию. Причем процессы структурирования и распада полимерных цепей при ТД и ТОД как бы взаимно уравновешиваются до 180° (относительная вязкость полимеров практически не меняется). Однако, начиная со 180° , процессы структурирования начинают преобладать, и полимеры становятся нерастворимыми в растворе SO_2 в воде.

Образование альдегидов зависит от природы соседних заместителей, которые должны иметь очень подвижный водород. К таким группировкам относится структура 1. Присутствие структур 3, 4 и различных межмолекулярных сшивок, которые находятся в значительном количестве в полимерах, препятствует деполимеризации.

Однако процессы, приводящие к образованию низкомолекулярных альдегидов и кислот, не определяют процесс деструкции полиакролеинов в целом. Количественный анализ летучих продуктов деструкции показал, что альдегиды и кислоты составляют незначительную часть в составе летучих продуктов (1—2% веса навески), главную массу которых составляют вода и газообразная фракция.

Вторая и третья стадии разложения полиакролеинов характеризуются значительным увеличением доли воды и газовой фракции в летучих продуктах ТД и ТОД. Уменьшение фона эфирного поглощения в ИК-спектрах деструктированных полимеров по мере повышения температуры с одновременным возрастанием интенсивности полосы поглощения при 1720 cm^{-1} [2] свидетельствует о раскрытии полуацетально-эфирных группировок и освобождении альдегидных групп

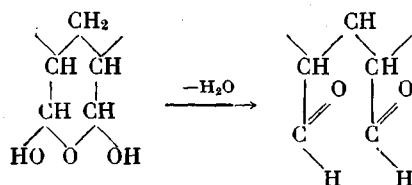


Таблица 2

Концентрация парамагнитных центров в термообработанных при 400° полиакролеинах

| Полимер | ТД | | ТОД | |
|---------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| | $N \cdot 10^{-19}$, спин/г | ΔH , эс | $N \cdot 10^{-19}$, спин/г | ΔH , эс |
| I | 1,4 | 6,7 | 6,69 | 6,1 |
| II | 1,42 | 7,2 | 3,92 | 7,5 |

По мере освобождения альдегидные группы сразу вступают в реакции термического и термоокислительного распада с образованием CO, CO₂ и формальдегида.

При температурах выше 200° в летучих продуктах ТД полиакролеинов появляются низшие алифатические кислоты, а в твердых остатках — сложноэфирные группировки. Присутствие окисленных продуктов при ТД свидетельствует об окислительных процессах, которые имеют место за счет отрыва внутримолекулярного кислорода. Последующее нагревание приводит к увеличению содержания углерода в термообработанных полиакролеинах. В этом температурном интервале в результате распада сложноэфирных группировок и альдегидных групп идут процессы дальнейшего структурирования и появления сопряженных участков. В ИК-спектрах полоса поглощения двойных связей смещается до 1600 см^{-1} . Энергия активации этой стадии невелика, так как в результате образования π-сопряженных связей внутренняя энергия всей системы уменьшается.

В пределах 400° происходит формирование ароматической структуры углеродного остатка, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах термообработанных полиакролеинов полос при 830, 880, 1590, 1600 см^{-1} с одновременным понижением высокочастотного фона. В табл. 2 приведены результаты, полученные при исследовании парамагнитных свойств термообработанных при 400° полиакролеинов. Высокая концентрация парамагнитных центров свидетельствует о значительной системе сопряжения.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
11 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Антоник, Высокомолек. соед., **B14**, 846, 1972.
2. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Антоник, ВИНИТИ, Деп. № 5771-73, 1973.
3. Р. Шульц, Полимеризация виниловых мономеров, «Химия», 1973, стр. 192.
4. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Добрынина, Л. М. Антоник, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1972, вып. 2, 108.
5. E. G. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394, 1958.
6. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
8. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 197.
9. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.