

4. В. П. Горбачев, И. В. Кринский, Д. И. Пащенко, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 4, 131.
  5. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968, стр. 625.
  6. Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 359.
  7. Методы анализа лакокрасочных материалов, «Химия», 1974, стр. 228.
  8. A. R. Monahan, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2381, 1966; 5, A-1, 2333, 1967.
  9. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 16.
  10. J. R. MacCallum, Polymer, 5, 213, 1964.
  11. Л. П. Крылова, И. С. Каличева, Г. И. Шемякина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 6, 46.
  12. М. И. Калякина, Диссертация, 1967.
- 

УДК 541.64 : 536.4

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий,  
О. В. Ананьина**

Полиэтиленимин (ПЭИ), являясь полимером многоцелевого применения [1, 2], широко используется в ряде областей промышленности в качестве целевых добавок. Как эффективный флоккулянт полимер может применяться для очистки сточных городских и промышленных вод, при гидроакладке в горнодобывающей промышленности [3]. ПЭИ линейной структуры синтезирован сравнительно недавно [4], но, тем не менее, уже нашел практическое применение. В частности, некоторые производные полимера являются эффективными катализаторами ряда важных с научной и практической точки зрения химических реакций [5]. Вопросы правильного хранения, разумного применения (особенно в технологических процессах, связанных с высокими температурами) трудно решать без знания термической стабильности, состава продуктов и механизма термического разложения полимера. Данная работа является продолжением изучения термического разложения ПЭИ [6]. Линейный ПЭИ, имеющий более простое строение по сравнению с разветвленным полимером, представляет собой удобную модель для такого исследования.

Образцы линейного ПЭИ с молекулярной массой 13 000 синтезировали низкотемпературной (0—20°) полимеризацией этиленимина в водном растворе [4]. Линейная структура полимера подтверждается данными ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  [7]. Образцы содержали примерно 25% кристаллизационной воды, которую удаляли вакуумной сушкой при 100° в течение 3—4 час. Обычная потеря веса составляла 25—26%, что соответствовало расчетному содержанию воды в полимере.

Кинетику термического разложения ПЭИ изучали термогравиметрическим методом по ранее описанной методике [6]. Продукты реакции анализировали на масс-спектрометре МХ1303 и хроматографе «Цвет-3» со стеклянной колонкой ( $l = 1,0 \text{ м}$  и  $d = 0,4 \text{ см}$ ) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве носителя использовали целик-545, обработанный КОН. Носитель жидкой фазы — апиозон (20 вес.%). Газ-носитель (азот) подавали со скоростью 30 мл/мин. Температура колонки 85, испарителя 150°. В качестве растворителя использовали пиридин.

Кинетику термического разложения ПЭИ в инертной атмосфере (поток аргона или гелия) исследовали в интервале 280—334°. На рис. 1 приведены кинетические кривые выделения летучих продуктов распада. Часть веса полимера (7—10%) терялась в начальный момент пиролиза, что обусловлено, вероятно, удалением сохранившейся в ПЭИ влаги. Процесс до высоких степеней превращения ( $\approx 85\%$ ) характеризуется постоянной скоростью и, следовательно, описывается кинетическим уравнением

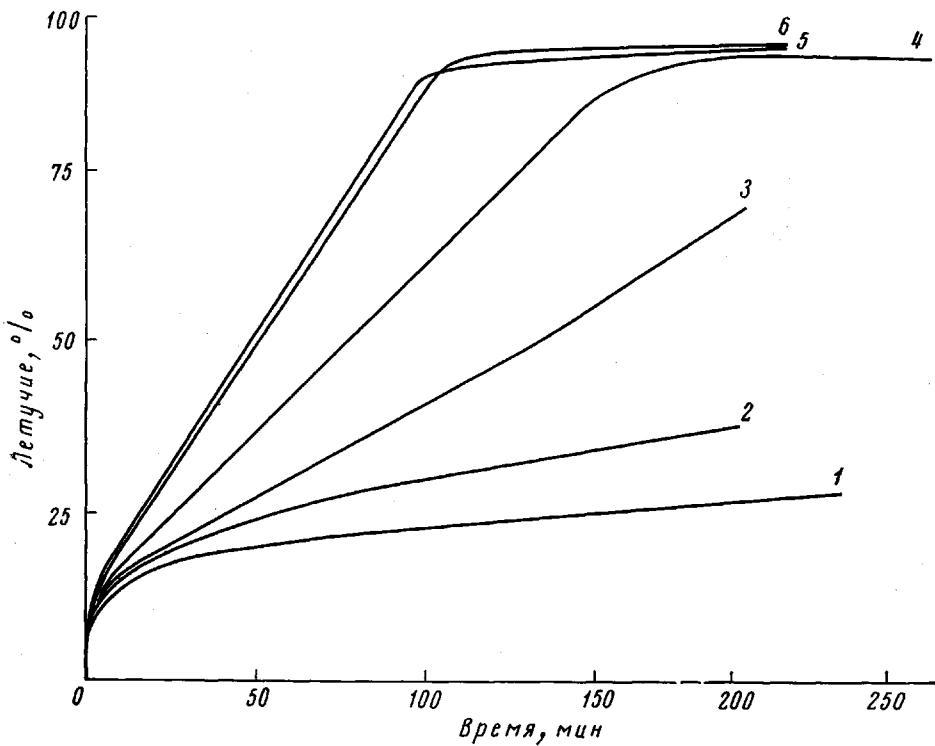


Рис. 1. Кинетика термического разложения линейного ПЭИ в токе аргона при 280 (1); 293 (2); 310 (3); 322 (4); 332 (5) и 334° (6), навеска образца — 7—12 мг

нулевого порядка. Ниже приведены величины скоростей реакции  $v$  термического разложения ПЭИ линейной структуры в инертной атмосфере.

$T, ^\circ\text{C}$	280	293	310	322	332	334
$v \cdot 10^3, \%/\text{сек}$	$0,51 \pm 0,07$	$1,30 \pm 0,05$	$4,26 \pm 0,1$	$8,13 \pm 0,32$	$12,5 \pm 0,5$	$13,4 \pm 0,5$

Реакция подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2), которое имеет вид  $v = 10^{13,0 \pm 1,2} \cdot \exp \{(41400 \pm 1100)/RT\} \%/\text{сек}$ . Величины активационных параметров свидетельствуют о значительном росте термической стабильности ПЭИ линейной структуры по сравнению с разветвленным ПЭИ. Время полураспада  $\tau_{1/2}$  линейного ПЭИ при  $280^\circ$  равно 72 час., в то время как для разветвленного ПЭИ с молекулярной массой 20 000  $\tau_{1/2}^{280^\circ} \approx \approx 50$  мин. Полученные данные согласуются с ранее сделанным выводом о том, что слабым местом в цепи разветвленного ПЭИ является связь углерод — третичный азот. Отсутствие в цепи линейного ПЭИ третичных атомов азота (структурный элемент полимера ...—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH—...) и определяет, по-видимому, его более высокую термическую стабильность.

На рис. 3, а показан масс-спектр продуктов термического разложения полимера в инертной среде, снятый при  $250^\circ$ . Анализ спектра показал, что продуктами реакции являются аммиак, этиламин, пиррол и С-замещенные этилпирролы. Ввиду относительно сложного характера масс-спектра отдельно анализировали смесь продуктов разложения, летучих при  $25^\circ$  (рис. 3, б). Результаты анализа подтвердили образование CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,

NH<sub>3</sub> и CH=CHCH=CHNH. Сравнение хроматограмм реальной смеси продуктов реакции и эталонных аммиака, этиламина и пиррола подтвердило образование последних в продуктах термического разложения ПЭИ. Следует отметить, что качественный состав продуктов распада линейного

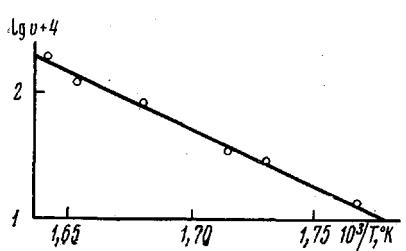


Рис. 2

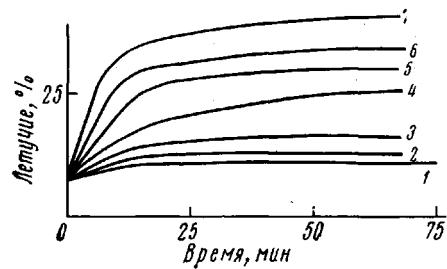


Рис. 4

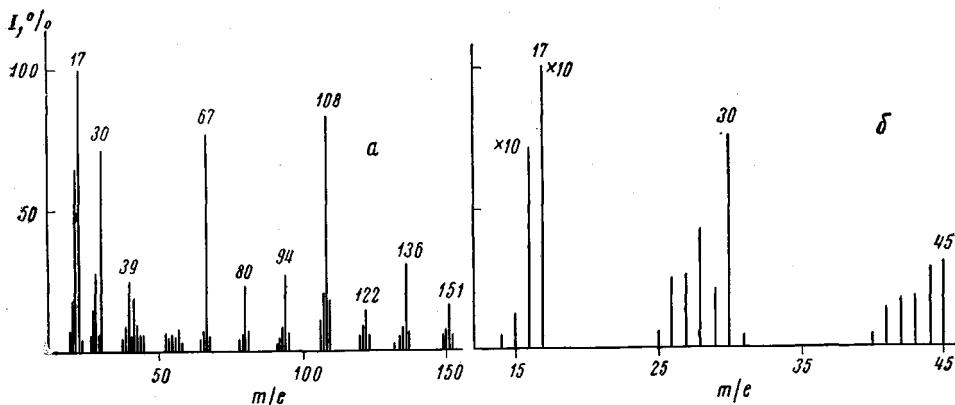


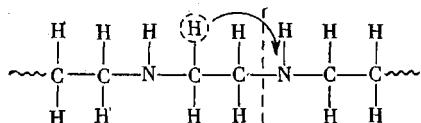
Рис. 3

Рис. 2. График Аррениуса для скоростей термического разложения ПЭИ в инертной атмосфере

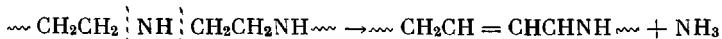
Рис. 3. Масс-спектры продуктов термического разложения ПЭИ в инертной атмосфере, летучих при 250° (а) и 25° (б). I — относительная интенсивность

Рис. 4. Кинетика термического разложения ПЭИ на воздухе при 243 (1); 253 (2); 264 (3); 277 (4); 282 (5); 288 (6) и 301° (7), навеска образца — 7—12 мг

ПЭИ аналогичен тому, что наблюдается при разложении разветвленного полимера. Исключение составляет триэтилпиррол (молекулярный ион с  $m/e$  151), который не был обнаружен в продуктах разложения разветвленного ПЭИ. Отсутствие в конечной реакционной смеси продуктов деполимеризации позволяет предположить, что начальной стадией разложения является разрыв связи углерод — азот с переносом водорода метиленовой группы к месту разрыва



Наличие этой стадии позволяет объяснить образование этиламина в качестве основного продукта деструкции ПЭИ. Появление ненасыщенных фрагментов может привести к образованию пирролов в результате циклизации с выделением аммиака. Образование  $\text{NH}_3$  может быть результатом элиминирования



В этом случае также появляются структуры, дальнейшие превращения которых могут привести к образованию непредельных гетероциклов.

На воздухе термическая стабильность полимера значительно ниже. Он обнаруживает большую в сравнении с разветвленным ПЭИ тенденцию к структурированию (рис. 4). Потери веса в этом случае не превышали 50% от начальной величины навески. Конденсированный остаток плохо растворим в воде и этаноле. Энергия активации процесса, оцененная по температурной зависимости начальных скоростей деструкции, равна 13,6 ккал/моль.

Авторы выражают признательность Д. С. Жуку и его сотрудникам за предоставление образцов полимера и участие в обсуждении результатов работы.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
24VII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
2. O. C. Dermer, G. E. Ham, Ethylenimine and other Aziridines, N. Y., 1969.
3. Ю. М. Вейцер, Т. Н. Луценко, Н. Ю. Тугушева, А. И. Цветкова, Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленамина, ИНХС АН СССР, 1974, стр. 122.
4. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1898.
5. В. С. Пшежецкий, Г. А. Муртазаева, В. А. Кабанов, Синтез, свойства и практическое применение полиэтиленамина, ИНХС АН СССР, 1974.
6. В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Г. Л. Громова, Высокомолек. соед., А17, 1477, 1975.
7. Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленамина, ИНХС АН СССР, 1974, стр. 19.

УДК 541.64 : 546.22

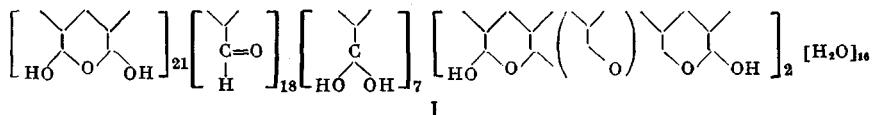
## ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИАКРОЛЕИНА ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

*А. П. Хардин, П. А. Протопопов, А. А. Кузнецов*

Исследование полимераналогичных превращений полиакролеина (ПА) в последнее время уделяется большое внимание.

В настоящей работе исследована возможность введения фтора в ПА путем взаимодействия его с  $SF_4$ .

Как установлено, наибольшее количество активных групп содержит ПА, полученный радикальной полимеризацией [1]. Согласно принятой в настоящее время точке зрения строение такого полимера может быть представлено упрощенной формулой [2]



Все виды звеньев ПА, описываемого этой формулой, обладают способностью вступать в реакцию с  $SF_4$ , однако активность их при этом будет различна.

Для полимеризации была отобрана фракция акролеина с т. кип. 45–52°,  $n_D^{20}$  1,3990. Эмульсионную полимеризацию акролеина проводили с использованием окислительно-восстановительной системы  $K_2S_2O_8$ — $AgNO_3$  [3]. Синтез  $SF_4$  был осуществлен по методике [4].