

Была проведена серия опытов поликлодегидратации при различных температурах от 200 до 280° (рис. 2, а—в, 3, а—в, 4). Значения констант скорости поликлодегидратации полиамиокислот, а также энергий активации реакции приведены в таблице.

На основании полученных результатов показано, что в данном интервале температур поликлодегидратация проходит по первому порядку, т. е. внутримолекулярно, так как она удовлетворительно описывается уравнением  $\tau_1 = 1 / k_1 \ln (a / a - x)$  или, если выражать степень превращения в процентах, уравнением  $\tau_1 = (1/k_1) 2,3 \lg (100/(100 - p))$ , где  $p$  — степень превращения (%).

Авторы выражают искреннюю благодарность Б. М. Коварской за предоставленную возможность проведения настоящего исследования.

### Выводы

1. Показано, что поликлодегидратация полиамиокислот происходит как реакция первого порядка.

2. Определены константы скорости и энергии активации поликлодегидратации полиамиокислот на основе диангидрида 3,4,3',4'-дифенил-оксидтетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов — 4,4'-диамино-дифенилметана, бензидина и 4,4'-диаминодифенилоксида.

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

Поступила в редакцию  
7 I 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 903272, 1962; Chem. Abstrs, 58, 9256, 1963.
2. Англ. пат. 941158, 1963; Chem. Abstrs, 60, 8159, 1964.
3. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
4. Англ. пат. 903271, 1962; Chem. Abstrs, 58, 3520, 1963.
5. J. Preston, W. B. Black, The National Amer. Chem. Soc. Meeting at Atlantic City in September, 1965, Preprint.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, Хуссейн Хамид Мохамед Али Аль Суфи, Высокомолек. соед., 8, 1440, 1966.

УДК 678.01:54 + 678.675

## ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМОЧЕВИН

*O. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. Селлени*

Деструктивные процессы в полимерах могут протекать при их синтезе, переработке, а также в процессе эксплуатации изделий из них. В связи с этим приобретает большой практический и теоретический интерес изучение реакций деструкции полимеров, позволяющее выяснить не только температурные пределы использования полимеров, но и причины образования разветвленных и спицых структур, в первую очередь определяющих изменение свойств полимеров под влиянием деструктирующих воздействий.

В синтезе полимочевин из диаминов и динозицианатов, протекающем при низких температурах, роль деструктивных реакций ничтожна. Однако в процессе переработки полимочевин под влиянием высокой температуры, механической нагрузки, кислорода воздуха, влаги, а также при эксплуатации изделий из полимочевин наблюдаются деструктивные процессы, связанные с протеканием ряда внутри- и межцепных реакций. Эти процессы приводят к значительному изменению свойств полимеров.

Литературные данные о термической устойчивости полимочевин отсутствуют.

В качестве объектов исследования деструкции были выбраны полимочевины на основе 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана (ДАДТМ) и диизоцианатов различного строения: гексаметилендиизоцианата (ГМДЦ), *m*-толуилидендиизоцианата (ТДЦ) и 1,5-нафтилендиизоцианата (НДЦ), а также полимочевина из вторичного диамина *NN'*-диэтил-4,4'-диамино-

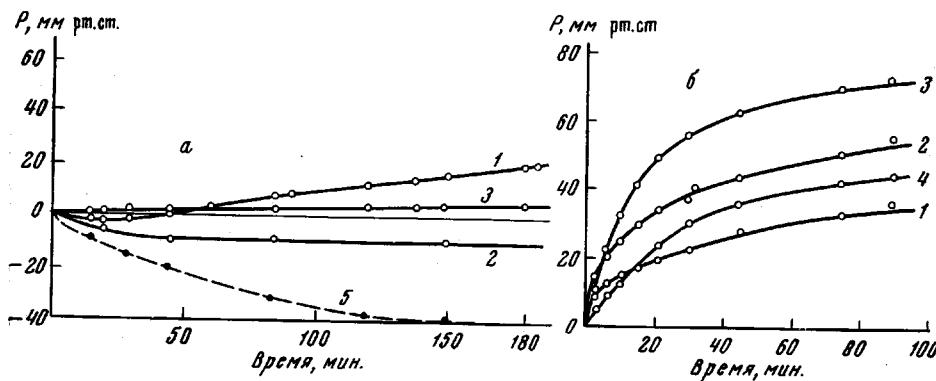


Рис. 1. Кинетические кривые газовыделения в ходе термоокислительной деструкции полимочевин при 200° (а) и 250° (б) (начальное давление кислорода 200 мм рт. ст.):  
1 — из ДАДТМ и ГМДЦ; 2 — из ДАДТМ и ТДЦ; 3 — из ДАДТМ и НДЦ; 4 — из *N,N'*-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и ГМДЦ; 5 — поликацапроамида

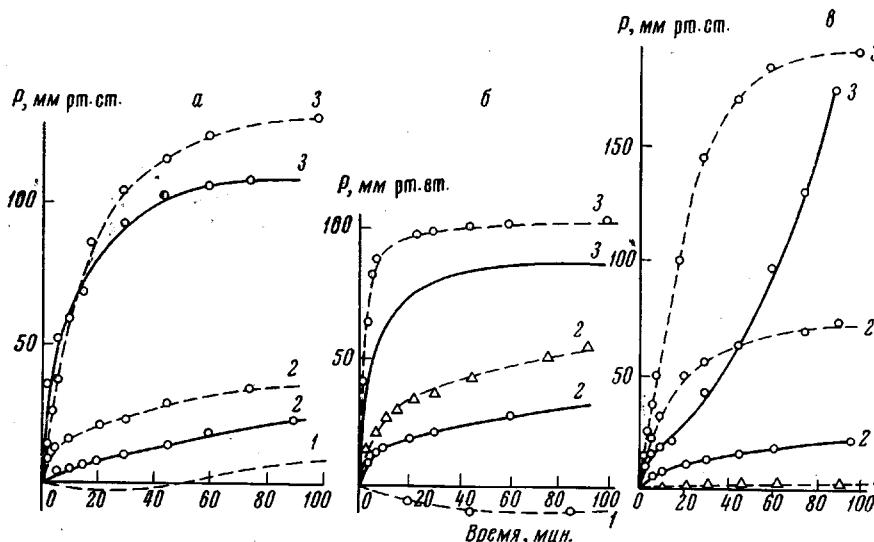


Рис. 2. Зависимость изменения давления от продолжительности деструкции при различных температурах полимочевин, полученных:

а — из ДАДТМ и ГМДЦ; б — из ДАДТМ и ТДЦ; в — ДАДТМ и НДЦ; 1 — при 220°; 2 — при 250°; 3 — при 300°; сплошная кривая — термическая, пунктирная — термоокислительная деструкции

3,3'-диметилдифенилметана и ГМДЦ, полученная при мольном соотношении диамина к диизоцианату, равном 1 : 2, и подвергнутая последующей обработке паром [1].

Термическую и термоокислительную деструкцию полимочевин изучали на установке, описанной в [2]. Температурные интервалы были выбраны в соответствии с условиями переработки и возможного использования исследуемых полимеров. Результаты проведенного при 200, 250 и 300° исследования деструкции представлены в виде кривых зависимости изменения

давления — время на рис. 1 и 2. На рис. 1, а для сравнения приведена кривая, характеризующая термоокислительную деструкцию поликаапронида при 200° и начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст. [3].

Рассмотрение полученных результатов показывает различие в поведении полиамидов в процессе термоокислительной деструкции. В то время, как при термоокислительной деструкции полиамидов наблюдается значительное понижение давления кислорода [3], термоокислительная деструкция полимочевин при 200° сопровождается небольшим поглощением кислорода. У полимочевины из ДАДТМ и ГМДЦ уже через 55 мин. после начала опыта наблюдается некоторое газовыделение, вследствие чего давление в системе возрастает; по-видимому, окислительная деструкция в этих пределах температур осложняется термическим распадом. При более высоких температурах деструкции (250—300°) для всех исследованных полимочевин характерно газовыделение, причем наибольшее увеличение давления в системе наблюдалось при исследовании полимочевины из ДАДТМ и НДЦ, а наименьшее из ДАДТМ и ГДМЦ. Таким образом полимочевина чисто ароматического состава отличалась от других исследованных образцов более низкой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкциям.

В процессе термической деструкции N-алкилированной полимочевины при 250° газовыделение не велико и соизмеримо с газовыделением при деструкции полимочевины из первичного диамина. Резкое возрастание скорости деструкции полимочевины из ДАДТМ наблюдается при 300°.

При исследовании растворимости полимочевин после нагревания до 250° было обнаружено, что они частично теряют, а в некоторых случаях сохраняют растворимость в серной кислоте, причем наблюдается некоторое повышение удельной вязкости растворов. Следовательно можно считать, что деструкция полимочевин сопровождается процессом деструктивного сплавления.

Хроматографическое исследование летучих продуктов деструкции [4] показало, что вначале, до 120°, выделяются пары воды и остатки растворителей. С повышением температуры выделяются аммиак, аминосоединения и, наконец, газообразные продукты, состоящие, главным образом, из CO<sub>2</sub>.

### Выводы

1. При термоокислительной деструкции полимочевин ароматического и арилалифатического строения в пределах 200—300° вначале наблюдается некоторое понижение давления кислорода, а затем — газовыделение, характеризующее, по-видимому, суммарный эффект термической и термоокислительной деструкции.

2. Все испытанные образцы достаточно стабильны до 250—280°.

3. При термической деструкции на разных стадиях обнаружены: вода, аммиак, аминосоединения и углекислота.

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

Поступила в редакцию  
7 I 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, Авт. свид. СССР, 116275, 1958; Н. И. Скрипченко, Диссертация, 1964.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед. 2, 1409, 1960.
3. И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, М. К. Доброхотова, Б. М. Конварская, К. Н. Власова, Пласт. массы, 1963, № 3, 19.
4. И. Селлёши, Диссертация, 1962.