

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 6

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 536.4 : 546.21

О РОЛИ КИСЛОРОДА ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Окисление — единственная, рассматриваемая в литературе, реакция кислорода с полимерами. Между тем при исследовании термодеструкции ароматических полиамидов (АПА) * в среде кислорода нами отмечены следующие явления, свидетельствующие, как мы полагаем, об ином воздействии кислорода на АПА.

В интервале температур 240—330° в присутствии кислорода резко ускоряются по сравнению с инертной средой распад и сплавание макроцепей АПА, а также выделение воды и углекислого газа — единственных летучих продуктов деструкции АПА при этих температурах. В случае окисления свободный кислород связывается полимером и переходит, в конечном итоге, в летучие продукты. Однако с помощью метода меченых атомов (метка в свободном кислороде — изотоп O^{18}) нами установлено, что в выделяющихся H_2O и CO_2 нет атомов кислорода из газовой фазы. Следовательно, интенсифицирующее влияние кислорода на термодеструкцию АПА осуществляется без окисления.

В основе чисто термических превращений АПА в указанном интервале температур лежит амидо-иминольная перегруппировка. Межмолекулярная конденсация иминольных (еноильных) форм приводит к сплаванию полимера. Вода, выделяющаяся при конденсации, гидролизует амидные связи. Дальнейшее декарбоксилирование образующихся при гидролизе карбоксильных групп — источник образования CO_2 .

Мы предполагаем, что амидо-иминольная перегруппировка идет через триплетное возбужденное состояние. Реальность такого предположения основывается на двух обстоятельствах. Во-первых, енолизация многих соединений происходит лишь в возбужденном состоянии [1]. Известно также, что амидные группы при обычных условиях практически не енолизируются [2]. Во-вторых, энергия триплета T_1 в АПА достаточно низка — менее 70 ккал/моль (по спектру фосфоресценции), для того чтобы переход в электронно-возбужденное состояние мог произойти чисто термическим путем. На возможность такого перехода в соединениях с развитой системой сопряжения неоднократно указывалось [3].

В рамках нашего предположения можно найти объяснение необычной роли кислорода при термодеструкции АПА. Мы полагаем, что кислород как парамагнитный агент увеличивает вероятность перехода АПА в триплетное состояние. Такая роль кислорода в интеркомбинационных переходах хорошо известна в фотохимии [1].

А. Б. Блюменфельд, Н. Я. Валецкая,
Б. М. Коварская, М. С. Акутин

Поступило в редакцию
30 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, изд-во «Мир», 1967.
2. А. И. Колыцов, Г. М. Хейфец, Успехи химии, 40, 1646, 1971.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.

* АПА синтезированы из изомерных фенилендиаминов и дихлорангидридов изомерных фталевых кислот.