

Аналогичные результаты наблюдаются также при проведении процесса механодеструкции в среде азота при 25 и 95° (рис. 2, в, г). При этом, как видно из табл. 2, аналогично изменяются и молекулярные веса и полимолекулярность (\bar{M}_w / \bar{M}_n) сополимера, рассчитанная согласно [8].

Таким образом, изменения температуру и среду проведения процесса механодеструкции, можно в определенных пределах регулировать как средний молекулярный вес, так и МВР сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном.

Выводы

1. Показано, что при механодеструкции сополимера в среде воздуха и азота при 25 и 95° изменяется как средний молекулярный вес, так и молекулярно-весовое распределение.

2. Получены соотношения, связывающие средний молекулярный вес с продолжительностью механодеструкции.

3. Рассчитаны показатели степени деструкции сополимера в зависимости от времени, среды и температуры механодеструкции.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию
13 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
3. Н. Г. Карапетян, И. С. Бощняков, А. С. Маргарян, Высокомолек. соед., 7, 1963, 1965.
4. К. А. Асланин, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 40, 1969.
5. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Высокомолек. соед., А12, 1078, 1970.
6. Н. К. Барамбайм, Ж. физ. химии, 32, 1049, 1958.
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР. Химич. науки, 18, 333, 1965.
8. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.

УДК 541.64:678.675:538.113

ЭПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДА

Л. А. Бикбулатова, П. Е. Мессерле

Механизм термодеструкции (ТД) ароматических полииimidов был предметом целого ряда исследований [1—3]. Выводы о механизме в основном основывались на результатах анализа летучих продуктов и ИК-спектров твердого остатка. Было установлено, что при 450—500° преобладает гетеролитический механизм деструкции полииimidов, а при более высоких температурах (>500°) — гомолитический. Исходя из этого, в работе [2] был предложен метод высокотемпературной стабилизации полииimidов введением галоидированных фрагментов в цепь полимера. Поскольку на второй стадии ТД полииimidов преобладают свободно-радикальные процессы, то детальное изучение ЭПР-характеристик твердых остатков ТД может дать дополнительную информацию о механизме ТД и стабилизации.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы поли-(4,4'-дифенилоксид)пиromеллитимида (ППМИ), выдержаные в вакууме 10^{-3} мм в течение 1 часа при различных температурах, и образцы того же полимера, содержащие 1 мол. % бромированных фрагментов пиromеллитового диангидрида (ППМИ-1), термообработанные в аналогичных условиях.

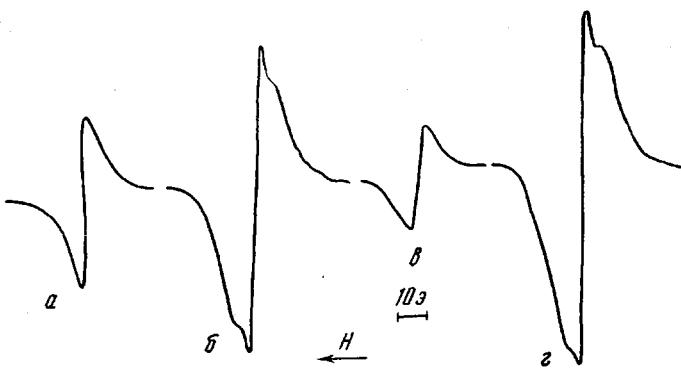


Рис. 1. Спектры ЭПР ППМИ образцов 2 (а), 4 (б), 5 (с), 11 (д)

Равные навески продуктов ТД полимера измельчали и помещали в калиброванные ампулы, вакуумировали до $1 \cdot 10^{-3}$ мм, напускали азот, и повторяли эту операцию 3–4 раза; затем ампулы отпаивали под вакуумом.

Спектры ЭПР (рис. 1) снимали при комнатной температуре на спектрометре ЭПА-2М. *g*-Фактор определяли по методике, предложенной в работе [4]. Измерение интенсивности сигналов проводили сравнением с эталонными образцами дифенилпирролидразина. Поле предварительно калибровали по Mn^{2+} . Количественные оценки времени спин-решеточной T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 проводили по методикам, предложенным в работах [5–7]. Время T_1 определяли по кривым насыщения сигналов ЭПР образцов (рис. 2). Для образцов 4, 10, 11 (табл. 1) линии насыщения имеют явно выраженный максимум, что позволило определить T_1 и T_2 независимо от средней концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) N_0 и оценить локальные концентрации ПМЦ ($N_{0\text{лок}}$) по методикам, приведенным в [8, 9].

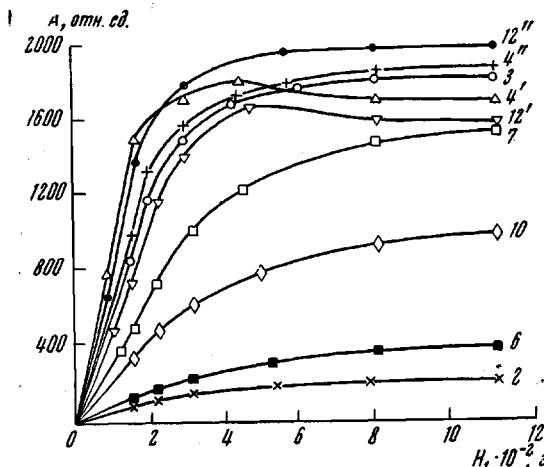


Рис. 2. Кривые насыщения спектров ЭПР термолизованных образцов ППМИ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1; кривые 4' и 12' относятся к узким; 4'' и 12'' — к широким линиям спектров ЭПР

щества, о чём свидетельствуют результаты работы [3] и данные табл. 2, полученные в настоящей работе.

Резкое изменение состава твердого остатка, характеризующееся увеличением содержания углерода и водорода, а также уменьшением количества азота и кислорода, происходит при температурах выше 550°.

Факт глубокого изменения структуры ППМИ в этом температурном интервале хорошо подтверждается исследованием парамагнитных свойств твердых продуктов ТД (табл. 1). От 450 до 500° наблюдается одиночный ЭПР-сигнал (рис. 1, а, в) с *g*-фактором, равным 2,0042, который сохраняется неизмененным в этом температурном интервале. Последнее связано с неглубоким деструктивным превращением полимера: сохраняется преобладающая часть имидных циклов. При повышении температуры до 600° и выше сигнал ЭПР становится сложным, состоящим из двух перекрывающихся сигналов (рис. 1, б, г), что свидетельствует о разных типах ПМЦ.

Результаты и их обсуждение

В процессе пиролиза ППМИ происходит изменение состава и структуры вещества, о чём свидетельствуют результаты работы [3] и данные табл. 2,

Таблица 1

Парамагнитные свойства нестабилизированных и стабилизированных ППМИ

Образец, №	T, °C	$\Delta H_{\text{макс.}}^{\circ}$	$N_0, \text{nм}^2/\text{г}$	$T_1, \text{сек.}$	$T_2, \text{сек.}$	g-Фактор	Примечание
1	450	5,0	$5,6 \cdot 10^{17}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2,0042	
2	500	5,0	$8,4 \cdot 10^{17}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	2,0042	
3	550	5,0	$1,8 \cdot 10^{19}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,0033	
4	600	(у) 2,5 (ш) 5,0	$1,2 \cdot 10^{19}$ $6,4 \cdot 10^{19}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$ $9,8 \cdot 10^{-5}$ $5,7 \cdot 10^{-4}^*$	$1,05 \cdot 10^{-7}$ $1,09 \cdot 10^{-7}^*$ $1,2 \cdot 10^{-8}^*$	2,0030	$N_{\text{лок.}}^{\text{ш}} =$ $= 1,4 \cdot 10^{20}$
5	450	5,0	$4,4 \cdot 10^{17}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	2,0039	
6	500	5,0	$5,4 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	2,0036	
7	550	5,0	$1,6 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	2,0033	
8	600	5,0	$7,5 \cdot 10^{18}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	2,0033	
9	630	5,0	$6,1 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-7}$	2,0033	
10	640	(у) 3,0 (ш) 5,0	$3,6 \cdot 10^{18}$ $1,0 \cdot 10^{19}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$ $7,4 \cdot 10^{-5}$ $6,5 \cdot 10^{-4}^*$	$3,3 \cdot 10^{-7}$ $1,2 \cdot 10^{-7}$ $2,3 \cdot 10^{-8}^*$	2,0030	$N_{\text{лок.}}^{\text{ш}} =$ $= 1,7 \cdot 10^{20}$
11	645	(у) 1,5 (ш) 5,0	$2,4 \cdot 10^{18}$ $1,2 \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$ $9,8 \cdot 10^{-5}$ $6,3 \cdot 10^{-4}^*$	$5,0 \cdot 10^{-7}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-8}^*$	2,0030	$N_{\text{лок.}}^{\text{ш}} =$ $= 1,7 \cdot 10^{20}$

• $T_1^{\text{лок.}}$ и $T_2^{\text{лок.}}$ определены по [8, 9].

Примечание. ш — широкий, у — узкий сигналы ЭПР.

Таблица 2

Результаты элементарного анализа твердых продуктов ТД ППМИ

Элемент	Исходный ППМИ, %	Состав твердого остатка после нагревания (%) при температуре, °C			Элемент	Исходный ППМИ, %	Состав твердого остатка после нагревания (%) при температуре, °C		
		500	550	600			500	550	600
C	69,44	69,51	69,78	73,89	N	6,99	5,98	5,78	5,55
H	2,98	3,73	3,57	3,71	O	20,59	21,14	20,87	16,85

Широкий сигнал обусловлен, по-видимому, свободными радикалами, образовавшимися в результате деструкции имидных звеньев (ПМЦ-I), а узкий сигнал обязан ПМЦ-II, образовавшимся в результате возникновения обширных областей полисопряжения за счет межцепной рекомбинации макрорадикалов, возникающих при высокотемпературной дегидрогенизации фенильных звеньев или за счет образования связей — Ar—N=C—Ar—C=N—. g-Фактор сигнала уменьшается до 2,0030, что характерно для сильно карбонизованных веществ. При этом появление узкой составляющей сигнала ЭПР в ППМИ-1 наблюдается при более высокой температуре (640—645° вместо 600°). Накопление ПМЦ с повышением температуры для ППМИ идет значительно быстрее, чем для ППМИ-1 (см. образцы 3 и 7, табл. 1).

В работе [2] показано, что скорости образования летучих продуктов ТД ППМИ (CO_2 , H_2O , CO) и их общий выход ниже в случае ППМИ-1, а кажущиеся энергии активации образования отдельных продуктов деструкции выше. Это находится в соответствии с изменением T_1 .

При наибольшей сохранности имидных циклов (450—500°) T_1 мал, что может быть объяснено интенсивным энергетическим обменом между ПМЦ

и атомами кислорода имидных циклов. По мере разрушения имидных циклов T_1 растет, причем для нестабилизированных образцов гораздо быстрее, чем для стабилизированных, что также подтверждает стабилизирующую активность брома.

Характер насыщения узкого и широкого сигналов ЭПР различен. Для широкого сигнала насыщение наступает уже при небольших значениях СВЧ-мощности, тогда как узкий сигнал плохо насыщается. Для ПМЦ-I удается определить $N_{\text{лок}}^{\text{ш}}$ по методикам, описанным в [8, 9]. $N_{\text{лок}}^{\text{ш}}$ на порядок выше N_0 , а время $T_1^{\text{лок}}$ на порядок больше, чем T_1 в среднем по образцу.

Высокие локальные концентрации свидетельствуют о неравномерном распределении ПМЦ по объему образца, а большие времена релаксации $T_1^{\text{лок}}$ — о слабом энергетическом взаимодействии между ПМЦ-I.

Авторы благодарят И. А. Архипову и Н. И. Букетову за помощь в работе.

Выводы

Получены ЭПР-характеристики твердых остатков термодеструкции поли-(4,4'-дифенилоксид)пиromеллитимида в вакууме. Установлено наличие двух видов парамагнитных центров в образцах полипиromеллитимида, выдержанных в вакууме при 600° и выше.

Институт химических наук
АН КазССР
Институт ядерной физики
АН КазССР

Поступила в редакцию
16 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Binsk, *Polymer*, **6**, 49, 1965.
2. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Н. И. Букетова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
3. Е. П. Краснов, В. П. Алексеева, С. Н. Харьков, С. А. Барапова, Высокомолек. соед., **A12**, 873, 1970.
4. Д. Инграм, ЭПР в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
5. S. Wyard, *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 587, 1965.
6. О. П. Жидков, В. И. Муромцев, И. Г. Ахвlediani, С. А. Сафонов, В. В. Копылов, *Физика твердого тела*, **9**, 1403, 1967.
7. В. И. Муромцев, И. Г. Ахвlediani, С. Н. Сафонов, У. И. Сафонова и др., *Теорет. и экспер. химия*, **4**, 83, 1966.
8. Г. Р. Хуцишили, *Ж. экспер. и теорет. физики*, **5**, 1641, 1966.
9. В. А. Лившиц, Л. С. Любченко, Л. А. Блюменфельд, *Ж. структ. химии*, **10**, 1019, 1969.

УДК 541.64:547.538.141:543.544

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ L-ЦИСТЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРМЕТИЛИРОВАННЫМ СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА. ХРОМАТОГРАФИЯ РАЦЕМАТОВ НА ПОЛУЧЕННОМ СОРБЕНТЕ

**C. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсанов,
В. П. Кабанов**

В продолжение работ по синтезу диссимметрических сорбентов с трифункциональными аминокислотными ионогенными группировками [1, 2] нами была предпринята попытка получить ионит на основе хлорметилированного сополимера стирола замещением хлора на остатки цистеиновой кислоты. Цистеиновая кислота доступна, так как легко получается при окислении цистеина или цистина [3—5].