

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд-во АН УзССР, 1962.
2. К. Х. Разинов, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 6, 1959, 1964.
3. К. Х. Разинов, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 393, 1967.
4. К. Х. Разинов, Э. Д. Тягай, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Ж. прикл. химии, 41, 2706, 1968.
5. К. Х. Разинов, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А11, 1717, 1969.
6. К. Х. Разинов, А. Сидиков, Х. У. Усманов, А. Муратов, Высокомолек. соед., А15, 1111, 1973.
7. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 533.
8. H. Kissig, Papier, 7/8, 117, 1958.
9. В. А. Маришин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
10. А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева, Б. Н. Нарзуллаев, С. Н. Низамидинов, А. А. Ястребинский, Механика полимеров, 1973, 594.
11. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, Nature, 170, 369, 1952.
12. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 13, 30, 1954.
13. J. Heyn, J. Appl. Phys., 26, 519, 1955.
14. H. Rothe, Kolloid-Z., 151, 155, 1957.

УДК 541(64+515)

### О РОЛИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ

*Л. А. Оксентьевич, М. М. Бадаева, Л. С. Солуянова,  
А. Н. Праведников*

Анализ экспериментальных результатов по исследованию термической деструкции полигетероариленов указывает на определенную общность механизма их термораспада.

Для всех полигетероариленов характерно высокое содержание ароматических циклов, связанных с гетероатомами или гетероциклами. Поскольку общим для этих структурных элементов цепи является высокая устойчивость к гомолитическому термическому расщеплению и способность сравнительно легко взаимодействовать с достаточно реакционно-способными свободными радикалами, можно предположить, что представление о цепном свободно-радикальном механизме термораспада с участием ароматических циклов, предложенное в работе [1], применимо ко всем полигетероариленам.

Образующиеся при разрыве связей арильного углерода с гетероатомом фенильные радикалы могут присоединяться к ароматическим циклам, инициируя цепной распад, в ходе которого выделяется атомарный водород или регенерируются фенильные радикалы. В случае многих полимеров эти процессы сопровождаются распадом гетероциклов и осложняются конкуренцией гетеролитических процессов. Основным деструктирующим агентом при термическом разложении полимеров по цепному механизму должен быть атомарный водород, источником которого являются ароматические циклы.

Цепной механизм позволяет объяснить экспериментальные величины скоростей термораспада, на несколько порядков превышающие величины, рассчитанные для мономолекулярного распада валентных связей. С выделением водорода связано появление ряда продуктов разложения, образование которых трудно объяснить с позиции молекулярного механизма процесса.

Несмотря на все большую популярность радикального механизма, ни в одной из работ, в том числе и в работе [2], не приведено доказательств радикального механизма термораспада полигетероариленов.

Настоящая работа посвящена выяснению роли свободно-радикальных

процессов в механизме термического распада N-фенилфталимида (MI), N,N'-(4,4'-дифенилоксид)дифталимида (MII) и N,N'-дифенилпиромеллитимида (MIII), моделирующих различные участки цепи полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира. Для этого исследовали термическое разложение в вакууме модельных соединений при сравнительно низких температурах (400–470°), когда скорость процесса невелика, влияние на этот процесс свободных фенильных радикалов, в качестве источника которых использовали дифенилсульфон (ДФС), и окиси азота, ингибирующей в определенных условиях цепные радикальные процессы.

MII получали конденсацией фталевого ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира при кипячении в ледяной уксусной кислоте, MIII – конденсацией анилина и пиромеллитового диангирида в сухом N-метилпирролидоне при 150–170° [3]. Соединения MI и ДФС – продажные препараты. Очистку проводили перекристаллизацией и высоковакуумной сублимацией. Температуры плавления равны соответственно: MI – 205° (возг.), MII – 293°, MIII ~ 445° (разл.), ДФС – 128°. Смеси с ДФС готовили, исходя из мольного отношения M : ДФС, близко к 1 для MII и MIII и 2 – для MI.

Термическое разложение проводили в запаянных под высоким вакуумом пирексовых ампулах в течение 2 час. Газообразные продукты разложения анализировали на масс-спектрометре типа MI-1305.

Полученные результаты по общему количеству газообразных продуктов разложения (рис. 1) и составу показали, что в исследованном интервале температур в случае MIII и особенно MII преобладают гидролитические процессы разложения. Это подтверждается высокими величинами отношения  $CO_2 : CO$  в продуктах разложения и заметной зависимостью этого отношения от способа подготовки образца к разложению. С полным гидролитическим распадом имидных циклов может быть связано заметное содержание бензола в продуктах разложения MII.

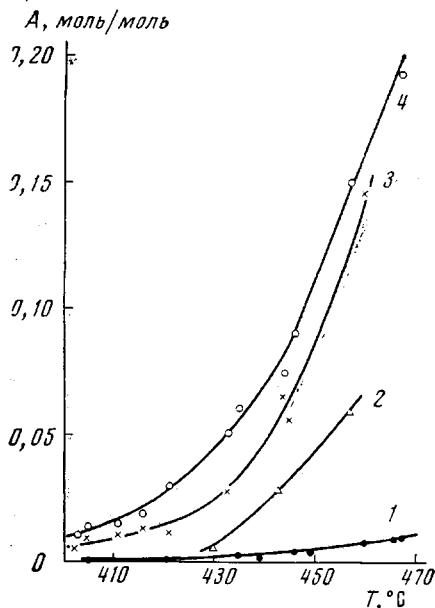


Рис. 1. Зависимость общего количества газообразных продуктов ( $A$ ) после 2 час. разложения от температуры для MI (1) и MIII (2), MII (3) и ДФС (4)

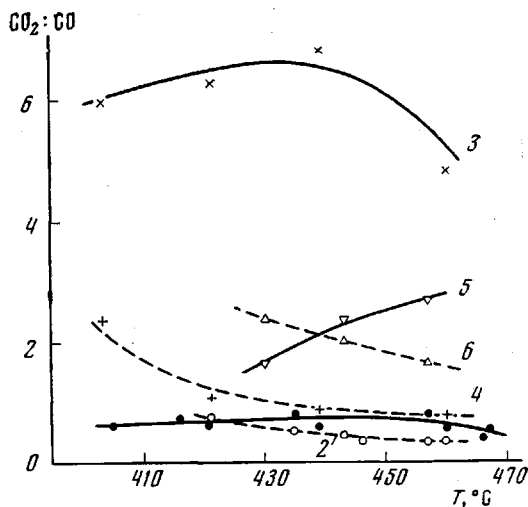


Рис. 2. Зависимость от температуры величины отношения  $CO_2 : CO$  в продуктах разложения модельных соединений (1, 3, 5) и их смесей с ДФС (2, 4, 6): 1 – MI, 2 – MI+ДФС, 3 – MII, 4 – MII+ДФС, 5 – MIII, 6 – MIII+ДФС

При разложении MI и MII в присутствии ДФС экспериментальные величины общего количества газообразных продуктов разложения оказались больше величин, рассчитанных исходя из предположения о независимом разложении компонентов в смеси (табл. 1).

Сравнение состава газообразных продуктов разложения смесей MI и MII с ДФС показало, что экспериментально определенное содержание окислов углерода, характеризующих распад имидных циклов, больше рас-

Таблица 1

Общее количество газообразных продуктов  $n$  после 2 час. разложения смеси модельного соединения с ДФС

Соединение	Навеска, мг		T, °C	$n_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ , моли	$n_{\text{расч}} \cdot 10^6$ , моли	$\frac{\Delta n}{n_{\text{расч}}} \cdot 100, \%$
	M	ДФС				
MI	270,5	99,0	411	6,98	7,13	21
	202,3	90,3	439	34,9	24,2	44
	225,0	110,3	460	123	49,5	148
MII	50,2	39,1	430	12,5	9,57	31
	59,8	51,1	443	32,0	20,8	54
	60,6	65,9	457	106	55,2	92

Таблица 2

Экспериментальный и расчетный состав газообразных продуктов разложения смесей M + ДФС

Соединение	T, °C	Состав газообразных продуктов, мол. %							
		CO <sub>2</sub>		CO		SO <sub>2</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
		най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
MI	405	6,7	4,0	16,3	11,7	38,2	47,8	33,2	36,1
	435	11,3	4,7	23,1	11,1	37,1	52,0	28,4	31,4
	457	14,4	6,0	42,9	13,8	28,5	55,0	13,0	19,8
MII	403	26,5	28,2	11,1	9,1	27,8	32,7	33,0	28,5
	439	14,4	39,7	16,6	11,5	35,9	22,1	30,5	25,0
	460	18,8	47,3	23,8	12,1	35,7	20,6	20,4	19,3
MIII	430	51,5	5,0	21,8	7,9	18,5	53,5	7,6	32,8
	443	46,8	15,6	24,2	12,2	22,0	50,6	6,8	20,6
	457	45,4	13,0	28,5	11,2	20,2	53,0	5,2	18,0

считанного для независимого разложения, а содержание SO<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, характеризующих распад ДФС, меньше расчетного (табл. 2). С повышением температуры различия между экспериментальными и расчетными величинами увеличиваются.

В случае MII компоненты смеси разлагаются со сравнимыми скоростями (рис. 1) и преобладает гидролитический распад MII. Возможно поэтому для этой системы не получены данные, аналогичные данным табл. 1. Однако состав газообразных продуктов разложения смеси (табл. 2) указывает на изменение соотношения между скоростями гомолитических и гидролитических процессов в присутствии ДФС: экспериментально определенное содержание CO<sub>2</sub> меньше, а CO — больше расчетного. В результате величина отношения CO<sub>2</sub>:CO резко падает (рис. 2). Следует отметить, что для всех смесей эта величина снижается с повышением температуры.

В присутствии NO наблюдали сильное замедление разложения ДФС и несколько меньшее замедление разложения МП. Окись азота ускоряла разложение МI, возможно, в результате слишком малой скорости распада МI и большой концентрации NO. Сильное ингибирующее действие NO указывает на цепной характер процесса термораспада.

Таким образом, полученные результаты подтвердили важную роль цепных свободно-радикальных процессов в механизме термического разложения в вакууме соединений, моделирующих ароматические полиимиды.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
29 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 207, 1121, 1972.
2. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. А. Шибеев, Л. М. Щербакова, Докл. АН СССР, 213, 594, 1973.
3. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 143, 189, 1971.

УДК 541.64:547.466

### ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ЛАКТАМА 4-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Н. В. Лукашева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев*

В отношении механизма деполимеризации полиамидов, в частности поликапроамида (ПКА), в литературе нет единого мнения. В исследованиях [1, 2] по изучению влияния молекулярного веса ПКА на скорость деполимеризации доказывался механизм «свертывания» концевых функциональных групп макромолекулы полиамида с последующим отщеплением лактамных циклов с концов макромолекулярных цепей. В других работах [3, 4] принимается механизм, предусматривающий выделение капролактама из любого участка цепи. Ввиду неоднозначности литературных данных по деполимеризации ПКА было интересно провести исследование по деполимеризации этого хорошо известного полиамида, сопоставив полученные данные с данными по деполимеризации полициклогексанамида (ПЦА) и сополимера капролактама и лактама 4-аминоциклогексанкарбонической кислоты (СП).

Объектами исследования служили ПКА с разными значениями характеристической вязкости: 1,43 и 0,43; ПЦА с  $[\eta]=1,0$  и 0,28 и сополимер указанных лактамов с эквивалентным соотношением лактамных звеньев и  $[\eta]=1,60$  и 0,84. Эти полимеры были получены анионной полимеризацией лактамов в присутствии 2 мол.% металлического калия и N-ацетилкапролактама в описанных ранее условиях [5]. Продукты полимеризации экстрагировали бензолом для удаления мономерных лактамов, после чего содержание щелочного катализатора в полимерах в пересчете на металлический калий составило 0,5 мол.%, а затем их подвергли нагреванию в запаянных в атмосфере аргона ампулах при 300° с целью деполимеризации. Такая температура обеспечивает протекание деполимеризации с заметной скоростью. При этом деполимеризация ПЦА и СП осуществляется в твердой фазе, а ПКА — в расплаве. В то же время при 300° удается избежать пиролитической деструкции полиамидов. Контрольными опытами по определению состава экстрагируемых бензолом продуктов деполимеризации