

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. Шибяев, 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*

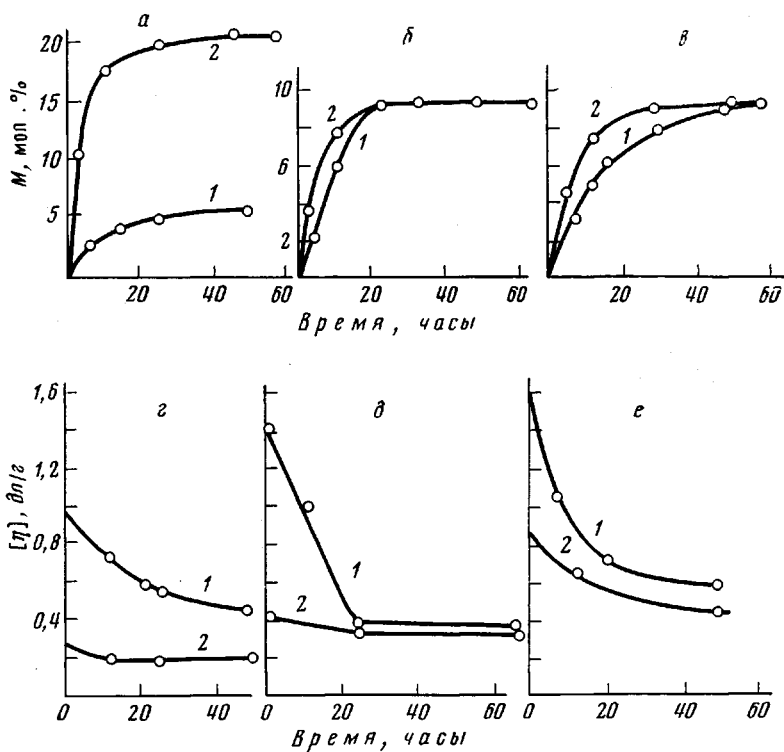
В отношении механизма деполимеризации полиамидов, в частности поликапроамида (ПКА), в литературе нет единого мнения. В исследованиях [1, 2] по изучению влияния молекулярного веса ПКА на скорость деполимеризации доказывался механизм «свертывания» концевых функциональных групп макромолекулы полиамида с 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

ции на газожидкостном хроматографе (с колонкой из хромсорба W с нанесенным на него лукопреном в количестве 10% при 180°) было установлено, что эти продукты, по крайней мере, на 95% состоят из лактамов.

Растворителем для измерения  $[\eta]$  полиамидов служила концентрированная серная кислота.

Из рисунка (а–е) видно, что чем выше молекулярный вес полиамида, тем меньше скорость деполимеризации. Особенно отчетливо эта зависимость наблюдается для гомополиамида лактама 4-аминоциклогексан-



Зависимость содержания лактамов (а–с) и  $[\eta]$  (д–е) от времени при деполимеризации при 300°:

а: ПЦА с  $[\eta]=1,0$  (1) и  $0,28$  (2); б: ПКА с  $[\eta]=1,43$  (1) и  $0,43$  (2);  
 в: СП с  $[\eta]=1,6$  (1) и  $0,84$  (2)

карбоновой кислоты (бициклического лактама). ПЦА с  $[\eta]=0,28$  довольно быстро деполимеризуется, в результате чего через 40–50 час. достигается равновесное состояние. Напротив, деполимеризация ПЦА с  $[\eta]=1,0$  — чрезвычайно медленная и далекая от равновесного состояния реакция. При деполимеризации низкомолекулярного ПЦА  $[\eta]$  почти не изменяется во времени, а у высокомолекулярного —  $[\eta]$  сильно падает, не снижаясь однако до значения  $[\eta]$  низкомолекулярного полимера. Таким образом, во всем исследованном интервале времени оба полимера имеют разные значения молекулярных весов. Для ПКА зависимость скорости деполимеризации от молекулярного веса имеет место только в начале реакции, когда молекулярные веса образцов ПКА еще сильно различаются. В данном случае, как и в случае ПЦА,  $[\eta]$  низкомолекулярного полимера также мало изменяется во времени. Однако в отличие от ПЦА значения  $[\eta]$  образцов ПКА быстро выравниваются. Примерно за это же время достигается равновесие по содержанию мономера в продуктах деполимеризации. Из представленных данных следует, что скорость деполимеризации ПКА гораздо выше, чем скорость деполимеризации ПЦА. Соплимер деполимеризуется гораздо медленнее, чем ПКА, и зна-

чительно быстрее, чем ПЦА, занимая, таким образом, промежуточное положение между гомополимерами.

Обобщая полученные данные, можно заключить, что значения молекулярных весов исследованных полиамидов оказывают весьма заметное влияние на скорость деполимеризации. Чем больше молекулярный вес полимера, тем медленнее протекает процесс. Это наблюдение находится в согласии с предложенным ранее механизмом деполимеризации путем отщепления лактамных колец с концов макромолекулярных цепей. Имеющиеся литературные данные о том, что деполимеризация ПКА не зависит от его молекулярного веса [3], возможно, объясняются резким падением молекулярного веса высокомолекулярного ПКА в начале деполимеризации до значения молекулярного веса низкомолекулярного ПКА. В остальном интервале времени деполимеризация протекает одинаково, так как молекулярные веса полиамидов быстро выравниваются.

Хорошо известно, что бициклический лактам является более устойчивым в отношении полимеризации мономером, чем капролактam. Поэтому следовало ожидать, что и отщепляться этот цикл при деполимеризации ПЦА будет легче. Однако, как видно из приведенных экспериментальных данных, наблюдается обратная картина. Возможной причиной этого является малая подвижность макромолекулярных цепей ПЦА. Подвижность сополимерных цепей больше, поэтому, несмотря на твердофазный характер деполимеризации сополимера, скорость этой реакции выше. Активирующее влияние подвижности цепей на увеличение реакционной способности недавно было показано на примере поликонденсации в твердой фазе [6]. Реакционная способность снижается с уменьшением подвижности молекулярных цепей в ряду: алифатические полиамиды > жирноароматические > полностью ароматические.

Равновесное содержание полимера при полимеризации бициклического лактама при 300° составляет 78%, следовательно, содержание мономера составит 22%. Из рисунка видно, что именно такому количеству мономера отвечает равновесие и при деполимеризации низкомолекулярного ПЦА. У высокомолекулярного полимера равновесие должно быть таким же, поскольку соотношение мономер:полимер мало зависит от молекулярного веса полимера.

Таким образом, равновесие достигается с двух сторон и является истинным. То же наблюдается для ПКА и СП.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
3 IV 1974.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Стренижев, Н. Д. Карожнов, Ж. прикл. химии, 32, 625, 1959.
2. S. Smith, J. Polymer Sci., 30, 459, 1958.
3. O. Wichterle, J. Kraliček, J. Sebenda, A. Chalupna, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 339, 1956.
4. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.
5. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. С. Тужикова, Высокомолек. соед., 49, 682, 1967.
6. T. Kiyotsukuri, F. Otsuki, Chem. High Polymer, 29, 159, 1972.