

фенилового эфира, 0,030 г KCl и 5,0 мл N-метил-2-пирролидона. После растворения диамина и неорганической соли добавляли порциями 0,348 г диангидрида 1,3-бис-(3', 4'-дикарбоксифенил)адамантана. Реакцию проводили при 16°. Вязкость раствора быстро нарастает и через 6 час. приведенная вязкость 0,5%-ного раствора при 25° достигает 1,47 дL/g. Раствор полимера выливали на стеклянную пластинку и сушили в вакууме при 50°. Имидизацию осуществляли нагреванием полиамиокислот до 300° при давлении 1 тор.

TGA полиимидов проводили в среде воздуха на дериватографе; скорость нагревания 5 град/мин.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР  
Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию  
15 XII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

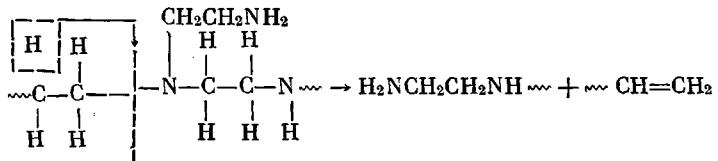
1. С. С. Радченко. Диссертация, 1972.
2. Н. Г. Гуреев. Диссертация, 1974.
3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров «Наука», 1968.
4. Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл. Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.

УДК 541(64 + 127) : 536.4

## КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

*В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий,  
О. В. Ананьина*

При термическом разложении разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) в инертной атмосфере образуются аммиак, этиламин, пиррол и замещенные пирролы (преимущественно этилпирролы) [1]. Предположено, что начальной стадией деструкции ПЭИ является разрыв связи третичный азот — углерод с миграцией метиленового водорода к месту разрыва



Для выяснения вопроса об участии аминного водорода в лимитирующей стадии деструкции ПЭИ измерен кинетический дейтериевый изотопный эффект в термическом разложении обычных и дейтерированных по азоту образцов ПЭИ в инертной среде и на воздухе.

Образцы ПЭИ разветвленной структуры (от 25 до 35% третичного азота) синтезировали в ИНХС АН СССР [2]. Дейтерирование образцов ПЭИ проводили растворением полимера в D<sub>2</sub>O с последующей отгонкой тяжелой воды. Характер и степень замещения контролировали по ИК-спектрам пленки ПЭИ, нанесенной на таблетку NaCl, на приборе UR-20.

На рис. 1 показаны ИК-спектры исходного и дейтерированного образцов ПЭИ. В результате обменной реакции существенно уменьшается полоса с частотой 3300 см<sup>-1</sup> (валентное колебание N—H) [3] и появляется полоса 2500 см<sup>-1</sup>, обусловленная образованием связи N—D. Наблюдаемая величина сдвига частоты валентных колебаний характерна для изотопического эффекта при дейтерировании [4]. Степень замещения аминного водорода на дейтерий 70—75%. Повторное растворение образ-

цов ПЭИ в  $D_2O$ , а также проведение обменной реакции при повышенных температурах ( $60-80^\circ$ ) не привели к повышению степени замещения, что обусловлено, вероятно, конформационным состоянием молекул ПЭИ.

Термогравиметрическим методом измерены скорости термической деструкции ПЭИ в инертной атмосфере и на воздухе по описанной ранее методике [1]. Скорости термодеструкции исходного и дейтерированного образцов ПЭИ в инертной среде практически одинаковы в интервале  $280-310^\circ$ , что свидетельствует об отсутствии кинетического изотопного эффекта. На воздухе наблюдается понижение скорости деструкции дейтерированных образцов ПЭИ. При  $275^\circ$  отношение скоростей деструкции,

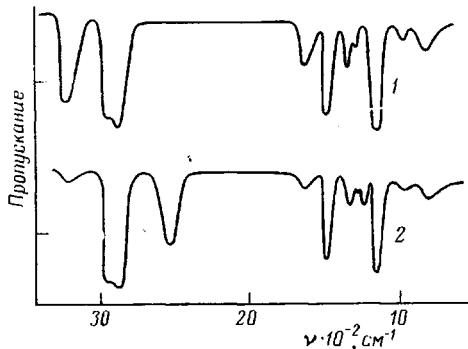


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и дейтерированного (2) образцов ПЭИ

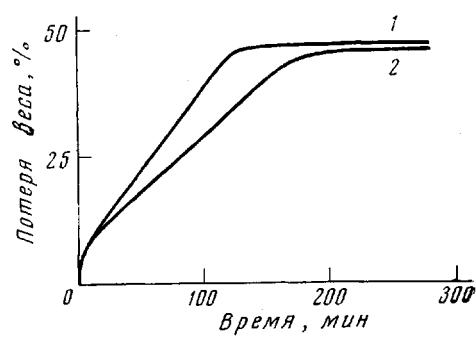
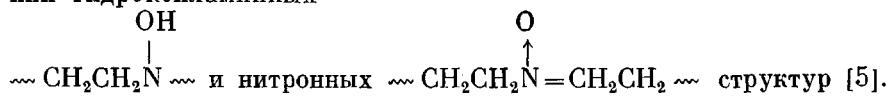


Рис. 2. Кинетические кривые потери веса исходным (1) и дейтерированным (2) образцами ПЭИ на воздухе при  $275^\circ$

измеренных на линейных участках кинетических кривых (рис. 2),  $v_H/v_D = 1,53 \pm 0,03$  (по результатам трех опытов). Отсутствие кинетического изотопного эффекта при термическом разложении ПЭИ в инертной атмосфере не противоречит предлагаемой схеме реакции, поскольку последняя не предусматривает участия аминного водорода в лимитирующей стадии деструкции. Наблюдаемый кинетический изотопный эффект в термическом разложении ПЭИ на воздухе свидетельствует об участии аминного водорода в лимитирующей стадии термоокисления. Эти результаты согласуются с результатами, полученными при анализе продукта окисления ПЭИ перекисью водорода и свидетельствующими об образовании гидроксиламинных



Отделение института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Г. Л. Громова, Высокомолек. соед., A17, 1477, 1975.
2. П. А. Гембцикский, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
3. А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прохорьев, А. Р. Сриганов, Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962.
4. М. А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, 1962.
5. H. C. Haas, N. W. Schuler, R. L. Macdonald, J. Polymer Sci., B10, 3143, 1972.