

УДК 541. 64:536.4:547(551+233)

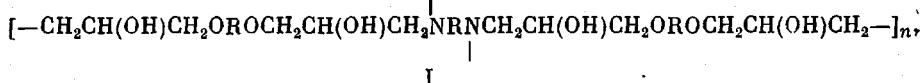
**МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЭПОКСИДОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ  
И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

*Зархина Т. С., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н.,  
Кармилова Л. В., Прут Э. В.*

Методом полевой масс-спектрометрии исследована термическая деструкция сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических и алифатических аминов. Получены данные о строении и составе продуктов деструкции и о механизме их образования.

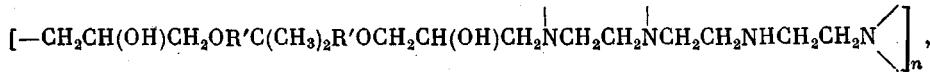
В предыдущих работах [1, 2] мы изучали термическую и термоокислительную деструкцию полимеров на основе диглицидиловых эфиров дифенолов и ароматических аминов, а также низкомолекулярных соединений, моделирующих строение таких полимеров. В работе [3] проведено сравнительное исследование термической деструкции модельных соединений на основе ароматических и алифатических аминов в вакууме ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па). Показано, что определение деструкции при повышенных температурах как чисто термической или термоокислительной весьма условно, так как деструкция даже в глубоком вакууме ( $10^{-4}$  Па) инициируется гидроперекисями, образовавшимися при синтезе и хранении полимеров и модельных соединений на воздухе. В настоящей работе изучена термическая деструкция сетчатого полимера на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭД) и триэтиленететрамина (ТЭТА) и проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными по термической деструкции сетчатого полимера на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и ароматического амина — мета-фенилендиамина (МФДА).

Сетчатый полимер на основе диэпоксида и ароматического амина



где R=*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, получали по реакции ДГЭР с МФДА при весовом соотношении реагентов (4,1:1). Режим отверждения: 60°—2 ч, 80°—2 ч, 100°—2 ч, охлаждение естественное. Предельная глубина реакции, определенная методом химического титрования и калориметрии, составляла 85–90%. Анализ полимера на масс-спектрометре и вакуумных термовесах показал наличие в нем ~1 вес.% окклюдированной воды. Другие примеси в полимере не обнаружены.

Сетчатый полимер на основе диэпоксида и алифатического амина



где R'=*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, получали по реакции ДГЭД с ТЭТА при весовом соотношении реагентов 8:1. Режим отверждения: 100°—5 ч, охлаждение естественное. Глубина реакции эпоксида с амином, определенная методом химического титрования, составляла 70–75%.

Полимерные образцы готовили в виде пленок толщиной 100–300 мкм.

Все исходные продукты очищали по стандартным методикам; получение модельных соединений описано в работах [1, 3].

Исследуемые образцы сетчатых полимеров и модельных соединений нагревали в вакуумной камере масс-спектрометра «Varian MAT», в котором использовалась полевая ионизация. Методика экспериментов описана в работе [3]. Отсутствие распада молекулярных ионов при полевой ионизации специально

проверялось на ряде низкомолекулярных соединений:  $C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2NH_2C_6H_5$ ,  $[C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2]_2NC_6H_5$ , ДГЭД, ДГЭР и МФДА, моделирующих строение исследуемых полимеров. Идентификацию полевых масс-спектров продуктов деструкции проводили на основе сведений о механизме деструкции более тяжелых низкомолекулярных соединений, также моделирующих строение исследуемых полимеров. При деструкции этих соединений образуются пары продуктов, сумма масс которых равна массе исходного соединения, что однозначно указывает на разрывы по вполне определенным связям. Наличие аналогичных продуктов при деструкции полимеров дает основание считать, что закономерности, установленные для модельных соединений, справедливы и для полимеров.

Для получения полимера с максимально возможной степенью спиваания необходимо исключить диффузионный контроль реакции при больших глубинах. Увеличение скорости диффузии достигается повышением температуры. В случае синтеза полимера I установлено [4], что при увеличении температуры реакции от 50 до 100° предельная глубина реакции  $\alpha_{\text{пред}}$  возрастает от 80 до 95%, т. е. до величины, соответствующей топологическому пределу реакции [5, 6].

Невысокие значения  $\alpha_{\text{пред}}$  (70–75%), полученные нами для полимера II, не связаны, видимо, ни с диффузионными, ни с топологическими ограничениями в образующейся полимерной сетке. Ранее [3] нами было показано, что даже при синтезе модельной системы из фенилглицидилового эфира (ФГЭ) и этилендиамина (ЭДА) (мольное соотношение 4 : 1) в бензоле, где диффузионные и топологические ограничения исключены, невозможно получить за приемлемое время опыта при ~20° тетразамещенный ЭДА; конечный продукт состоит главным образом из ди- и тризамещенного ЭДА. Причина такого замедления реакции пока неясна.

Присутствующие в полимере II непрореагировавшие эпоксидные группы могут, согласно работе [7], при повышенных температурах реагировать с образующимися при реакции эпоксида с амином гидроксильными группами. Кроме того, реакция на воздухе при ~100° может сопровождаться слабым окислением и деструкцией полимера [2].

Чтобы свести к минимуму участие вышеуказанных побочных реакций, синтезы модельных систем ФГЭ – ЭДА (4 : 1) и ДГЭД – ДЭА (1 : 2) проводили при 20° в растворителе (бензол, гептан) и в атмосфере аргона [3]. В настоящей работе для определения вклада побочных реакций в формирование структуры сетчатого полимера II мы получили модельные системы ФГЭ – ЭДА (4 : 1) и ДГЭД – ДЭА (1 : 2) при 70° на воздухе и сопоставили продукты их термической деструкции с продуктами деструкции «идеальных» моделей. Из проведенного сравнительного анализа можно сделать вывод, что среди продуктов деструкции «неидеальных» модельных систем (в отличие от продуктов деструкции «идеальных» модельных систем [3]) присутствуют в заметном количестве соединения с фрагментом разветвления оксипропиленовой цепи  $\sim CH_2CH(CH_2\sim)OCH_2CH(OH)\sim$ , образовавшимся при реакции эпоксида с гидроксильной группой (табл. 1) (продукты аналогичного строения, образовавшиеся при деструкции полимера II, приведены в табл. 3 и помечены звездочкой \*), а также продукты термоокислительной деструкции (табл. 2). Присутствие этих соединений среди продуктов деструкции свидетельствует о том, что уже на стадии синтеза модельных систем и полимера на основе алифатических аминов с заметной скоростью идут реакции присоединения эпоксида к гидроксильной группе и процессы термоокислительной деструкции.

При реакциях ДГЭР с МФДА и ФГЭ с МФДА вклад реакции эпоксида с гидроксильной группой незначителен [4]. Отсутствие в масс-спектрах полимера I и модельной системы ФГЭ – МФДА (4 : 1) продуктов деструкции вплоть до температур 260 и 225° соответственно [1] говорит о том, что термоокислительная деструкция практически не идет ни при синтезе на воздухе при 100°, ни при последующем нагревании в вакууме. Это, видимо, связано с ингибирующим действием ароматических аминов, отмеченным нами ранее [2].

Разные температуры появления первых продуктов термической деструкции модельных соединений ФГЭ – МФДА (4 : 1) (225°) и полимера ДГЭР – МФДА (260°) обусловлены, видимо, тем, что для образования ле-

Таблица 1

Продукты деструкции модельных систем на основе ФГЭ – ЭДА и ДГЭД – ДЭА, полученных при 70° на воздухе и содержащих фрагмент  $\sim\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\sim$

Система	Продукт деструкции *	<i>m/e</i>
ФГЭ – ЭДА (4:1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $\text{CH}_3 \quad \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$   $\text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 > \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}_2 \quad (522)$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$   $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	300 479 (491) 490–492 518–522
ДГЭД – ДЭА (1:2)	$\text{Et}_2\text{NCH}=\text{CHOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$   $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$   $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ $\text{Et}_2\text{NCH}=\text{CHOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$   $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$   $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$   $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$   $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	171 185 277, 279 (279) 303, 305 317, 319 319, 321 (321) (371) 370 450 (451)

\* В скобках указана расчетная ММ.

тучего продукта в модельной системе достаточно разрыва одной связи, а в сетчатом полимере – как минимум двух. При 250–260° (рисунок) резко возрастает количество продуктов деструкции (по составу и концентрации) в масс-спектрах обоих полимеров, что свидетельствует о развитии деструкционного процесса [1].

Деструкция полимера II дает спектр продуктов (табл. 3), обусловленный образованием новых слабых связей в результате передачи кинетической цепи на группы  $\text{CH}_3-$ ,  $-\text{NH}-$  и  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , которые отсутствуют в полимере I.

Присутствующие в обоих полимерах непрореагировавшие NH-группы влияют на деструкцию по-разному. В полимере II при передаче цепи на NH-группу образуется аминильный радикал  $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NCH}_2-\text{CH}(\text{OH})\sim$  который либо участвует в дальнейших актах передачи цепи, либо распадается по одной из C–C-связей в  $\beta$ -положении. В полимере I образующийся стабильный ароматический аминильный радикал  $\sim\text{C}_6\text{H}_4\dot{\text{N}}\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\sim$  малоактивен в реакции передачи цепи и является ингибитором деструкции [2].

Обращает на себя внимание значительное количество продуктов разрыва связей  $\text{C}_{\text{ал}}-\text{C}_{\text{ап}}$  (*m/e*=193, 208, 226, 240, 252, 264, 266, 277 (табл. 2)),

Таблица 2

Продукты термоокислительной деструкции, образовавшиеся при синтезе модельных систем ФГЭ - ЭДА, ДГЭД - ДЭА и полимера II на воздухе при повышенных температурах

Структура продукта	<i>m/e</i> *
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+$	18, 19(а, б, в)
$\text{CO}$ (28), $\text{HN}=\text{CH}_2$ (29), $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (30)	29(в)
$\text{CH}_2=\text{NCH}_3$ (43), $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ (43), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ (44)	43(б, в)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94(а)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHO}$	136(а)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C(O)CH}_3$	150(а)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$	168(а)
	186(а),
	188(а)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$	255(а)
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH(OH)CH}_3$ (146) $\text{EtNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_3$ (146) $\text{H(-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-)}_3\text{NH}_2$ (146)	147(в)
$\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)=CH}_2$ (192) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2$ (193) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N=CHCH}_3$ (193)	193(б, в)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)=CH}_2$ (207) $\text{EtN(CH}_3\text{)CH}_2\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ (207) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ (208)	208(б, в)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(=CH}_2\text{)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	226(в)
$\text{HOCH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	228(б, в)
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)=CH}_2$	240(в)
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	242(б, в)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2$	252(б, в)
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	256(б, в)
	264(в)
	266(б, в)

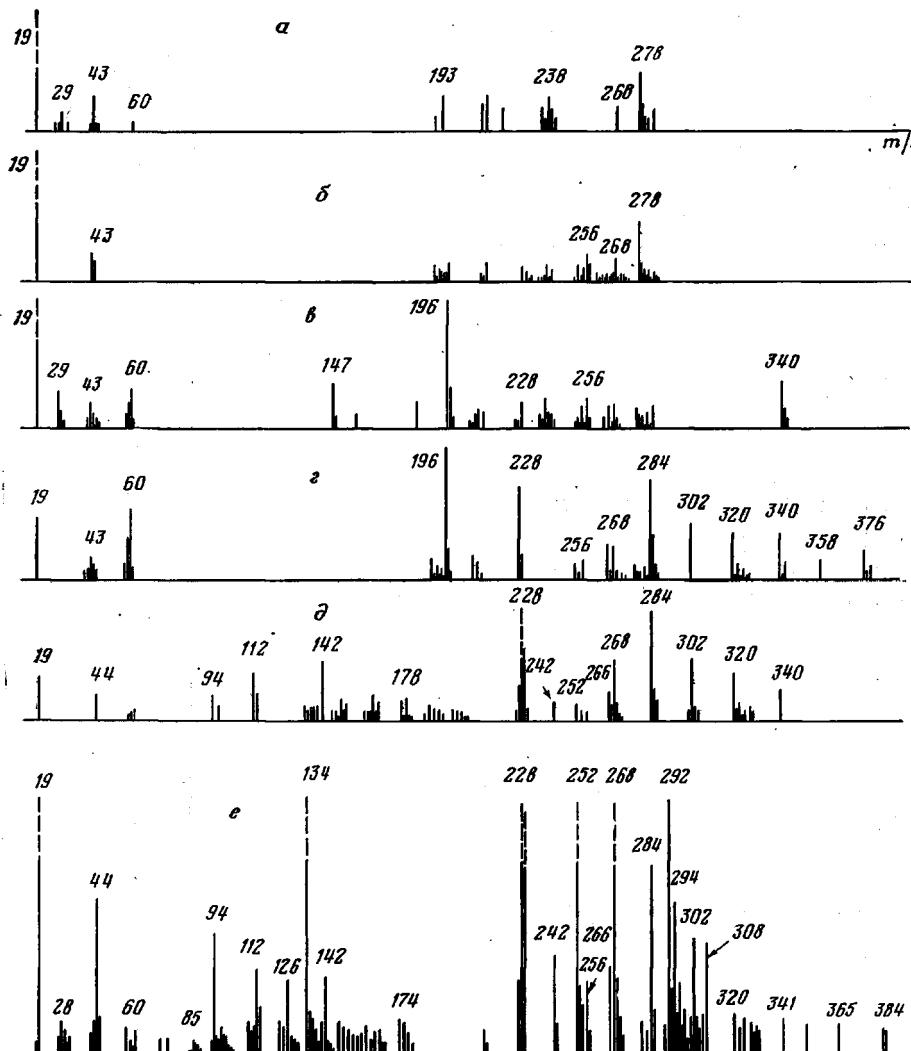
Таблица 2 (продолжение)

Структура продукта	$m/e^*$
$\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (277) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (278)	277, 278(б, в)
$\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	284(в)
$\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	286(б, в)

\* а — система ДГЭ — ЭДА (4 : 1), б — ДГЭД — ДЭА (1 : 2), в — полимер II.

образовавшихся при 70—100° на воздухе. Это, по-видимому, обусловлено наличием шести  $\text{CH}_3$ -групп в 2,2'-пропилиденовой группе дифенола, которые реагируют с образующимися в этих условиях радикалами  $\text{ROO}'$ .

В радикале  $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)-\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$  обе связи  $\text{C}_{\text{ax}}-\text{C}_{\text{ap}}$  ослаблены на 60—80 кДж/моль и легко рвутся, давая фрагмент  $\sim\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  с двойной связью и активный фенильный радикал  $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\sim$ . Продукты с  $m/e=134, 148, 174, 188, 252, 282, 292, 294, 308, 340, 352, 365$  (табл. 3) и с  $m/e=134, 148, 150, 152, 160, 162, 164, 166, 174, 176, 188, 190, 192, 196,$



Масс-спектры продуктов термической деструкции полимера II при 50 (α), 140 (β), 200 (γ), 260 (δ) и 325° (ε)

Таблица 3

Продукты термической деструкции полимера II  
при 20–330° в вакууме ( $10^{-4}$  Па)

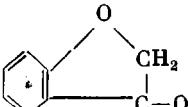
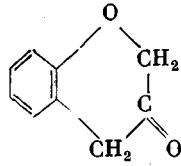
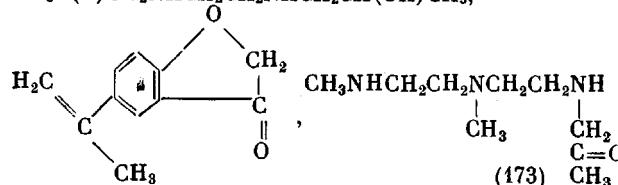
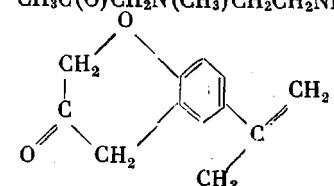
Структура продукта	$m/e$
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+$	18, 19
$\text{CO}$ (28), $\text{HN}=\text{CH}_2$ , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (28)	29
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , $\text{H}_2\text{NCH}_3$ (31), $\text{CH}_3\text{CH}_3$	30
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (42), $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$ (43), $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ (43)	42, 43
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	45
$\text{H}_2\text{NCH}=\text{CHCH}_3$ (57), $\text{HN}=\text{CHCHO}$ (57), $\text{CH}_2=\text{COCH}_3^*$ (57), $\text{HN}=\text{CHICH}_2\text{NH}_2$ (58), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (58), $\text{O}=\text{CHCH}=\text{O}^*$ (58), $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3^*$ (58)	56, 57
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ (107), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	108
$\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}=\text{CHCH}_3$	112
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,	134
	
$\text{H}(-\text{HNCH}_2\text{CH}_2-)_3\text{NH}_2$ (146), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (146), $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (146), $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (146)	147
	148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	150
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHCH}_2\text{N}=\text{CH}_2$ (161), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (161)	162
$\text{CH}_3(-\text{HNCH}_2\text{CH}_2-)_3\text{NHCH}_3$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,	174
	(173)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}=\text{O}$	176
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,	188
	

Таблица 3 (продолжение)

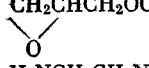
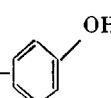
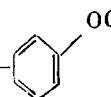
Структура продукта	<i>m/e</i>
<chem>CH3C(O)CH2OC6H4CH(CH3)2</chem> (192), <chem>CH2CHCH2OC6H4CH(CH3)2</chem> (192), 	193
<chem>H2NCH2CH2NHCH=CHCH2OC6H5</chem> (192), <chem>CH3CH(OH)CH2OC6H4C(CH3)=CH2</chem> (192), <chem>(CH3)2NCH2C(O)CH2OC6H5</chem> , <chem>CH3CH2NHCH2C(O)CH2OC6H5</chem>	196
<chem>(CH3)2NCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> (195), <chem>CH3CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> (195)	198
<chem>CH2=NCH2CH2N(CH3)CH2CH2N(CH3)CH2CH2N=CH2</chem>	200, 202
<chem>(CH3)2NCH2CH2N(CH3)CH2CH2NHCH2CH2NHCH3</chem> (202), <chem>CH3C(O)CH2N(CH3)CH2CH2N(CH3)CH2C(O)CH3</chem> (200), <chem>CH3C(O)CH2N(-CH2CH3)CH2CH2NHCH2C(O)CH3</chem> (200)	210
<chem>H2NCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem>	226
<chem>HOC6H4C(=CH2)CH2-</chem> 	228, 229
<chem>(CH3)2NCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem>	238
<chem>HOC6H4C(=CH2)CH2-</chem> 	240
<chem>CH3</chem> <chem>CH</chem> <chem>CH</chem> <chem>O</chem> <chem>CH3-C(=O)-C6H4-C(CH3)(CH3)-C6H4-OH</chem>	252
<chem>HC(O)CH2NHCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> , <chem>CH3CH2NHCH2CH2N(CH3)CH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> , <chem>(CH3)2NCH2CH2N(CH3)CH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> , <chem>H2NCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H4CH(CH3)2</chem>	253
<chem>CH(O)CH2NHCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem>	255
<chem>H3CCH=CHN(CH3)CH2CH2NCH2CH2NHCH2CHCH3</chem> <chem>CH=CHCH3</chem> <chem>OH</chem>	256, 257
<chem>CH3OC6H4C(CH3)2C6H4OCH3</chem> (256)	264
<chem>CH3NHCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H4C(=CH2)CH3</chem> , <chem>CH3C(O)CH2NHCH2CH2NHCH2C(O)CH2OC6H5</chem> , <chem>CH3CH2N(CH3)CH2CH2N(CH3)CH2C(O)CH2OC6H5</chem> , <chem>H3C</chem> <chem>H2C=C-C6H4-CH2-C(=CH2)-C6H4OH</chem>	266
<chem>CH3NHCH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H4CH(CH3)2</chem> , <chem>CH3CH(OH)CH2NHCH2CH2NHCH2C(O)CH2OC6H5</chem> , <chem>CH3CH2N(CH3)CH2CH2N(CH3)CH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> , <chem>CH3CH2NHCH2CH2N(CH2CH3)CH2CH(OH)CH2OC6H5</chem> , <chem>HC(O)CH2N(CH3)CH2CH2NHCH2CH(OH)CH2OC6H5</chem>	2435

Таблица 3 (продолжение)

Структура продукта	<i>m/e</i>
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5,$ $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5,$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(=CH}_2\text{)CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(=CH}_2\text{)CH}_3$	278
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH(CH}_3)_2,$ $\text{CH}_3\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	280
	282
$\text{CH}_3\text{OM(OH)}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	
$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH},$ $\text{HC(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3,$ $\text{HOCH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$	284
	285
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	286
	292
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO},$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH=CHN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_3,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO},$ $\text{CH}_3\text{CH=CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH(CH}_3)_2$	
	294
$\text{CH(O)CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH(CH}_3)_2,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO},$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH(CH}_3)_2$	
$\text{CH}_3\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	296
$\text{CH}_3\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2$	302, 303

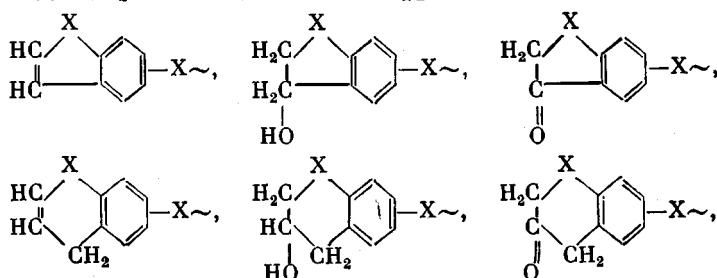
Таблица 3 (продолжение)

Структура продукта	<i>m/e</i>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NCH}_2\text{CHO} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$	302, 303
$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHO}, \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	308
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5,$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2,$ $\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	320
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}[-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}=\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	320
$\text{HO} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{C}(-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \end{array}$	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$	322
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	324
$\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHO}$	327
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHO}$	328
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \text{ (340),}$ $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CHOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \text{ (340),}$	340, 341, 342
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{ (340),}$	
$\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{ (351),}$	352
$\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}=\text{CHCH}_3 \text{ (351),}$ $\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \text{ (357),}$ $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH},$	358

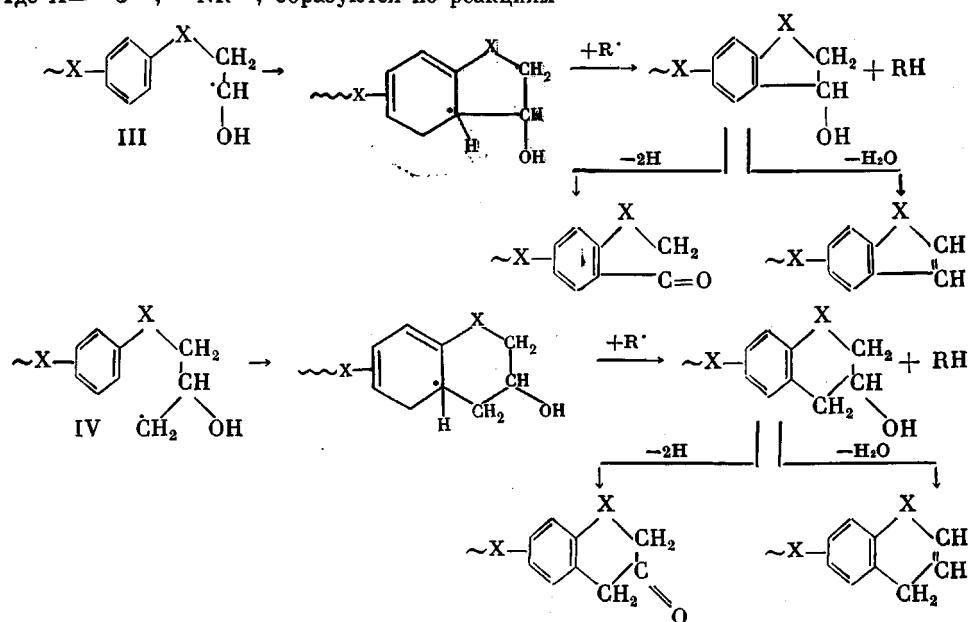
Таблица 3 (окончание)

Структура продукта	<i>m/e</i>
	358
	365
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	384

200 (табл. 4), содержащие циклические фрагменты



где  $X = -O-$ ,  $-NR-$ , образуются по реакциям



Образовавшиеся в результате разрыва связей  $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha\text{N}$  и  $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha\text{O}$  2-окси-пропианового мостика макрорадикалы III гибнут в результате реакций внутримолекулярного радикального замещения атома водорода в аромати-

Таблица 4

Продукты термической деструкции полимера I  
при 20–400° в вакууме ( $10^{-4}$  Па)

Структура продукта	$m/e$
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+$	18, 19
$\text{CH}_3\text{CHO}$	43–45
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	110
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	124
	134
$\text{CH}_3\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$	136
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	138
	148
	150
	152
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	154
	160
	162
	164
	166

Таблица 4 (продолжение)

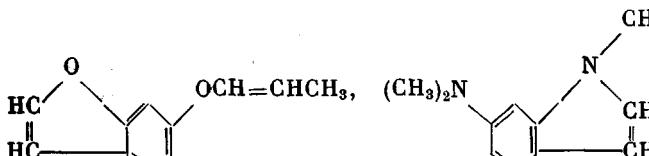
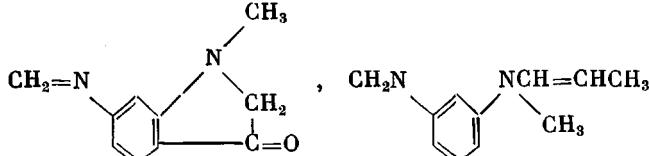
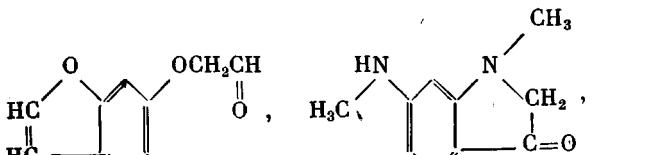
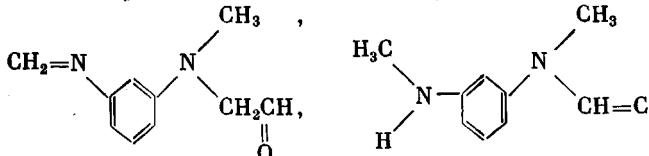
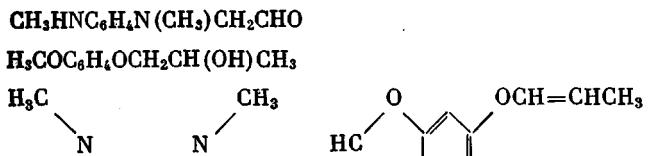
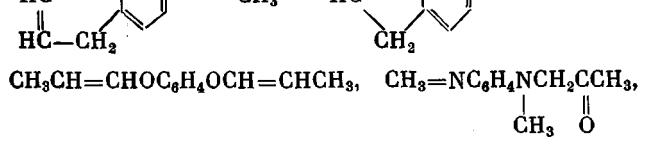
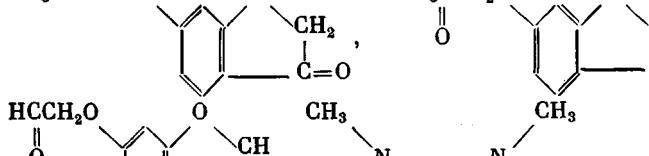
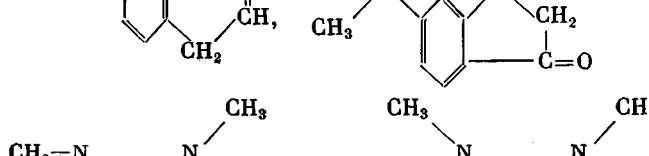
Структура продукта	<i>m/e</i>
$\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_3, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	168
	174
	176
	178
	182
	188
$\text{CH}_3\text{CH=CHOC}_6\text{H}_4\text{OCH=CHCH}_3, \text{CH}_3=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CCH}_3,$	190
	
	
	

Таблица 4 (окончание)

Структура продукта	<i>m/e</i>
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHO}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ , $\text{CH}_2=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{NHCO}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CCH}_3$	192
$\text{HCCCH}_2\text{O}$  $\text{CH}_3$  $\text{CH}_2=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{NHCO}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CCH}_3$	
$\text{CH}_3\text{HNC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{HC(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHO}$	194
$\text{HCCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{O}$  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	196
$\text{CH}_2=\text{N}$  $\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$	198
$\text{CH}_2=\text{N}$  $\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$	200

ческом кольце в *ортого*-положении к гетероатому и последующего диспропорционирования. При этом образуются пятичленные бензоаннелированные циклические фрагменты (производные бензофуранов, индолов и т. п.).

При разрыве связей  $\text{C}_{\alpha\beta}-\text{O}_{\text{эфф}}$  или  $\text{C}_{\alpha\beta}-\text{N}$  гибель макрорадикалов IV по этому механизму приводит к образованию шестичленных циклических структур (производных хроманов, хроменов, гидрохинолинов и т. п.).

Продукты, содержащие циклические фрагменты аналогичной структуры, обнаружены хроматографически Паттерсон-Джонсом с сотр. [8] при термолизе в вакууме ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Па) при  $304^\circ$  в течение 2,5 ч сетчатого полимера — продукта реакции ДГЭД с *n, n'*-диаминодифенилметаном, взятых в стехиометрическом соотношении.

Циклизация — один из путей обрыва кинетической цепи в результате диспропорционирования стабильного радикала. Ранее [3] мы показали, что реакция радикального замещения атома водорода в ароматическом кольце может идти и межмолекулярно. Продукты такой реакции представлены в табл. 2 и 3 ( $m/e=186, 226, 240, 264, 266$ ).

Доминирующей реакцией обрыва кинетической цепи является диспропорционирование алифатических радикалов, приводящее, в основном, к кетосодержащим фрагментам.

Основными продуктами большинства последовательных реакций деструкции полимера I являются резорцин, 6-оксибензофуран, вода, ацетальдегид,  $\text{CH}_2=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$ , (табл. 4), а при деструкции полимера II образуются  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{HN}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , (табл. 3). Эти соединения аналогичны продуктам деструкции модельных систем, поэтому последовательность реакций деструкции, предложенная нами для моделей [2, 3], применима и к полимерам, несмотря на «неидеальность» их структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 360.
2. Жорина Л. А., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Каракозова Е. И., Кармилова Л. В., Кумпаненко Е. Н., Мельников В. П., Нечволовова Е. М., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2817.
3. Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 584.
4. Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артеменко С. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 554.
5. Берлин Ал. Ал., Ошмян В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2282.
6. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
7. Роговина С. З., Стаковская М. А., Маркевич М. А., Зеленецкий А. Н., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 1, с. 140.
8. Leisegang E. S., Stephen A. M., Patterson-Jones J. S. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 8, p. 1961.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4.VII.1981

#### MECHANISM OF THERMAL DEGRADATION OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF DIEPOXIDES AND AROMATIC AND ALIPHATIC AMINES

*Zarkhtna T. S., Zarkhin L. S., Zelenetskii A. N.,  
Karmilova L. V., Prut E. V.*

#### Summary

The thermal degradation of network polymers on the basis of diepoxides and aromatic and aliphatic amines has been studied by the field mass-spectrometry method. The data about the structure and composition of the products of degradation and about the mechanism of their formation were obtained.