

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1982

УДК 541.64:547 (233+551)

## МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СТРОЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЭПОКСИДОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

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

Изучена термическая деструкция соединений, моделирующих строение сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических и алифатических аминов. Установлено, что термическая деструкция указанных соединений является инициированным процессом и протекает по радикально-цепному механизму. Температура начала деструкции для производных ароматических аминов выше, чем для производных алифатических аминов, что связано с ингибирующим действием промежуточных радикалов, образующихся при деструкции производных ароматических аминов. У всех изученных соединений наблюдается преимущественный разрыв связей  $C_\beta-C_\alpha N$ .

Ранее мы сообщили [1] о некоторых результатах исследования методом полевой масс-спектрометрии термической деструкции сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических диаминов и ряда соединений, моделирующих строение этих полимеров. Приведенные в данной работе сведения по деструкции соединений на основе как ароматических, так и алифатических аминов позволяют развить представления о механизме начальных стадий деструкции.

**Исходные вещества для синтеза моделей полимеров.** Фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) сушили над  $CaH_2$ , дважды перегоняли в токе  $Ar$ . Чистоту проверяли по показателю преломления ( $n_D^{20}$  1,5310) и методом ГЖХ (колонка ХЕ-60). Метафенилендиамин (МФДА) перегоняли в токе  $Ar$  под вакуумом, т. кип. 98°/666 Па.

Диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭДФП) получали многократной перегонкой смолы ЭД-20; этилендиамин и дистиламин сушили над  $KOH$  и перегоняли в токе  $Ar$ ;  $n_D^{20}$  1,4510 и 1,3871 соответственно.

**Модельные соединения.**  $N-(2\text{-окси-3\text{-феноксипропил})анилин}$ ,  $C_8H_5NHCH_2CH(OH)\cdot CH_2OC_6H_5$  (I);  $N,N\text{-ди-(2\text{-окси-3\text{-феноксипропил})анилин}$ ,  $C_6H_5N(CH_2CH(OH)CH_2\cdot OC_6H_5)_2$  (II);  $N,N,N',N'\text{-тетра-(2\text{-окси-3\text{-феноксипропил})-m\text{-фенилендиамин}}$ ,  $m\text{-(}C_6H_5\cdot OC_2H_2CH(OH)CH_2)_2NC_6H_4N(CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5)_2$  (III);  $\beta,\beta\text{-N,N\text{-ди-(2\text{-окси-3\text{-феноксипропил}) этилендиамин}}$ ,  $(C_4H_9OCH_2CH(OH)CH_2)_2NCH_2CH_2N(C_2H_2CH(OH)CH_2OC_6H_5)_2$  (IV);  $2,2\text{-ди-(4-(3\text{-дистиламино-2\text{-оксипропилокси})фенил)пропан}$ ,  $(CH_3)_2C(C_6H_4OCH_2\cdot CH(OH)CH_2N(CH_2CH_3)_2)_2$  (V).

Получение и константы соединений I и II описаны в работе [2]. III получали нагреванием смеси ФГЭ - МФДА (4 : 1) в течение 10 ч при 90° с последующим пересаждением из ТГФ в серный эфир; т. пл. 130–133°. IV получали реакцией ФГЭ с этилендиамином (ЭДА) (4 : 1) в растворе бензола при комнатной температуре в атмосфере  $Ar$  в течение 20 ч. Продукт промывали бензолом, серным эфиром, откачивали под вакуумом; т. пл. 165–167°. ИК-спектры указывают на наличие небольшого количества непрореагировавших групп NH. V получали реакцией ДГЭДФП с дистиламином (ДЭА) (1 : 2) в растворе гептана при комнатной температуре в атмосфере  $Ar$  в течение 20 ч; т. пл. 46–47°.

В качестве основного метода исследования термической деструкции был выбран метод полевой масс-спектрометрии (приборы Varian MAT CH-5 и MAT 731), обладающий высокой чувствительностью, малой инерционностью и большим диапазоном регистрируемых масс (до 1000). Отсутствие фрагментации молекулы после ионизации в сильном электрическом поле (в отличие от обычно используемой ионизации электронами с энергией 50–70 эВ) облегчает идентификацию масс-спектров продуктов высокой молекулярной массы. Возможность нагревания вещества в непосредственной близости от анализатора позволяет регистрировать непосредственно первичные продукты реакции. Наряду с полевой ионизацией использовали ионизацию электронами низких энергий (10–14 эВ).

Продукты термической деструкции ссединения III

Таблица I

<i>m/e</i>	Структура <sup>1</sup>	Тип разрыва
18, 19	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Окклюдированная вода, дегидратация
*28—31	CO, H <sub>2</sub> CO	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O
43—45	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—O
*56, 57	CH <sub>2</sub> =CHCHO	Дегидратация, окисление
*58	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	C—O, C—N C—O, C—N
94	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C—O
107	CH <sub>2</sub> =O <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O
*134	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH=CHCH <sub>3</sub>	Дегидратация C—O
136	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CHO	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
*150—152	R'H, RH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	C—N, ФГЭ
*325, 326	R'(CH <sub>3</sub> )NR" N(CH <sub>3</sub> )CH=CHCH <sub>3</sub> (324), 324+2	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—O, дегидратация, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
354	R <sub>2</sub> NR" NR <sub>2</sub>	M <sup>++</sup>
*389—391	RHNR" NHCH <sub>2</sub> CH=CHOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (390), 390—2	C—N, C—N, дегидратация
407—409	R <sub>2</sub> NR" NH <sub>2</sub> (408), 408—2	C—N, C—N или дезамещенный МФДА
419—423	R <sub>2</sub> NR" NHCH <sub>3</sub> (422), 422—2, 422—2·2	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—N
432—436	R(CH <sub>3</sub> )NR" N(CH <sub>3</sub> )R (436), 436—2, 436—2·2	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
460—465	R <sub>2</sub> NR" NHCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> (464), 464—2, 464—2·2	C—O, C—N
474—479	R <sub>2</sub> 'NR" N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> (476), 476—2, 476+2	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—O
517—521	R <sub>2</sub> NR" N(CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (520), 520—2, 520—2·2	C—O, C—O
556—559	R <sub>2</sub> NR" NHR (558), 558—2	C—N или тризамещенный МФДА
568—572	R <sub>2</sub> NR" N(CH <sub>3</sub> )R (572), 572—2, 572—2·2	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
*585, 588	R <sub>2</sub> NR" N(CH <sub>2</sub> OH)R (588), 588—2·2	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, окисление
594—599	R <sub>2</sub> NR" N(R)CH=CHCH <sub>3</sub> (598), 598—2, 598—2·2 R <sub>2</sub> NR" N(R')CH <sub>2</sub> CHO (598), 598—2, 598—2·2	Дегидратация, C—O C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O
610—616	R <sub>2</sub> NR" N(R)CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> (616), 616—2, 616—2·2, 616—2·3	C—O
*631	R <sub>2</sub> NR" N(R)CH(OH)C(O)CH <sub>3</sub> (630)	Окисление, C—O
708	R <sub>2</sub> NR" NR <sub>2</sub>	M <sup>+</sup>

<sup>1</sup> R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, R" = m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Примечание. Пики, помеченные знаком \*, имеют малую интенсивность и присутствуют не во всех масс-спектрах.

Исследуемое вещество в золотом тигле помещали в камеру масс-спектрометра (вакуум 10<sup>-4</sup>—10<sup>-5</sup> Па). Температуру вещества увеличивали ступенчато (с интервалом 10—20°) от 25 до 400°. Время снятия масс-спектра при каждой температуре 5—10 с, а время перехода от одной температуры к другой 2—5 с. Такой режим позволяет отделить продукты начальных стадий деструкции от продуктов вторичных

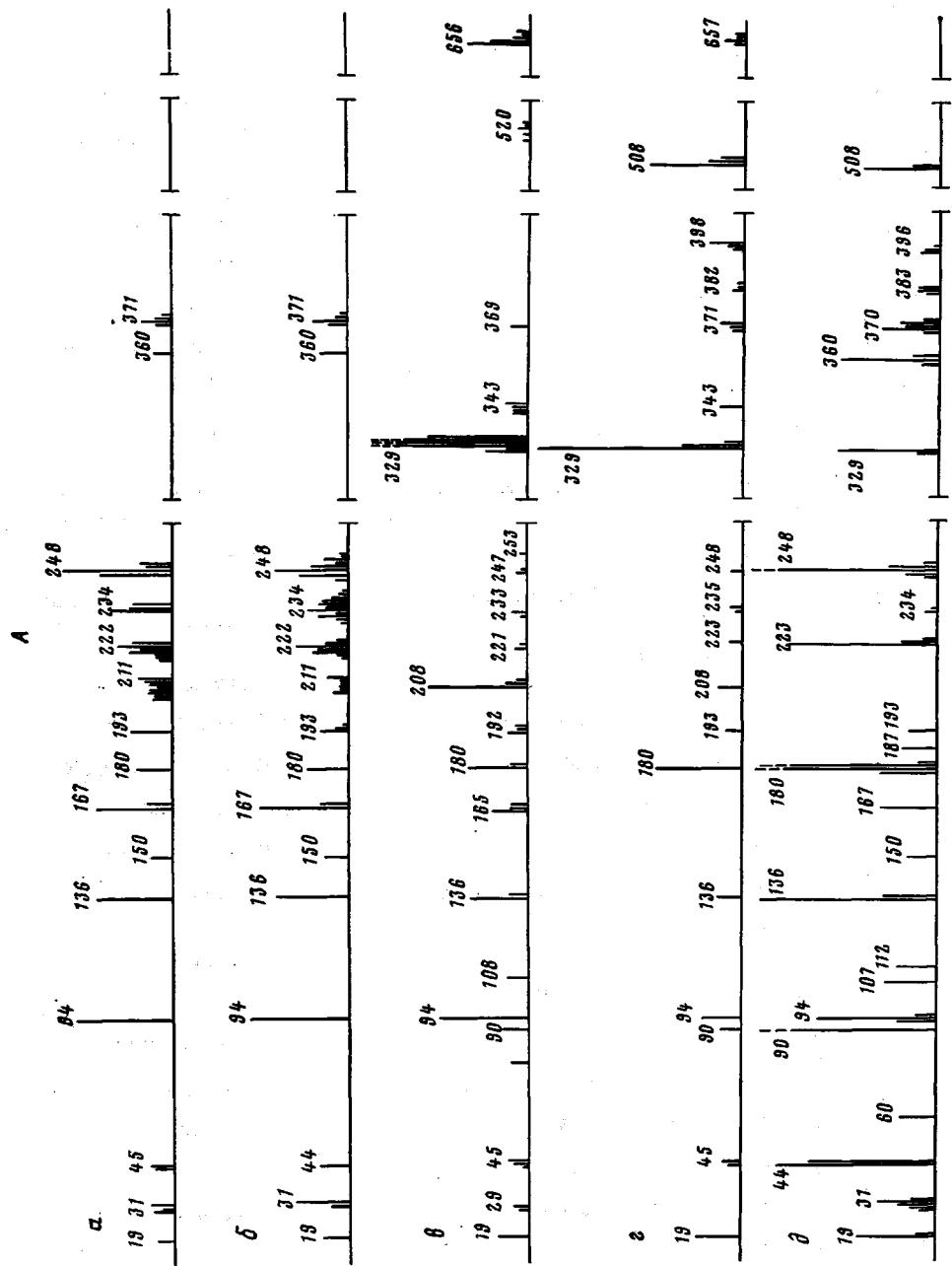


FIG. 1A,  $\alpha-\theta$

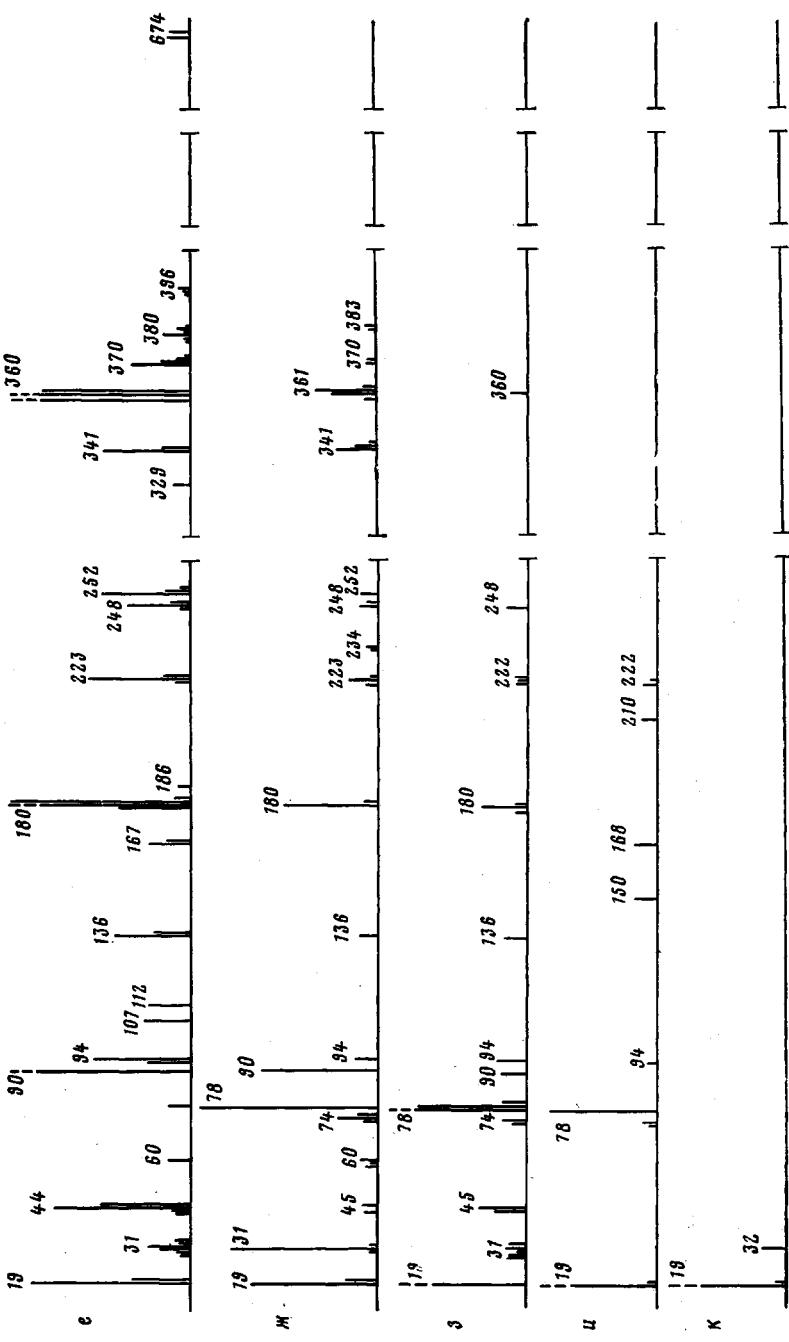


FIG. 1A,  $e-n$

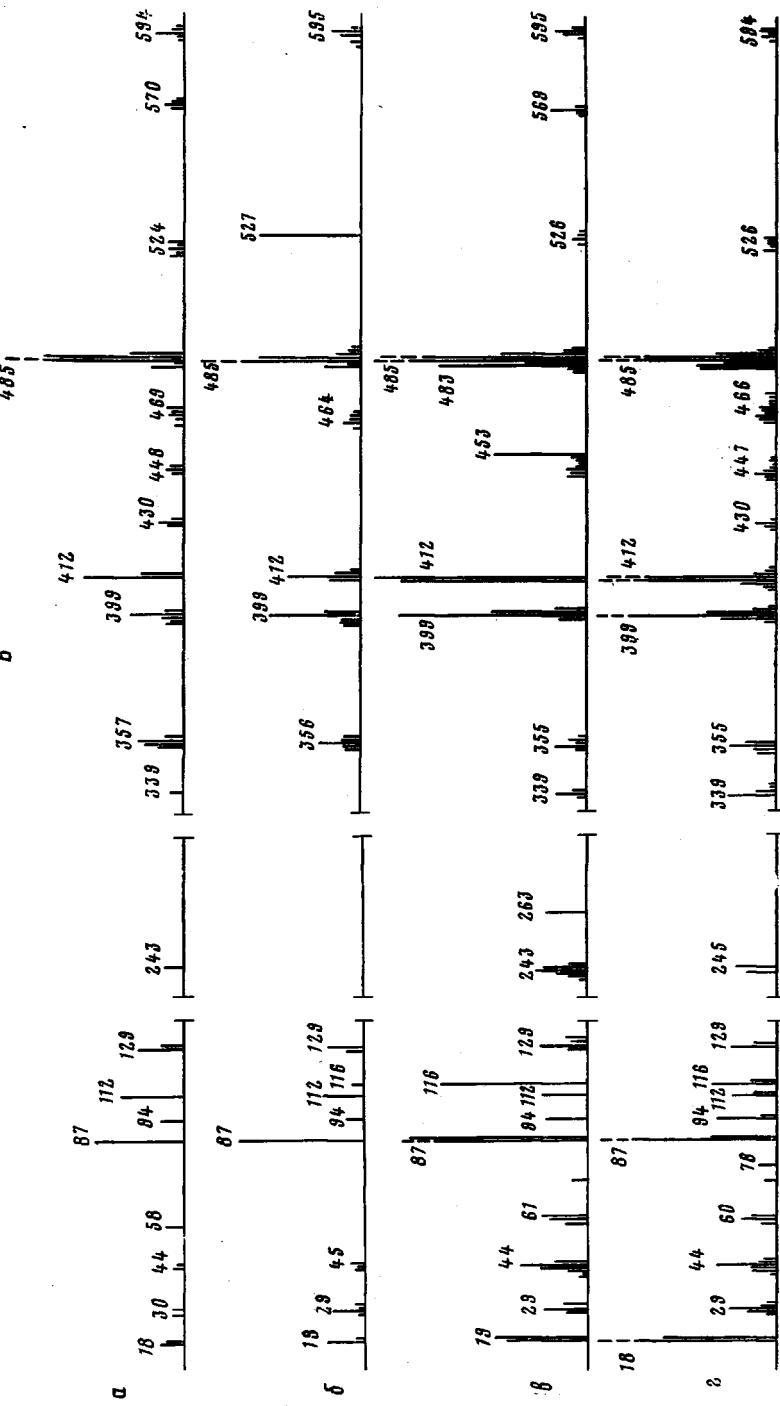


FIG. 1B,  $a \sim e$

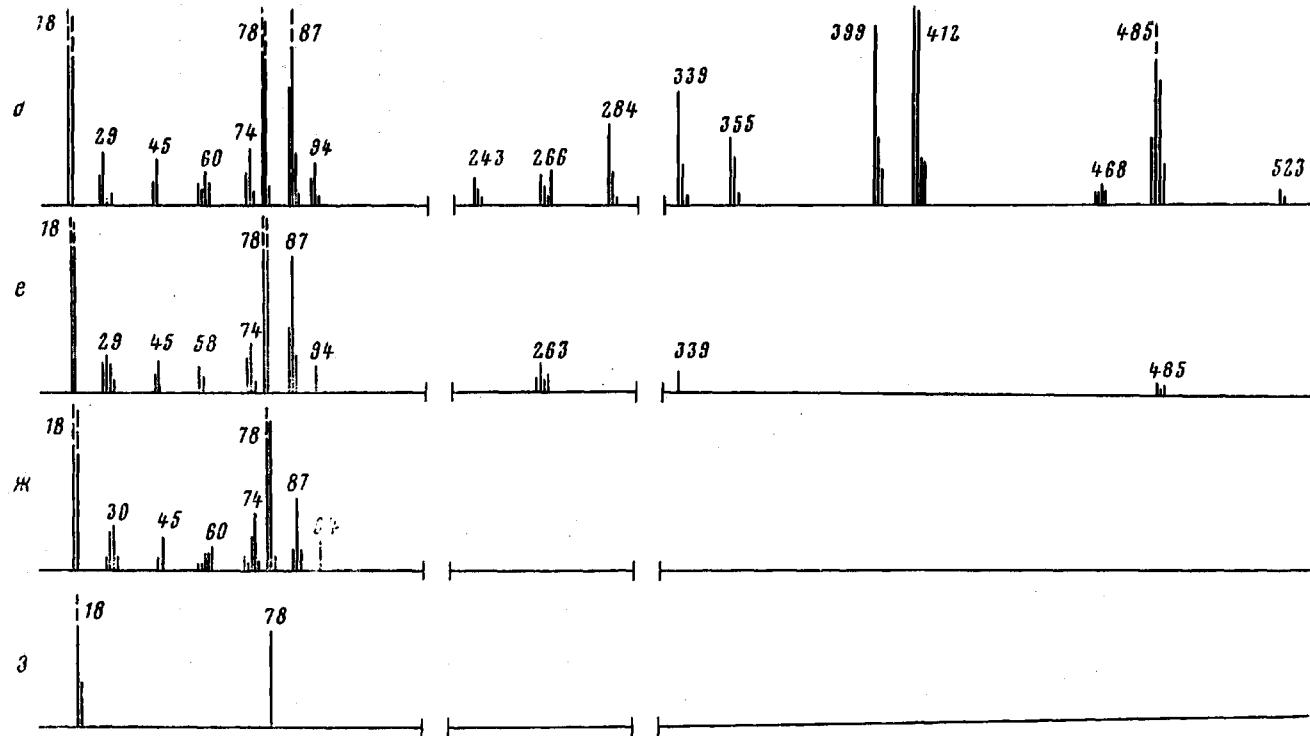


Рис. 1. Масс-спектры летучих продуктов термической деструкции модельных соединений IV (A) и V (B). Температура: A:  $\alpha$  – 325,  $\beta$  – 290,  $\gamma$  – 250,  $\delta$  – 225,  $\partial$  – 200,  $e$  – 175,  $\chi$  – 150,  $s$  – 130,  $u$  – 100,  $\kappa$  – 60; B:  $\alpha$  – 325,  $\beta$  – 250,  $\gamma$  – 210,  $\delta$  – 180,  $\partial$  – 150,  $e$  – 120,  $\chi$  – 100,  $s$  – 40°. Цифры у пиков – значения  $m/e$

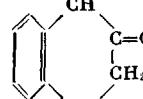
Таблица 2

## Продукты термической деструкции соединения IV

<i>m/e</i>	Структура <sup>1</sup>	Тип разрыва
18, 19	H <sub>2</sub> O, H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Окклюдиованная вода, дегидратация
30—32	H <sub>2</sub> C=O, H <sub>2</sub> COH, H <sub>2</sub> CNH <sub>2</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O, NC—CN, N—C
44, 45	H <sub>2</sub> CCHO, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—O, C—N
60	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	C—O, C—N
90	H <sub>2</sub> CNHC <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> (89)	C—O, NC—CN
94, 95	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C—O
107, 108	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> =CH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O
112	CH <sub>2</sub> =NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH=CHCH <sub>3</sub>	Дегидратация, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—O
136	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CHO	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
150	R'H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH(O)CH <sub>2</sub>	C—N, ФГЭ
167	RNH <sub>2</sub>	C—N
180	R'NHCH <sub>3</sub> (179), RN=CH <sub>2</sub> (179)	NC—CN
186, 187	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Радикальное замещение, C—O
192, 193	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CHNHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Дегидратация в монозамещенном ЭДА
193, 194	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHR'	C—N
208—211	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHR (210), 210—2	Монозамещенный ЭДА
222—224	RNHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> , 224—2 RHNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N=CH <sub>2</sub> , R'NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N в дизамещенном ЭДА или окисление в монозамещенном ЭДА
234	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> C(O)CH=NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , R'N=CHCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N в тризамещенном ЭДА
246—249	RN=CHCH <sub>2</sub> NHCH=CHCH <sub>3</sub> (248), 248—2	Дегидратация, C—O в дизамещенном ЭДА
252, 253	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )R	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N в четырехзамещенном ЭДА
328—330	R <sub>2</sub> 'NCH <sub>3</sub> (327), RR'NCH <sub>3</sub> (329), R <sub>2</sub> N=CH <sub>2</sub> (329)	NC—CN
340—343	R'NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH=CHOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>2</sub> 'NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , RR'NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Дегидратация в дизамещенном ЭДА C—N
358, 360, 361	R'NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHR RNHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHR	Дизамещенный ЭДА
369—372	R <sub>2</sub> 'NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N=CH <sub>2</sub> (368) R <sub>2</sub> 'NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> (370) RR'NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N=CH <sub>2</sub> (370) RR'NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> (372)	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N в тризамещенном и четырехзамещенном ЭДА
380—384	CH <sub>2</sub> CH=CHNHC <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(R')CH <sub>2</sub> CH=CHOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (380), 380+2 R <sub>2</sub> 'NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (384), R'(CH <sub>3</sub> )NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )R' (384)	Дегидратация, дегидратация, C—O C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N

<sup>1</sup> R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub><sup>-</sup>,

Таблица 2 (продолжение)

<i>m/e</i>	Структура	Тип разрыва
396—398	$R_2'NCH_2CH_2NHCH=CHCH_3$ (396), 396+2 $R'NHCH_2CH_2N(R')CH_2CHO$ (398) $R'N = CHCH_2N(R')CH_2CHO$ (396)	Дегидратация, C—O C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O в тризамещенном ЭДА
508—510	$R_2NCH_2CH_2NHR$ , $RR'NCH_2CH_2NHR$	Тризамещенный ЭДА
516—522	$R_2'NCH_2CH_2NCH_3$ (516), $R_2'NCH_2CH_2N(CH_3)R'$ (518) $RR'NCH_2CH_2N(CH_3)R'$ (520) $R_2NCH_2CH_2N(CH_3)R'$ (522)	 C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N в четырехзамещенном ЭДА, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N и циклизация в четырехзамещенном ЭДА
655—658	$R_2'NCH_2CH_2NRR'$ , $R_2'NCH_2CH_2NR_2$ , $RR'NCH_2CH_2NR_2$	Четырехзамещенный ЭДА
674 676	$R_2NCH_2CH_2NR'CH_2CH(OH)CH(OH)OC_6H_5$ $R_2NCH_2CH_2NRCH_2CH(OH)CH(OH)OC_6H_5$	Окисление в четырехзамещенном ЭДА

реакций. Столь быстрое увеличение температуры необходимо, в частности, для обнаружения продуктов достаточно большой массы, которые при медленном нагревании могут превращаться, не выходя из зоны реакции, в летучие соединения.

Соединения I—III отвечают строению межузельной цепи полимеров, полученных реакцией диглицидиловых эфиров фенолов с МФДА; IV и V моделируют строение полимеров, полученных реакцией ДГЭДФП с полиэтиленполиаминами (ПЭПА).

Масс-спектры продуктов деструкции III приведены нами ранее [1], а продуктов деструкции IV и V — на рис. 1. Предполагаемые структуры продуктов и типы разрываемых связей, приводящие к их образованию, представлены в табл. 1—3. По сравнению с данными [1], проведена значительно более подробная идентификация масс-спектров III.

Как и мономеры, применяемые для синтеза полимеров, I и II испаряются со скоростью, намного превышающей скорость их деструкции, поэтому в масс-спектрах, снятых даже при высоких температурах (250—350°), отсутствуют пики продуктов деструкции. Присутствие в масс-спектрах этих соединений только пиков молекулярных (одно- и двухзарядных) ионов указывает на то, что полевая ионизация не приводит к их фрагментации. Летучесть III—V низка, поэтому при повышении температуры пики продуктов деструкции появляются в масс-спектрах раньше пики молекулярных ионов III—V. Более низкая летучесть производных алифатических аминов по сравнению с производными ароматических аминов связана с наличием более сильных водородных связей [3]. Сравнение температур появления первых продуктов деструкции производных ароматических и алифатических аминов показывает, что деструкция последних начинается с более низких температур, хотя энергии связей в них не должны существенно отличаться от энергий связей у производных ароматических аминов. Наличие в масс-спектрах обоих пиков «осколков», сумма масс которых равна массе исходного модельного соединения, указывает на диссоциацию по вполне определенным связям. Так, при распаде III (*m/e*=708) образуются следующие пары: *m/e*=136 и 572 (диссоциация по связи C<sub>β</sub>—C<sub>α</sub>N), *m/e*=94 и 614 (диссоциация по связи C—O), *m/e*=150 и 558 (диссоциация по связи C—N) и т. д.

В масс-спектрах III и IV первым появляется продукт с *m/e*=136, а в соединении V — продукт с *m/e*=87; они соответствуют разрыву связи C<sub>β</sub>—C<sub>α</sub>N. Продукты разрыва других связей появляются при более высоких температурах. Первоначальный гомолитический разрыв именно связей C<sub>β</sub>—C<sub>α</sub>N в рассматриваемых соединениях вполне вероятен, поскольку при разрыве этих связей образуются более стабильные радикалы, чем при разрыве связей C—O, C—N, и, возможно, стабильнее, чем при разрыве связей

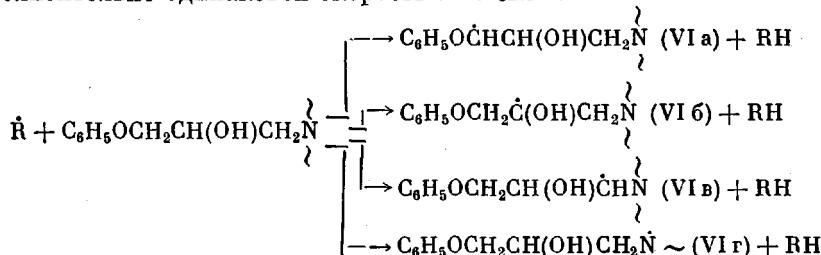
Таблица 3

## Продукты термической деструкции соединения V

<i>m/e</i>	Структура <sup>1</sup>	Тип разрыва
18, 19	H <sub>2</sub> O, H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Окклюдируемая и де-гидратационная вода
28—32	CO, H <sub>2</sub> C=O, H <sub>3</sub> COH, CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O C—N
44, 45	CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C—O, C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
58—61	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	C—O, C—N
73	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C—N или ДЭА
87	CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
94	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C—O, C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
112	CH <sub>2</sub> CH=CHN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Дегидратация, C—O
116	CH(O)CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (115)	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O
129—131	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 131—2	C—O
243	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (242)	C—O, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O
263—266	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Or (265), 265—2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C
284	CH <sub>3</sub> OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CHO HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N, C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> O, C—O
339	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Or" CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	Дегидратация, C—O C—N
355—358	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Or	C—O
399	HC(O)CH <sub>2</sub> OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Or	C <sub>β</sub> —C <sub>α</sub> N
411—413	rOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> rOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	C—N или монозамещен- ный ДГЭДФП
430	rOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	C—N, C—N
447—449	r"OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —  —O—CH=CH	(448) Дегидратация, циклиза- ция, дегидратация
453	r"OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> C(O)CH=NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (452)	C—N
	r"OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Or (468), 468—2	Дегидратация
464—469	r"OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —  —O—CH <sub>2</sub> —C=O	(464) Дегидратация, циклиза- ция
483—487	rOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Or (486), 486—2, 486—2·2	M <sup>+</sup>
523—527	CH <sub>2</sub> CH=CHOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —  —Or (527), 527—2, 527—2·2	Радикальное замещение
569, 570	r"OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —  —Or	Радикальное замещение
594—596	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —  —Or (596), 596—2	Радикальное замещение

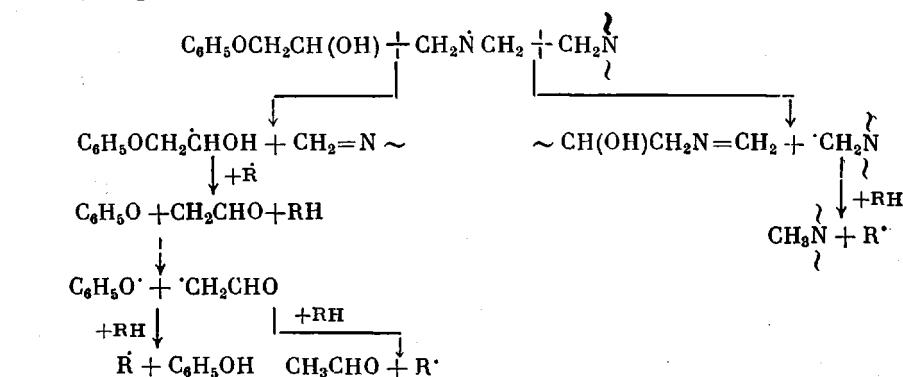
<sup>1</sup> r = (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—, r' = (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>—, r" = (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH=CHCH<sub>2</sub>—Примечание. В таблицу не включены присутствующие в масс-спектрах пики растворителей: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (*m/e* = 74), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (*m/e* = 78) и CH<sub>3</sub>(—CH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (*m/e* = 100).

$C_{\beta}-C_{\alpha}O$ . При расщеплении связей  $C-O$ ,  $C-N$  один из образующихся радикалов является достаточно активным первичным алкилом [1], в то время как образующиеся при разрыве связей  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$  и  $C_{\beta}-C_{\alpha}O$  радикалы сопряжены с электронными парами гетероатомов и далее с ароматическим ядром (у производных ароматических аминов), а другие, парные им, являются вторичными алкильными радикалами, сопряженными к тому же с электронной парой кислорода окси-группы. Гомолитическому разрыву связей  $C-O$ ,  $C-N$ , возможно, мешает их большая полярность. Мы полагаем также, что именно полярность связи  $C_{\beta}-C_{\alpha}O$  определяет ее большую стабильность по сравнению со связью  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$ . Оценка<sup>1</sup> энергии активации  $E_a$  разрыва связи  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$  для производных ароматических аминов дает величину 160–169 кДж/моль, а для производных алифатических аминов 118,3–125,4 кДж/моль, тогда как известно [4], что у соединений, при диссоциации которых также образуются сопряженные радикалы,  $E_a$  не ниже 146,3 кДж/моль:  $C_6H_5(CH_3)_2C-C(CH_3)_2C_6H_5$  – 209 кДж/моль;  $C_6H_5(C_3H_7)_2C-C(C_3H_7)_2C_6H_5$  – 150,5 кДж/моль;  $CH_3C(=O)-C(=O)CH_3$  – 150 кДж/моль. Причем значение  $E_a=150$  кДж/моль для диацетила получено в  $CH_2Cl_2$ , диэлектрическая постоянная которого  $\epsilon=9$ , тогда как у исследуемых нами соединений  $\epsilon=5-6$  [2]. Мы не смогли провести точной оценки энергии и полярности связей  $C-H$  оксипропиленовой цепи, однако можно предположить, что энергии этих связей и их полярности приблизительно одинаковы и, следовательно, они должны реагировать с радикалами, например продуктами распада примесных гидроперекисей, с приблизительно одинаковой скоростью по схеме



Распад радикалов VI происходит по пути образования наиболее стабильных связей и радикалов. В результате превращений радикалов VIa, VIb образуются стабильные двойные связи, которые сопряжены с двумя гетероатомами, в то время как двойные связи, образующиеся при диссоциации VIc, VId по связям  $C-O$ ,  $C-N$ ,  $NC-CN$ , сопряжены максимум с одним гетероатомом.

Реакции радикалов VIa, VIb и VIc рассмотрены нами в работе [5]. Реакции радикала IVd – диссоциация по связи  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$  и по  $NC-CN$ .



<sup>1</sup> Считая реакцию мономолекулярной, значение  $E_a$  получаем из формулы:  $E_a = -RT \ln \frac{w}{k_0 N}$ , где  $R=8,3$  Дж/К·моль,  $k_0 \approx 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $w=10^{14}-10^{15}$  молекул/с (чувствительность масс-спектрометра с полевой ионизацией),  $N \approx 4 \cdot 10^{18}$  (количество связей  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$  в 1 мг исследуемых соединений),  $T$  – температура появления продукта разрыва связи  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$  в масс-спектре (для III  $T \approx 500$  К, а для IV и V  $T \approx 370$  К).

В пользу цепного механизма кроме низких температур начала деструкции алифатических производных свидетельствует также эпизодическое появление в масс-спектрах соединений III, IV и V пиков малой интенсивности окисленных продуктов:  $m/[C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2]_2NC_6H_4N(CH_2OH) \cdot CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$  ( $m/e=588$ ),  $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH(OH)CH_2OC_6H_4C \cdot (CH_3)_2C_6H_4OCH_2CH(OH)CHO$  ( $m/e=429$ ) и  $[C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2]_2 \cdot NCH_2CH_2N[-CH_2C(O)CH_2OC_6H_5]CH_2CH(OH)CH(OH)OC_6H_5$  ( $m/e=674$ ). Предварительное нагревание I и II на воздухе при  $120^\circ$  приводит к появлению в масс-спектрах всех фрагментов термической деструкции при значительно более низких температурах (в среднем с  $50$  до  $100^\circ$ ). Можно предположить, что низкая термостойкость производных алифатических аминов определяется большим содержанием в них молекулярного кислорода, который трудно удаляется, поскольку комплексы кислорода с алифатическими аминами прочнее, чем с другой стороны,

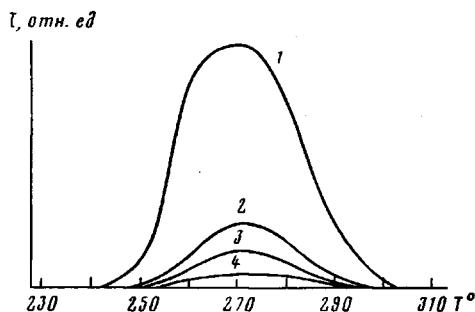


Рис. 2. Зависимость от температуры интенсивности пика I. Значение  $m/e$ : 1 – 571, 2 – 616, 3 – 598, 4 – 558; продукты разрыва III по связям  $C_\beta-C_\alpha N$  (1),  $C-O$  (2),  $C_\beta-C_\alpha O$  (3),  $C-N$  (4). Метод – масс-спектрометрия с ионизацией электронами (14 эВ)

более высокая термическая стабильность производных ароматических аминов может быть связана с ингибирующим действием их NH-групп. Такие NH-группы содержатся в III как примесь трехзамещенного продукта ( $<0,1\%$ ). Кроме того, NH-группы образуются в результате разрыва связей C–N при деструкции.

Таким образом, производные ароматических аминов могут представлять собой частично самостабилизирующиеся системы. При получении IV мы обнаружили, что последовательное замещение атомов водорода в ЭДА, по-видимому, идет с разной скоростью, так как не удается получить полностью четырехзамещенный ЭДА, так же как и полную конверсию NH-групп при поликонденсации диглицидиловых эфиров со стехиометрическим количеством триэтилентетрамина. Повышение температуры для ускорения реакции нежелательно, так как при этом с большой скоростью начинают идти реакции гидроксила с эпоксидом, катализируемые амином [6, 7]. По данным ИК-спектров, химического титрования и масс-спектров IV представляет собой в основном дизамещенный ЭДА с примесью три- и тетразамещенного ЭДА. Информация о деструкции такой смеси важна, поскольку она отражает реальную структуру сетчатых полимеров, полученных из диглицидиловых эфиров фенолов, отверженных ПЭПА.

Как показывают масс-спектры, у производных алифатических аминов, так же как и у производных ароматических аминов, наиболее слабой является связь  $C_\beta-C_\alpha N$ . Такой путь деструкции у производных алифатических аминов энергетически оправдан в предположении первичной атаки радикалами связи N–H (см. VI<sup>г</sup>) [8]. При атаке  $CH_2$ -группы в  $\alpha$ -положении к атому N предпочтительными являются разрывы  $C_\beta-C_\alpha O$  и  $C-N$  (см. VI<sup>в</sup>). Предполагаемый разрыв связи N–C в V маскируется наличием примеси монозамещенного продукта.

В большинстве схем распада исследованных соединений конечными продуктами являются фенол, ацетальдегид и ацетон. Количество продуктов разрыва связей  $C_\beta-C_\alpha N$  ( $m/e=571$ ) в III существенно превышает количества продуктов разрывов других связей, например  $C-O$  ( $m/e=616$ ) (рис. 2). Вероятность разрывов связей в изученных соединениях убывает в ряду  $C_\beta-C_\alpha N$ ,  $C-O$ ,  $C-N$ ,  $C_\beta-C_\alpha O$ .

Молекулярный пик воды независимо от предварительной обработки образцов появляется в масс-спектрах всех модельных соединений уже с  $25^\circ$ , и поэтому реакцию дегидратации трудно идентифицировать по наличию пика с  $m/e=18$ . Для алифатических аминов отличить окклюдируированную воду от дегидратационной практически невозможно, поскольку первая прочно связана водородными связями. Лишь появление пиков с массой, уменьшенной на 18 единиц ( $M-18$ ) надежно указывает на отщепление воды из оксипропиленового мостика. Понижение температуры появления таких дегидратированных продуктов с  $M-18$  в опытах с предварительным окислением дает основание предположить, что дегидратация идет по цепному механизму. При таком механизме дегидратация требует 210–250 кДж/моль вместо 335 кДж/моль, необходимых для отщепления воды по синхронному механизму  $\beta$ -отщепления.

Образовавшиеся после распада VI радикалы либо участвуют в реакциях межмолекулярной или внутримолекулярной (через пяти- или шестичленное переходное состояние) передачи цепи на любой атом оксипропиленовой цепочки, либо гибнут, главным образом в реакциях диспропорционирования, приводящих к образованию кето-групп. Карбонильные группы обнаружены методами ИК-спектроскопии (незначительные количества) и ГЖХ (ацетон, ацетальдегид). Кроме того, в масс-спектрах имеется много продуктов, масса которых понижена на четное число единиц (2,4 и даже 6), например у соединений III, IV и V  $m/e=570, 656$  и  $484$  соответственно. Наряду с диспропорционированием возможна гибель радикалов в результате внутри- и межмолекулярного замещения атома водорода в ароматических ядрах. При внутримолекулярном замещении образуются циклические соединения, например производные хромена ( $m/e=448$ ) и хроман-3-она ( $m/e=464$  в табл. 3), а в случае межмолекулярного замещения образуются продукты с  $m/e=527, 569$  и  $596$  (табл. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Караболова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 360.
2. Веденяпина Н. С., Кузнецова В. П., Иванов В. В., Зеленецкий А. Н., Ракова Г. В., Плохоцкая Л. А., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Серия химич., 1976, № 9, с. 1956.
3. Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2104.
4. Денисов Е. Т. Константы скоростей гомолитических реакций. М.: Наука, 1971, с. 64.
5. Жорина Л. А., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Каракозова Е. И., Караболова Л. В., Кумпаненко Е. Н., Мельников В. П., Нечволовадова Е. М., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2799.
6. Shechter L., Wynstra J., Kurkiy R. P. Industr. Engng. Chem., 1956, v. 48, № 1, p. 94.
7. Роговина С. З., Стаховская М. А., Маркевич М. А., Зеленецкий А. Н., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 1, с. 140.
8. Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 1, с. 116.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
18.XI.1980

#### THE MECHANISM OF THERMAL DEGRADATION OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS MODELLING THE STRUCTURE OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF DIEPOXIDES AND AROMATIC AND ALIPHATIC AMINES

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

#### Summary

The thermal degradation of compounds modelling the structure of network polymers on the basis of diepoxides and aromatic and aliphatic amines has been studied. The thermal degradation of these compounds was found to be the initiated process proceeding following the radical chain mechanism. The temperature of the beginning of degradation for aromatic amines derivatives was higher than for aliphatic amines derivatives due to the inhibiting action of intermediate radicals being formed in the course of the degradation of aromatic amines derivatives. For all studied compounds the presumable rupture of  $C_\beta-C_\alpha N$  bonds was observed.