

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 765, 1967.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
4. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
5. К. Болевский, Высокомолек. соед., А9, 2747, 1967.

О ПОВЫШЕНИИ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ПИПЕРАЗИНА ПОСЛЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, А. А. Берлин

В работе Брука [1] приведены интересные экспериментальные данные. Показано, что УФ-облученные пиперазиновые полиамиды обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с исходными. При этом автором установлено, что наблюдаемый эффект стабилизации не связан с молекулярным весом полимера.

На основе анализа экспериментальных данных Брук приходит к выводу, что повышение термической стабильности полимера после УФ-облучения связано с образованием гель-фракции, и объясняет стабилизирующий эффект наличием межмолекулярных связей С—С.

Однако увеличение энергии активации термического разложения за счет образования поперечных связей возможно только для гель-фракции. Растворимая фракция облученного полимера должна разлагаться с такой же энергией активации, как и исходный полимер. Так как гель-фракция по данным Брука составляет всего около 18%, облученный полимер, если дело только в образовании поперечных связей, должен разлагаться с эффективной энергией активации, близкой к энергии активации исходного полимера. Таким образом, наблюдаемое увеличение энергии активации с 53 до 76 ккал/моль нельзя объяснить на основании рассуждений автора. Вместе с тем наблюдаемые Бруком закономерности находят объяснение с позиций развиемых представлений об эффекте локальной активации [2], нашедших полное подтверждение при исследовании нами влияния УФ-облучения на термическую, термоокислительную и фотоокислительную стабильность ряда гетероцептенных ароматических полимеров (полиуретаны, полимочевины, полиамиды) [3]. В этих работах на примере полиуретанов нами показано, что при УФ-облучении указанных типов полимеров вследствие деструктивного дегидрирования и последующих полиреакций реализуется образование в полимерной цепи участков с развитой системой сопряженных связей. При этом процесс сопровождается батохромным сдвигом в электронных спектрах поглощения и накоплением, вследствие специфических свойств полисопряженных систем, парамагнитных продуктов, дающих в спектре ЭПР симметричный узкий синглет с шириной 8–12 э. Образование парамагнитных центров и комплексно связанных с ними диамагнитных молекул, содержащих в своей цепи полисопряженные блоки, обусловливают способность таких систем акцептировать и инактивировать свободные радикалы, ответственные за развитие деструктивных процессов, подобно тому, как это имеет место в полимерах с системой сопряженных связей [4].

Предполагая, что аналогичные процессы протекали и у автора [1], мы исследовали полиамид на основе пиперазина и изофталевого хлорангидрида, синтезированный* по методике, применяемой Бруком и описанной в работе [5]. Как и следовало ожидать, по мере облучения симбатно со сдвигом в спектрах поглощения в длинноволновую область в полимере возрастают участки полисопряжения, что сопровождается появлением в спектрах электронного парамагнитного резонанса характерного для полисопряженных систем узкого синглета с шириной $\Delta H \approx 10$ э (скорость накопления парамагнитных частиц $v \approx 10^{15}$ частиц/с·час.). Таким образом, у нас не вызывает сомнения тот факт, что наблюдаемые Бруком эффекты связаны с возникновением при фотолизе полисопряженных парамагнитных систем и обусловлены эффектом локальной активации.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Vgansk, Polymer, 7, 321, 1966.
2. А. А. Берлин, А. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, № 9, 1720; А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А9, 1677, 1967.
3. О. Г. Тараканов, Л. В. Невский, В. К. Беляков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966, препринт, стр 53; В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, Л. В. Невский, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Тезисы докладов по химии полиуретанов, Киев, 1966.
4. А. А. Берлин, С. И. Басс, Теоретич и экспериментальная химия, 1, 151 1965.
5. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, Polymer Sci., A2, 181, 1964.

* Авторы выражают благодарность В. А. Савинову за синтез полиамида на основе пиперазина.