

УДК 541.64:542.952/954:547.233

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-*ε*-КАПРОАМИДА  
В ПРИСУТСТВИИ ВТОРИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ*E. Г. Фурман, A. С. Фоменко, T. M. Абрамова*

Действие ионизирующего излучения на большинство полимеров в присутствии кислорода ведет к образованию больших количеств перекисных радикалов при низких температурах, что дает возможность изучать закономерности их реакций.

Введение в полимер антиоксидантов и изучение их влияния на процесс радиационного окисления полимера дает возможность глубже раскрыть механизм этого процесса и получить сведения о защитном действии антиоксидантов.

Объектом исследования был избран поликапроамид (ПКА), механизм радиационного окисления которого был изучен нами ранее [1]. В качестве антиоксидантов исследованы вторичные ароматические амины, приведенные в табл. 1. Концентрация этих соединений в пленках ПКА во всех опытах, если это не оговорено специально, составляла 0,03 моль/кг, что

Таблица 1

Амины \*, исследованные как антиоксиданты при радиационном окислении ПКА

Образец, №	Соединение	Формула	$T_{\text{ппл.}}$ , °C
I	Ди-β-нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин		220—226
II	2,2'-Бис- <i>n</i> -( <i>n</i> -метоксифениламинофенокси)-диэтиловый эфир	$(\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_2-\text{O}$	138
III	4,4'-Диметоксидифениламин	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	103
IV	2,2'-Бис-( <i>n</i> -фениламинофенокси)диэтиловый эфир	$(\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_2-\text{O}$	103—104
V	Дифенилоксид-β-нафтиламин		96—97
VI	Ди-β-нафтиламин		170—171
VII	Фенил-β-нафтиламин		107—108
VIII	Дифениламин		53

\* Амины II—V синтезированы в лаборатории Бурмистрова в Днепропетровском химико-технологическом институте. Авторы благодарны С. И. Бурмистрову за любезное предоставление образцов.

соответствует  $\sim 1$  вес.%. Введение в полимер соединений, отличных по химической природе от полимера, особенно содержащих ароматические кольца, может сказаться на процессе радиолиза за счет перераспределения поглощенной энергии между полимером и введенной добавкой. Поэтому мы изучили влияние этих соединений на радиационный выход первичных радикалов ПКА и выделение водорода. Исследована также радиационная устойчивость этих аминов как индивидуальных соединений. В ходе радиационного окисления исследовали влияние ароматических аминов на накопление кислородсодержащих продуктов — перекисей и карбонильных соединений.

Полимеризация ПКА, введение добавок, получение пленок ПКА, облучение образцов, анализ водорода и анализ перекисей описаны в работе [2]. Концентрацию свободных радикалов определяли методом двойного графического интегрирования спектров ЭПР с использованием номограммы, предложенной в [3]. Точность определения абсолютного количества радикалов не менее 30%; ошибка относительных измерений значительно ниже. Для определения карбонильных соединений вместо ПКА использовали сополимер капролактама и гексаметиленадипамида (КЛ — АГ) с мольным соотношением компонентов 0,7 : 0,3 из опытной промышленной партии,  $T_{\text{пп}} = 163$ — $170^\circ$ , что соответствует литературным данным [4, 5]. Пленки сополимера получали из 4%-ного раствора в этиловом спирте. Толщина пленок для обоих полимеров составляла 2—6  $\mu\text{m}$ . Карбонильные соединения определяли в виде 2,4-диитрофенилгидразонов по поглощению при  $\lambda = 480 \text{ мкм}$  в щелочной среде [6]; в качестве растворителя использовали смесь этилового и метилового спиртов (1 : 1).

Определение потенциалов полуволны полярографического окисления вторичных ароматических аминов проводили на полярографе типа ОН-101 в растворе безводного диметилформамида при концентрации амина  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . В качестве фона использовали тетра-*n*-бутиламмоний перхлорат. Электродом служил платиновый стержень, перед каждой записью подвергавшийся катодно-анодной поляризации. Скорость записи 1,8—2,2  $\text{мв/сек}$ . В этих условиях на полярограммах наблюдали четкую волну без максимума. Отклонения от среднего значения для пяти-шести измерений не превышали  $\pm 5 \text{ мв}$ . Все потенциалы измеряли по отношению к водному насыщенному каломельному электроду; при этом в качестве мостика между безводным диметилформамидом и водным электродом использовали ключ, описанный в [7].

Вторичные ароматические амины значительно более устойчивы к действию радиации, чем ПКА. Радиационные выходы радикалов и водорода из исследованных аминов приблизительно на два порядка ниже по сравнению с этими величинами для ПКА. Природу радикалов в аминах не исследовали. В ПКА, как было показано нами ранее [8], при облучении в вакууме возникают радикалы  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ .

Спектры ЭПР показывают, что введение соединений I—VIII (см. табл. 1) в ПКА не меняет природы радикалов, образующихся при радиолизе. Исследовали также влияние соединений I и IV на скорость накопления радикалов в ходе радиолиза ПКА. В отличие от работы [2] накопление первичных радикалов изучали на пленках ПКА, на которых выполнены также и все остальные исследования. Облучение и запись спектров проводили при  $-196^\circ$  во избежание вторичных процессов рекомбинации радикалов, которые имеют место при комнатной температуре. Данные о влиянии добавок на накопление свободных радикалов и выделение водорода приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в пределах точности метода соединения I и IV не влияют на накопление первичных радикалов и выделение водорода в ПКА.

При облучении в атмосфере кислорода радикалы  $\text{R}^{\cdot}$  превращаются в  $\text{ROO}^{\cdot}$ , которые затем могут реагировать с аминами, что должно отразиться на количестве образовавшихся перекисей. Изучено влияние аминов на на-

Таблица 2  
Радиационный выход свободных радикалов и водорода при радиолизе ПКА

Образец ПКА	$G\text{H}_2^{\cdot}, \text{радикал}/100 \text{ эв}$ ( $-196^\circ$ )	$G\text{H}_2^{\cdot}, \text{молекула}/100 \text{ эв}$ ( $30^\circ$ )
Без добавки	2,2	1,1
с I	2,1	1,1
с IV	2,1	0,9

накопление перекисей в ходе радиационного окисления ПКА при  $-78^\circ$  (I, IV),  $30^\circ$  (I—VIII) и  $95^\circ$  (I, II, IV). По литературным данным при  $-78^\circ$  окисление жидких углеводородов идет по нецепному механизму [9].

Радиационный выход  $G_{\text{пер}}$  (молекул/100 эв) при  $-78^\circ$  для ПКА без антиоксиданта равен 7,2, а для ПКА с антиоксидантами I и IV равен 7,2 и 7,8 соответственно.

Как видно, амины I и IV не влияют на накопление перекисей в ПКА при  $-78^\circ$ . Отсутствие влияния этих соединений на выход перекисей при нецепном процессе согласуется с отсутствием их влияния на выход первичных радикалов. При повышении температуры до  $30^\circ$  (рабочая температура в зоне облучения)  $G_{\text{пер}}$  повышается по сравнению с  $G_{\text{пер}}$  для ПКА при

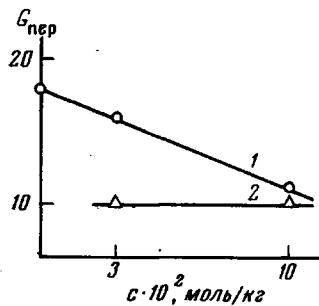


Рис. 1

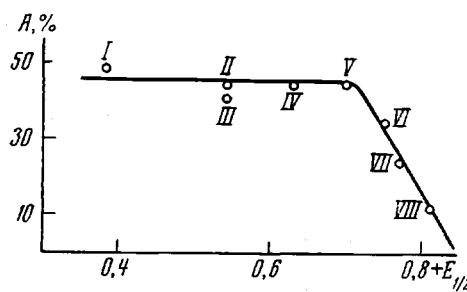


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $G_{\text{пер}}$  VIII (1) и IV (2) от концентрации антиоксиданта  $c$

Рис. 2. Зависимость коэффициента стабилизации по перекисям от потенциала полуволны полярографического окисления аминов I—VIII

$-78^\circ$ . Это свидетельствует о том, что при  $30^\circ$  начинает развиваться цепной процесс. Длина кинетической цепи, определенная из соотношения радиационных выходов перекисей для нестабилизированного ПКА при  $30$  и  $-78^\circ$  составляет приблизительно две единицы. В то же время  $G_{\text{пер}}$  для ПКА, стабилизированного соединениями I—V, ненамного отличается от радиационного выхода при  $-78^\circ$ . Для характеристики влияния вторичных ароматических аминов на накопление перекисей использовали коэффициент стабилизации, рассчитанный по формуле [10]

$$A = \frac{G_{\text{нест}} - G_{\text{ст}}}{G_{\text{нест}}} \cdot 100$$

Результаты приведены в табл. 3.

Было также выяснено влияние концентрации аминов IV и VIII на накопление перекисей при  $30^\circ$ . Результаты приведены на рис. 1, из которого видно, что стабилизирующее действие VIII повышается с увеличением его концентрации в полимере, в то время как для ПКА, содержащего 0,10 и 0,03 моль/кг IV,  $G_{\text{пер}}$  остается постоянным и мало отличающимся от этой величины при  $-78^\circ$ .

Таблица 3

Радиационные выходы перекиси в различных образцах ПКА при  $30^\circ$  и коэффициент стабилизации

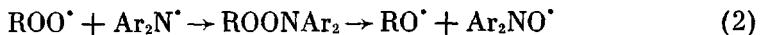
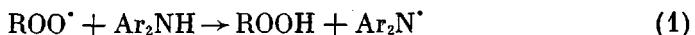
Величины, характеризующие стабилизацию	Без антиоксиданта	С антиоксидантом							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$G_{\text{пер}}$	17,7	9,2	9,9	10,5	10,0	9,8	11,6	13,5	15,6
Коэффициент стабилизации $A$	—	48,0	44,0	40,5	43,5	44,5	34,4	23,7	12,0

Антиокислительные свойства ароматических аминов и фенолов, для которых общепринятым механизмом стабилизации считается передача подвижного атома водорода перекисному радикалу, связывают не с прочностью связи X—H, а с легкостью перехода электрона от атома X к перекисному радикалу. Характеристикой такого перехода может быть потенциал ионизации молекулы [11] или величина окислительно-восстановительного потенциала. В случае необратимости окисления антиоксиданта величину окислительно-восстановительного потенциала можно заменить потенциалом полуволны полярографического окисления [12].

Зависимость между потенциалом полуволны окисления вторичных ароматических аминов и их стабилизирующим действием приведена на рис. 2, из которого видно, что эта зависимость наблюдается только для соединений VI—VIII в сравнительно узком интервале потенциалов, остальные же соединения проявляют постоянное и независимое от величины потенциала полуволны окисления стабилизирующее действие. Это свидетельствует о том, что амины, потенциал полуволны окисления которых ниже 0,70 в, проявляют в данных условиях максимальный стабилизирующий эффект. Они практически полностью подавляют развитие цепи при 30°, понижая выход перекисей почти до того количества, которое образуется при нецепном процессе. Естественно считать, что соединения, стабилизирующее действие которых заключается в передаче подвижного атома водорода перекисному радикалу, не могут понизить количество перекисей ниже образующегося из первичных ROO<sup>·</sup> радикалов при нецепном процессе.

Можно было предположить, что при дальнейшем повышении температуры проявится различие в величине стабилизирующего действия аминов I—V в соответствии с потенциалом полуволны окисления. Повышение температуры значительно увеличивает длину цепи окисления нестабилизированного ПКА [1]. Так, радиационный выход перекисей при 95° составляет 158 молекул / 100 эв для нестабилизированного полимера. Результаты по радиационному окислению при 95° ПКА, содержащего 0,03 моль/кг соединений I, II и IV, приведены на рис. 3. Из него видно, что и при 95°  $G_{\text{пер}}$  для полимера, стабилизированного I, II и IV, мало отличается от  $G_{\text{пер}}$  для нецепного процесса, т. е. при 95° амины I, II и IV в количестве 0,03 моль/кг обеспечивают полное подавление цепи окисления. Коэффициент стабилизации увеличивается для 95° до 95%.

Стабилизирующее действие вторичных ароматических аминов в процессе окисления принято изображать в виде следующих реакций:



Азотокисные радикалы обладают характерным спектром ЭПР (триплет 1 : 1 : 1), устойчивы и поэтому могут быть легко обнаружены методом ЭПР. Образование азотокисных радикалов по реакции ароматических аминов с перекисными радикалами было обнаружено при радиационном окислении кумола [13] и при радиационном окислении N-бутилпропионамида [14]. В ходе окисления при 30° пленок ПКА, содержащего амины I—VIII, было установлено образование азотокисных радикалов, что подтверждает предполагаемый механизм стабилизации. Форма спектра ЭПР азотокисных

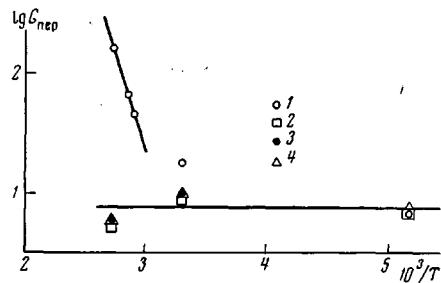


Рис. 3. Влияние антиоксидантов (0,03 моль/кг) на радиационный выход перекисей в ПКА в зависимости от температуры: ПКА без антиоксиданта (1), ПКА с I (2), с II (3) и с IV (4)

радикалов, обнаруженных в пленках ПКА при 30°, соответствует анизотропному сигналу азотокислого радикала в твердой матрице [15, 16] (рис. 4).

Интересно также было проследить за накоплением карбонильных соединений в ходе радиационного окисления ПКА и влиянием антиоксидантов и температуры на этот процесс. В связи с невозможностью определе-



Рис. 4. Спектр ЭПР азотокислого радикала, образующегося в ходе радиационного окисления ПКА, содержащего антиоксидант IV

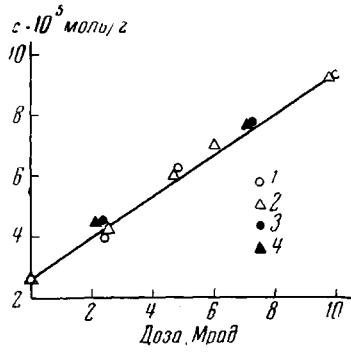


Рис. 5. Накопление карбонильных соединений с в ходе радиационного окисления полиамида КЛ - АГ: без стабилизатора при 30 (1) и -78° (3), с IV (0,03 моль/кг) при 30 (2) и -78° (4)

ния концентрации карбонильных соединений непосредственно в ПКА, так как он растворяется только в концентрированных кислотах, для этой цели использовали спирторастворимый сополимер (КЛ - АГ). Такая замена не должна сказаться на картине радиационного окисления, так как выход первичных радикалов и перекисей при -78° для сополимера не отличается от тех же величин для ПКА, что видно из табл. 4.

Данные по накоплению карбонильных соединений в ходе радиационного окисления полиамида, нестабилизированного и стабилизированного амином IV при -78 и 30°, приведены на рис. 5. Отсутствие влияния температуры и антиокислителя на образование карбонильных соединений свидетельствует о том, что они образуются непосредственно из радикала ROO<sup>·</sup>. Радиационный выход карбонильных соединений равен 6,6 молекул/100 эв.

Сопоставление радиационных выходов радикалов при радиолизе в вакууме ( $G_R = 2,2$ ) и кислородсодержащих продуктах ( $G_{\text{пер}} = 7,8$ ,  $G_{\text{карб}} = 6,6$ ) при нецепном процессе свидетельствует о том, что при облучении в атмосфере кислорода перекисные радикалы образуются не только за счет присоединения молекулы O<sub>2</sub> к первичному радикалу, но и за счет дополнительного окисления полимера активированными формами кислорода. Этому должен способствовать имевшийся в наших условиях облучения хороший контакт кислорода с развитой поверхностью полимера.

Следует отметить, что в работах [17, 18], где изучалось влияние антиоксидантов VIII и ионола на ход радиационного окисления жидких углеводородов при -78, 70 и 120°, были найдены другие закономерности. Если наши данные по влиянию антиоксидантов на накопление перекисей в области температур, при которых имеется развитие цепи (30 и 95°), согласуются с аналогичными данными для жидких углеводородов, то для

Таблица 4  
Действие радиации на ПКА и КЛ - АГ

Полимер	$G_R$ , радикал/100 эв (-196°)	$G_{\text{пер}}$ , молекулы/100 эв (-78°)
ПКА	2,2	7,2
КЛ - АГ	2,2	7,8

Следует отметить, что в работах [17, 18], где изучалось влияние антиоксидантов VIII и ионола на ход радиационного окисления жидких углеводородов при -78, 70 и 120°, были найдены другие закономерности. Если наши данные по влиянию антиоксидантов на накопление перекисей в области температур, при которых имеется развитие цепи (30 и 95°), согласуются с аналогичными данными для жидких углеводородов, то для

накопления карбонильных соединений при  $-78$  и  $30^\circ$  и перекисей при  $-78^\circ$  имеются принципиальные отличия. Для жидких углеводородов антиоксиданты при  $-78^\circ$  вызывают увеличение радиационного выхода перекисей и понижение за их счет радиационного выхода карбонильных соединений. По достижении концентрации антиоксиданта  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л и более для всех исследованных температур радиационный выход перекисей становится равным и постоянным, а образование карбонильных соединений полностью подавляется. В нашем случае отсутствовало влияние вторичных ароматических аминов на процесс радиационного окисления полiamида при  $-78^\circ$  и влияние антиоксиданта IV на образование карбонильных соединений при  $30^\circ$ . На наш взгляд, эти отличия можно объяснить следующим. Для жидких углеводородов возможна диффузия перекисного радикала, значительно увеличивающая вероятность его встречи с антиоксидантом. Это ведет к тому, что радикал  $\text{ROO}^\cdot$  преимущественно превращается в гидроперекись по реакции (I), а реакция образования карбонильных соединений полностью подавляется при концентрации антиоксиданта выше  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л



В твердом ПКА диффузия перекисных радикалов невозможна. Миграция радикала в полимере осуществляется путем эстафетной передачи атома водорода [19]. Для отрыва атома водорода от соседней молекулы молекулярному сегменту, несущему на себе радикал, необходимо переместиться на  $3-5$  Å, что требует энергии активации  $13-15$  ккал/моль [19]. При пониженной температуре перемещение сегмента возможно только за счет энергии радикала, полученной от ионизирующего излучения. Действие ионизирующего излучения на твердое тело ведет к образованию радикалов сгустками в так называемых шпурах, где они отстоят друг от друга на расстояние в несколько ангстрем [20]. Условием непрерывного процесса окисления твердого полимера, очевидно, будет рекомбинация перекисных радикалов в шпуре без выхода их в объем полимера. При повышении температуры молекулярные сегменты приобретают собственную подвижность, число актов перемещения и отрыва водорода увеличивается; перекисные радикалы путем эстафетной передачи атома водорода могут выйти из шпуря, что ведет к развитию цепи. На этом этапе может проявится влияние антиоксидантов, введенных в полимер.

Следует предположить, что в твердом полимере какая-то часть перекисных радикалов, обладающая определенным избытком энергии, изомеризуется в карбонильные соединения независимо от температуры и наличия антиоксидантов. В работе [21] показана возможность высокой эффективности передачи поглощенной энергии перекисным радикалом, за счет чего и осуществляется их переход в карбонильные соединения. Авторы дают схему



Такая схема также согласуется с независимостью выхода карбонильных соединений от перекисей. Однако эта схема не может быть использована для объяснения наших результатов по накоплению карбонильных соединений. Вероятность образования последних по реакции (4) тем выше, чем больше время жизни перекисных радикалов. Эта реакция изучена авторами на примере политетрафторэтилена и полипропилена, в которых при комнатной температуре перекисные радикалы живут в течение многих дней. В ПКА перекисные радикалы при комнатной температуре не накапливаются, а мгновенно претерпевают превращения, что значительно понижает для них возможность поглощения второй порции энергии возбуждения. Эта схема также не согласуется с нашими

данными по влиянию температуры на накопление карбонильных соединений. Если представить, что при пониженной температуре какая-то часть наименее активных перекисных радикалов «заморожена» настолько, что не обладает энергией, необходимой для перемещения радикального центра и отрыва атома водорода, и таким образом может «просуществовать» до получения второй серии энергии и пойти по пути (4) (т. е. превратиться в карбонильные соединения), то при повышении температуры доля таких радикалов должна уменьшаться, что привело бы к понижению выхода карбонильных соединений. В нашем случае этого не наблюдается.

Как показано в настоящей работе, вторичные ароматические амины не влияют на накопление первичных радикалов, образующихся путем отрыва атома водорода от молекулы полимера. В то же время, соединение IV и некоторые другие понижают число первичных разрывов цепи полимера [2]. Такое стабилизирующее действие на разрывы цепи можно объяснить либо миграцией энергии возбуждения, ответственного за разрыв цепи, либо передачей электрона от молекулы добавки к ионизированному полимеру, что также защищает его от разрыва цепи. Передача электрона от молекулы добавки к полимерному катиону изучена в работах [22, 23] при радиолизе полиметилметакрилата в присутствии аминов. Однако из данных [2] можно заключить, что понижение числа разрывов не сказывается, очевидно, на накоплении перекисей. Так, IV и ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил) метан значительно понижают число первичных разрывов цепи полимера. В то же время ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил) метан не понижает радиационный выход перекисей. Так как по нашим данным соединение IV не влияет на накопление карбонильных соединений, то можно сделать вывод о том, что разрывы цепи не связаны с образованием карбонильных соединений.

## Выводы

1. Изучено влияние ряда вторичных ароматических аминов на радиолиз поликарбоната (ПКА). Показано, что введение этих веществ в ПКА не оказывается существенным образом на накоплении первичных радикалов и выделении водорода.

2. Изучено влияние ряда вторичных ароматических аминов в зависимости от температуры на радиационное окисление ПКА. Показано, что при нецепном процессе при  $-78^{\circ}$  вторичные ароматические амины не влияют на накопление перекисей. При  $30$  и  $95^{\circ}$  вторичные ароматические амины — ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамин, 2,2'-бис- $n$ -( $n$ -метоксифениламинофенокси)диэтиловый эфир и 2,2'-бис-( $n$ -фениламинофенокси)диэтиловый эфир понижают радиационный выход перекисей до величины, характерной для нецепного процесса окисления.

3. Показано, что в интервале температур от  $-78$  до  $30^{\circ}$  карбонильные соединения образуются по нецепному механизму и присутствие антиоксидантов не влияет на этот процесс.

4. В ходе радиационного окисления пленок ПКА, содержащего вторичные ароматические амины, образуются азотокислые радикалы.

5. Найдено, что вторичные ароматические амины, потенциал окисления которых ( $E_{\frac{1}{2}}$ ) выше  $0,70$  в относительно насыщенного каломельного электрода, проявляют обратную зависимость коэффициента стабилизации от потенциала окисления. Амины, у которых  $E_{\frac{1}{2}}$  ниже  $0,70$  в., полностью подавляют развитие цепного процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Белолед, Е. Г. Фурман, А. И. Бродский, Высокомолек. соед., А10, 507, 1968.
2. Е. Г. Фурман, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, И. С. Спирин, Высокомолек. соед., А11, 836, 1969.
3. В. А. Толкачев, А. И. Михайлов, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 6, 95.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 372.
5. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 344.
6. G. R. Larpin, L. C. Clark, Analyt. Chem. 23, 541, 1951.
7. Е. С. Косматый, М. Г. Третяк, Электрохимия, 4, 1463, 1968.
8. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. Г. Фурман, Э. П. Дарьева, И. И. Кухтенко, А. А. Галина, Докл. АН СССР, 156, 1147, 1964.
9. Сараева, Кун Чень Цзинь, Вестник МГУ, 1965, № 4, 14.
10. О. Чарлзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 468.
11. Е. В. Бебих, Г. Ф. Васильев, Вестник МГУ, 1967, № 6, 26.
12. К. С. Минскер, Ю. В. Водинский, П. К. Пахомова, А. А. Васильева, И. А. Коршунов, Пласт. массы, 1969, № 1, 57.
13. А. Т. Корицкий, А. Ф. Луковников, Докл. АН СССР, 147, 1126, 1962.
14. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, Е. Г. Фурман, И. А. Спирин, Докл. АН СССР, 179, 370, 1968.
15. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 7, 673, 1966.
16. В. Е. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., Б9, 493, 1967.
17. В. Е. Поспелов, В. В. Сараева, Н. И. Галкин, Вестник МГУ, 1968, № 5, 29.
18. В. Е. Поспелов, В. В. Сараева, Нефтехимия, 8, 543, 1968.
19. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Успехи химии, 36, 543, 1968.
20. Р. Болт, Дж. Кэррол, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 34.
21. Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 357, 1969.
22. Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 8, 1073, 1967.
23. В. А. Боровкова, Х. С. Багдасарьян, Химия высоких энергий, 1, 340, 1967.

## RADIATION-INDUCED OXIDATION OF POLY- $\epsilon$ -CAPROAMIDE IN THE PRESENCE OF SECONDARY AROMATIC AMINES

E. G. Furman, A. S. Fomenko, T. M. Abramova

### Summary

The influence of some secondary aromatic amines on the radiolysis and radiation-induced oxidation of polycaproamide has been investigated. Introduction of these compounds into polycaproamide does not affect significantly the accumulation of primary radicals and the hydrogen evolution. During the radiation-induced oxidation of polycaproamide secondary aromatic amines do not influence the peroxide yield at  $-78^\circ$ . Temperature increase up to 30 and  $95^\circ$  gives higher radiation yields of peroxides in polycaproamide containing no additions. The secondary aromatic amines whose half-wave potential of polarographic oxidation is below 0,70 v (vs. Sat. Gal.El.) reduce the peroxide yield in polycaproamide down to the value characteristic of a non-chain reaction. The antioxidant 2,2'-bis-(*p*-phenylaminophenoxy)diethyl ether does not affect the yield of carbonyl compounds at  $-78$  and  $30^\circ$ . The radiation-induced oxidation of polycaproamide containing secondary aromatic amines leads to formation of nitrogen oxide radicals with the EPR spectra characteristic of these radicals in a solid matrix.