

## Выводы

Изучена инициирующая способность системы, включающей натрий-боргидрид и смешанные органические соединения ртути, кремния, олова и свинца, при полимеризации метилметакрилата.

Данная бинарная система вызывает полимеризацию по свободно-радикальному механизму. Предложены схемы механизма инициирования.

Институт химии  
при Горьковском университете

Поступила в редакцию  
3 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Е. Л. Копп, Успехи химии, 38, 928, 1969.
2. W. E. Becker, E. C. Ashby, Inorgan. Chem., 4, 1816, 1965.
3. A. Berger, Пат. США, 3337597, 1967; РЖХим, 1968, 20Н100П.
4. E. R. Brinbaum, R. H. Javora, J. Organomet. Chem., 9, 379, 1967.
5. A. K. Holliday, R. E. Pendlebury, J. Organomet. Chem., 10, 295, 1970.
6. С. Ф. Жильцов, Л. И. Качаева, Г. Г. Петухов, Ж. орган. химии, 40, 2042, 1970.
7. W. E. Becker, S. E. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6264, 1960; R. Duffy, J. Feeney, A. K. Holiday, J. Chem. Soc., 1962, 1144; E. Amberg, R. Höngschmid-Grossich, Chem. Ber., 99, 1673, 1966.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 205; F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1704, 1945.
9. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
10. NMR Applications, Japan, Electron Optics Laboratory CO Ltd, Tokyo, 1965, p. 48; F. Boevey, G. Tiess, J. Polymer Sci., 44, 173, 1960.
11. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, R. Sakata, K. Ito, Makromolek. Chem., 30, 109, 1959.

УДК 541.64:536.4:535.37

## К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОТО- И ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Л. В. Бондарева, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов

Исследованию процессов деструкции полиамидов посвящен ряд работ [1–15]. Для изучения фото- и термостарения полиамидов применялись различные методы [1–5], в том числе и спектральные [5–13].

Авторы работы [14] использовали метод люминесценции для оценки степени окисления поликарбонатной крошки. В данном сообщении описаны изменения, наблюдающиеся в спектрах люминесценции капронового волокна, подвергнутого свето- и термоокислению.

Капроновые волокна для исследования получали из полимера с относительной вязкостью в серной кислоте  $\eta_{\text{отн}} = 2,33\text{--}2,40$  в условиях опытного производства Клинского комбината химического волокна. Волокна облучали полным светом ламп АВК-2 при  $25^\circ$  и прогревали на воздухе при различных температурах. Волокна укладывали на стеклянную палочку виток к витку и помещали в кварцевый сосуд с жидким азотом. Спектры люминесценции волокон записывали на приборе ИСП-53 по стандартной методике.

Известно, что поликарбонат поглощает в ультрафиолетовой части спектра ниже 350 мкм [13]. Накопление продуктов фото- и термоокислительного распада приводит не только к изменениям в спектрах поглощения [5–13], но и к появлению люминесценции в видимой области спектра.

Как видно из рис. 1, а, прогрев капронового волокна при  $120^\circ$  сопровождается появлением свечения в области 450 мкм, интенсивность которого

возрастает с увеличением времени прогрева. Положение центра полосы люминесценции при этом не изменяется.

Изменение спектров люминесценции при облучении капронового волокна неотфильтрованным светом лампы ПРК-2 показано на рис. 1, б. В этом случае максимум люминесценции отмечается при 460 мк, и его интенсивность также возрастает со временем облучения. Но даже при облучении волокна в течение 50 час. положение максимума люминесценции не изменяется.

Сравнение рис. 1, а и б показывает аналогичные изменения спектров люминесценции со временем при фото- и термоокислении при 120°, что, по-видимому, обусловлено большой аналогией механизмов деструкции [4, 5] и близкими по строению продуктами распада поликапропамида или его примесей при этих процессах деструкции.

Характерная зависимость интенсивности свечения от времени прогрева (облучения) показана на рис. 2. На кривых рис. 2 участки наиболее быстрого изменения интенсивности свечения со временем, примерно от 0 до 20 час., соответствуют максимальным скоростям процессов термоокисления и фотостарения капроновых волокон.

На рис. 1, в приведены спектры люминесценции капроновых волокон, прогретых на воздухе при 180°. При этой температуре наблюдается одновременное уменьшение интенсивности свечения и смещение максимума люминесценции в длинноволновую область спектра. Так, прогрев волокна в течение 10 час. при 180° сопровождается смещением максимума люминесценции до 550 мк. Таким образом, термоокисление капроновых волокон при более высокой температуре приводит к отличным изменениям в спектре люминесценции по сравнению со спектрами

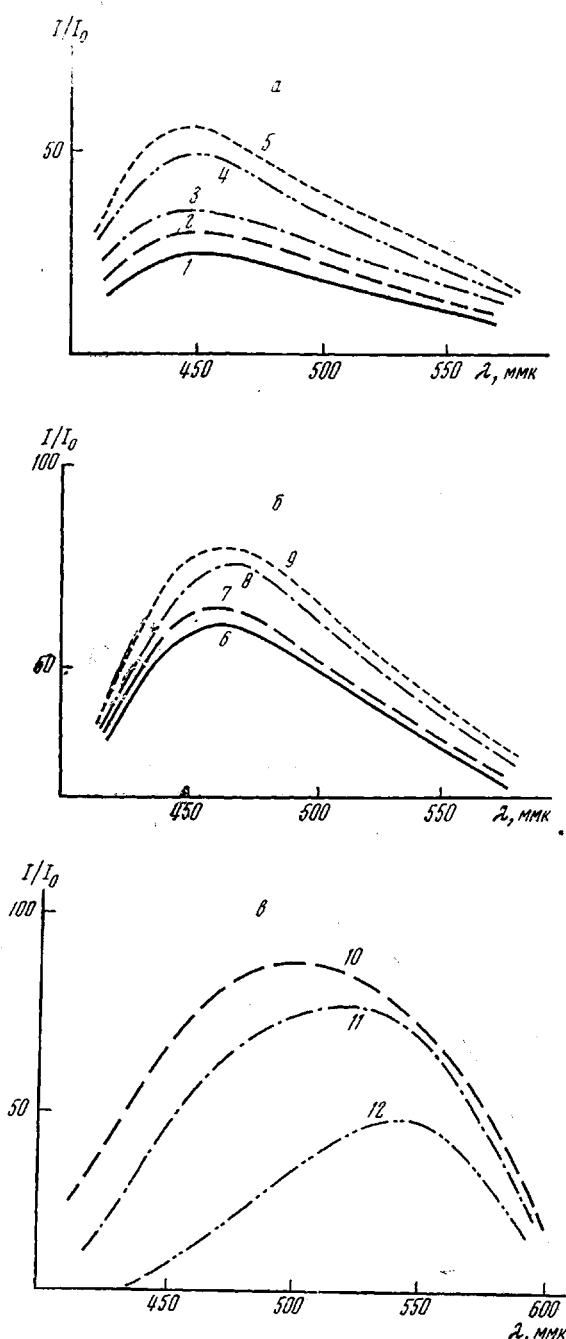


Рис. 1. Спектры люминесценции капронового волокна, термоокисленного на воздухе при 120 (а) и 180° (б) и облученного на везерометре при 25° (в) в течение 1 (1, 10); 2,5 (2); 5 (3, 6, 11); 7,5 (4); 10 (5, 7, 12); 20 (8) и 50 час. (9)

волокон, подвергнутых фото- и термодеструкции при  $120^\circ$ . Существенные отличия спектров люминесценции капроновых волокон, термоокисленных при  $120$  и  $180^\circ$ , указывают на образование различных продуктов распада при этих двух температурах и, следовательно, на различные механизмы термоокисления поликарбоната.

Исследованиями [1–5] установлено, что в вакууме термическая деструкция полиамидов протекает по радикальному механизму. При невысоких температурах образуются наряду с другими продуктами перекиси [1, 3], а при температурах, близких к  $180^\circ$ , когда прогрев сопровождается характерным пожелтением волокон, ряд авторов указывают на образование соединений двойных связей [5] и появление производных пиролла [6, 16]. Естественно, что прогрев на воздухе приводит к более сложному механизму термоокислительного распада, сопровождающегося процессами химических и структурных превращений, происходящих на молекулярном и надмолекулярном уровнях полимера.

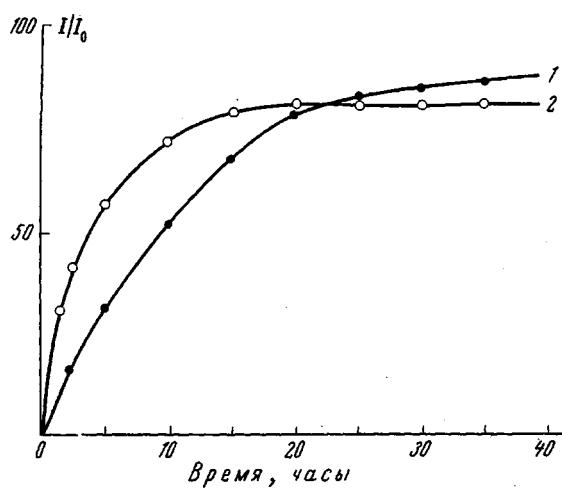


Рис. 2. Зависимости интенсивности максимума люминесценции от времени прогрева капронового волокна при  $120^\circ$  (1) и облучения на везерометре (2). Кривая 1 получена при  $K = 0$ , кривая 2 при  $K = 3$

ние продуктов распада с различными кислородсодержащими функциональными группами, обладающими люминесценцией в видимой области спектра, приводит к четко выраженным изменениям в спектрах люминесценции капроновых волокон. Однако о глубине процессов деструкции капроновых волокон следует судить не только по изменениям в интенсивности свечения, но и по положению центра полосы люминесценции.

### Выводы

1. Установлено, что критерием для оценки глубины протекания процессов деструкции капронового волокна при  $180^\circ$  наряду с интенсивностью свечения является положение максимума люминесценции.

2. Подтверждена достаточно близкая аналогия процессов фото- и термодеструкции поликарбоната при температурах до  $120^\circ$ , приводящая к одинаковым изменениям интенсивности спектров люминесценции фотооблученных и прогретых при  $120^\circ$  образцов поликарбонатных волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
6 V 1971

### ЛИТЕРАТУРА

- М. Б. Нейман, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 396.
- И. И. Левантовская, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 197.
- Г. Кларе, Э. Фриппе, Ф. Гребе, Синтетические поликарбонатные волокна, изд-во «Мир», 1966, стр. 222.
- Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Ковалева, Высокомолек. соед., 2, 581, 1960.
- З. И. Потемкина, Диссертация, 1968.

6. P. Rochas, J. C. Martin, Bull. Inst. Textil. France, 1959, № 83, 41.
7. Сюй Цзы-пин, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 4, 1474, 1962.
8. A. R. Goldfarb, J. Biol. Chem., 193, 397, 1951.
9. R. A. Ford, J. Colloid. Sci., 12, 271, 1957.
10. A. Lignoggi, A. Mele, V. Karrelli, J. Polymer Sci., 10, 510, 1953.
11. S. Ham, I. R. Platt, J. Chem. Phys., 20, 335, 1952.
12. B. G. Achhamer, F. W. Reinhardt, G. M. Kline, J. Appl. Chem., 1, 301, 1951.
13. В. П. Лаврищев, Диссертация, 1961.
14. Т. С. Мельник, И. И. Петровская, Ю. П. Третьяков, Химич. волокна, 1968, № 3, 8.
15. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
16. T. H. Steiger, J. Text. Res., 27, 459, 1957.

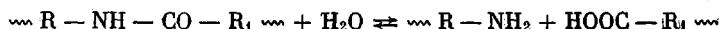
УДК 541.64:542.943

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ К ОКИСЛЕНИЮ

*B. K. Беляков*

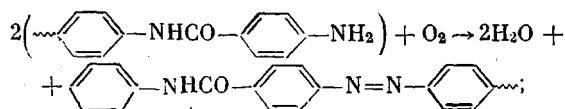
Изучение путей прогнозирования свойств полимеров на основании свойств исходных мономеров, на первый взгляд, может показаться мало перспективной задачей. Однако результаты проводимого автором этой статьи исследования влияния химического строения полиамидов и полигетероариленов на их термостойкость позволили установить закономерность, позволяющую достаточно надежно предсказать устойчивость полииамидов или полипиромеллитимидов к термоокислительным воздействиям на основании одного из свойств диамина, из которого предполагается синтезировать тот или иной полимер. Полученный результат может оказаться полезным как для исследователей, работающих в области термостойких полимеров, так и для химиков-органиков, занимающихся синтезом ди-, три- и тетрааминов.

В ароматических полиамидах при термических воздействиях интенсивно протекают гидролитические процессы распада амидной связи. При относительно низких температурах ( $\leq 340^\circ$ ) эти процессы вносят основной вклад в их деструкцию. При температуре порядка  $280^\circ$  происходит конденсация концевых групп, сопровождающаяся нарастанием молекулярного веса полимера. Учитывая это, можно полагать, что распад амидной связи в области температур реальных термических воздействий, с переработкой и эксплуатацией, носит равномерный характер



Однако протекание ряда вторичных реакций, основными из которых являются дезаминирование и декарбоксилование концевых групп и взаимодействие концевых групп с амидной связью, может привести к нарушению равновесия.

В атмосфере кислорода скорость термического разложения ароматических полииамидов должна резко увеличиться по следующим причинам: 1) из-за сильного нарушения равновесия вследствие интенсивного окисления аминогрупп по одному из известных механизмов, например с протеканием реакции



2) из-за уравнения скорости гидролиза за счет воды, образующейся при окислении аминогруппы; 3) из-за инициирования радикальных цепных процессов; 4) из-за катализа окислительных процессов парамагнитными продуктами, образующимися при окислении аминогруппы.

Конечно, можно было предполагать и возможность ингибирования термоокислительных процессов парамагнитными продуктами, однако результаты предыдущих исследований их влияния на деструкционные процессы в полиуретанах [1] и полимочевинах [2] позволили отклонить это предположение. К тому же исследование полии-*m*-фениленизофталамида с азогруппами в цепи, полученными окислительной поликонденсацией [3], показало, что скорость его окисления во много раз превосходит скорость окисления обычного полии-*m*-фениленизофталамида. Более того, введение небольшого количества полимера с азогруппами в цепи в исходный приводит к резкому ускорению его окисления.