

на, принималась за температуру хрупкости. Воспроизводимость анализа $\pm 2^\circ$. Пластиинки прессовали при 230° и закаляли в воде. Готовые пластиинки помещали в нагретую до 135° печь, где в течение нескольких секунд нагревали до появления помутнения, после чего быстро переносили в холодную воду. Циклы нагрев — охлаждение повторяли многократно, при этом общее время нахождения пластиинки в печи не превышало 1 мин. Как следует из данных по испытанию БС на хрупкость, увеличение мутности в результате нескольких циклов нагрев — охлаждение коррелирует с понижением температуры хрупкости. Длительный однократный нагрев образца при 135° (опыт 1а) не оказывал влияния на мутность и морозостойкость. Следовательно, изменение свойств в результате многократных нагревов и охлаждений определяется не процессами рекристаллизации при 135° , а, вероятно, тепловыми деформациями, которые могут приводить к образованию микрополостей. Микрополости, являясь препятствием для развития магистральной трещины, улучшают морозостойкость БС.

Грозненский филиал Охтинского
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
15 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мартынов, В. И. Пилиповский, В. А. Григорьев, Пласт. массы, 1968, № 10, 58.
2. K. Mie, Ann. Phys., 25, 377, 1908.
3. Г. ван де Хольст, Рассеивание света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.
5. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 5, 794, 1971.
6. С. Н. Журков, А. А. Марихин, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 7, 1159, 1959.

УДК 541(64+14):547.459

РОЛЬ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОТООКИСЛЕНИИ ПОЛИАМИДОВ

*Вичутинская Е. В., Макаров Г. Г., Марголин А. Л.,
Постников Л. М.*

Решение проблемы светостабилизации полиамидов (ПА) осложняется недостаточной изученностью механизма их фотоокисления. Поскольку уже при степенях фотоокисления 3–4% ПА почти полностью разрушаются (молекулярная масса падает до $\bar{M}_n \approx 2000$ –3000) [1], представляет интерес изучение особенностей фотоокисления ПА на начальных стадиях, в частности выяснение вопроса о первичных продуктах и их роли в фотоокислении. Предполагают [2–6], что основным первичным продуктом фотоокисления ПА является гидроперекись, которая образуется в результате последовательности реакций (через P_1 , обозначен макрорадикал $\sim CH_2CONHCH_2\sim$)



Это предположение подтверждается результатами анализа состава конечных продуктов фотоокисления N-алкиламидов, моделирующих ПА [7, 8], хотя имеются и противоположные указания о том, что состав конечных продуктов можно объяснить реакциями рекомбинации перекисных радикалов P_1O_2 , которые приводят к образованию перекисей P_1OOP_1 , а не гидроперекисей P_1OOH [9, 10]. Как P_1OOP_1 , так и P_1OOH определяются иодометрически [9, 10], однако данные о кинетике накопления перекис-

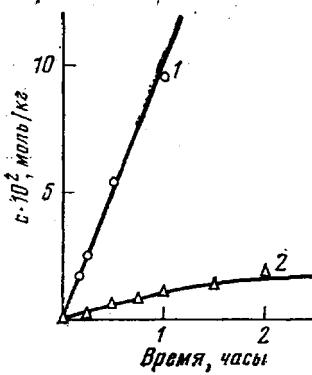


Рис. 1

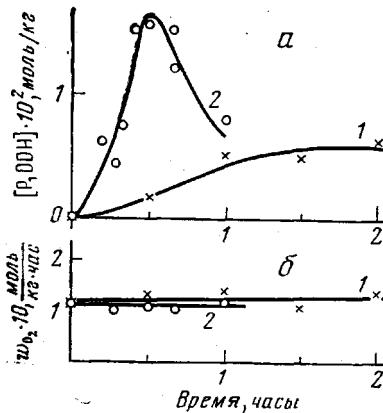


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (1) и накопления перекисей (2) при фотоокислении ПА-548 ($\lambda=253,7 \text{ нм}$) при 30° в атмосфере кислорода

Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации гидроперекиси при термоокислении ПА-548 на воздухе (а) и изменение скорости поглощения кислорода под действием света с $\lambda=253,7 \text{ нм}$ при 30° в атмосфере кислорода после термоокисления (б):
1 – 124, 2 – 136°

ных соединений при фотоокислении ПА, которые позволили бы проверить справедливость последовательности реакции (1) и выяснить роль перекисей в фотоокислении, в литературе отсутствуют.

В данной работе определена кинетика накопления перекисей в сопоставлении с кинетикой поглощения кислорода на начальных стадиях фотоокисления ПА и определена скорость фотоокисления в зависимости от концентрации перекисей.

Пленки толщиной 5–6 мкм из смешанного полиамида ПА-548 (полученного полимеризацией 40 ч. адипиновокислого гексаметилендиамина, 30 ч. себациновокислого гексаметилендиамина и 6 ч. капролактама) готовили методом полива из раствора полимера в этаноле на стеклянные пластины. Облучение пленок проводили в атмосфере кислорода светом 253,7 нм при интенсивности света $3,2 \cdot 10^{15} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{сек}$ при 30° [1]. Поглощение кислорода измеряли манометрически [1]. Накопление перекисей измеряли при помощи модифицированной иодометрической методики [10] при кипячении раствора ПА-548 и КІ в течение 10 мин. на водяной бане в инертной атмосфере либо в смеси метанол:уксусная кислота (12,5 : 0,5), либо в смеси хлороформ:уксусная кислота (1 : 1); результаты анализа были одинаковыми.

Опыты показали, что на начальных стадиях фотоокисления как поглощение кислорода, так и накопление перекисей происходит без периода индукции с постоянными скоростями (рис. 1), причем скорость накопления перекисей намного меньше, чем скорость поглощения кислорода. Выдерживание облученных образцов в темноте при комнатной температуре не уменьшает концентрации накопленной перекиси, что находится в соответствии с данными по термораспаду амидных перекисей [11]. Время жизни перекисей под действием света (исходя из экспериментально определенного коэффициента экстинкции гидроперекиси N-бутилацетамида $\varepsilon=20 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$) равно 3 час., что позволяет пренебречь в условиях опытов и фотолизом перекисей. Определенный из начального участка кинетической кривой на рис. 1 квантовый выход образования перекисей оказался равным 0,007, тогда как квантовый выход поглощения кислорода равен 0,09 [1], т. е. лишь около 8% поглощенного кислорода приводит к образованию перекисей.

Уже приведенные на рис. 1 данные показывают, что перекиси не влияют на фотоокисление ПА. Дополнительное подтверждение этого вывода было получено при исследовании фотоокисления предварительно тер-

моокисленных образцов ПА-548. Пленки выдерживали на воздухе при 124 и 136° различное время с тем, чтобы накопить различные концентрации перекиси. В этих условиях, как известно [11], перекисные соединения образуются в основном в форме гидроперекиси Р₁ООН. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при термоокислении ПА-548 приведены на рис. 2, а. Результаты измерения начальной скорости фотоокисления образцов ПА-548 с различной концентрацией накапленной в термоокислении гидроперекиси приведены на рис. 2, б. Изменение начальной концентрации гидроперекиси с от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг не приводит к изменению скорости фотоокисления ПА-548.

Полученный результат можно объяснить тем, что скорость образования радикалов при фотолизе перекиси $w_{\text{P}_1\text{OON}}$ много меньше скорости первичного фотоинициирования w_{io} . Действительно

$$w_{\text{P}_1\text{OON}}/w_{\text{io}} = \beta \varepsilon [\text{P}_1\text{OON}] / \Phi_{\text{io}} k_{\text{PA}},$$

где β — вероятность выхода радикалов из клетки. С учетом экспериментально полученных $\varepsilon = 20 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, $\Phi_{\text{io}} = 0,01$ [12] и коэффициента поглощения ПА $k_{\text{PA}} = 74,4 \text{ см}^{-1}$ при максимальной концентрации перекиси $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л получаем, что $w_{\text{P}_1\text{OON}}/w_{\text{io}} = \beta/2 \ll 1$, так как величина β для амидных перекисей, полученная при термоокислении N-алкиламидов [13], составляла 0,03.

Таким образом, в условиях опытов образование перекисей не является основным процессом фотоокисления ПА и не влияет на фотоокисление.

Авторы выражают благодарность И. А. Кабановой за помощь в проведении предварительных измерений и А. Александрову за любезно предоставленную гидроперекись N-бутилацетамида.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A18, 1094, 1976.
2. P. F. Moore, Polymer, 4, 493, 1963.
3. C. P. Рафиков, С. Цзи-пин, Высокомолек. соед., 4, 851, 1962.
4. E. H. Boasson, B. Kamerbeek, A. Algera, Recueil trav. chim., 81, 624, 1962.
5. A. Anton, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1631, 1965.
6. G. M. Kroes, Recueil trav. chim., 82, 979, 1963.
7. W. H. Sharkey, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3000, 1959.
8. B. Laska, J. Sebenda, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 1911, 1969.
9. M. V. Lock, B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B7, 690, 1966.
10. G. M. Burnett, K. M. Riches, J. Chem. Soc., B12, 1229, 1966.
11. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B5, 428, 1967.
12. А. Л. Марголин, Диссертация, 1976.
13. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B10, 1047, 1967.

УДК 541.64:537.226

ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ СПЕКТРАМИ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЕЙ

Петросян В. Н.

Экспериментальные результаты исследования диэлектрических параметров полимеров с близкими значениями времен релаксации α - и β -процессов поляризации диполей показывают, что на кривых зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' от $\lg f$, где f — частота внешнего электрического поля, наблюдается один максимум, а сама кривая является