

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуреев Н. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1974. 20 с.
2. Хардин А. П., Гуреев Н. Г., Радченко С. С., Першин В. В. А.с. 647313 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1979, № 6, с. 85.
3. Новожилова О. С., Наумов В. С., Хлысталова Т. К., Невский Л. В., Хардин А. П., Гуреев Н. Г. А.с. № 507594 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1976, № 11, с. 77.
4. Хардин А. П., Першин В. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, № 1, с. 95.
5. Дербишер В. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1972. 136 с.
6. Дербишер В. Е., Хардин А. П. А.с. № 405872 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1973, № 45, с. 93.
7. Дербишер В. Е., Хардин А. П. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 3, с. 163.
8. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Олейника Э. Ф. М.: Химия, 1976, с. 346.
9. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. Киев: Наукова думка, 1976, с. 83.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
25.VI.1981

УДК 541.64:543.51

ОЦЕНКА СВЕТОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Тоиров А., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А.,
Кабилов З. А., Муинов Т. М.*

Изучение комбинированного воздействия на полимеры тепла, различного рода излучений и механических нагрузок необходимо для прогнозирования их физико-механических свойств в условиях длительной эксплуатации. Обычно оценка светостойкости полимерных материалов связана с проведением длительных испытаний [1, 2]. В то же время термическую стабильность определяли в условиях длительного нагревания [3]. Представляется возможным с достаточной достоверностью оценивать светостойкость и термическую стабильность полимеров при нагревании, например, в динамическом режиме со скоростью в несколько градусов в минуту при одновременном облучении образца интенсивным светом, близким по спектральному составу к солнечному.

Для непрерывного контроля за ходом изменений, происходящих в полимере при комбинированном воздействии на него тепла видимого и УФ-излучения, был применен масс-спектрометрический метод [4]. Образцы в виде тонких пленок (~10–30 мкм) помещали в деструкционную камеру, выполненную из кварцевого стекла типа «Корекс Д», которая позволяет проводить одновременное нагревание внешней печью в широком диапазоне температур и облучение в пределах спектра, пропускаемого кварцем. По началу выхода основных газообразных продуктов разложения, регистрируемых масс-спектрометром, определяли температуру начала термо-

Таблица 1
Полиимида

Диангидрид	Диамин	Обозначение
Пиромеллитовой кислоты 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксид	4,4'-диаминодифениловый эфир То же 3,3'-сульфонил-бис-(4-фениленоксид)диамин 4,4'-сульфонил-бис-(4-фениленоксид)диамин	I II III IV
30% Пиромеллитовой кислоты + 70% 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида	4,4'-диаминодифениловый эфир	V

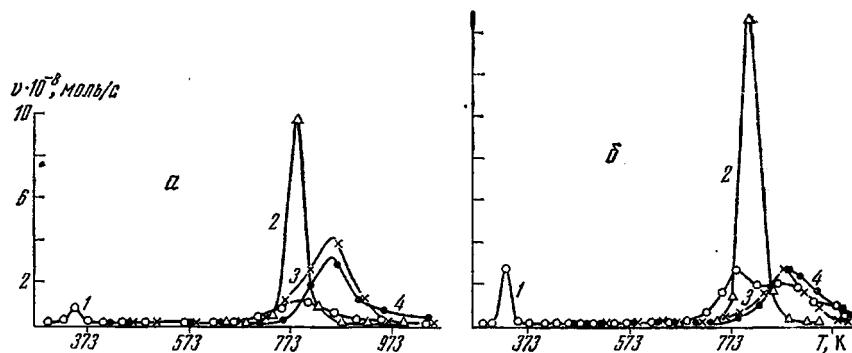


Рис. 1

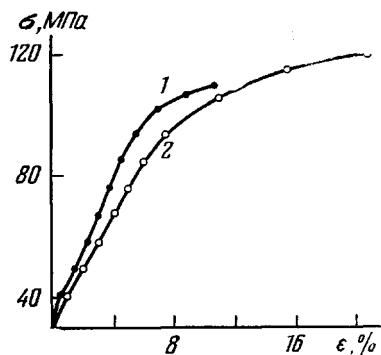


Рис. 2

деструкции (термостойкость) в отсутствие облучения T_0 , либо температуру начала термофотолиза $T_{0\text{rf}}$ при одновременном облучении полным светом лампы ПРК-2М, интенсивность которого составляла $0,2 \text{ кДж}/\text{м}^2\cdot\text{с}$. По величине разности $(T_0 - T_{0\text{rf}}) = -\Delta T_0$ судили об устойчивости полимера к фотодеструкции.

Исследовали ПММА, поликарбонат (ПКА), ПЭТФ, ПТФЭ, ПВДФ и полиимиды (табл. 1). Кроме того, исследовали полiamидокислоты, соответствующие структуре I и II (ПАК-I и ПАК-II). Механические испытания проводили на рычажной установке [5] в режиме постоянной скорости нагружения, равном $7,4 \cdot 10^{-2} \text{ Н}/\text{с}$ при 298 К. Для пленок толщиной 10–12 мкм скорость растяжения составляла $1,5 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}/\text{с}$. Образцы приготавливали с помощью специального ножа, имеющего форму двойной лопатки, длина рабочей части которого составляла 20 мм, а ширина – 3,7 мм. Полученная зависимость $\sigma = f(\epsilon)$ является усредненным значением результатов испытаний на 16 образцах.

Из табл. 2 видно, что ΔT_0 , определяемая в условиях данного экспресс-метода, колеблется в широких пределах, причем ее значение может быть как положительным, так и отрицательным. Наименее стойким к видимому и УФ-излучению, как следует из полученных данных, является ПММА, для которого значение ΔT_0 является максимальным. Наибольший интерес, естественно, представляет обнаруженный факт смещения температуры начала выхода основных газообразных продуктов деструкции полиимидов в сторону высоких значений при облучении их видимым и УФ-светом. Устойчивость полиимидов к различного рода излучениям – факт достаточно известный [6], однако увеличения их стабильности под действием УФ-излучения ранее не наблюдали. Поэтому следует несколько подробнее рассмотреть поведение полиимидов в процессе термофотодеструкции.

Проведенные опыты следует разделить на две группы: к первой относятся опыты по термофотолизу полиимидов, синтезированных по методике работы [6], ко второй – термофотолиз соответствующих полiamидокислот. По существу вторая серия опытов затрагивает не только дест-

Рис. 1. Зависимость скорости выхода основных летучих продуктов H_2O (1), фенола (2), CO_2 (3), CO (4), образующихся в процессе термодеструкции полиимида III без облучения (а) и с облучением (б). (Кривая 1 в 10 раз увеличена в масштабе)

Рис. 2. Диаграммы растяжения пленки полиимида I, полученной из ПАК путем термической имидизации с одновременным облучением светом (1) и без облучения (2)

Таблица 2

Значения T_0 и T_0^{TF} для полимеров различного строения, определенные с помощью масс-спектрометра

Полимер	T_0 , К	T_0^{TF} , К	$\Delta T_0 = T_0 - T_0^{\text{TF}}$	Полимер	T_0 , К	T_0^{TF} , К	$\Delta T_0 = T_0 - T_0^{\text{TF}}$
ПММА	493	353	140	I	713	713	0
ПТФЭ	683	633	50	II	733	813	-80
ПКА	483	413	70	III	623	723	-100
ПЭТФ	473	413	60	IV	673	713	-40
ПВДФ	583	573	10	V	593	773	-180

Таблица 3

Сравнительные температурные характеристики процесса имидизации и деструкции пленок ПАК-I и ПАК-II

Характеристика процесса	T, К				Характеристика процесса	T, К				
	ПАК-I		ПАК-II			ПАК-I		ПАК-II		
	без облучения	с одновременным облучением	без облучения	с одновременным облучением		без облучения	с одновременным облучением	без облучения	с одновременным облучением	
Начало выхода газообразных продуктов имидизации	313	313	373	293	Начало выхода газообразных продуктов деструкции	783	808	733	813	
Завершение имидизации	513	493	513	553	Величина коксового остатка, %	56,7	60	61,7	58,3	

рукцию, но и процесс имидизации полиамидокислот в результате подъема температуры и одновременного облучения в камере масс-спектрометра.

Из рис. 1 видно, что начало выхода CO_2 , CO , фенола и воды смешено в область более высоких температур в случае термофотолиза. Подобное же смещение можно наблюдать и в случае других полиимидов (табл. 2). Особенно заметно превышение T_0^{TF} над T_0 для полиимидов III и V, а в случае полиимida I (известный полиимид ПМ) отмечается равенство этих величин. Причиной такого поведения полиимидов может быть устранение дефектов имеющихся в структуре полимеров в результате неполноты процесса имидизации, а также образования трехмерных структур под действием облучения.

Эти предположения в значительной степени подтверждились в результате исследования процесса термической имидизации соответствующих полиамидокислот при одновременном воздействии видимого и УФ-излучения. В табл. 3 приведены соответствующие данные для ПАК-I, ПАК-II. Видно, что для ПАК-II процесс имидизации начинается под действием тепла и излучения при температуре на 80° ниже, а заканчивается на 40° выше, чем в случае просто термической имидизации. Возможно, облучение светом способствует ускорению процесса дегидратации в случае внутри- и межмолекулярного взаимодействия, что приводит к большей полнооте имидизации и образованию спиральных структур. Последнее обстоятельство подтверждается данными механических испытаний двух партий образцов полиимидной пленки, полученной в одном случае термической имидизацией ПАК-I, а в другом — при одновременном нагревании и облучении.

Результаты испытаний деформационно-прочностных свойств приведены на рис. 2. Нетрудно заметить, что образцы, термообработанные при воздействии видимого и УФ-света, имеют меньшую величину разрывного

удлинения и больший модуль упругости. Это обстоятельство свидетельствует в пользу структурирования под действием света. Кроме того, повышение степени имидизации в случае комбинированного воздействия тепла, видимого и УФ-излучения на образцы пленки ПАК-I может происходить за счет быстрого разрушения и удаления остатков ДМФ, применяемого в качестве растворителя при синтезе ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родэ В. В., Яров А. С., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 12, с. 2168.
2. Alvino W. M. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 19, № 9, p. 2123.
3. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978. 422 с.
4. Амелин А. В., Глаголева Ю. А., Поздняков О. Ф., Регель В. Р. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 4, с. 152.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1964. 560 с.
6. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 210 с.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию
7.VII.1981

УДК 541(64+127):547(416+551)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И *n*-АЛЛИЛОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА С НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ

Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П.,
Джабаров Ф. З.

В данной работе изучена кинетика взаимодействия синтезированного ранее [1] сополимера N-винилпирролидона и *n*-аллилоксибензальдегида с L-лизином и метиламидом N^ε-ацетиллизина, моделирующими реакционноспособные участки белковых макромолекул¹.

Большой интерес, по нашему мнению, представляло исследование реакционной способности синтезированного сополимера с точки зрения его низкой блочности по реагирующему звену, позволяющей свести к минимуму эффект влияния соседних звеньев на кинетику процесса и выявить влияние других особенностей полимерного строения, если таковые имеются.

Взаимодействие альдегидов с аминами носит довольно сложный характер. Наряду с образованием оснований Шиффа этот процесс может сопровождаться при некоторых условиях декарбоксилированием α-замещенных продуктов по реакции Милларда [2]. Особенно осложняется взаимодействие альдегидов с участием диаминокарбоновых кислот, таких, как L-лизин. Существование в последнем α- и ε-аминогрупп предопределяет принципиальную возможность образования двух азометиновых производных состава 1 моль амина – 1 моль альдегида и одного азометинового производного состава 1 моль аминокислоты – 2 моля альдегида. Для доказательства преобладания реакционной способности в данном случае ε-аминогруппы L-лизина с 1 молем карбонильного реагента нами был синтезирован низкомолекулярный *n*-аллилоксибензалиден-L-лизин неизвестной структуры. Это основание Шиффа было превращено в характерный нерастворимый медный комплекс N^ε-*n*-аллилоксибензалиден-L-лизина, который оказался идентичен соединению, полученному при конденсации *n*-аллилоксибензальдегида с медной солью L-лизина. Так, при разложении этого комплекса

¹ Был использован сополимер с содержанием альдегидных звеньев 9,06 мол.% и *M*=31 000.