

Как было отмечено выше, активные атомы водорода вступают в реакцию с эпоксидными кольцами.

Эти результаты показывают, что ароматические амины при более высоких температурах дают лучшие адгезивы. Однако эпоксидные смолы на основе глицерина не дают клеев с необходимыми свойствами.

Авторы выражают благодарность Дж. С. Саху за техническую помощь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bansal R. K., Singh M., Rao A. V. Indian J. Techn., 1978, v. 16, № 4, p. 169.
2. Bansal R. K., Sahoo J. C. Angew. Makromolek. Chemie, 1979, B. 82, № 1, S. 149.
3. Sorenson W. R., Campbell T. W. Preparative Methods of Polymer Chemistry, London: Interscience Publ., 1961.
4. Pat. 10791 (Japan).—Printed in Chem. Abstrs. 1960, 17970.
5. Epoxy Resins Technology / Ed. Bruins P. F. N. Y.: Interscience Publ., 1968.

Индийский технологический  
институт, Нью-Дели

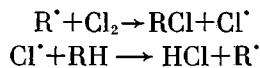
Поступила в редакцию  
19.III.1981

УДК 541.64:542.944

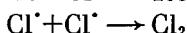
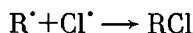
#### ЦЕПНОЕ «БЕЗОБРЫВНОЕ» ХЛОРИРОВАНИЕ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Левицкий М. Б., | Джагацпанян Р. В.

Известно, что процесс радикальной постполимеризации может протекать «без обрыва» кинетических цепей [1]. Чтобы выяснить возможность существования «безобрывного» цепного процесса и в других радикальных реакциях, мы исследовали кинетику пострадиационного хлорирования ПЭ. Ранее [2] было показано, что радикалы, стабилизирующиеся в  $\gamma$ -облученном ПЭ, инициируют цепной процесс хлорирования. В результате этого процесса происходит гибель радикалов, которая через некоторое время практически прекращается (кинетическая остановка). Цепное хлорирование может быть описано схемой



развитие цепи



обрыв цепи

Характеристика ПЭ ( $d_{420} = 0,95$  г/см<sup>3</sup>, т. пл. 130°) и методика работы описаны ранее [2–4]. После облучения на  $\gamma$ -источнике  $^{60}\text{Co}$  при 77 К (доза 200 кГр) и «отжига» при 233 К до кинетической остановки процесса гибели радикалов образцы помещали в атмосферу хлора ( $P_{\text{Cl}_2} = 53,3$  кПа). Концентрацию радикалов определяли по спектрам ЭПР (радиоспектрометр РА-100). Количество химически связанного хлора (после тщательной дегазации образцов) определяли по методу Шенигера. «Темновое» хлорирование проводили в тех же условиях. Для «темновых» опытов использовали необлученные и облученные (дозы 200 кГр) образцы, прогретые при 100° до практически полного исчезновения радикалов.

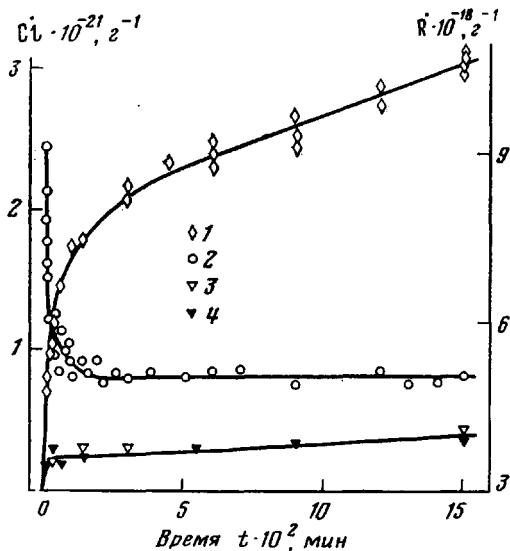
Ранее [2] мы предположили, что одной из причин наблюдавшейся при хлорировании кинетической остановки процесса гибели радикалов может быть недоступность для хлора радикалов, расположенных в кристаллической фазе. Если бы это являлось единственной причиной, то одновременно должен был прекратиться и процесс хлорирования.

Исследование кинетики пострадиационного хлорирования ПЭ показало (рисунок), что накопление связей С—Cl (кривая 1) происходит и после того, как гибель радикалов прекращается (кривая 2). Это может быть обусловлено следующими причинами.

1. Наряду с процессом хлорирования, инициированным радикалами, происходит другой процесс, не связанный с наличием генерированных  $\gamma$ -излучением радикалов, который продолжается и после прекращения первого. При этом вклад последнего процесса в суммарный эффект накопления продукта хлорирования значителен.

2. Цепной процесс хлорирования через некоторое время (в условиях данного эксперимента через  $\sim 300$  минут) происходит практически без обрыва кинетических цепей.

На рисунке представлены также результаты «темновых» опытов (кривые 3 и 4). Как видно из рисунка, количество связей С—Cl, обра-



Кинетические кривые гибели радикалов (2) и накопления химически связанного хлора при пострадиационном (1) и «темновом» хлорировании необлученных (3) и облученных, а затем отожженных при  $100^\circ$  образцов ПЭ (4)

зующихся при «темновом» хлорировании, не зависит от предыстории образца, но значительно меньше, чем при наличии в образце радикалов. После прекращения заметной гибели радикалов скорость пострадиационного хлорирования постоянна и в  $\sim 7$  раз превышает скорость «темнового» хлорирования. Следовательно, пострадиационное хлорирование инициируется радикалами, а не какими-либо другими дефектами, возникающими в ПЭ при облучении. Этот процесс преобладает и после прекращения гибели радикалов. При этом устанавливается некоторая квазистационарная концентрация радикалов, ведущих процесс цепного хлорирования.

Таким образом, после достижения кинетической остановки наряду с радикалами, расположенными в кристаллической фазе и не принимающими участие в процессе хлорирования, имеются радикалы, ведущие цепной процесс хлорирования, который происходит «без обрыва» кинетических цепей.

Возможность осуществления «безобрывного» цепного процесса является, по-видимому, одной из особенностей радикальных реакций в твердой фазе и в случае пострадиационного хлорирования обусловлена, вероятно, спецификой распределения активных центров [4]. Образовавшиеся в местах первичной ионизации («шпорах») близко расположенные

радикалы быстро гибнут в начале хлорирования. Однако если в процессе рекомбинации и миграции радикалов в «шпоре» остается один радикал, то вероятность его гибели значительно уменьшается. Вероятность обрыва цепи близка к нулю и для свободных валентностей, переместившихся за пределы «шпоры». Суммарный эффект накопления связей C—Cl замечен при этом из-за большого количества «шпор» и большой длины кинетической цепи.

Другой возможной причиной осуществления «безобрывного» цепного процесса может быть то, что гибель радикалов при пострадиационном хлорировании является диффузионно-контролируемой реакцией [5] и протекает с заметной скоростью лишь в нестационарном режиме, а при переходе в стационарный режим скорость их гибели падает практически до нуля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан А. М., Ласэрна Б., Стояченко И. Л., Шкларова Е. И., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 829.
2. Левицкий М. Б., Рогинский В. А., Джагацпанян Р. В., Пшежецкий С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 48.
3. Левицкий М. Б., Ронкин Г. М., Джагацпанян Р. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 567.
4. Левицкий М. Б., Джагацпанян Р. В. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 5, с. 387.
5. Беренфельд В. М., Джагацпанян Р. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 638.

Поступила в редакцию  
20.III.1981

УДК 541.64:546.226

#### О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИ-*n*-АРАМИДОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б.,  
Савинов В. М.*

В работе [1] исследована кинетика гидролиза поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) в концентрированной серной кислоте. Сведения по этому вопросу для других поли-*n*-арамидов (ПАА) в литературе отсутствуют. В настоящей работе сделана попытка в какой-то степени восполнить этот пробел, в частности выяснить влияние структуры цепей на процесс деструкции некоторых ПАА-аналогов ПФТА в 96,5%-ной серной кислоте.

Исследовали сополиамиды структуры типа I, полиамиды со структурой II и III, а также поли-*n*-бензамид (ПБА). Сополиамиды I получали низкотемпературной поликонденсацией смеси солянокислого *n*-фенилендиамина и диаминобензилида (ДАБА) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (ХАТК) по способу, описанному в работе [2]. Содержание ДАБА в смеси диаминов составляло 10, 30 и 50 мол.%. По этому же способу из ХАТК и соответствующих диаминов (ДАБА и 4,4'-диамино-дibenзоил-1,4-фенидиамина) получали полиамиды II и III. ДАБА — опытно-промышленный продукт (ГУ 6-14 259-75) — промывали этанолом и сушили под вакуумом при 60° до постоянного веса. Полученный таким образом ДАБА имел т. пл. 206° и содержание основного вещества 99,2% (по методу diazotирования). Поли-*n*-бензамид синтезировали низкотемпературной поликонденсацией хлоргидрата *n*-аминобензоилхлорида в DMAA с LiCl [3]. Ниже приведены структурные формулы исследованных полимеров I—III.

