

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1965

УДК 678.01 : 54 + 678.675

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИ-ε-КАПРОАМИДА *

*A. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова,
Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман,
Л. А. Которленко, А. П. Гарденина*

В настоящей работе была установлена природа радикалов, возникающих в поли-ε-капронамиде (ПКА) при γ-облучении; определен состав газообразных продуктов радиолиза и радиационного окисления; изучены изменения в ИК-спектрах, изменение вязкости и содержания концевых аминогрупп, а также накопление гидроперекисей и других кислородсодержащих соединений при облучении ПКА в кислороде. Использовали пленки или стружки ПКА, полученного полимеризацией ε-капролактама в атмосфере азота в присутствии H_2O как инициатора. Пленки готовили из 6 %-ного раствора полимера в ледяной CH_3COOH .

Для изучения природы радикалов, возникающих при γ-облучении ПКА, снимали спектры электронного парамагнитного резонанса облученных в вакууме образцов недействированного полимера:



и содержащего дейтерий в различных положениях элементарного звена:



Сопоставление спектров ЭПР этих образцов позволило установить, что в ПКА возникают радикалы $-\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HNCH}_2-$. Более подробно эти спектры рассмотрены в [1].

При контакте полимера с воздухом радикалы постепенно исчезают; скорость их исчезновения растет с температурой и определяется диффузией кислорода в образец. Введение в полимер антиоксиданта N,N'-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамина (ДНФДА) в количестве 0,5—3,0 % не приводит к изменению формы, общей ширины и величины расщепления между линиями спектра ЭПР.

Хроматографический анализ газообразных продуктов радиолиза в вакууме и радиационного окисления в кислороде пленок ПКА показал, что основными компонентами выделяющегося газа являются одновременно образующиеся H_2 и CO с примесью менее 3 % CO_2 . Их наличие в газообразных продуктах деструкции связано, очевидно, с разрывом связей C—H, C—N и C—CO в полимерной цепи. Это, в частности, сопровождается

* Предыдущее сообщение см. [4].

возникновением радикалов структуры $-\text{CH}_2\text{CONHCHCH}_2-$, обнаруженных методом ЭПР.

Кривые, характеризующие выделение H_2 и CO в зависимости от дозы облучения при радиолизе и радиационном окислении, приведены на рис. 1. Величины радиационных выходов, рассчитанные из начальных линейных участков кривых 1—8, невелики: $G_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ молекул / 100 эв}$ при радиолизе и 0,9 при радиационном окислении, а $G_{\text{CO}} = 0,3$ и 0,6 соответственно. Увеличение мощности дозы на один порядок почти не сказывается на величине G_{H_2} , лишь в полтора раза увеличивает G_{CO} при радиационном окислении и втрое — при радиолизе.

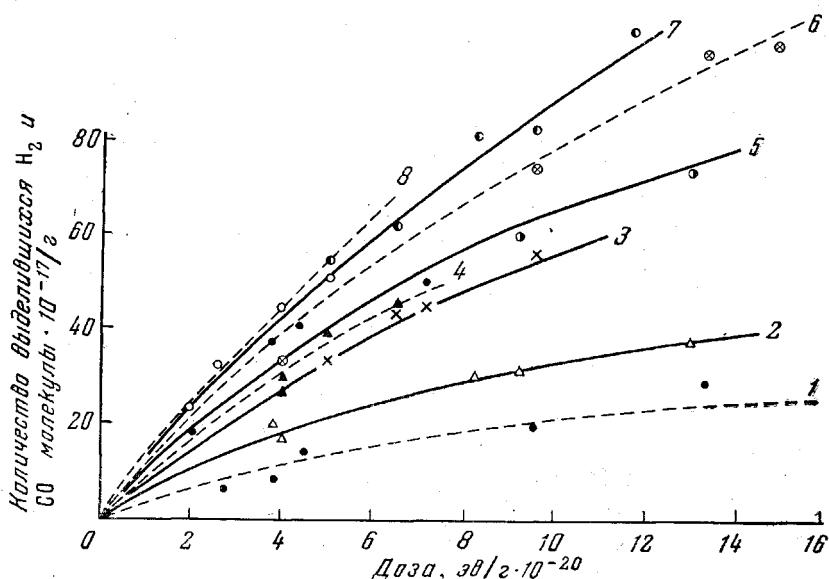


Рис. 1. Выделение H_2 и CO при радиолизе и радиационном окислении пленок ПКА в зависимости от дозы облучения.

Пунктирные кривые — радиолиз в вакууме; сплошные кривые — радиационное окисление. Мощность дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв/г · мин}$: 1, 2 — CO ; 3, 6 — H_2 ; мощность дозы $0,5 \cdot 10^{19} \text{ эв/г · мин}$: 3, 4 — CO ; 7, 8 — H_2 .

При мощности дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв/г · мин}$ кривая выделения H_2 при радиационном окислении (кривая 5) лежит ниже, чем при радиолизе в вакууме (кривая 6). Это уменьшение, вероятно, вызвано вторичными процессами, связывающими H_2 . Кривые выделения CO при той же мощности дозы (кривые 1 и 2) располагаются в обратном порядке, т. е. при радиационном окислении CO выделяется в большем количестве, чем при радиолизе. Это, вероятно, связано с тем, что в присутствии кислорода окись углерода образуется не только за счет разрыва связей $\text{C}-\text{CO}$ полимера, но также и в результате разрушения образующихся карбонилсодержащих соединений. При увеличении мощности дозы до $0,5 \cdot 10^{19} \text{ эв/г · мин}$ указанные различия в количестве выделяющейся CO не наблюдаются. Принимая во внимание, что увеличение мощности дозы не сказывается на количестве образующихся карбонилсодержащих соединений (см. рис. 5), возрастание выхода CO с ростом мощности дозы, вероятно, следует объяснять увеличением числа разрывов связей $\text{C}-\text{CO}$ полимерной цепи.

Введение в полимер ДНФДА не сказывается на количестве выделяющегося H_2 , как при радиолизе, так и при радиационном окислении, и на количестве CO при радиолизе в вакууме, но заметно уменьшает количество CO при радиационном окислении. Стабилизирующее влияние добавки понижается с ростом интегральной дозы облучения. Это согласуется с тем,

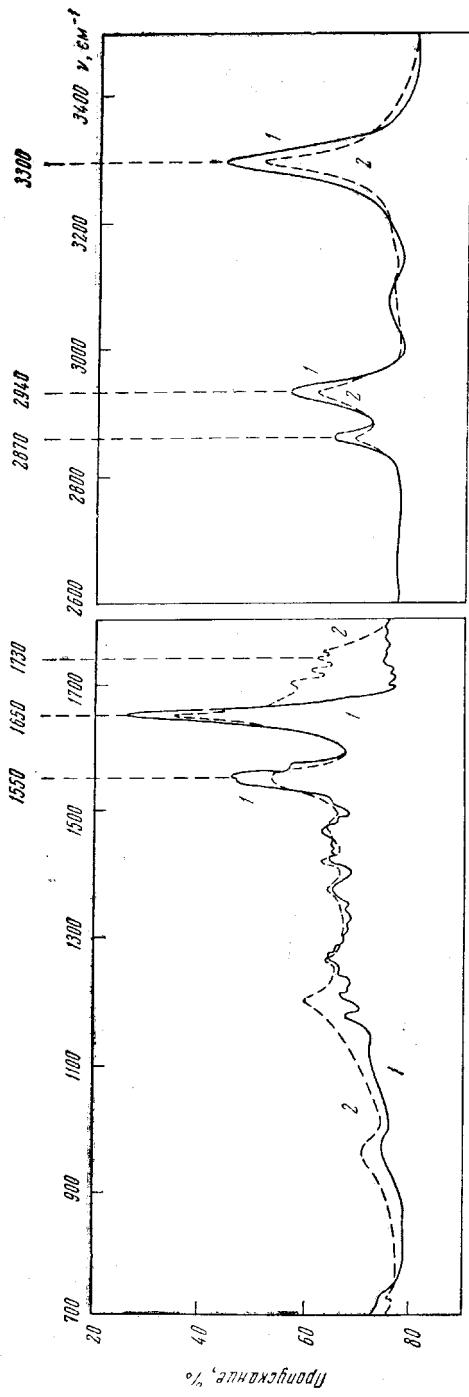


Рис. 2. ИК-спектр пленки ПКА:
1 — до облучения; 2 — после облучения в кислороде; мощность дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$

что в присутствии ДНФДА уменьшается количество образующихся карбонилсодержащих соединений, служащих одним из источников CO в газовой фазе.

Данные, полученные для газовыделения, свидетельствуют о том, что как при радиолизе в вакууме, так и при радиационном окислении происходит разрыв следующих связей в полимерной молекуле: C—H метиленовых групп, амидных C—N и углеродных C—CO. Этот вывод согласуется с данными ИК-спектроскопии, полученными нами для радиационного окисления и в [2] для радиолиза.

При радиационном окислении ПКА наблюдается уменьшение интенсивности симметричных и асимметрических валентных колебаний 2870 и 2940 см^{-1} C—H метиленовых групп, вызванное разрывами последних (рис. 2). Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения амида II (характеризующей деформационные колебания N—H и валентные колебания C—N пептидных групп) в области 1550 см^{-1} , валентных колебаний CO в области 1650 см^{-1} (амид I) и валентных колебаний NH пептидных групп в области 3300 см^{-1} . С этим согласуется найденное в [2] уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний C—H метиленовых групп и колебаний N—H пептидных групп в ИК-спектрах ПКА, облученного в вакууме. Разрыву указанных связей соответствует наблюдающееся при радиолизе и радиационном окислении изменение удельной вязкости

кости полимера и количества концевых групп NH₂. Облучение полимера при мощности дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$ до доз $5,0 \cdot 10^{20} \text{ эв}/\text{г}$ при радиолизе (кривая 1, рис. 3) и $8,0 \cdot 10^{20} \text{ эв}/\text{г}$ при радиационном окислении (кривая 2) приводит к понижению вязкости. Дальнейшее ее возрастание с увеличением дозы вызвано преобладающим образованием спиральных структур. Радиационное окисление приводит к более глубокой деструкции полимера, чем радиолиз (кривые 1 и 2). Введение в полимер добавки ДНФДА в количестве 0,5% уменьшает деструкцию (кривая 4). Менее глубокие изменения $\Delta\eta_{ud}$ при переходе к мощности дозы $0,6 \cdot 10^{19} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$ свидетель-

ствуют, по-видимому, о более интенсивном развитии процессов спивания (кривая 3).

Наблюдающееся при облучении дозой $\sim 1 \cdot 10^{21}$ эв/г возрастание содержания концевых групп NH_2^* (рис. 4) подтверждает предположение о разрывах C—N-связей амидных групп. Образующийся при этом радикал NHCH_2 рекомбинирует с атомарным водородом и превращается в амин. По данным ИК-спектроскопии, гидролиз амидной связи в этих условиях практически отсутствует и, следовательно, не может привести к дополнительному образованию групп NH_2 . Уменьшение содержания концевых групп NH_2 при дозах, превышающих $1 \cdot 10^{21}$ эв/г, связано, вероятно, с тем, что аминогруппы взаимодействуют с карбонильными группами альдегидов, образующихся при радиационном окислении полимера.

Выше указывалось, что свободные радикалы в облученном полимере возникают в результате отрыва водорода из связей C—H метиленовых групп, соседних с группой NH. Близкие радиационные выходы водорода

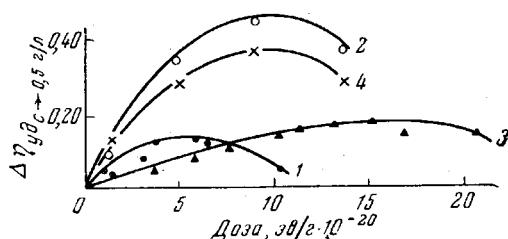


Рис. 3. Изменение удельной вязкости пленок ПКА: $\Delta\eta_{\text{уд}} = \Delta\eta_{\text{уд, исход}} - \Delta\eta_{\text{уд, облуч.}}$
Мощность дозы $0,4 \cdot 10^{18}$ эв/г · мин; 1 — радиолиз в вакууме; 2 — радиационное окисление; 3 — радиационное окисление при мощности дозы $0,6 \cdot 10^{19}$ эв/г · мин; 4 — то же, пленка, стабилизированная 0,5% ДНФДА при мощности дозы $0,4 \cdot 10^{18}$ эв/г · мин

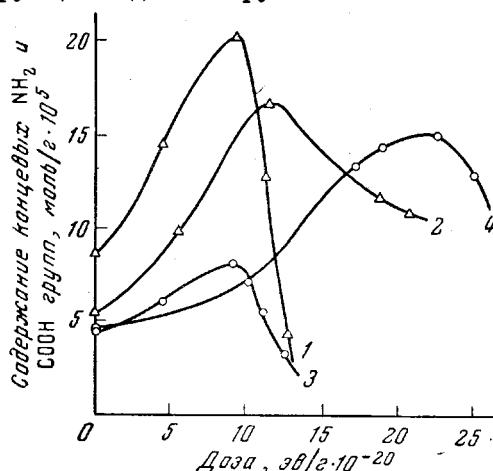


Рис. 4. Изменение содержания концевых групп NH_2 (1, 2) и карбоксилсодержащих соединений (3, 4) при радиационном окислении пленки ПКА в зависимости от дозы облучения при мощностях дозы (эв/г · мин): 1, 3 — $0,4 \cdot 10^{18}$; 2, 4 — $0,6 \cdot 10^{19}$

ние перекисных ** и карбоксилсодержащих соединений. Было также исследовано влияние добавки ДНФДА, мощности дозы и температуры на образование этих соединений.

Из рис. 2 видно заметное возрастание интенсивности полос поглощения

* Определение концевых групп NH_2 проводили обратным титрованием кислотой и щелочью в присутствии KCl и метилоранжа.

** Перекисные соединения определяли потенциометрическим титрованием в ледяной уксусной кислоте в присутствии KJ .

*** Карбоксилсодержащие соединения определяли обратным титрованием щелочью и кислотой в присутствии KCl и метилоранжа.

при радиолизе и радиационном окислении, а также уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний G—H метиленовых групп, найденное в ИК-спектрах ПКА как при радиолизе [2], так и при радиационном окислении, свидетельствует о том, что первичные радикалы в обоих случаях имеют одну и ту же природу.

В присутствии кислорода свободные радикалы R окисляются до RO_2 . Для выяснения дальнейших их превращений были изучены изменения интенсивности полос поглощения валентных колебаний CO карбонилсодержащих соединений в области $1700-1750 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах пленок ПКА, облученных в кислороде. Аналитическим путем изучали накопление

в области $1700-1750 \text{ см}^{-1}$ — валентных колебаний СО карбонилсодержащих соединений, образующихся при облучении пленок ПКА в кислороде. На рис. 5 представлено увеличение оптической плотности в максимуме полосы 1730 см^{-1} с ростом дозы облучения, пропорциональное изменению концентрации карбонилсодержащих соединений и не зависящее от мощности дозы (кривая 1). При введении в полимер 3% ДНФДА (кривая 2) наблюдается заметное уменьшение оптической плотности в максимуме полосы 1730 см^{-1} . Следовательно, добавка уменьшает количество карбонилсодержащих соединений, образующихся при радиационном окислении. Кривые накопления перекисных соединений в зависимости от дозы проходят через максимум, положение которого, так же как и абсолютное количество образующихся перекисных соединений, зависит от мощности дозы (кривые 1 и 2,

Рис. 5. Изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения 1730 см^{-1} валентных колебаний СО в зависимости от дозы облучения при мощностях дозы ($\text{эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$): 1, а — $0,4 \cdot 10^{18}$; 1, б — $0,45 \cdot 10^{19}$; 2 — $0,4 \cdot 10^{18}$; пленка стабилизирована 3% ДНФДА

рис. 6). Радиационный выход перекисных соединений при этом остается постоянным и составляет 12 молекул / 100 эв. Введение в полимер 0,5% ДНФДА снижает радиационный выход перекисных соединений до 5 молекул / 100 эв при мощности дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$ и 9 молекул / 100 эв при мощности дозы $0,6 \cdot 10^{19} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$ (кривые 3 и 4, рис. 6).

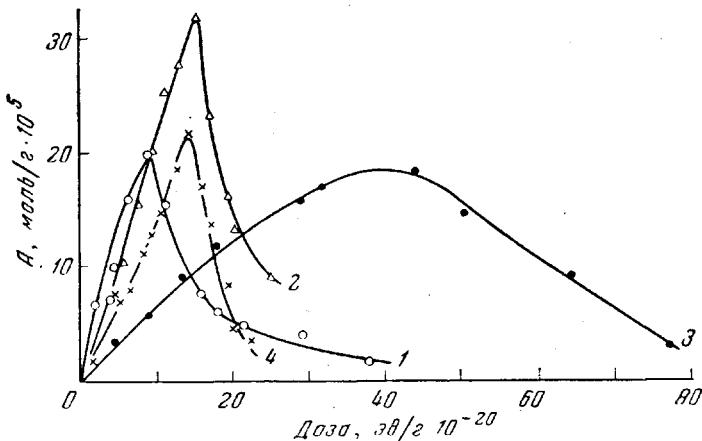


Рис. 6. Изменение содержания перекисных соединений (A) при радиационном окислении пленки ПКА в зависимости от дозы облучения при 30° и мощностей дозы.

Мощность дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$: 1 — пленка не стабилизирована; 3 — пленка стабилизирована 0,5% ДНФДА; мощность дозы $0,6 \cdot 10^{19} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$: 2 — пленка не стабилизирована; 4 — пленка стабилизирована 0,5% ДНФДА

Кривые изменения содержания карбоксильных групп (кривые 3 и 4, рис. 4) проходят через максимум, сдвигающийся в сторону большей дозы с ростом ее мощности. Абсолютное количество карбонильных групп при увеличении мощности дозы возрастает аналогично тому, как это наблюдалось для перекисных соединений.

Накопление перекисей (рис. 6), карбонил- и карбоксилсодержащих соединений (рис. 4 и 5) происходит до интегральных доз $\sim 9 \cdot 10^{20} \text{ эв}/\text{г}$ (при мощности дозы $0,4 \cdot 10^{18} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$) и $\sim 1,5-2,0 \cdot 10^{21} \text{ эв}/\text{г}$ (при мощности дозы $0,6 \cdot 10^{19} \text{ эв}/\text{г} \cdot \text{мин}$). Выше этих доз наблюдается резкое уменьшение количества перекисных и карбоксилсодержащих соединений (рис. 4 и 6),

в то время как количество карбонилсодержащих продуктов реакции продолжает нарастать (рис. 5). Такая различная зависимость в скорости накопления указанных соединений свидетельствует об изменении процесса, начиная с указанных выше доз.

Малая величина радиационного выхода перекисных соединений и независимость его от мощности дозы согласуются с представлениями о нецепном радикальном механизме радиационного окисления ПКА в исследованном интервале мощностей доз при 30° . Повышение температуры до 95° приводит к сильному возрастанию радиационного выхода перекисных соединений. Он изменяется от 12 при 30° до 44 при 70° , 68 при 80° и 158 молекул/100 эв при 95° . Одновременно происходит резкое уменьшение абсолютного количества перекисных соединений. $\lg G$ перекисных соединений линейно зависит от $1/T$. Рассчитанная из этих данных эффективная энергия образования перекисных соединений равна 7,6 ккал/моль. Эта величина близка к энергии активации образования гидроперекисей при радиационном окислении углеводородов [3].

Учитывая, что термическое окисление ПКА при температурах до 100° идет с очень малой скоростью, резкое повышение радиационного выхода перекисных соединений с ростом температуры следует объяснять интенсивным развитием цепного процесса окисления, инициируемого γ -излучением.

Выводы

1. По спектрам ЭПР установлено, что возникающие в γ -облученном поли- ϵ -капроамиде свободные радикалы имеют структуру $-\text{CH}_2\text{CONH}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$.
 2. Основными компонентами газообразных продуктов радиолиза и радиационного окисления поли- ϵ -капроамида являются H_2 и CO .
 3. В ИК-спектре облученной в кислороде пленки поли- ϵ -капроамида наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения связей С—Н метиленовых и CO , CN и NH амидных групп ($3800, 2870, 2940, 1650, 1550 \text{ см}^{-1}$) и увеличение интенсивности полос поглощения карбонилсодержащих соединений ($1700-1750 \text{ см}^{-1}$).
 4. При радиолизе и радиационном окислении разрываются связи полимера: С—Н, С—N и С—CO.
 5. При малых интегральных дозах образующиеся радикалы RO_2 параллельными путями превращаются в перекисные, карбонил- и карбоксилсодержащие соединения. При дальнейшем повышении доз вследствие вторичных процессов наблюдается преимущественное образование карбонилсодержащих соединений, $\text{N},\text{N}'\text{-Ди-}\beta\text{-нафтил-}n\text{-фенилендиамин}$ тормозит радиационное окисление полимера.
 6. Повышение температуры от 30 до $70-100^\circ$ приводит к переходу неполного механизма радиационного окисления в полной.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР
департамент Всесоюзного научно-исследовательского
института искусственного волокна

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман, Докл. АН СССР, **156**, 1147, 1964.
 2. Н. Д. Словохотова, Докл. АН СССР, **127**, 831, 1959; D. S. Ballantine, S. Shinohara, V. International Symposium on free radicals, Uppsala, 1961.
 3. Н. А. Бах, Тр. 2 Всес. совещ. по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1962, стр. 339.
 4. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман, Укр. химич. ж., **30**, 376, 1964; Л. А. Которленко, А. П. Гарденина, В. Г. Олейник, Укр. химич. ж., **30**, 372, 1964.

RADIATION OXIDATION OF POLY- ϵ -CAPROLACTAM

*A. I. Brodskii, A. S. Fomenko, T. M. Abramova, E. P. Dareva,
A. A. Galina, E. G. Furman, L. A. Kotorlenko, A. P. Gardentina*

Summary

It has been shown by the method of EPR and isotopic substitution that the free radicals arising in γ -irradiated poly- ϵ -capramide possess the structure $-\text{CH}_2\text{CONHCHCH}_2-$. The presence of H_2 and CO in the gas phase both in radiolysis under vacuum and in radiative oxidation show that in both cases rupture of the C—H, C—N and C—CO bonds takes place. This is supported by the change in viscosity of the amino-end group containing polymer in the course of the radiation oxidation and decrease in intensity of the methylene C—H, CO, CN and amide NH absorption bands in the i. r. spectra of polymer films irradiated in an oxygen atmosphere. Increase in the carbonyl stretching band intensity of carbonyl-containing compounds in the same i. r. spectra, and the simultaneous increase in yield of peroxide and carboxyl-containing compounds bear evidence of simultaneously occurring reactions of the RO_2^{\cdot} radicals in all the above compounds. The antioxidant N,N'-di- β -naphthyl-p-phenylenediamine retards the radiation oxidation of the polymer. At 30° the oxidation proceeds according to a non-chain mechanism that passes over to a chain mechanism on raising the temperature to 70–100°.