

УДК 678.01:54+678.675

**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ  
ДИ- $\beta$ -НАФТИЛ- $n$ -ФЕНИЛЕНДИАМИНА  
ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИКАПРОАМИДА**

***A. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дацьева,  
А. А. Галина, Е. Г. Фурман***

Известно, что ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамин (ДНФДА) используется как стабилизатор при термо- и фотоокислительной деструкции полиамидов (1). Сведения о тормозящем действии ДНФДА на процесс радиационного окисления полиамидов в литературе отсутствуют.

В настоящей работе было исследовано влияние ДНФДА на кинетику накопления свободных радикалов, образующихся в процессе радиационной деструкции поликапроамида (ПКА), а также на выход газообразных и кислородсодержащих продуктов радиационного окисления полимера. Изучен характер изменения содержания концевых NH<sub>2</sub>-групп и вязкости, а также изменения в ИК-спектрах стабилизированного ДНФДА полимера при его радиационном окислении. Методика исследования описана в [2].

Введение в полимер 0,5% ДНФДА не сказывается на характере кривой накопления свободных радикалов, образующихся при  $\gamma$ -облучении Co<sup>60</sup> ПКА в вакууме при 30° и на их предельной концентрации, равной  $\sim 1,6 \cdot 10^{19}$  радикалов/г (мощность дозы 1300 рад/сек). Радиационный выход свободных радикалов, рассчитанный из начального прямолинейного участка кривой их накопления (мощность дозы 100—1300 рад/сек), составляет  $\sim 2,5$  радикалов/100 эв и не изменяется при введении в полимер ДНФДА.

Как упоминалось в [3], стабилизирующее действие ДНФДА не сказывается на кинетике накопления и величинах радиационных выходов основных газообразных продуктов — водорода и CO — при радиолизе ПКА в пределах мощностей доз от 100 до 1300 рад/сек. Введение ДНФДА также не изменяет радиационный выход и кинетику накопления водорода, выделяющегося при радиационном окислении ПКА.

Данные о величинах радиационных выходов водорода и CO при радиолизе и радиационном окислении приведены в таблице.

Образование водорода при радиолизе ПКА происходит за счет разрыва связей C—H полимера. Следовательно, ДНФДА не влияет на разрывы связей C—H ни при радиолизе, ни при радиационном окислении ПКА.

В то же время количество CO, образующейся за счет разрыва связей —C—N и —C—CO— в амидной группе, при радиационном окислении ПКА, стабилизированного ДНФДА (рис. 1, кривые 1 и 2), заметно снижается по сравнению с нестабилизованным полимером (кривая 3). Тор-

мозящее действие ДНФДА на выделение CO, а, следовательно и на разрывы связей —C—N— и C—CO—, наблюдается также в случае радиационного окисления при 100° и мощности дозы 1300 рад/сек.

В процессе радиационного окисления ПКА изменяется количество концевых NH<sub>2</sub>-групп [2, 3]. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие влияние ДНФДА на изменение количества концевых NH<sub>2</sub>-групп в

**Величины радиационных выходов водорода и окиси углерода при радиолизе и радиационном окислении ПКА, нестабилизированного и стабилизированного добавкой ДНФДА**

Радиационный выход молекул /100 эв	Мощность дозы, рад/сек	Радиолиз		Радиационное окисление		
		нестабилизированный ПКА	ПКА с 0,5% ДНФДА	нестабилизированный ПКА	ПКА с 0,5% ДНФДА	ПКА с 3% ДНФДА
H <sub>2</sub>	100	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
	1300	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
CO	100	0,3	0,3	0,6	0,1	0,1
	1300	0,9	0,9	0,9	0,6	0,1

условиях радиационного окисления при разных температурах. Из этого рисунка видно, что ДНФДА сдвигает максимум на кривых накопления концевых NH<sub>2</sub>-групп при радиационном окислении в сторону больших интегральных доз облучения. Повышение температуры радиационного окисления до 100° приводит к заметному возрастанию количества NH<sub>2</sub>-групп. При этой температуре ДНФДА также замедляет процесс разрыва связей —C—N—, в результате чего количество образующихся в NH<sub>2</sub>-групп снижается, по сравнению с нестабилизированным полимером, и их радиационный выход уменьшается

от 62 до 27 молекул/100 эв. При 30° радиационный выход NH<sub>2</sub>-групп составляет для нестабилизированного полимера 4,6 молекул/100 эв.

Разрывы связей основной цепи полимера при радиационном окислении ПКА ведут к понижению вязкости полимера, тем более заметному чем выше температура, при которой ведется облучение. Кривые изменения вязкости (в координатах ( $\Delta\eta_{уд.} = \eta_{уд. исх} - \eta_{уд. обл}$  — интегральная доза)) проходят через максимум, после достижения которого дальнейший

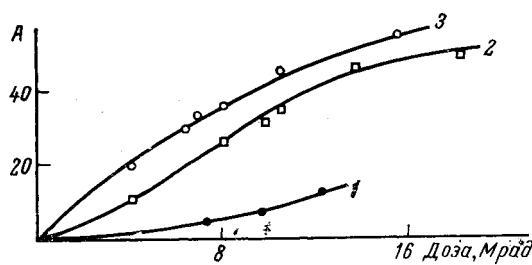


Рис. 1. Выделение CO при радиационном окислении пленок ПКА.

Мощность дозы 1300 рад/сек. 1 — полимер с 3,0% ДНФДА, 2 — полимер с 0,5% ДНФДА, 3 — нестабилизированный полимер.

A — количество выделившейся CO, молекул/г · 10<sup>-17</sup>

рост вязкости вызывается преобладающим образованием сплитых структур. Как уже отмечалось в [3], введение в полимер ДНФДА (0,5%) скавливается на ходе кривой вязкости полимера при 30° и мощности дозы 100 рад/сек; однако при мощности дозы 1300 рад/сек оно не проявляется (рис. 3, кривая 1).

Отсутствие влияния ДНФДА на вязкость полимера в более пологий ход кривой при мощности дозы 1300 рад/сек можно, вероятно, объяснить интенсивно идущим процессом спшивания полимера, что нивелирует стабилизирующее действие добавки. Повышение температуры радиационного окисления до 100° приводит к более существенному изменению вязкости

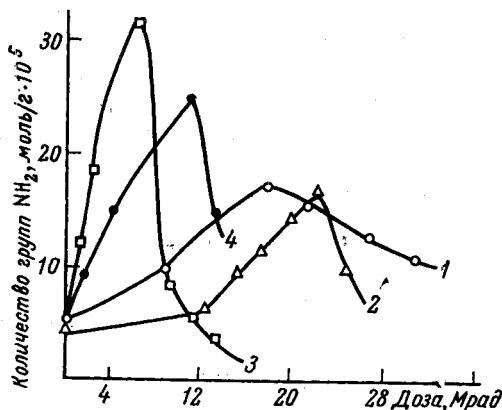


Рис. 2

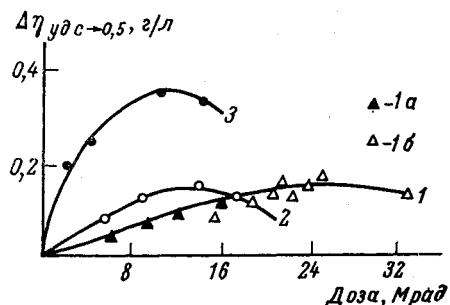


Рис. 3

Рис. 2. Изменение концевых аминогрупп в зависимости от дозы  $\gamma$ -облучения ПКА. Мощность дозы 1300 рад/сек. Нестабилизированный полимер: 1 — при 30°, 3 — при 100°. Полимер, стабилизированный 0,5% ДНФДА: 2 — при 30°, 4 — при 100°

Рис. 3. Изменение вязкости в зависимости от дозы при  $\gamma$ -облучении ПКА.

Мощность дозы 1300 рад/сек. Нестабилизированный полимер: 1а — при 30°, 3 — при 100°. Полимер, стабилизированный 0,5% ДНФДА: 1б — при 30°, 2 — при 100°

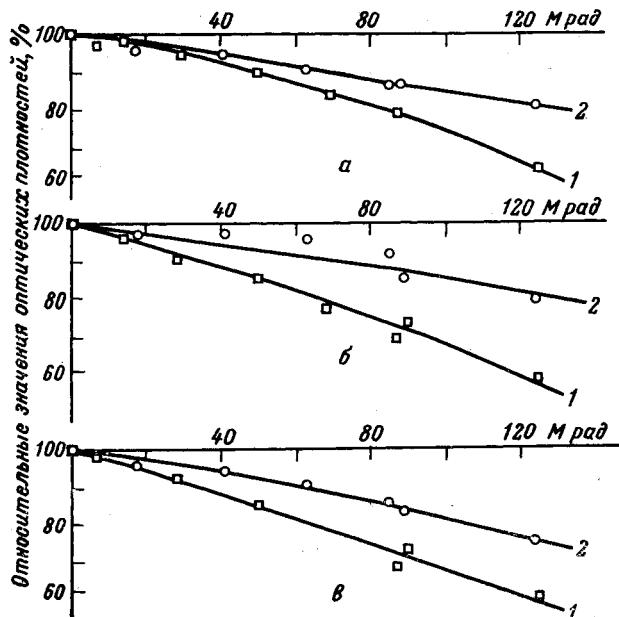


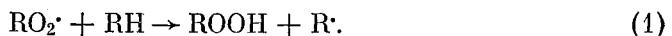
Рис. 4. Изменение относительной оптической плотности в максимуме полос поглощения при радиационном окислении в зависимости от интегральной дозы.

Мощность дозы 1300 рад/сек. а — Симметричные валентные колебания СН метиленовых групп при  $2940 \text{ см}^{-1}$ , асимметричные валентные колебания СН метиленовых групп при  $2870 \text{ см}^{-1}$ ; б — полоса амида II при  $1550 \text{ см}^{-1}$ ; в — валентные колебания NH пептидных групп при  $3300 \text{ см}^{-1}$ . 1 — пленки ПКА нестабилизированные, 2 — пленки ПКА с 0,5% ДНФДА

(рис. 3, кривая 2), что согласуется с заметным увеличением числа концевых групп  $\text{NH}_2$  при этой температуре (рис. 2, кривая 3). В этих условиях проявляется заметное стабилизирующее влияние ДНФДА на изменение вязкости полимера, связанное, в частности, с уменьшением разрывов  $-\text{C}-\text{N}-$ -связей, что также согласуется с наблюдающимся уменьшением концевых  $\text{NH}_2$ -групп при деструкции стабилизированного полимера (рис. 2, кривая 4).

Приведенные выше данные о разрывах  $-\text{C}-\text{H}$ ,  $-\text{C}-\text{N}$ - и  $-\text{C}-\text{CO}-$ -связей полимера подтверждаются изменениями, наблюдающимися в ИК-спектрах окисленного полимера [3]. Изменения в процентах оптических плотностей в максимуме полос поглощения  $1550 \text{ см}^{-1}$  амида II (деформационные колебания  $\text{N}-\text{H}$ - и валентные колебания  $-\text{C}-\text{N}$ -связей),  $3330 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{N}-\text{H}$  пептидных групп),  $2870$  и  $2940 \text{ см}^{-1}$  (симметричных и асимметричных валентных колебаний связей  $-\text{C}-\text{H}$  метиленовых групп) представлены на рис. 4.

Введение в полимер 0,5% ДНФДА заметно уменьшает изменение оптической плотности указанных полос, что характеризует уменьшение числа разрывов указанных связей при радиационном окислении стабилизированного полимера. Отсутствие влияния ДНФДА на выделение водорода при радиационном окислении и проявление тормозящего действия на разрывы связей  $\text{C}-\text{H}$ , обнаруживаемое в ИК-спектрах, вероятно, может быть объяснено следующим. Уменьшение интенсивности полос поглощения  $2870$  и  $2940 \text{ см}^{-1}$  является следствием как прямого разрыва связей  $\text{C}-\text{H}$  в первичных радиационных процессах, на которые ДНФДА не оказывает влияния, так и результатом разрыва этих связей по реакции:



Менее заметное изменение интенсивности указанных полос поглощения в присутствии ДНФДА, вероятно, связано с тем, что взамен реакции (1) частично происходят взаимодействие  $\text{RO}_2^\cdot$  с антиоксидантом, что ведет к снижению числа разрывов  $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Как уже указывалось в [3], введение в полимер 0,5% ДНФДА приводит к уменьшению количества перекисных соединений, образующихся при радиационном окислении ПКА. Радиационный выход их для стабилизированного полимера снижается до 5 молекул/100 эв при мощности дозы  $100 \text{ рад/сек}$  и до 9 молекул/100 эв при мощности дозы  $1300 \text{ рад/сек}$  вместо 12 молекул/100 эв при обеих мощностях доз для нестабилизированного полимера. Аналогично этому, в случае радиационного окисления при  $100^\circ$  наблюдается снижение радиационного выхода перекисных соединений для стабилизированного 0,5% ДНФДА полимера до 25 молекул/100 эв вместо 100 молекул/100 эв для нестабилизированного полимера (рис. 5).

На рис. 6 приведены кривые, характеризующие накопление карбоксилодержащих соединений в процессе радиационного окисления ПКА при разных температурах и мощности дозы  $1300 \text{ рад/сек}$ . Из этого рисунка видно, что как при  $30^\circ$ , так и при  $100^\circ$  в присутствии ДНФДА несколько уменьшается абсолютное количество образующихся карбоксилодержащих соединений. Аналогично этому снижается количество карбонилсодержа-

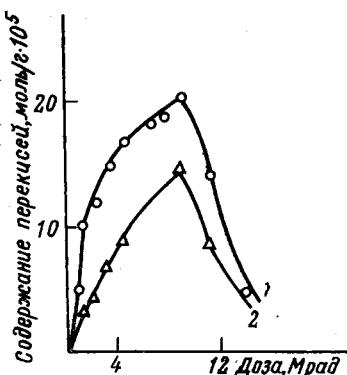


Рис. 5. Накопление перекисных соединений в зависимости от дозы  $\gamma$ -облучения ПКА.

\*Мощность дозы  $1300 \text{ рад/сек}$ , температура  $100^\circ$ . 1 — нестабилизированный полимер, 2 — полимер, стабилизированный 0,5% ДНФДА

264

щих соединений при радиационном окислении полимера, стабилизированного ДНФДА [3].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии влияния антиоксиданта ДНФДА на накопление свободных радикалов, возникающих при радиолизе полимера в вакууме. В согласии с этим находится отсутствие влияния ДНФДА на выделение при радиолизе водорода, отрыв которого из молекулы полимера ведет к возникновению свободных радикалов [4]. Таким образом, ДНФДА не влияет на радикальный процесс разрыва связей C—H в вакууме. Отсутствие влияния ДНФДА на абсолютное количество и радиационный выход CO при радиолизе свидетельствует о том, что введение в полимер ДНФДА не оказывается также на разрывах связей C—N и C—CO в этом случае, но оказывается на разрывах этих же связей при радиационном окислении полимера.

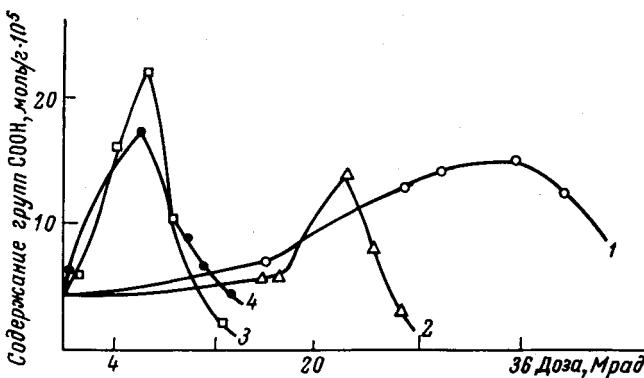
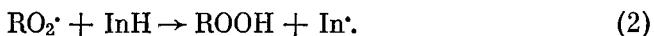


Рис. 6. Изменение карбоксилсодержащих соединений в зависимости от дозы  $\gamma$ -облучения ПКА.

Мощность дозы 1300 рад/сек. Нестабилизированный полимер: 1 — при 30°, 3 — при 100°. Стабилизированный полимер: 2 — при 30°, 4 — при 100°

По существующим представлениям, тормозящее действие ингибиторов при окислительных реакциях объясняется взаимодействием перекисного радикала  $RO_2^\cdot$  с молекулой ингибитора по уравнению:



При этом образуются устойчивые стабильные радикалы ингибитора  $In^\cdot$ , не способные к развитию окислительного процесса. Первичные и вторичные ароматические амины, по-видимому, ингибируют процессы окисления по приведенному выше механизму [5]. При этом предполагается промежуточное образование арилазотных радикалов, которые, взаимодействуя с радикалами  $RO_2^\cdot$ , образуют устойчивые арилазотокисные радикалы [6].

Прямое экспериментальное подтверждение справедливости такого механизма для процесса радиационного окисления кумола в присутствии дифениламина и фенил- $\beta$ -нафтиламина было найдено в [7], где методом ЭПР было обнаружено возникновение арилазотокисных радикалов, образующихся по схеме:



Было показано, что азотокисные радикалы дополнительно ингибируют радиационное окисление кумола, связывая радикалы  $R^\cdot$  и  $RO_2^\cdot$  в стабильные продукты [7]. Образование азотокисных радикалов при взаимодействии ДНФДА с различными гидроперекисями было также найдено в [6].

Возможно, что при радиационном окислении ПКА стабилизирующее действие ДНФДА также осуществляется по реакциям (3) и (4). Однако эти соображения требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Полученные данные не позволяют еще сделать определенных выводов о механизме тормозящего влияния ДНФДА на разрывы связей —С—N— и —С—CO—, наблюдающиеся при радиационном окислении стабилизированного ПКА. Тем не менее наши результаты свидетельствуют о том, что ДНФДА может быть хорошим антиоксидантом для стабилизации полиамида не только при термо- и фотоокислении, но и при радиационно-окислительной деструкции.

### Выходы

1. Методом ЭПР, хроматографическим, химическим и ИК-спектроскопии показано, что ди- $\beta$ -нафтил-*p*-фенилендиамин (ДНФДА) не влияет на число разрывов связей С—H, С—N и —С—CO— при радиолизе, но сказывается на разрывах связей С—N и С—CO при радиационном окислении поликарбоамида.

2. Найдено, что при радиационном окислении стабилизированного ДНФДА количества образующихся перекисных карбонил- и карбоксилсодержащих соединений понижается по сравнению с нестабилизованным полимером.

3. Обсужден возможный механизм тормозящего действия ДНФДА при радиационном окислении поликарбоамида.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского

Поступила в редакцию  
5 III 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Токарева, Н. В. Михайлов, З. И. Потемкина, М. В. Ковалева, Высокомолек. соед., 2, 1728, 1960; И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, М. К. Доброхотова, Б. М. Коварская, К. Н. Власов, Пласт. массы, 1963, № 3, 19; М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, Г. В. Драглюк, М. П. Язвикова, В. А. Сидоров, В. Н. Кошетков, Г. М. Троссман, Г. О. Татевосьян, И. Б. Кузнецова, там же, 1962, № 10, 6; Н. М. Антропова, К. Н. Власов, М. Л. Доброхотова, там же, 1963, № 8, 16.
2. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман, Укр. химич. ж., 30, 376, 1964.
3. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман, Л. А. Которленко, А. П. Гарденина, Высокомолек. соед., 7, 116, 1965.
4. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. Г. Фурман, Э. П. Дарьева, И. И. Кухтенко, А. А. Галина, Докл. АН СССР, 156, 1147, 1964.
5. М. Б. Нейман. Успехи химии, 33, 28, 1964.
6. А. С. Бучченко. Оптика и спектроскопия, 13, 795, 1962.
7. А. Т. Корицкий, А. Ф. Луковников, Докл. АН СССР, 147, 1126, 1962.

### SOME FEATURES OF DI- $\beta$ -NAPHTYL-*p*-PHENYLENEDIAMINE ACTION AT RADIATION INDUCED POLYCAPROAMIDE OXIDATION

A. S. Fomenko, T. M. Abramova, E. P. Dar'yeva, A. A. Galina,  
E. G. Furman

#### Summary

By means of ESR technique it was shown the absence of any influence of the antioxidant (di- $\beta$ -naphtyl-*p*-phenylenediamine (DNFDA) on the kinetics of accumulation and on the radiation yield of free radicals formed at polycaproamide  $\gamma$ -irradiation by  $\text{Co}^{60}$  in vacuo (the dose rate of 100–1300 rad/sec). It was found that introduction of 0.5% of DNFDA into polymer does not effect the kinetics of accumulation and the radiation yield values of hydrogen, CO at radiolysis but decreases the CO amount at radiation induced oxidation. Antioxidant DNFDA provides less changes of viscosity and of number of end groups than that in case of unstabilized polymer, smaller amounts of peroxide, carbonyl- and carboxylcontaining compounds formation at radiation induced polycaproamide oxidation. DNFDA substantially decreases the changes of adsorption of the bands 1550, 3300, 2870 and 2940  $\text{cm}^{-1}$  in IR-spectra caused by cleavage of C—N and C—H bonds at radiation induced polycaproamide oxidation.

The results obtained testify the possibility to use DNFDA not only as antioxidant at photo- and thermooxidation but also at radiation induced polyamides oxidation.