

УДК 678.675:678.01:54

РАДИОЛИЗ И РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ
АНТИОКСИДАНТОВ

Е. Г. Фурман, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова,
Э. П. Дарьева, И. А. Спиринова

Ранее нами было установлено, что вторичный амин ди- β -нафтил- n -фенилендиамин (ДНФДА), который известен как стабилизатор при термо- и фотоокислении полиамидов, проявляет антиокислительные свойства также в условиях их радиационного окисления [1].

В развитии этих исследований мы изучили стабилизирующее влияние ряда соединений типа вторичных аминов (эфиры 4-оксидифениламина) и замещенных фенолов на процесс радиационной и радиационно-окислительной деструкции полиамидов. Исследованные соединения перечислены в табл. 1.

В настоящей работе методом ЭПР, газоадсорбционной хроматографии и вискозиметрическим изучалось влияние добавок I—VII на кинетику накопления свободных радикалов, газообразных продуктов радиолиза (H_2 и CO) и фрагментацию цепи ПКА при его радиолизе. Процесс радиационного окисления в присутствии добавок контролировался по накоплению перекисей и фрагментации полимерной цепи.

Экспериментальная часть

ПКА получали полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии H_2O как инициатора полимеризации в атмосфере азота при 250° в течение 16 час.

Добавки I—VII вводились в ПКА в процессе полимеризации из расчета 0,03 моль/кг полимера. Из стружек стабилизированного и нестабилизированного полимера номер удаляли экстракцией водой в течение 12 час. в токе азота. Для исследования готовили пленки из 4%-ного раствора полимера в уксусной кислоте; толщина их составляла 2—6 мк. Пленки тщательно высушивали в вакууме и хранили над $CoCl_2$.

Облучение пленок производили в запаянных ампулах в вакууме (10^{-3} мм) или в атмосфере кислорода при мощности дозы 800—900 рад/сек от источника γ -лучей Co^{60} на установке Института физической химии АН УССР.

Во избежание развития вторичных процессов образцы, кроме предназначенных для анализа газовой фазы, с момента окончания облучения до анализа хранили в жидком азоте. H_2 и CO , образующиеся при радиолизе ПКА, анализировали методом газоадсорбционной хроматографии с применением кондуктометрического детектора по сгоранию и хроматографических колонок с молекулярными ситами размером 5 Å. Чувствительность детектора $3 \cdot 10^{-8}$ моля по H_2 и $7,0 \cdot 10^{-8}$ моля по CO . Ошибка измерений не превышала 10%.

Кинетику накопления свободных радикалов изучали на стружках ПКА. Спектры ЭПР записывали при комнатной температуре на спектрометре с высокочастотной модуляцией магнитного поля и длиной волны кристалона 3 см.

Анализ перекисей производили подметрически в ледяной уксусной кислоте в атмосфере CO_2 ; точность метода $\pm 5\%$. Радиационное окисление производили при большом избытке кислорода, что сопровождалось линейным накоплением перекисей вплоть до доз 50 Мрад.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что введение в ПКА добавок I—VII не меняет структуру спектра ЭПР облученного полимера (числа линий, общей ширины, расщепления), т. е. не влияет на природу образующихся при облучении свободных радикалов.

Таблица 1

Соединения, использованные в качестве добавок при радиационном окислении ПКА*

Соединение, №	Наименование соединения	Формула	Т. пл., °C
I	2,2'-бис-(<i>n</i> -фениламинофенокси)-ддэтиловый эфир		103—104
II	1,2-бис-(<i>n</i> -фениламинофенокси)-этан		161—162
III	1,3-бис-(<i>n</i> -фениламинофенокси)-пропанол-2		140—142
IV	1,2-бис-(<i>n</i> -фениламинофенокси)бутан		163—164
V	4-(Металлилокси)-дифениламин		74—76
VI	1,2-бис-(<i>n</i> -окси-фенокси)этан		213—214
VII	Ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метил-фенил)метан		125—128

* Соединения I—VI синтезированы в лаборатории С. И. Бурмистрова в Днепропетровском химико-технологическом институте.

бодных радикалов. Как было ранее показано [2], это радикалы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCHCH}_2$, возникающие в результате отрывания атома водорода из метиленовой группы, соседней с NH.

Мы исследовали влияние добавок I, V—VII на кинетику накопления свободных радикалов в ходе радиолиза ПКА. Стандартом для определения концентрации свободных радикалов служил Mn^{2+} в решетке MgO . Точность определения при измерении относительной концентрации свободных радикалов составляла 15%.

Данные о накоплении свободных радикалов при радиолизе нестабилизированного и стабилизированного ПКА приведены в табл. 2. Для характеристики стабилизирующего действия добавок использовали коэффициент защиты (A), рассчитываемый из величин радиационных выходов (G) [3] по формуле:

$$A = \frac{G_{\text{нест}} - G_{\text{стаб}}}{G_{\text{нест}}} \cdot 100$$

Из табл. 2 видно, что добавки I, V, VI понижают концентрацию свободных радикалов ПКА. Коэффициент защиты для I, V, VI превышает погрешность, вызванную ошибками определения концентрации. Стабилизирующее влияние VII меньше и лежит на грани ошибки опыта. Ранее

нами было показано, что введение в полимер 0,5 и 3% ДНФДА не сказывается на характере кривой накопления свободных радикалов и на их предельной концентрации [1].

Параллельно с понижением радиационного выхода свободных радикалов добавки I—III, V, VI уменьшают количество выделяющегося при ра-

Таблица 2

Изменение концентрации радикалов в зависимости от дозы в нестабилизированном и стабилизированном ПКА

Образец ПКА с до- бавкой	Концентрация радикалов $\cdot 10^{-18}$ на 1 г вещества при дозе, Мрад					Коэф- фициент защиты A при дозе 1,5 Мрад
	1,5	2,0	2,6	4,4	5,8	
Без стаби- лизатора	7,3	—	14,1	18,9	22,6	
I	2,8	4,1	5,4	11,9	12,0	61
V	—	—	7,1	11,6	13,0	50 *
VI	3,9	6,9	6,3	12,8	16,4	46
VII	5,7	9,0	10,5	12,0	14,6	21

* Для дозы 2,6 Мрад.

Таблица 3

Влияние добавок на выделение водорода и окиси углерода при радиолизе ПКА

Образец ПКА с до- бавкой	Доза, Мрад	G_{H_2} , молекул/ 100 эв	Коэф- фициент защиты по H_2	Доза, Мрад	G_{CO} , молекул/ 100 эв	Коэф- фициент защиты A по CO
Без стабилиза- тора	1,6	1,10	—	2,0	0,70	—
I	1,8	0,88	18	1,8	0,54	24
II	1,8	0,88	18	1,8	0,54	24
III	1,8	0,88	18	1,8	0,54	24
V	1,8	0,90	16	1,8	0,54	24
VI	1,8	0,88	18	1,8	0,54	24
VII	1,8	1,10	0	1,8	0,54	24

диолизе водорода (табл. 3). Добавка VII не влияет на радиационной выход H_2 . В полимере содержится около 1 вес.% добавок и радиационные выходы водорода, определенные для добавок, невелики: 0,03 молекул/100 эв для I, 0,04 молекул/100 эв для V; 0,04 молекул/100 эв для VI и 0,18 молекул/100 эв для VII. Поэтому водород, который выделяется при их радиолизе, не может сказать на суммарном выходе водорода из полимера. Из табл. 3 также видно, что при дозе 1,8—2 Мрад, т. е. в начальных стадиях радиолиза, исследованные добавки понижают величины радиационных выходов CO.

Полученные данные о стабилизирующем действии добавок I—III, V, VI на образование H_2 и CO, а также на накопление свободных радикалов могут быть объяснены передачей энергии от молекулы полимера к молекулам добавки до стадии разрыва связей C—H и —C—CO— полимерной молекулы.

Разрыв связей полимерной цепи при облучении приводит к понижению молекулярного веса полимера, который измерялся нами по изменению характеристической вязкости в концентрированной серной кислоте. Вискосимметрический молекулярный вес полимера M определяли из соотношения [4]:

$$[\eta] = 1,32(2,4 \cdot 10^{-5} M)^\alpha$$

Величина $\alpha = 0,623$ для нефракционированного по молекулярным весам ПКА взята из работы [5].

Кроме того, мы экспериментально подтвердили возможность определения $[\eta]$ по значению $\eta_{\text{отн}}$ для одной концентрации, равной 0,5 г/100 мл. Расчет вели по формуле $\eta_{\text{отн}} = (1 + ([\eta] / 2) \cdot C)^2$ из работы [6]. Значения $[\eta]$, вычисленные по этой формуле и полученные экспериментально путем экстраполяции $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (-\eta_{\text{отн}} / c)$ для нескольких значений c , отличаются не более чем на 2%.

На рис. 1 представлена зависимость числа разрывов цепей от дозы облучения. Число разрывов определено из уравнения [7]:

$$n - n_0 = N \left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} \right)$$

Сопоставление числа разрывов полимерной цепи нестабилизированного полимера в вакууме и в кислороде (рис. 1) показывает, что на начальном участке кривой число разрывов приблизительно одно и то же, а при дальнейшем увеличении дозы кривые резко расходятся. Такая же закономерность наблюдается и для стабилизированного полимера с той разницей, что в последнем случае число разрывов меньше. Такой ход кривой можно объяснить тем, что по мере накопления радикальных центров между последними начинают образовываться спшивки, если облучение ведется в вакууме. В кислороде этот процесс невозможен, так как радикальные центры блокируются кислородом с образованием перекисей и других кислородсодержащих продуктов. Поэтому наблюдаемое число разрывов в кислороде значительно больше. К тому же увеличение числа разрывов в кислороде даже несколько ускоряется с дозой, возможно за счет распада кислородсодержащих соединений.

Величины радиационных выходов числа разрывов цепи приведены в табл. 4 и составляют для дозы 8 Мрад в вакууме и в кислороде для нестабилизированного полимера 2,3 и 8,1, соответственно.

Введение добавок антиоксидантов понижает начальное число разрывов цепи как в вакууме, так и в кислороде, как видно из табл. 4.

$G_{\text{разр}}$ при малых дозах в обоих случаях одно и то же. Так, для полимера с добавкой I в вакууме и в кислороде до дозы 3 Мрад $G_{\text{разр}} = 1,8$, в то время как для нестабилизированного полимера при дозе 1 Мрад

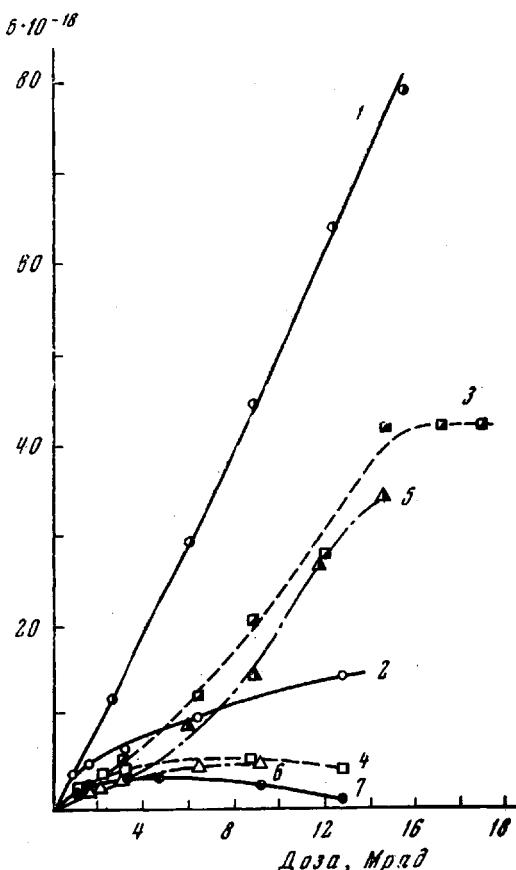


Рис. 1. Изменение числа разрывов полимерной цепи с дозой облучения в ходе радиолиза и радиационного окисления. Нестабилизированный ПКА:

1 — радиационное окисление; 2 — радиолиз, поликарбонат с добавкой VI; 3 — радиационное окисление; 4 — радиолиз, поликарбонат с добавкой I; 5 — радиационное окисление; 6 — радиолиз, поликарбонат с добавкой VII; 7 — радиолиз, поликарбонат с добавкой VII; 8 — число разрывов в 1 г полимера

Таблица 4

Радиационный выход числа разрывов полимерной цепи в ходе радиолиза и радиационного окисления

Образец ПКА с добавкой	Доза, Мрад	Радиационный выход числа разрывов на 1 г полимера	
		радиолиз	радикальное окисление
Без стабилизатора	1	5,4	5,4
	8	2,3	8,1
I	1	1,8	1,8
	3	1,8	1,8
	8	1,0	2,7
II	3	—	2,5
III	3	—	1,8
	8	—	3,0
VI	1	4,0	4,0
	2	4,0	4,0
	8	1,1	3,5
VII	1,0	3,4	—
	8	0,6	—

рукцией. Так как этого не наблюдается для нестабилизированного полимера, то можно сделать вывод о том, что в вакууме при увеличении дозы облучения молекулы добавок способствуют дополнительным спивкам между радикальными центрами.

Добавки I, II, III и VI значительно уменьшают число разрывов при радиационном окислении для доз, при которых процесс ускоряется. Например, для дозы 8 Мрад $G_{разр} = 8,1$ для нестабилизированного полимера

Таблица 5

Влияние добавок антиоксидантов на накопление перекисей

Образец ПКА с добавкой	Радиационный выход	Коэффициент защиты A	Образец ПКА с добавкой	Радиационный выход	Коэффициент защиты A
Без стабилизатора	17,7	—	IV	12,9	27,0
I	10,8	44,0	V	13,9	21,4
II	12,6	28,8	VI	13,4	24,2
III	11,4	35,6	VII	17,7	0

и 2,7, 3,0 и 3,5 для полимера, стабилизированного добавками I, III и VI, соответственно (табл. 4).

Введение антиоксидантов типа замещенных ароматических аминов I—V и фенолов VI и VII в количестве 0,03 моль/кг понижает радиационный выход перекисей, не изменяя линейного характера их накопления в исследованном интервале доз до 18—25 Мрад (рис. 2).

Наибольший тормозящий эффект проявляет добавка I, понижая радиационный выход перекисей до 10,8 по сравнению с 17,7 для нестабилизированного полимера. Эффективность остальных перечисленных добавок, кроме VII, которая совсем не понижает выход перекисей, оказалась примерно одинаковой, как видно из табл. 5, где также приведены коэффициенты защиты по перекисям, рассчитанные из величин радиационных выходов.

Следует отметить, что антиоксиданты типа фенолов с заместителями большого объема (VII, 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол и др.) не дают су-

$G_{разр} = 5,4$. Такое влияние этих добавок является, по-видимому, проявлением их антирадиальных свойств, т. е. способности снимать возбуждение с полимерной цепи до стадии ее разрыва.

Как видно из рис. 1, кривые изменения числа разрывов с дозой в вакууме для чистого полимера (кривая 2) и полимера с добавками (кривые 4, 6, 7) имеют различный характер. В отличие от кривой 2, кривые 4, 6, 7 проходят через максимум и максимальное число разрывов в вакууме при введении в полимер добавок не достигает числа разрывов для нестабилизированного полимера. Так, для 8 Мрад $G_{разр} = 2,3$ для нестабилизированного полимера и 1,0; 1,1 и 0,6 для полимера с добавками I, VI и VII, соответственно (табл. 4). Выше этой дозы число разрывов для полимера с добавками начинает понижаться, что говорит о преобладании процессов спшивания над дест-

щественного защитного эффекта при термическом окислении полiamидных волокон, как было обнаружено в [8]. Мы предполагаем, что стабилизирующее действие введенных добавок можно объяснить следующим образом. Как было сказано выше, добавки I—VI понижают выход радикалов и число разрывов цепи полимера, т. е. с одной стороны они способны

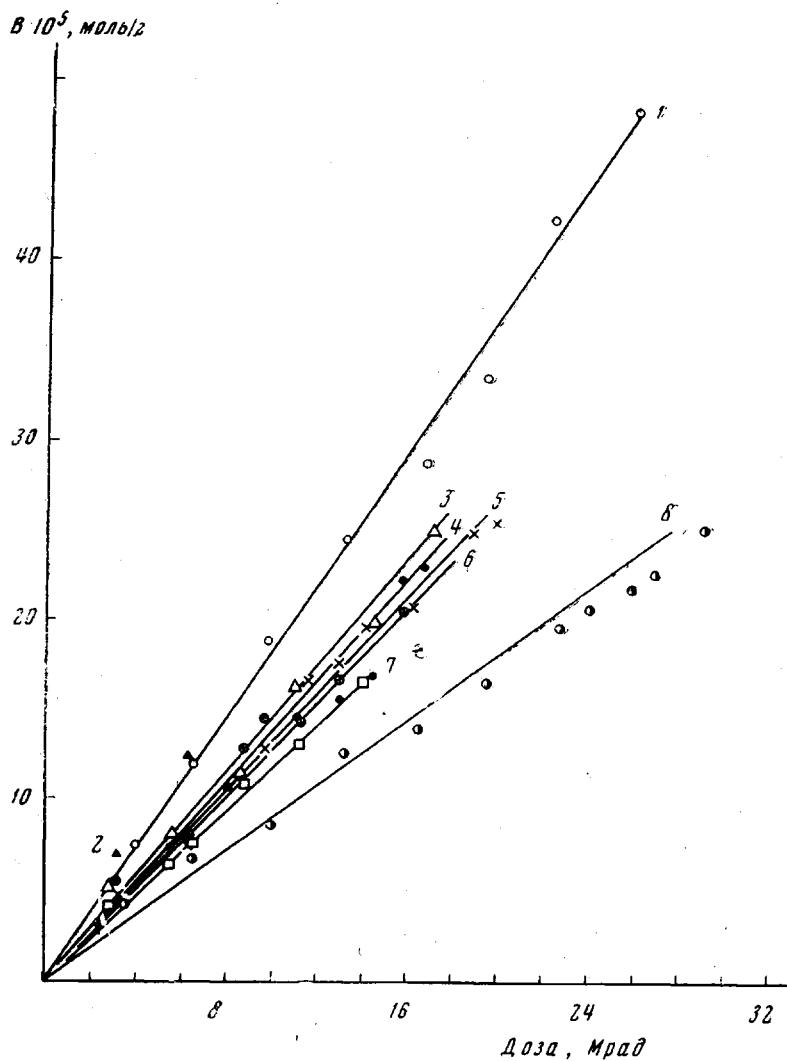


Рис. 2. Накопление перекисных соединений в ходе радиационного окисления нестабилизированного и стабилизированного образцов ПКА в зависимости от дозы:

1 — нестабилизированный, 2 — VII, 3 — V; 4 — VI; 5 — II; 6 — IV; 7 — III;
8 — I, В — содержание перекисей

снимать возбуждение с полимерной молекулы до стадии разрыва связей. С другой стороны, они заметно уменьшают радиационный выход перекисей. Перечисленные соединения принадлежат к вторичным ароматическим аминам или фенолам, которые являются антиоксидантами при термическом окислении полимеров и углеводородов. Механизм их антиокислительного действия в настоящее время объясняется способностью передавать подвижный атом водорода из $-\text{NH}$ - или $-\text{OH}$ -группы перекисному радикалу RO_2^\cdot и тем самым обрывать цепи окисления. При этом образуются относительно стабильные азотокислые или феноксильные радикалы. Можно предполагать, что добавки передают подвижный водород перекисным радикалам

RO_2 , образующимся в большом количестве в ходе радиационного окисления. Прямое экспериментальное подтверждение такого хода реакции было получено нами в случае радиационного окисления модельного соединения N-бутилпропионамида в присутствии вторичных аминов I—V, дифениламина, фенил- β -нафталамина и ДНФДА [9]. В этом случае методом ЭПР был найден переход первичного радикала, возникающего в результате облучения, в перекисный радикал. Затем наблюдалось исчезновение сигнала перекисного радикала и появление вместо него триплета 1 : 1 : 1, принадлежащего азотокислому радикалу. Для дифениламина этот опыт был проведен также на пленках ПКА. В этом случае также получен триплет 1 : 1 : 1 дифенилазотокси.

Подтверждением такого механизма действия антиоксидантов типа вторичных ароматических аминов могут служить имеющиеся у нас данные о расходе ДНФДА (0,0139 моль/кг, т. е. 6,5%) в ходе радиационного окисления ПКА.

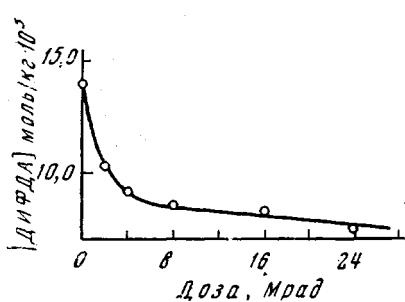


Рис. 3. Изменение концентрации ДНФДА при радиационном окислении ПКА

доз более 30 Мрад. Отсюда ясно, что расходуется не в результате прямого действия ионизирующего излучения и не в результате перераспределения энергии излучения между полимером и добавкой, а благодаря участию в реакции с продуктами окисления (перекисными радикалами).

Что касается добавок антиоксидантов фенольного типа (VI, VII), то прямых экспериментальных доказательств образования феноксильных радикалов при их взаимодействии с перекисными радикалами в ходе радиационного окисления у нас нет; к тому же VII не тормозит накопления перекисей.

Авторы благодарят А. И. Бродского за интерес к работе и участие в ее обсуждении.

Выводы

- Изучено влияние ряда соединений типа эфиров 4-оксидифениламина и фенолов на процесс радиолиза и радиационного окисления поли- ϵ -капроамида. Показано, что введение этих веществ в поли- ϵ -капроамид понижает радиационный выход свободных радикалов, водорода и окис углерода, число разрывов полимерной цепи в вакууме, а также радиационный выход перекисей и число разрывов цепи в присутствии кислорода.

- Изучено расходование ди- β -нафтил- n -фенилендиамина в ходе радиационного окисления поли- ϵ -капроамида.

- Высказано предположение о том, что защитное действие добавок можно объяснить, с одной стороны, снятием энергии возбуждения с молекул полимера до стадии разрыва связей, и с другой — обрывом окислительных цепей благодаря передаче подвижного атома водорода добавок перекисным радикалам.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
АН УССР

Поступила в редакцию
29 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман, Высокомолек. соед., 8, 261, 1966.
2. 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.
3. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 468.
4. С. С. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 623, 1959.
5. W. Griebl, Faserforsch. und Textiltechn., 6, 260, 1955.
6. A. Matthes, Prakt. Text., 162, 251, 1943.
7. P. M. Black, B. Lyons, Proc. Roy. Soc., 253, 322, 1956.
8. Л. Г. Токарева, Н. В. Михайлов, З. И. Потемкина, М. В. Ковалева, Высокомолек. соед., 2, 1728, 1960.
9. А. Г. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, Е. Г. Фурман, И. А. Спириня, Докл. АН СССР, 179, 370, 1968.

RADIOLYSIS AND RADIATION OXIDATION OF POLY- ϵ -CAPROAMIDE IN PRESENCE OF SOME ANTIOXIDANTS

*E. G. Furman, A. S. Fomenko, T. M. Abramova,
E. P. Dar'yva, I. A. Spirina*

Summary

Effects of some compounds of 4-hydroxydiphenylamine ethers type and phenoles on radiolysis and radiation oxidation of poly- ϵ -caproamide have been investigated. The compounds decrease radiation yields of free radicals, hydrogen and carbon monooxide, number of scissions of the polymer chain in vacuo, radiation yield of peroxide and also number of chain scissions in oxygen. Data on di- β -naphthyl-*p*-phenylenediamine uptake in course of radiation oxidation of poly- ϵ -caprolactame have been obtained. Protective effect of the additives can be explained on one hand by dissipation of exitation energy from polymer molecules before bond breakage and on the other hand by termination of oxidation chains due to transfer of mobile hydrogen atom from additive to peroxide radicals.