

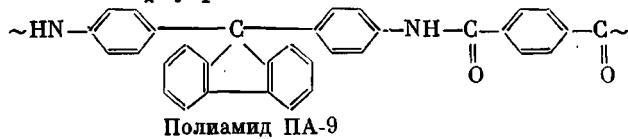
УДК 541.(64+15):537.531

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КАРДОВОГО ПОЛИАМИДА АНИЛИНФЛУОРЕНА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*B. V. Ляшевич, B. B. Коршиак, B. B. Родз,
Я. С. Выгодский*

Изучено поведение одного из наиболее перспективных кардовых ароматических полiamидов под действием γ -излучения на воздухе и в вакууме. Облучение в вакууме приводит в основном к деструкции полимерных цепей, осложненных процессами разветвления, тогда как в вакууме наблюдается четко выраженный процесс спшивания. Показано, что наиболее уязвимым местом в макромолекулах полiamида является амидная связь, хотя радиационная стойкость ее оказалась выше сложноэфирной связи полиилилата аналогичного строения. Рассчитаны вероятностные параметры разветвления спшивания и деструкции полимерных цепей. На основании полученных данных и анализа продуктов радиолиза предложена принципиальная схема радиационно-химических превращений макроцепей полiamида под действием излучения.

Несмотря на интенсивное изучение свойств кардовых ароматических полiamидов в литературе практически отсутствуют сведения об их поведении под действием ионизирующих излучений. Цель настоящей работы — изучение радиационно-химических превращений одного из наиболее перспективных представителей этого класса — полiamида на основе терефталевой кислоты и анилинфлуорена



Полiamид PA-9 получали низкотемпературной поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты и анилинфлуорена [1], дважды переосаждали водой из раствора в ДМФ, измельчали и сушили в вакууме при 90°. Образцы облучали γ -квантами от радиоактивного источника с изотопом Co^{60} в стеклянных ампулах объемом около 100 см³. Дозиметрию проводили стандартным ферросульфатным методом. Интенсивность излучения не превышала 800 р/сек при температуре окружающей среды ~30°. Полимер облучали в виде порошка с размером частиц менее 30 мкм и в виде пленок толщиной 40 мкм, которые отливали из раствора в ДМФ на стеклянной подложке с удалением остатков растворителя 24-часовой экстракцией горячим ацетоном с последующей сушкой в вакууме при 90°. В каждой ампуле содержалось около 0,5 г полимера. Часть ампул с образцами запаивали непосредственно на воздухе и затем ставили на облучение. Другую партию ампул с образцами после сушки предварительно вакуумировали до давления 10⁻⁵ тор в течение 8 час., затем отпаявали и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 месяца для более полного удаления из образцов растворенного кислорода. Затем ампулы вскрывали и тут же вновь вакуумировали до давления 10⁻⁵ тор в течение 8 час., отпаявали и ставили на облучение. Содержание влаги в образцах, подготовленных для облучения в вакууме и на воздухе, не превышало 0,2–0,3% (по Фишеру). Анализ газообразных продуктов радиолиза проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-4». Синильную кислоту и аммиак, которые могли образоваться в процессе радиолиза, предварительно растворяли в воде и затем определяли при помощи известных аналитических методов. Анализ низкокипящих продуктов распада полимера проводили методом тонкослойной хроматографии.

Средневязкостную молекулярную массу \bar{M}_n исходных и облученных образцов рассчитывали по уравнению [2]

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}^{0.66}$$

Вязкость измеряли в вискозиметре с «висящим» уровнем для пяти концентраций при температуре $25 \pm 0,1^\circ$. Характеристическую вязкость находили графической экстраполяцией на нулевую концентрацию. Средневесовую молекулярную массу \bar{M}_w определяли на ультрацентрифуге Г-120 в ДМФ из седиментационных данных по методу Арчибалда [3] при температуре 20° .

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре жидкого азота. Образцы для этой цели облучали в жидком азоте в запаянных кварцевых ампулах при исходном давлении 10^{-5} tor. Предел прочности при растяжении σ_p измеряли на пленках на разрывной машине ZT-4 при скорости движения активного захвата 10 м.м/мин. Прочность исходных пленок составила 840 кГ/см^2 . Количество гель-фракцию полимера, образовавшуюся в процессе облучения, определяли в пористых стеклянных фильтрах ПС-2 путем экстракции растворимой части полимера ДМФ при комнатной температуре.

В процессе облучения полиамида γ -лучами в вакууме в газовой фазе появляются окись и двуокись углерода, водород, незначительные количества аммиака, а также следы бензола и метана. Кроме того, среди высококипящих продуктов распада удалось обнаружить анилинфлуорен, бензойную и терефталевые кислоты. На рис. 1, а показана кинетика накопления

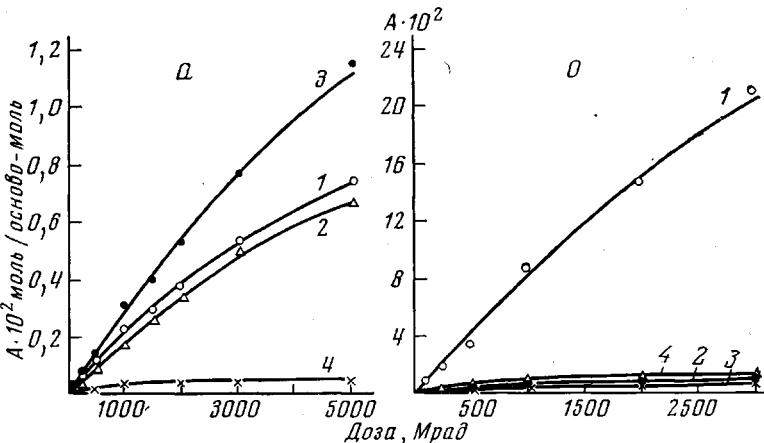


Рис. 1. Выделение газообразных продуктов (A) при облучении в вакууме (a) и на воздухе (б): 1 — CO_2 ; 2 — H_2 ; 3 — CO ; 4 — NH_3

газообразных продуктов, а в табл. 1 представлены значения их радиационных выходов, найденные из начальных линейных участков кинетических кривых. Рассмотрение этих результатов показывает, что для полииамида ПА-9 радиационный выход газообразных продуктов очень мал — на порядок ниже выхода газов, образующихся при облучении ПЭТФ [4].

Радиационная стойкость ароматического карбового полииамида определяется наличием в его составе ароматических фрагментов, прочностью гетеросвязи основной цепи и стабильностью связей у центрального углеродного атома исходного диамина. Судя по составу продуктов радиолиза, облучение в основном затрагивает гетеросвязь. При этом наличие в продуктах распада анилинфлуорена и терефталевой кислоты свидетельствует о том, что под влиянием γ -излучения ускоряется гидролиз амидной связи следами влаги, всегда присутствующей в полииамиде вследствие его высокой гидрофильности [5]. Этот вывод подтверждается также появлением двуокиси углерода, которая, как и при облучении низкомолекулярных ароматических кислот [6], образуется вследствие радиационного декарбоксилирования образовавшихся кислотных групп.

Если выделение двуокиси углерода является следствием гетеролитического распада амидной связи, то образование окиси углерода при γ -облуче-

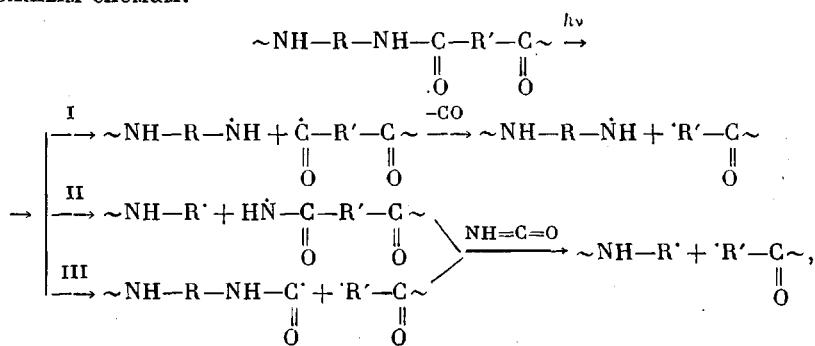
чении указывает на возможность гомолитических радикальных превращений гетеросвязи. И действительно, в облученных образцах полимера методом ЭПР зафиксированы сигналы от парамагнитных центров (ПМЦ) (рис. 2), концентрация которых линейно возрастает при облучении до дозы 10 Мрад (рис. 3, а). Радиационный выход ПМЦ составляет

Таблица 1

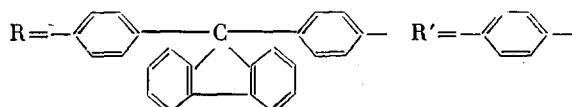
Радиационные выходы газообразных продуктов при облучении полиамида ПА-9 γ -излучением Co^{60}

Соединение	Радиационный выход	
	в вакууме	на воздухе
CO_2	0,0045	0,1612
CO	0,0060	0,0021
H_2	0,0040	0,0032
NH_3	0,0029	0,0053
Сумма газов	0,0174	0,1718

0,07 ПМЦ/100 эв. Можно полагать, что механизм гомолитического распада связан с превращением амидной группы в основном по следующим возможным схемам:



где



Выделение при радиолизе CO свидетельствует в пользу гомолитического распада амидной связи по первой схеме. В то же время, поскольку прочность связи Ph-N меньше прочности связи N-CO, не исключена возможность разрыва амида по схемам II и III [7]. Хотя в явном виде разрыв связей по схемам II и III не фиксируется, можно было ожидать, что образование чрезвычайно активных соединений типа изоциановой кислоты и ее изомера в конечном итоге должно привести к появлению синильной кислоты, как это происходит в случае термодеструкции полiamидов [8]. Однако отсутствие HCN в продуктах радиолиза косвенно свидетельствует о малой вероятности реакций II и III при облучении. По всей видимости, высокая жесткость полимерной матрицы затрудняет выход объемных радикалов из клетки и создает благоприятные условия для их рекомбинации без распада гетеросвязи.

Наряду с рассмотренными реакциями распада полимерных цепей, часть реакций, инициируемых γ -излучением, приводит к образованию перекречных межмолекулярных связей, о чем свидетельствует появление в полiamиде ПА-9 при дозе 1000 Мрад нерастворимой фракции, содержание которой увеличивается с дальнейшим повышением дозы.

Разветвление и сшивание полимерных цепей полиамида может происходить вследствие взаимодействия между собой концевых аминогрупп с образованием вторичных и третичных аминогрупп, а также за счет реакций амидной связи основной цепи с концевыми амино- и карбоксильными группами [5, 9].

Появление амиака в газовой фазе свидетельствует о проходящих под действием излучения реакциях концевых аминогрупп [9]. В то же время

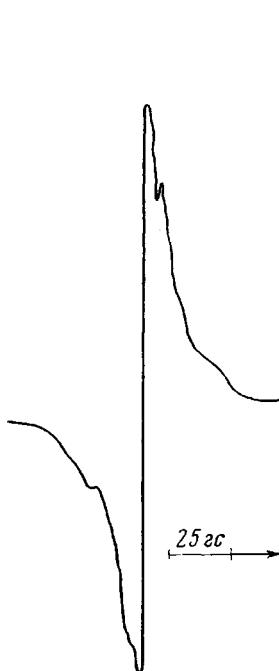
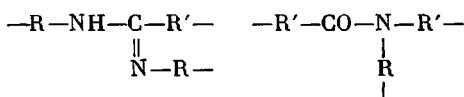


Рис. 2

Рис. 2. Вид сигнала ЭПР образца полиамида, облученного до 10 Мрад

Рис. 3. Зависимость выхода ПМЦ (а) и количества золь-фракции (б) от дозы облучения

наглядным подтверждением реакций гетеросвязи основной цепи должно было бы служить появление в ИК-спектрах облученных образцов полос поглощения, характерных для групп замещенных аминов типа



Однако даже облучение образцов до дозы 20 000 Мрад не приводит к качественному изменению ИК-спектров, наблюдается лишь рост фонового поглощения.

Этот факт можно объяснить незначительной долей таких процессов в общем количестве радиационных реакций. Вместе с тем следует учесть, что появление полос поглощения вышеуказанных связей в ИК-спектрах маскируется полосами поглощения, характерными для концевых аминогрупп и амидных связей. Важно отметить также, что, судя по количеству выделившегося амиака по сравнению с CO_2 и CO , присутствие которых свидетельствует о реакциях разрыва связей главной цепи, вклад гетеролитических реакций в образование трехмерной сетки незначителен. По всей видимости, в образовании пространственной сетки должны участвовать фенильные ядра. В частности, образование полифениловых структур

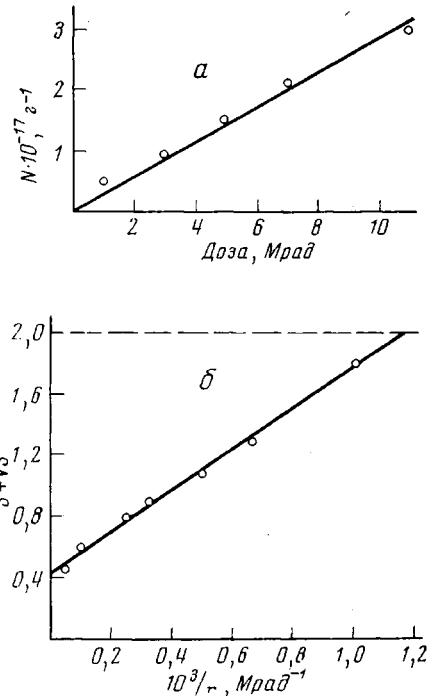


Рис. 3

подтверждается наличием молекулярного водорода и увеличением общего фона поглощения в ИК-спектрах облученных образцов в области 700–1400 см^{-1} [10]. Таким образом, радиационно-химические превращения полиамида, очевидно, представляют собой сложный комплекс реакций, приводящих к разветвлению, структурированию и деструкции полимерных молекул.

Наиболее достоверно об образовании разветвленных макромолекул можно судить по изменению характеристической вязкости облученных

Таблица 2

Изменение $[\eta]$, \bar{M}_w и \bar{M}_n полиамида ПА-9 под действием γ -излучения

Доза, $M_{\text{рад}}$	Воздух				Вакуум			
	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
0	1,31	460	550	1,2	1,31	460	550	1,2
100	0,93	272	—	—	1,13	364	620	1,7
250	0,74	193	—	—	1,21	406	810	2,2
500	0,62	147	380	2,58	1,31	460	1220	2,65
1000	0,52	113	—	—				
2000	0,41	76	258	3,39				
3000	0,33	55	—	—				

Таблица 3

Характеристика разветвленности облученного полиамида ПА-9

Доза, $M_{\text{рад}}$	Воздух				Вакуум			
	$[\eta]_p$, дл/г	$[\eta]_n$, дл/г	$g^{3/2}$	m	$[\eta]_p$, дл/г	$[\eta]_n$, дл/г	$g^{3/2}$	m
0	1,31	1,31	—	—	—	1,31	—	—
100	0,93	—	—	—	1,13	1,64	0,69	3,0
250	0,74	—	—	—	1,21	1,91	0,63	4,0
500	0,62	1,01	0,61	4,7	1,31	2,51	0,52	7,0
1000	0,52	—	—	—				
2000	0,41	0,80	0,51	7,0				
3000	0,33	—	—	—				

образцов и их молекулярной массы, найденной абсолютным методом. В этом случае, как показано в работах [11, 12], появление разветвленных молекул приводит по мере роста степени разветвленности к увеличению соотношения между средневесовой и средневязкостной молекулярной массой. Из табл. 2 видно, что именно такое поведение гидродинамических характеристик наблюдается при облучении карбового полиамида ПА-9 в интервале доз, предшествующих образованию геля.

Исходя из полученных результатов, оказалось возможным оценить также число ветвлений на одну макромолекулу полиамида, подвергнутого радиолизу. Известно [11], что зависимость среднего числа ветвлений m на макромолекулу для трифункциональной сетки связана с характеристической вязкостью линейного $[\eta]_n$ и разветвленного $[\eta]_p$ полимера следующим уравнением:

$$\frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} = g^{\frac{n}{2}} = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Как видно из табл. 3, увеличение дозы облучения приводит к росту числа ветвлений на одну полимерную молекулу и соответственно к уменьшению числа звеньев полимера между узлами ветвления. Расчетные дан-

ные подтверждают сделанное предположение о том, что действие излучения сводится к разветвлению и спиванию полимера, о чем свидетельствуют приведенные выше результаты, тогда как образование CO и CO₂ в процессе облучения указывает на деструкцию полимера. Объективные сведения о деструктивных превращениях макромолекул спивающихся полимеров можно получить, анализируя характер изменения содержания золь-фракции S в облученных образцах в зависимости от дозы облучения r. Для полимеров, имеющих наиболее вероятное MMP и спивающихся под действием излучения по закону случая, зависимость $S + \gamma S - f(1/r)$ имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат. Когда появление спитой фракции сопровождается частичной деструкцией, а число образовавшихся поперечных связей больше числа разрывов основной цепи, эта зависимость, сохраняя линейный вид, пересекает ось ординат в точке, отличной от нуля при $r \rightarrow \infty$. Построение соответствующей зависимости (рис. 3, б) для полiamида ПА-9 однозначно показывает, что под действием γ -излучения в образцах полимера происходят глубокие превращения, связанные с деструкцией и структурированием полимерных цепей.

Радиационная стойкость полимерных молекул определяется затратами энергии, требующейся на такие химические превращения, которые в конечном итоге приводят к их распаду или спиванию. Однако характер изменения физико-химических свойств полимера зависит в то же время от преобладающего направления того или иного процесса. В результате структурирования, например, увеличиваются прочностные характеристики полимеров, тогда как при деструкции они, напротив, ухудшаются. В конечном итоге может оказаться, что у наиболее радиационно-стойкого, но деструктирующегося полимера эксплуатационные характеристики ухудшаются намного быстрее, чем у полимера, обладающего меньшей устойчивостью к действию радиации, но подвергающегося при этом процессу спшивания. Отсюда следует, что для оценки радиационной стабильности полимеров наряду с определением затрат энергии на их превращения необходимо знать, в какую сторону преимущественно направляется процесс — в сторону спшивания или в сторону деструкции.

Поскольку изменение свойств полимера является определенной, но в большинстве случаев неизвестной функцией степеней спшивания и деструкции, приобретает большое значение их количественная оценка.

С этой точки зрения было интересно рассмотреть радиационную стойкость полiamида, количественно определив индивидуальные значения вероятности разрывов p_0 и спшивания q_0 , приходящихся на единицу дозы излучения, их соотношение, и сопоставить влияние этих параметров на изменение прочностных характеристик полiamида при облучении. Кроме того, определенный интерес представляло количественное рассмотрение связи процесса формирования поперечных связей с его прочностными свойствами при $r > r_t$ (где r_t — доза гелеобразования).

На рис. 4 показано влияние γ -излучения на относительную прочность полiamидных пленок, а в табл. 4 — изменение параметров сетки — коэффициента спшивания δ и среднестатистической молекулярной массы отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями M_c . Вероятностный фактор p_0/q_0 , найденный на рис. 3, б, оказался равным 0,43, тогда как индивидуальные значения p_0 и q_0 составили соответственно $0,52 \cdot 10^{-5}$ и $1,23 \cdot 10^{-5}$. Как видно из полученных данных, радиационная стойкость полiamидных макромолекул очень велика. Например, энергия, требующаяся на один акт спшивания и разрыва, рассчитанная из полученных значений p_0 и q_0 , составляет 13 524 эВ, что примерно в 2 раза выше энергии, необходимой для аналогичных превращений ПС [13]. В то же время значение вероятностного фактора свидетельствует о доминировании процесса спшивания, причем, как видно из табл. 4, плотность образования поперечных связей после образования гель-фракции с ростом дозы постепенно увеличивается.

Образование поперечных связей и разветвленных макромолекул в начальный период формирования гель-фракции приводит к незначительному увеличению прочностных свойств, после чего $\sigma_{\text{р}}$ практически не изменяется. Таким образом, сохранение прочностных свойств пленок полиамида при огромных для полимера дозах (20 000 Мрад) обеспечивается как за счет чрезвычайно высокой радиационной стойкости полимерных молекул, так и за счет того, что в полиамиде при облучении преобладают процессы спшивания.

Значительную радиационную стабильность макромолекул полиамида, на наш взгляд, можно объяснить строением его цепи. Как известно [14], разрыву химических связей при радиолизе органических соединений может предшествовать внутримолекулярная передача энергии на значительные расстояния от места ее поглощения. В результате радиационно-стойкие фрагменты цепи могут играть роль протекторов, предотвращающих распад связей, более подверженных действию излучения.

Наиболее стойкими в радиационном отношении являются ароматические соединения [15], причем их радиационная стойкость и защитные действия на алифатические цепи, входящие в состав молекулы, возрастают по мере увеличения содержания в молекуле фенильных ядер.

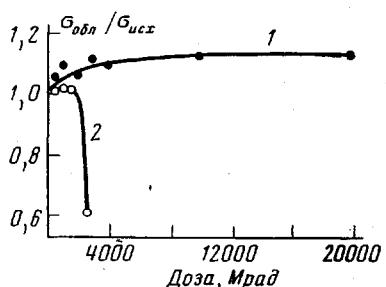


Рис. 4. Изменение относительной прочности пленок полиамида, облученных в вакууме (1) и на воздухе (2)

Таблица 4
Зависимость параметров сетки полиамида ПА-9 от дозы γ -излучения

Доза, Мрад	s	δ	$n_c \cdot 10^{-21}$	\bar{M}_c	Доза, Мрад	s	δ	$n_c \cdot 10^{-21}$	\bar{M}_c
1000	0,87	1,45	3,79	37950	4000	0,30	5,30	13,90	10450
1500	0,55	2,29	6,02	23930	10000	0,18	11,10	29,10	4950
2000	0,43	3,03	7,94	18150	20000	0,12	49,98	131,12	1100
3000	0,33	4,16	10,90	13200					

Высокая радиационная стойкость фенильных ядер связана как с высокой прочностью С—Н связи (102 ккал/моль) бензольного кольца, так и со спецификой электронного строения ароматических молекул. Последнее обеспечивает наличие значительного числа низколежащих уровней возбуждения в системе, вследствие чего оказывается возможным переход возбужденной молекулы в основное состояние без распада химических связей.

С этой точки зрения ароматический полиамид представляет собой наиболее удачную систему вследствие большой насыщенности основной цепи ароматическими ядрами, а также наличия π-электронной составляющей в электронном облаке амидной связи, что облегчает передачу энергии возбуждения гетерогруппы на фенильные ядра с последующей ее диссиринацией без разрушения менее стабильных связей амидной группы. Большую роль играет также карбовая группировка остатка анилинфлуорена, представляющая собой систему сопряженных связей, замкнутых в цикл, и содержащую две фенильные группы.

Именно эти особенности химической структуры и электронного строения, на наш взгляд, обеспечивают высокую радиационную стойкость карбового полиамида. При этом отсутствие в продуктах радиолиза флуорена, дифенилметана и других соединений, характерных для распада химиче-

ских связей в месте соединения бензольных колец основной цепи через атом углерода, указывает на большую вероятность распада амидной группы под действием излучения и подтверждает влияние степени ароматизации молекулы на ее радиационную стойкость.

В связи с тем что радиационная стойкость полимеров в значительной мере зависит от окружающей среды, было целесообразно рассмотреть поведение полиамида при облучении в присутствии кислорода воздуха.

Как было установлено, свойства полиамида, облученного на воздухе и вакууме, существенно различаются. В полiamидных образцах, облученных на воздухе даже при дозе 5000 *Mрад*, гель-фракция отсутствует, что свидетельствует о преобладании деструкции полимерных цепей и хорошо согласуется с данными табл. 2, где показано изменение абсолютной молекулярной массы образцов при действии γ -излучения вплоть до дозы 2000 *Mрад*. Сопоставление величин M_w и M_n облученных образцов, однако, показывает, что сплавление полимерных молекул идет и в присутствии кислорода воздуха (табл. 3), хотя количественное соотношение реакции деструкции и сплавления таково, что гель-фракция не образуется.

Состав газообразных продуктов (рис. 1, б) и их количественное соотношение (табл. 1) показывает, что и при облучении в присутствии кислорода воздуха деструктивные превращения связаны в основном с распадом гетеросвязей. В этом случае суммарный выход газообразных продуктов значительно выше, чем при облучении в вакууме. Кроме того, подавляющее количество продуктов радиолиза составляет двуокись углерода, что, вероятно, связано с окислительными реакциями выделившихся газов, в частности окиси углерода в газовой фазе.

Полученные результаты свидетельствуют об отрицательном влиянии кислорода воздуха на радиационную стойкость полимера.

Как видно из сопоставления данных табл. 1 и 2, присутствие кислорода не только интенсифицирует радиационно-химические реакции, но и изменяет соотношение процессов сплавления и деструкции в сторону резкого увеличения доли последних. Эти факторы находят свое отражение и в изменении прочностных свойств полимера. Из рис. 4 видно, что величина σ_p облученных на воздухе пленок понижается уже на 40% при дозе 2500 *Mрад*.

Интересно отметить, что радиационная стойкость полимеров зависит от природы гетеросвязи в основной цепи карбовых полимеров. Так, сравнение прочностных свойств карбового полиамида ПА-9 и аналогичного по строению поликарбоната Д-9 на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфлуорена показало, что величина разрывного напряжения σ_p облученных на воздухе пленок полимера Д-9 понижается на 40% при дозе 950 *Mрад*, что свидетельствует о более высокой радиационной стойкости карбовых полiamидов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что наиболее уязвимой частью макромолекул полиамида к γ -излучению являются амидные группы, разрыв которых определяет характер изменения химических и физических свойств этого полимера.

Авторы выражают благодарность А. М. Попову за проведение газохроматографического анализа продуктов радиолиза.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 658, 1967.
2. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 57, 1969.
3. W. I. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
4. S. D. Burrow, D. T. Turner, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 5, 396, 1964.
5. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полiamиды, «Химия», 1975.

6. Р. Болт, Дж. Керрол, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965.
 7. В. А. Кособуцкий, Диссертация, 1974.
 8. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
 9. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 4, 1639, 1962.
 10. Н. А. Словохотова, Г. К. Садовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 515, 1961.
 11. В. Н. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
 12. В. В. Коршак, В. В. Родз, В. В. Ляшевич, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A16, 1555, 1974.
 13. L. M. Alberino, W. W. Grossley, J. Phys. Chem., 72, 4229, 1968.
 14. Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Ал. А. Петров, Н. Я. Бубен, В. В. Воееводский, Докл. АН СССР, 131, 125, 1960.
 15. Ю. Чанье, Т. Гейманк, Углеводороды. Аспекты радиолиза, «Мир», 1971.
-