

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1980

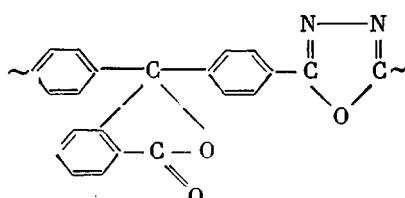
УДК 541(64+15)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛИЗА ПОЛИ-[2,5-(4', 4"-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА]

Ляшевич В. В., Коршак В. В., Тур Д. Р., Родз В. В.

Изучено поведение карбового поли-[2,5-(4', 4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] под действием γ -излучения на воздухе и в вакууме. Показано, что в процессе облучения исследованный полимер в обоих случаях преимущественно деструктирует, причем скорость деструктивных превращений выше в присутствии кислорода воздуха. Химические превращения, возникающие в поли-1,3,4-оксадиазоле при облучении в вакууме, представляют собой сложный комплекс реакций и сопровождаются распадом гетероцикла основной цепи и лактонного цикла фталидной группировки. При этом распад оксадиазольного фрагмента идет более интенсивно. Подавляющее направление процессов деструкции образцов поли-1,3,4-оксадиазола, облученных в вакууме, связано с характером распада оксадиазольного цикла, сопровождающегося выделением кислорода, который участвует в дальнейших реакциях окисления полимера.

Высокая концентрация ароматических ядер в молекулах карбовых полиоксадиазолов позволяет предположить, что эти полимеры наряду с высокой тепло- и термостойкостью будут обладать также повышенной радиационной стойкостью. И действительно, исследование молекулярно-массовых характеристик и прочностных свойств облученного карбового поли-[2,5(4', 4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] следующего строения



показало, что этот полимер весьма устойчив к действию γ -излучения на воздухе [1].

Цель данной работы – изучение взаимосвязи между химическим строением этого полимера и характером химических превращений, вызванных в нем действием γ -излучения.

Исследованный полиоксадиазол был синтезирован методом одностадийной поликонденсации в полифосфорной кислоте [2]. Облучение образцов в виде пленок толщиной менее 30 мкм (σ_p , исходных пленок 970 кГ/см²) и порошка с размером частиц менее 50 мкм проводили на установке с радиоактивным изотопом ⁶⁰Со в стеклянных ампулах объемом около 100 см³. Дозиметрию осуществляли стандартным ферросульфатным методом. Интенсивность излучения 800 р/с при температуре окружающей среды около 30°. Для полного удаления остатков растворенного в полимере кислорода воздуха образцы в запаянных ампулах выдерживали в течение одного месяца при исходном давлении 10^{-5} тор, затем вскрывали, тут же вновь обезгаживали при давлении 10^{-5} тор в течение 8 час, запаивали под вакуумом и ставили на облучение. Часть образцов облучали в присутствии кислорода воздуха. Для этого образцы, высушенные при 100° до постоянного веса под вакуумом, были сразу загружены в сухие ампулы и запаяны. Определение характеристической вязкости

[1], среднемассовой молекулярной массы M_w , предела прочности при растяжении σ_p проводили по методикам, описанным ранее [1]. Гель-фракцию образцов, которая могла образоваться в процессе радиолиза, определяли в пористых стеклянных фильтрах ПС-2 путем экстракции растворимой части полимера ДМАА при комнатной температуре. Часть продуктов радиолиза и радиационного окисления анализировали газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-4». Синильную кислоту и аммиак, которые в небольших количествах появлялись в процессе радиолиза, предварительно растворяли в воде и затем определяли с помощью известных аналитических методов. 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.

При изучении влияния γ -излучения на механические свойства поли-1,3,4-оксациазола было установлено, что прочность его пленок в вакууме практически не изменяется до дозы порядка 300 Мрад (рис. 1). Дальней-

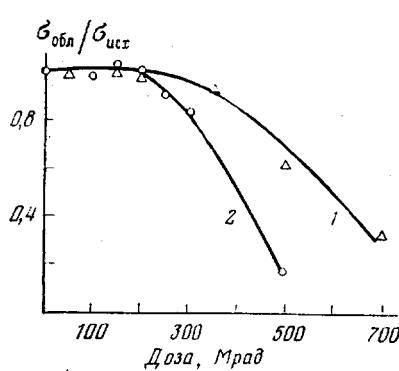


Рис. 1

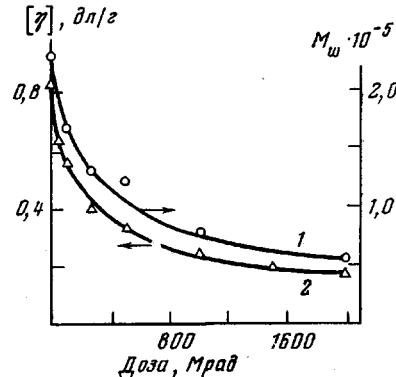


Рис. 2

Рис. 1. Изменение относительной прочности пленок полиоксациазола при облучении в вакууме (1) и на воздухе (2)

Рис. 2. Зависимость изменения среднемассовой молекулярной массы (1) и характеристической вязкости (2) в ДМАА образцов поли-1,3,4-оксациазола при облучении в вакууме

шее облучение снижает прочность облученных пленок, причем облучение дозой порядка 700 Мрад уменьшает прочность на 65%, а при дозе 900 Мрад образцы становятся настолько хрупкими, что разрушаются при креплении их в зажимах разрывной машины.

Изучение растворимости облученных в вакууме образцов поли-1,3,4-оксациазола показало, что действие γ -излучения оказывает влияние на растворимость полимера. Так, например, при дозе 2000 Мрад образцы поли-1,3,4-оксациазола начинают частично растворяться в ацетоне, в котором исходный полимер не растворим. В то же время с ростом дозы наблюдается ухудшение растворимости облученных образцов в тетрахлорэтане.

Эти результаты могли свидетельствовать о том, что в процессе облучения поли-1,3,4-оксациазола имеют место реакции, приводящие к увеличению низкомолекулярных фракций в образце полимера с ростом дозы облучения. Такое предположение наглядно подтверждается результатами оценки среднемассовой молекулярной массы и характеристической вязкости. Как видно из рис. 2, где представлены зависимости изменения M_w и $[\eta]$ от дозы облучения, действие γ -излучения приводит к значительному снижению величин среднемассовой молекулярной массы и характеристической вязкости полимера, причем уменьшение этих параметров происходит более резко в начальной стадии облучения. Затем скорость изменения их снижается и после облучения дозой 1000 Мрад приближается к асимптоте. При дозе 2000 Мрад молекулярная масса и характеристическая вязкость падают примерно в 4,1 и 4,5 раза соответственно.

Таким образом, характер изменения при облучении среднемассовой молекулярной массы, прочностных характеристик, растворимости, а также отсутствие гель-фракции в образцах, облученных до дозы 10.000 Мрад однозначно свидетельствует о том, что поли-1,3,4-оксадиазол относится к полимерам, деструктирующим в процессе облучения.

Ранее было показано, что при радиолизе карбового полиарилата Ф-2 на основе фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты в вакууме имеют место преимущественно процессы сшивания [3]. Поскольку строение участка повторяющегося звена основной цепи, содержащего кар-

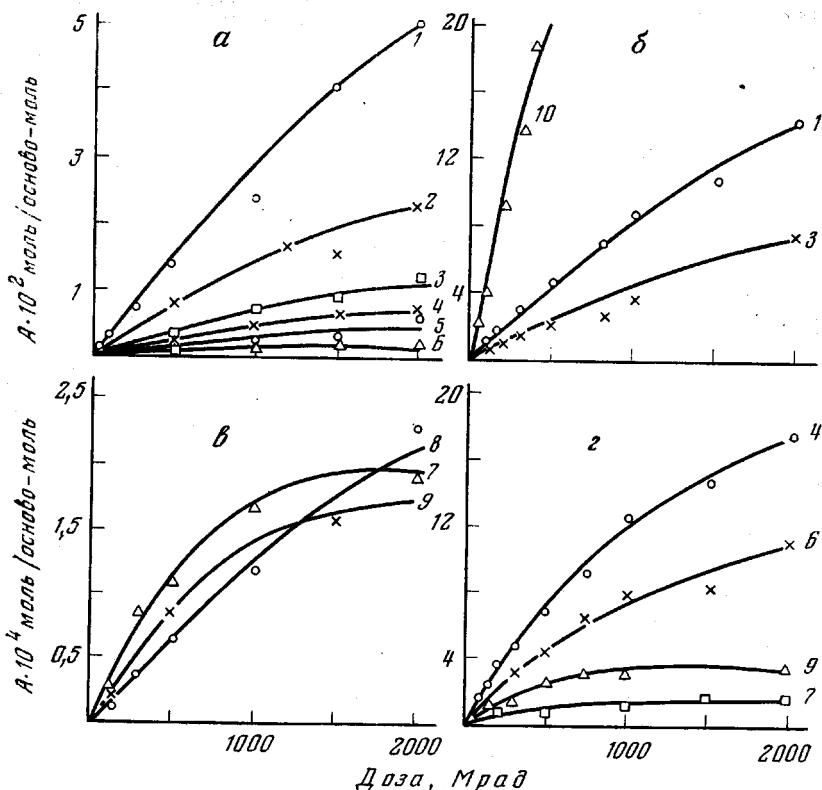


Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов радиолиза при облучении образцов поли-1,3,4-оксадиазола в вакууме (а, в) и на воздухе (б, г):
1 — CO_2 , 2 — N_2 , 3 — NO_2 , 4 — CO , 5 — NO , 6 — H_2 , 7 — NH_3 , 8 — O_2 , 9 — HCN , 10 — поглощение O_2

довую группировку, для полиарилата Ф-2 и поли-1,3,4-оксадиазола идентично, можно предположить, что деструкция поли-1,3,4-оксадиазола при облучении в вакууме связана с наличием в основной цепи полимера 1,3,4-оксадиазольного цикла.

Для выяснения механизма радиационного разложения поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] был подробно изучен качественный и количественный состав продуктов его распада при γ -облучении в вакууме. Было установлено, что превращения, развивающиеся в поли-1,3,4-оксадиазоле под действием излучения, сопровождаются выделением окислов углерода, окиси и двуокиси азота, молекулярного водорода и азота, аммиака и синильной кислоты (последние в незначительных количествах), следов бензола. Среди высококипящих продуктов удалось идентифицировать бензонитрил, динитрил 4',4''-дифенилдикарбоновой кислоты. Кинетические кривые накопления газообразных продуктов радиолиза показаны

на рис. 3. Величины их радиационного выхода, найденные на начальных линейных участках кинетических кривых, представлены в табл. 1.

Состав продуктов радиолиза свидетельствует о деструктивных превращениях, затрагивающих карбовую группировку и оксациазольный цикл исследуемого полимера. О распаде карбовой группировки свидетельствует выделение двуокиси и окиси углерода. Распад гетероцикла может происходить за счет гомолитического расщепления связей $C=N$, а также за счет распада связей $C-O$ и $C=N$. Появление молекулярного азота свиде-

Таблица 1
Радиационный выход (число молекул/100 эВ) продуктов радиолиза при облучении образцов поли-1,3,4-оксациазола в вакууме и на воздухе

Продукты радиолиза	Вакуум	Воздух	Продукты радиолиза	Вакуум	Воздух
CO_2	0,0820	0,9131	NH_3	0,0008	0,0004
CO	0,0086	0,0044	HCN	0,0005	0,0016
H_2	0,0053	0,0028	N_2	0,0733	—
NO_2	0,0190	0,1319	O_2	0,0006	—
NO	0,0088	—	Поглощение O_2	—	1,2820

тельствует о развитии первого процесса. Следствием второго процесса должно быть образование окиси углерода. Однако появление окиси углерода по второму процессу маскируется разрушением лактонного цикла фталидной группировки, распад которой происходит с выделением как двуокиси, так и окиси углерода [3]. Поэтому была предпринята попытка количественно оценить вклад в выделение окиси углерода лактонного и оксациазольного циклов. Вклад лактонного цикла был рассчитан из данных о выходе CO для полиарилатов Ф-2 и Д-9 [3], предполагая, что разница в выходе окиси углерода этих полимеров определяется выделением CO за счет лактонного цикла, поскольку фталидная группировка в полиарилате Д-9 заменена на не содержащую кислорода флуореновую.

Выполненные расчеты показали, что выход окиси углерода за счет распада лактонного цикла при дозе 100 $Mrad$ составляет $0,018 \cdot 10^{-2}$ молей на моль повторяющегося звена полиарилата Ф-2. Следовательно, в случае поли-1,3,4-оксациазола, который, как и полиарилат Ф-2, содержит в повторяющемся звене одну фталидную группировку, выход окиси углерода при 100 $Mrad$ в первом приближении должен быть близок к найденной величине при том условии, что оксациазольный фрагмент разрушается без выделения окиси углерода. Однако выход окиси углерода из γ -облученного поли-1,3,4-оксациазола при 100 $Mrad$ оказался практически в два раза выше ($0,032 \cdot 10^{-2}$ молей на моль повторяющегося звена). Найденное количество окиси углерода позволяет предположить, что в случае облучения поли-1,3,4-оксациазола реализуется также механизм распада гетероцикла с выделением окиси углерода. Этот распад сопровождается разрушением связи азот-азот, следствием чего является образование динитрила 4',4''-дифенилкарбоновой кислоты, дальнейшие превращения которой могут приводить к отщеплению цианогруппы с образованием бензола и синильной кислоты. Обнаруженные в продуктах радиолиза незначительные количества аммиака, вероятно, связаны с расщеплением концевых гидразидных групп под действием излучения.

В связи с тем что действие излучения затрагивает как лактонный цикл фталидной группировки, так и оксациазольный фрагмент, представляет интерес, какой из этих фрагментов цепи является более радиационностойким.

Детальное рассмотрение ИК-спектров облученных в вакууме образцов поли-1,3,4-оксациазола указывает на снижение интенсивности полосы поглощения, характерной как для $C=N$ -связи в оксациазольном фрагменте (1555 cm^{-1}) [4], так и для полосы поглощения $C=O$ лактонного цикла

(1770 см^{-1}) [5]. Однако незначительное различие в скоростях изменения этих полос не позволяет высказать предположение о преимущественном распаде одного из циклов под действием γ -излучения. Поэтому дополнительно были сняты кривые ДТА исходных и облученных образцов поли-1,3,4-оксациазола (рис. 4). Как следует из литературных данных [6], пики на кривых ДТА данного поли-1,3,4-оксациазола, лежащие в области более высоких температур, связаны с превращениями оксациазольного цикла. На представленных кривых ДТА облученных образцов (рис. 4) отчетливо видно, что с ростом дозы экзотермический эффект, связанный с превращением оксациазольного цикла, убывает быстрее. Эти данные мо-

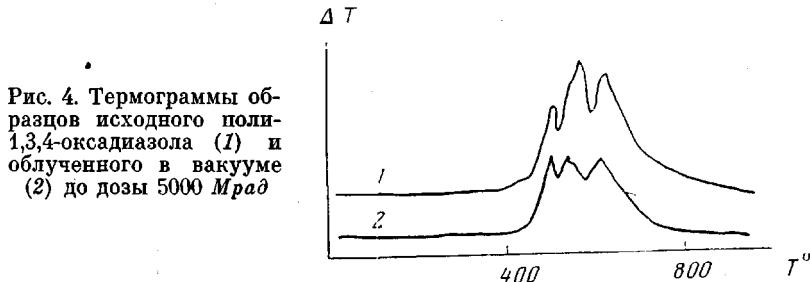


Рис. 4. Термограммы образцов исходного поли-1,3,4-оксациазола (1) и облученного в вакууме (2) до дозы 5000 Мрад

гут свидетельствовать о его преимущественном распаде при облучении поли-1,3,4-оксациазола.

Источником двуокиси углерода, образующейся наряду с окисью углерода при облучении и поли-1,3,4-оксациазола, является лактонный цикл. Однако выход CO_2 оказался в два раза больше, чем при облучении полипарилата Ф-2, хотя последний кроме фталидной группировки содержит дополнительный источник двуокиси углерода в виде сложноэфирной связи основной цепи. Это обстоятельство в сочетании с идентификацией окислов азота в продуктах радиолиза поли-1,3,4-оксациазола позволило выдвинуть предположение о том, что в данном случае под действием излучения в вакууме имеют место окислительные процессы. Судя по строению элементарного звена поли-1,3,4-оксациазола, источником кислорода для таких реакций мог явиться только кислород гетероцикла. При этом следовало допустить возможность гомолитического распада слабых связей ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) в оксациазольном фрагменте с выделением кислорода. (Гомолитический характер радиационно-химических превращений подтверждается наличием сигнала ЭПР в облученных образцах полимера). И действительно, в специально поставленных опытах, исключающих возможность попадания кислорода воздуха в образец и облученную ампулу при газохроматографическом анализе, удалось обнаружить присутствие молекулярного кислорода. Как показал эксперимент, радиационный выход кислорода оказался чрезвычайно мал (табл. 1), тогда как окиси и двуокиси азота был соответственно в 14 и 31 раз выше.

Столь существенное различие в выходе окислов азота и кислорода свидетельствует о вторичных реакциях, связанных с выделением кислорода. Если учесть, что выделяющийся кислород расходуется не только на вторичные процессы окисления концевых групп, но и сам принимает активное участие в окислительных реакциях основной цепи с образованием перекисных радикалов, становится понятным также повышенное содержание двуокиси углерода в облученном объеме. Действительно, дальнейшие превращения радикалов перекисного типа, как известно, могут служить дополнительным источником выделения двуокиси углерода. В то же время наряду с окислительными реакциями часть атомов кислорода успевает прорекомбинировать друг с другом. Однако судя по содержанию молекулярного кислорода в газовом объеме, вероятность таких процессов чрезвычайно мала. Таким образом, появление кислорода в процессе распа-

да оксациазольного цикла хорошо объясняет повышенную склонность поли-1,3,4-оксациазола к деструктивным превращениям, а не к свиванию в вакууме по сравнению с карбовым поликарбонатом Ф-2. Учитывая повышенную активность к окислительным реакциям атомарного кислорода, можно считать, что кислород принимает активное участие в процессах, приводящих к деструкции полимерных цепей с образованием перекисных соединений.

Одним из косвенных подтверждений участия кислорода оксациазольного цикла в последующих реакциях с полимером должно являться поведение поли-1,3,4-оксациазола в условиях окислительной среды. Действительно,

Таблица 2

**Изменение гидродинамических характеристик образцов
поли-1,3,4-оксациазола при облучении**

Доза, M_{rad}	Вакуум		Воздух	
	$[\eta]$, д.л./г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, д.л./г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
0	0,85	230,0	0,85	230,0
50	0,64	165,0	0,57	145,0
100	0,55	—	—	—
200	—	—	0,39	111,0
250	0,40	132,0	—	—
500	0,34	125,0	0,29	69,0
1000	0,24	77,0	0,18	35,0
1500	0,21	—	—	—
2000	0,19	56,0	0,16	31,0

если процесс распада полимера под действием излучения связан с выделением кислорода, то радиационно-окислительная деструкция не должна сильно отличаться от деструкции полимера в вакууме.

С этой целью были поставлены опыты по радиационному окислению поли-1,3,4-оксациазола в среде воздуха. При этом в продуктах радиолиза были найдены те же вещества, изменилось лишь их количество (табл. 1).

Кинетические кривые продуктов радиолиза представлены на рис. 3, б, г. Следует отметить, что отсутствие в табл. 1 данных по выделению азота и кислорода связано с невозможностью однозначной интерпретации изменения интенсивности хроматограмм кислорода и азота воздуха в процессе облучения, что не позволило количественно оценить выделение азота и кислорода за счет распада гетероцикла.

Из данных, представленных в табл. 1, ясно видно, что кислород воздуха в значительной мере расходуется на окислительные реакции полимера при его облучении. Подтверждением этому является существенное увеличение двуокиси углерода и двуокиси азота в продуктах радиолиза. Участие кислорода воздуха в окислительных реакциях подтверждается также более интенсивным окрашиванием растворов облученных на воздухе образцов по сравнению с образцами, облученными в вакууме до одинаковых доз. Отсутствие окиси азота в продуктах радиолиза облученных на воздухе образцов, по всей видимости, является следствием избытка кислорода воздуха в облученном объеме, что приводит к быстрому окислению окиси азота в двуокись.

Как и в случае облучения образцов поли-1,3,4-оксациазола в вакууме, при облучении на воздухе не удалось обнаружить гель-фракцию, что свидетельствует о деструктивных превращениях полимерных цепей в присутствии кислорода воздуха. В табл. 2 представлены результаты изменения гидродинамических характеристик образцов полиги-1,3,4-оксациазола, облученных в воздушной атмосфере и в вакууме. В этом случае также наблюдается качественное совпадение в изменении этих параметров с па-

раметрами, полученными при облучении образцов поли-1,3,4-оксациазола в вакууме, хотя скорость снижения этих величин больше в присутствии кислорода воздуха. Следовательно, под действием γ -излучения в присутствии кислорода воздуха сохраняется характер радиационно-химических превращений, установленных в вакууме, с той лишь разницей, что наличие кислорода в облученном объеме интенсифицирует радиационно-химические превращения поли-1,3,4-оксациазола по сравнению с радиационным старением в вакууме. Этот вывод подтверждается характером изменения прочностных характеристик образцов поли-1,3,4-оксациазола при облучении на воздухе и в вакууме. Как видно из рис. 1, величина σ_p у образцов поли-1,3,4-оксациазола, облученных на воздухе, начинает снижаться при более низких значениях поглощенных доз. Следует отметить, что вследствие специфики радиационного распада оксациазольного цикла снижение величины предела прочности при разрыве образцов поли-1,3,4-оксациазола, облученных в вакууме, начинается при более низких значениях поглощенных доз, чем у образцов поликарбоната Ф-2 [3]. Однако сопоставление по этому критерию радиационной стабильности поли-1,3,4-оксациазола и поликарбоната Ф-2 [7] при облучении на воздухе показывает, что поли-1,3,4-оксациазол в этих условиях не уступает по радиационной стойкости поликарбонату Ф-2.

Таким образом, качественная идентичность направления процессов деструкции, а также продуктов радиолиза при облучении образцов на воздухе и в вакууме подтверждает возможность окислительных реакций в поли-1,3,4-оксациазоле за счет кислорода, выделяющегося из оксациазольного цикла при облучении этого полимера в вакууме.

Как следует из проведенных исследований, радиационно-химические превращения карбового поли-1,3,4-оксациазола представляют собой сложный комплекс реакций, связанный с распадом карбовой группировки и с распадом гетероцикла основной цепи полимера. При этом характер распада гетероцикла, сопровождающийся выделением кислорода, увеличивает вероятность деструктивных превращений поли-1,3,4-оксациазола и приводит в конечном итоге к снижению молекулярной массы полимера под действием излучения. Следствием этого процесса является более низкая радиационная стойкость в вакууме изученного полимера по сравнению с карбовым поликарбонатом Ф-2 [3]. Однако несмотря на это, радиационная стабильность поли-1,3,4-оксациазола достаточно высока и превосходит такие полимеры, как полиэтилентерефталат и поликарбонат, изделия из которых в настоящее время находят применение в атомной и космической технике [8, 9].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. В. Родз, В. В. Ляшевич, С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A16, 1555, 1974.
2. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A15, 284, 1973.
3. В. В. Ляшевич, В. В. Коршак, В. В. Родз, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед. A18, 1151, 1976.
4. A. M. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A-2, 1157, 1964.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Д. В. Локшин, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., A9, 1972, 1967.
6. В. В. Родз, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, Отделение химич. наук, 1969, № 7, 1509.
7. В. В. Коршак, В. В. Ляшевич, В. В. Родз, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., A17, 1684, 1975.
8. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
9. Chem. Eng. News, 43, 38, 1965.

SOME FEATURES OF RADIOLYSIS
OF POLY-[2,5-(4',4"-DIPHENYLENE — PHTHALIDE)-
1,3,4-OXADIAZOLE]

Lyashevich V.V., Korshak V.V., Tur D.R., Rode V.V.

S u m m a r y

The behaviour of card poly-[2,5-(4',4"-diphenylenephthalide)-1,3,4-oxadiazole] under the action of γ -irradiation in the air and in vacuum has been studied. The degradation of the polymer for both cases was observed, the rate of the degradation being higher in the presence of air oxygen. The chemical transformations of the polymer under the irradiation in vacuum consist of many reactions including the decay of hetero-cycle of the main chain and lactone cycle of phthalide residue. The decay of the oxadiazole residue is a more intensive process. The degradation of polymer samples irradiated in vacuum is accompanied by the decay of the oxadiazole cycle proceeding with the elimination of oxygen taking part in subsequent polymer oxidation.