

УДК 541.64:542.943:539.3

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАМИДОВ В НАГРУЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

*Крашенинникова Г. А., Попов А. А., Каганский М. М.,
Привалова Л. Г., Заиков Г. Е.*

Методом ИК-спектроскопии в проходящем и отраженном свете исследовано влияние механических напряжений на скорость озона-кислородного окисления полиамида-12. Установлена граница кинетической области окисления, близкая к 1 мкм, в пределах которой диффузия озона в полимерную пленку не лимитирует скорость химического процесса. Показано, что механические напряжения не влияют на кинетику реакции полиамида с озоном. Наблюдаемая закономерность объясняется с позиций метода переходного состояния и конформационного анализа.

К числу наиболее используемых полимеров относятся полиамиды. Высокие прочностные свойства полиамидов позволяют применять их в технике, промышленности, строительстве, медицине, где они часто эксплуатируются в условиях механического нагружения. В настоящей работе исследовано влияние растягивающих напряжений на кинетику реакции озона с полиамидами. В проделанных ранее работах обнаружена механическая активация реакции гидролиза полiamидов [1]. Зафиксировано ухудшение механических свойств полiamида, подвергаемого одновременному воздействию растягивающих деформаций и активных газов, загрязняющих атмосферу (O_3 , NO_2 , O_2 , выхлопные газы) [2]. Было обнаружено значительное влияние механических напряжений на кинетику озона-кислородного окисления полиолефинов [3] и полидиеновых каучуков [4].

В работе использовали пленки полiamида-12 (ПА-12), $M_n=12\,000$. Ориентацию проводили методом локального нагревания [5] при $145-150^\circ$ и растягивающей нагрузке 150 МПа. Толщина ориентированных пленок $(8-9)\cdot10^{-6}$ м. Концентрацию озона определяли УФ-спектрально. Окисление полимерных пленок проводили при 60° и концентрацию озона $7\cdot10^{-2}$ и $0,7$ моль/м³. Полимерные образцы нагружали в режиме $\sigma=\text{const}$ в терmostатируемой камере, через которую продували озона-кислородную смесь. Степень окисления определяли ИК-спектрально на приборе «Spectord-71-JR» в проходящем и отраженном свете с использованием приставки МНПВО (кристалл KRS-5, угол 45° , $n=25$). Разрешающая способность прибора 1 см^{-1} . Режим съемки подбирали согласно общепринятой методике [18].

В качестве полосы сравнения в спектрах МНПВО использовали полосу поглощения при 1640 см^{-1} , которая относится к амидной связи (амид I) [19]. В процессе окисления амидные группы претерпевают изменения, что может приводить к уменьшению оптической плотности полосы 1640 см^{-1} . Отношение оптической плотности полосы продуктов реакции к оптической плотности полосы 1640 см^{-1} позволяет увеличить чувствительность степени превращения. Поскольку толщина пленок составляла $(8-9)\cdot10^{-6}$ м, использование полосы 1640 см^{-1} в проходящем свете как внутреннего стандарта затруднено. Поэтому внутренним стандартом для ИК-спектров в проходящем свете служила полоса при 720 см^{-1} , относящаяся к деформационным CH_2 -колебаниям и практически не меняющаяся в процессе окисления.

В процессе окисления наиболее заметные изменения в ИК-спектре наблюдались в области поглощения карбонильных групп — появлялись две полосы 1720 и 1675 см^{-1} (рис. 1). Они наиболее чувствительны к процессу окисления и относятся к продуктам окислительной деструкции, на что указывает характер накопления этих групп во времени (рис. 2). В исходных образцах наблюдается незначительное количество продуктов окисления, образующихся при приготовлении или хранении пленок. Оптическая плотность полос поглощения линейно растет с самого начала окисления. От-

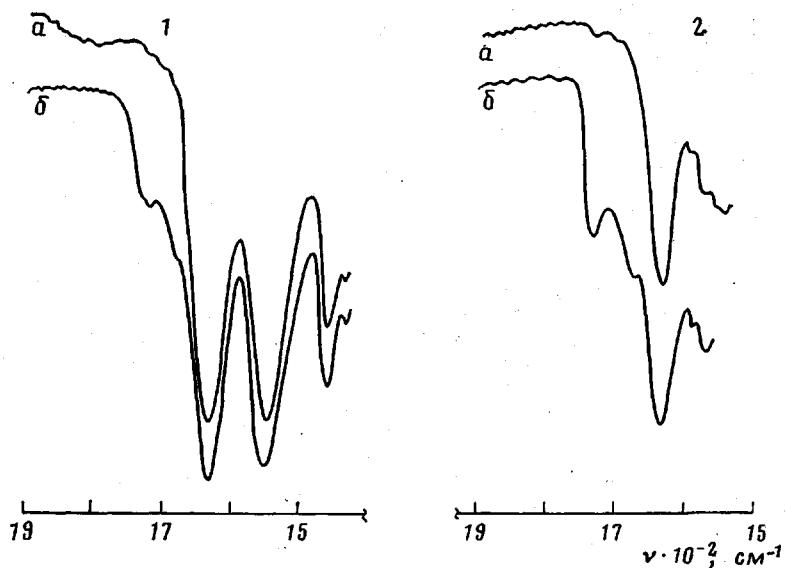


Рис. 1. ИК-спектры исходных (а) и окисленных (б) пленок ПА-12 в проходящем свете (1) и снятые с поверхности методом МНПВО (2)

клонение от линейной зависимости, указанной на рис. 2, объяснено нами уменьшением концентрации амидных групп в поверхностном слое. Однако при концентрации озона 0,7 моль/м³ сохраняется линейная зависимость до одного часа окисления. Поэтому для концентрации озона 0,7 моль/м³ время экспозиции не превышало 1 ч.

Необходимо определить кинетическую область, в пределах которой диффузия озона в пленку не лимитирует скорость реакции. С этой целью проводили одновременное окисление пленок ПА-12 различной толщины (рис. 3). Из рис. 3 видно, что начиная с толщины $3 \cdot 10^{-6}$ м (минимально достигнутая толщина пленки) уже наблюдается зависимость степени окисления от толщины, т. е. на глубине $1,5 \cdot 10^{-6}$ м и более от поверхности пленки процесс окисления в данных условиях протекает уже в диффузионной зоне. Так как он локализован на поверхности, то целесообразно использовать технику МНПВО, позволяющую получать спектры с поверхности глубиной до $1 \cdot 10^{-6}$ м [6].

В таблице приведены значения оптической плотности полосы поглощения 1720 см⁻¹, полосы сравнения 1640 см⁻¹ и их отношения в зависимости от степени поджига образца к кристаллу. Номер опыта соответствует увеличению степени поджига и росту оптической плотности полосы сравнения 1640 см⁻¹, меняющейся более чем в 5 раз. Отношение оптической плотности полосы 1720 см⁻¹ к оптической плотности полосы 1640 см⁻¹ остается постоянным независимо от степени поджига (исключение составляют опыты 1 и 5, что связано с ошибкой в измерении оптической плотности: для опыта 1 полоса 1720 см⁻¹ мала, для опыта 5 полоса 1640 см⁻¹ очень большая). Эти данные указывают на выход из кинетической области при толщинах выше $1 \cdot 10^{-6}$ м. Поэтому основные результаты настоящей работы (рис. 4) были получены с использованием метода МНПВО.

На рис. 4 показана зависимость степени окисления пленок ПА-12 от приложенного к ним напряжения. Окисление проводили в условиях при-

Изменение оптической плотности полос поглощения 1720 и 1640 см⁻¹ и их отношения от степени поджига

Опыт, №	$D_{1720} \text{ см}^{-1}$	$D_{1640} \text{ см}^{-1}$	$D_{1720} \text{ см}^{-1} / D_{1640} \text{ см}^{-1}$	Опыт, №	$D_{1720} \text{ см}^{-1}$	$D_{1640} \text{ см}^{-1}$	$D_{1720} \text{ см}^{-1} / D_{1640} \text{ см}^{-1}$
1	0,018	0,121	0,149	4	0,051	0,430	0,119
2	0,027	0,223	0,121	5	0,055	0,622	0,089
3	0,046	0,387	0,119				

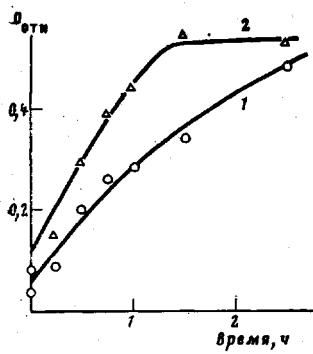


Рис. 2

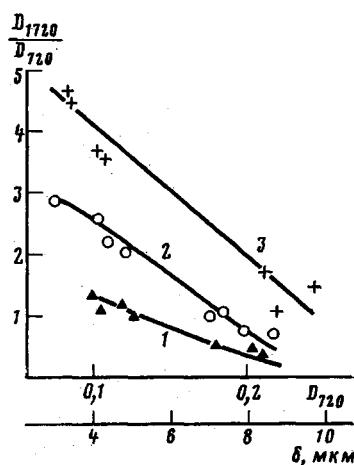


Рис. 3

Рис. 2. Накопление продуктов окисления в результате реакции ПА-12 с озоном во времени (в проходящем свете): 1 – D_{1720}/D_{720} , 2 – D_{1675}/D_{720}

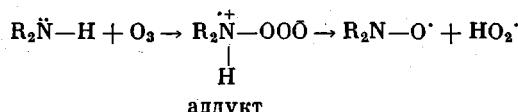
Рис. 3. Зависимость степени окисления ПА-12 от толщины пленок (в проходящем свете) при экспозиции пленок в озono-кислородной атмосфере 1 (1), 2 (2) и 3 ч (3). $[O_3] = 7 \cdot 10^{-1}$ моль/м³, 20°

Рис. 4. Зависимость степени окисления ПА-12 озоном от напряжения (МНПВО) при 60°: 1 – $[O_3] = 7 \cdot 10^{-1}$ моль/м³, $t_{\text{ок}} = 1$ ч; 2 – $[O_3] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/м³, $t_{\text{ок}} = 3$ ч

ложения внешней растягивающей нагрузки вдоль оси вытяжки (режим ползучести). Одновременно в тех же условиях для сравнения окисляли пленку полиамида без нагрузки. Съемку ИК-спектров проводили после снятия нагрузки в идентичных условиях (одинаковая степень поджима образца к кристаллу KRS-5). Отношение относительной степени окисления D_σ при нагрузке к аналогичной величине без нагрузки D_0 равно единице и не меняется во всем исследованном диапазоне σ . Влияние механических напряжений не удалось обнаружить и при изменении условий проведения опытов: концентрации озона и времени окисления. Если бы растягивающее напряжение влияло на скорость озono-кислородного окисления полиамида, в первую очередь оно отразилось бы на поверхностном слое, так как именно на поверхности полимерных пленок наблюдается повышенная концентрация перенапряженных связей при механическом нагружении образцов [7, 8]. Поэтому результаты исследования позволяют с достаточной уверенностью говорить об отсутствии влияния структурных деформаций на кинетику реакции озона с полиамидаами.

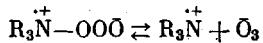
Полученные результаты можно связать с механизмом влияния структурных деформаций на кинетику химических реакций, приведенным в работе [9]. Независимость $D_{\text{оксл}}$ от σ (рис. 4) можно интерпретировать как отсутствие влияния структурных деформаций на величину энергетического барьера лимитирующей стадии окисления.

Механизм реакции озона с аминами, и особенно с амидаами, изучен недостаточно. В работах Бейли [10, 11] изучали взаимодействие O_3 с третичными, вторичными и первичными аминами, дающими различные продукты окисления. Для вторичных аминов схема взаимодействия дана в следующем виде [11]:

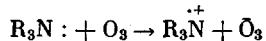


Предполагается, что аддукт либо сразу переходит в нитроксильный радикал, либо проходит через стадию образования гидроксиламина. Факт образования нитроксильных радикалов твердо установлен [12]. Они особенно легко образуются из ароматических аминов, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидина и других вторичных аминов [13]. Причем в зависимости от строения амина нитроксильные радикалы могут быть основными продуктами озонолиза.

Считают, что аддукт способен распадаться с образованием аминиевого кation-радикала [10]



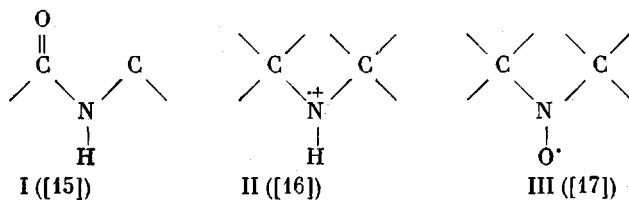
В работе [13] высказано предположение о том, что образование аминиевого кation-радикала в результате переноса электрона предшествует дальнейшим стадиям реакции



Перенос электрона вообще характерен для окисления алифатических аминов различными классами окислителей, причем это осуществляется чаще всего в медленной стадии [14].

По аналогии можно допустить образование подобных промежуточных продуктов и при озонировании амидов (аминиевого кation-радикала R_2RN^+ , аддукта $R_2RN - O_3$, радикала $R_2RN - O^\cdot$).

Рассмотрим известную из литературы пространственную структуру исходного амидного фрагмента и структуру возможных продуктов его превращения.



Все фрагменты имеют плоскую тригональную форму с углом α (угол CNC), близким к 120° (123° , 129° и 124° соответственно). Следовательно, переход из одной структуры в другую почти не требует пространственной перестройки.

Растягивающее напряжение должно, в первую очередь, привести к росту валентного угла α , поскольку его модуль упругости значительно ниже модуля упругости валентной связи [16]. Это приведет к увеличению потенциальной энергии не только каждого из рассматриваемых фрагментов, но и переходного состояния между I-II и II-III. Рост энергии можно выразить следующей формулой [15]:

$$E_{\text{угл}} = 0,5C(\Delta\alpha)^2,$$

где C — упругая постоянная, $\Delta\alpha$ — отклонение валентного угла от оптимального значения.

При исходной заданной деформации в пределах превращения I → II → III величина $E_{\text{угл}}$ практически не меняется. Следовательно, если лимитирующая стадия реакции ПА-12 с озоном сопровождается одним из указанных превращений, то растягивающее напряжение не может изменить энергию активации этой стадии, а значит, и скорость реакции, измеряемую на опыте. С этих позиций объясняется экспериментально наблюдаемая независимость скорости реакции окисления от нагрузки (рис. 4).

Прямые доказательства образования аддукта $R_3N^+ - OOO$ отсутствуют. Бейли [10] предположил его существование для объяснения одновременного образования оксидов третичных аминов и продуктов окисления за-

местителей. У других аминов образование аддукта предполагается для общности, по аналогии с третичными. Поэтому можно строить только предположения о его структуре. Вероятно, азот имеет здесь sp^3 -гибридизацию и углы СNC, приближающиеся к тетрагональным. В таком случае, если образование аддукта вообще имеет место, то ни его возникновение, ни его дальнейшее превращение не могут осуществляться в лимитирующей стадии.

Углеводородный фрагмент полимерной цепи, видимо, не затрагивается в данных условиях, иначе это отразилось бы на изучаемой зависимости, как при озонном окислении нагруженного полиэтилена [3].

Литературными данными подтверждается, что именно механизм химической реакции определяет характер влияния напряжений на кинетику изучаемого окислительного процесса. Для реакции гидролиза полиамидов наблюдалось заметное понижение энергии активации процесса под влиянием напряжения [1]. Хотя в цитируемой работе экспериментально наблюдаемая механическая активация не обсуждается с точки зрения механизма реакции, нам представляется это целесообразным.

Гидролиз сопровождается разрывом связи N—CO. Растворяющая деформация может лишь облегчать образование переходного состояния с увеличенным расстоянием N—CO, т. е. ускорять данный химический процесс.

Влияние структурных напряжений особенно очевидно проявляется при окислении моно- и бициклических третичных аминов под действием $K_3Fe(CN)_6$. В медленной стадии происходит перенос электрона, который должен сопровождаться перестройкой атома азота из тетрагонального в тригональное состояние. Причем переходное состояние близко по структуре к плоскому катион-радикалу. Однако многие циклические соединения имеют жесткую структуру, поэтому скорость окисления чувствительна к тем конформационным ограничениям циклов, которые возникают в процессе окисления. В результате этого, например, константа скорости окисления восьмичленного цикла на три порядка больше аналогичной величины для шестичленного цикла.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено, что озонное окисление проходит в поверхностном слое полiamидной пленки, диапазон толщин, в пределах которых реакция идет в кинетическом режиме, не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ м. Растворяющие напряжения не оказывают влияния на скорость озono-кислородного окисления полiamидов. Это позволило сделать некоторые заключения о механизме, а именно, исключить возможность образования в лимитирующей стадии процесса такого соединения, в котором азот имел бы конфигурацию, заметно отличающуюся от тригональной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берштейн В. А., Егорова Л. М. Высокомолек. соед. А., 1977, т. 19, № 6, с. 1260.
2. Devries K. L., Igarashi M. In: IUPAC 28th Macromolec. Symp. Amherst, 1982, p. 795.
3. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Блинов Н. Н., Заиков Г. Е. Докл. АН ССР, 1980, т. 253, № 5, с. 1169.
4. Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенинникова Г. А., Заиков Г. Е. Докл. АН ССР, 1979, т. 248, № 2, с. 396.
5. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Завод. лаб., 1963, т. 29, № 5, с. 944.
6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970, с. 35.
7. Джалилов Ф., Веттегрень В. И., Новак И. И. В кн.: Тез. II Всесоюз. симп. по активной поверхности твердых тел. Тарту, 1977, с. 38.
8. Джалилов Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН ССР, 1983, с. 25.
9. Попов А. А., Заиков Г. Е. Докл. АН ССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1178.
10. Baily Philip S., Keller J. E. J. Organ. Chem., 1968, v. 33, № 7, p. 2675.
11. Baily Philip S., Keller J. E., Garter T. P. J. Organ. Chem., 1970, v. 35, № 8, p. 2777.
12. Разумовский С. Д., Бучаченко А. Л., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г., Заиков Г. Е. Докл. АН ССР, 1968, т. 183, № 5, с. 1106.
13. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 280.
14. Грагеров И. П., Скруни Л. К., Геллер Б. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 1, с. 149.
15. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974, с. 361.
16. Danen W. C., Rickard R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 9, p. 3254.

17. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 155.
18. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1970, с. 28.
19. Деханд И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 319.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.III.1984

OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAMIDES IN LOADED STATE

*Krasheninnikova G. A., Popov A. A., Kaganskii M. M.,
Privalova L. G., Zaikov G. Ye.*

Summary

The influence of mechanical stresses on the rate of ozone-oxygen oxidation of polyamide-12 has been studied by ATR IR-spectroscopy method. The limit of the kinetic region of oxidation was found close to 1 mcm when the ozone diffusion did not affect the rate of the chemical process. The mechanical stresses were shown not to affect the kinetics of the reaction of polyamide with ozone. The observed regularity was explained from the viewpoint of transitional states method and conformational analysis.