

УДК 541.64:539.21

**ЦЕПНОЕ ПОСТРАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ
N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛДИАМИНДИФЕНИЛМЕТАНА
В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ**

Колников О. В., Виницкая И. А., Миличук В. К.

Изучены закономерности и механизм пострадиационного окисления N,N,N',N'-тетраметилдиаминдинфенилметана в ПВХ, облученном при 77 К, в присутствии СBr₄. Методом спектрофотометрии и ЭПР установлено сенсибилизирующее влияние вводимых добавок на реакцию дегидрохлорирования ПВХ. Образующиеся при нагревании полиенильные радикалы ПВХ участвуют в окислении амина в области температур 200–300 К, увеличивая радиационный выход окисленной формы амина в 50 раз. Пострадиационное окисление амина в области 77–200 К происходит с участием катион-радикалов амина, а в интервале 200–300 К – полиенильных радикалов.

Ранее нами было установлено, что ароматический амин – N,N,N',N'-тетраметилдиаминдинфенилметан в пленках ПВХ в присутствии СBr₄ при 300 К под действием γ -излучения на воздухе претерпевает цепное окисление и высказано предположение об участии в этой реакции полиенильных свободных радикалов ПВХ [1]. Цель настоящей работы – выяснение роли полиенильных макрорадикалов и кислорода в окислении амина. Исследование пострадиационных химических превращений в полимерных пленках, облученных при 77 К, позволяет получить информацию о механизме радиационно-индуцированных процессов в полимерных системах.

Полимерные пленки готовили по методике [1]. Концентрацию добавок амина и СBr₄ варьировали в пределах 0,1–0,5 моль/м³. Образцы облучали как в вакууме (0,1 Па), так и на воздухе на γ -установке ⁶⁰Со до доз 10²–3·10⁴ Гр при 77 К. Затем измеряли электронные спектры поглощения и спектры ЭПР по мере разогрева образца до 300 К. После облучения кювету с образцами устанавливали в оптический термостат с регулируемой температурой для измерения спектров поглощения, которые снимали на спектрофотометре SP-700. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре РЭ-1306 в комплекте с вычислительным комплексом на основе мини-ЭВМ ДЭ-28.

Спектры поглощения. При низкотемпературном радиолизе пленок ПВХ в присутствии электронодонора, в роли которого выступает амин (A), происходит образование его катион-радикалов A⁺ и окисленной формы амина A⁺ (краситель Михлера). При разогреве пленки до комнатной температуры выход A⁺ возрастает в несколько раз [2]. Исследовали влияние элек-

Радиационно-химический выход окисленной формы амина в пленках ПВХ и ПС, облученных при 77 К

Состав	Условия облучения	Величина G (A ⁺)	
		77 К	300 К
ПВХ + 0,5 моль/л амина + 0,5 моль/л СBr ₄	Вакуум	0,2	15
	Воздух	0,1	5
ПВХ + 0,2 моль/л амина + 0,1 моль/л СBr ₄	Вакуум	0,04	2,0
	Воздух	0,03	1,5
ПС + 0,3 моль/л амина + 0,1 моль/л СBr ₄	Воздух	0,02	0,01

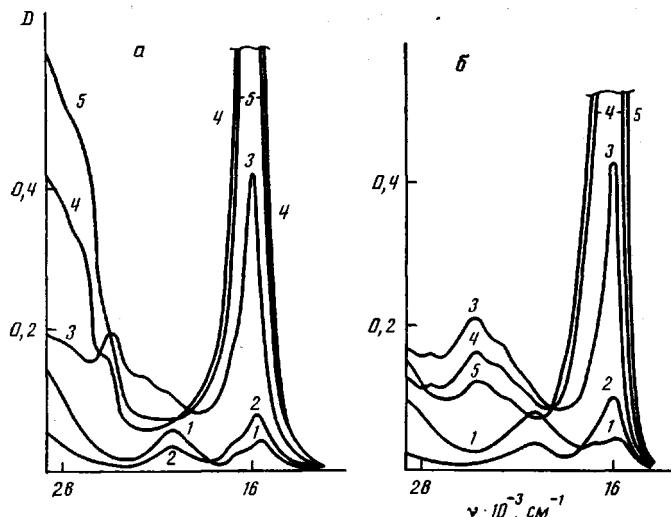


Рис. 1. Спектры поглощения γ -облученной при 77 К дозой 25 кГр пленки ПВХ + 0,2 моль/л амина + 0,1 моль/л СВг₄ при температурах разогревания 77 (1), 190 (2), 273 (3), 288 (4) и 300 К (5) на воздухе (а) и в вакууме (б)

троноакцепторной добавки СВг₄ на пострадиационное окисление амина в пленках ПВХ, облученных при 77 К и разогретых до 300 К. Введение в систему электроноакцепторной добавки СВг₄ увеличивает выход А⁺ при нагревании облученного образца в 50 раз. Повышенные значения $G(A^+) \sim 5$ на воздухе и ~ 15 в вакууме (таблица) свидетельствуют о цепном характере пострадиационного окисления амина.

На рис. 1 показаны пострадиационные изменения в спектрах поглощения пленок ПВХ с добавками амина и СВг₄ на воздухе и в вакууме. В спектрах поглощения облученных при 77 К образцов наблюдали полосы поглощения катион-радикалов амина с максимумом при 16 200 см⁻¹ (кривая 1). Для пленок с концентрациями добавок 0,5 кмоль/м³ значение радиационных выходов этих продуктов при 77 К составляли: $G(A^+) \sim 2$, а $G(A^+) \sim 0,2$. Дальнейшее нагревание пленок до 200 К приводило к исчезновению катион-радикалов амина и соответствующему возрастанию поглощения при 16 200 см⁻¹ в 2 раза вследствие окислительно-восстановительной реакции. Окисление амина, возможно, происходит с отрывом атома водорода от метиленовой группы катион-радикалов А⁺ при их взаимодействии со свободными радикалами, образующимися в первичных радиационно-химических реакциях. Известно, что алкилароматические амины, в том числе исследуемый амин, являются активными захватчиками свободных радикалов и тем самым проявляют защитное антиокислительное действие на углеводородные масла [3]. При температурах выше 200 К в спектрах появляется набор полос поглощения в области 28 000–20 000 см⁻¹ (кривая 3). Их максимумы при 27 200, 24 800, 23 000 и 21 600 см⁻¹ характерны для свободных радикалов ПВХ полиенильного типа с длинами цепей сопряжения $n=4-7$ [4]. Источник этих радикалов – реакция дегидрохлорирования ПВХ – начинается при температуре около 200 К [4, 5]. Примерно до 250 К в системе наблюдали накопление полиенильных радикалов, а затем при более высоких температурах их полосы поглощения исчезали.

В присутствии атмосферного кислорода в ПВХ одновременно с дегидрохлорированием развивается цепной процесс окисления полимера с образованием гидропероксидных и карбонильных групп [6, 7]. В связи с этим в интервале 250–300 К в спектрах поглощения были отмечены изменения в УФ-области спектра, которые выражались в непрерывном возрастании поглощения, обусловленного полиенами и продуктами их окисления. В то же время в видимой области спектра обнаружено прекращение роста по-

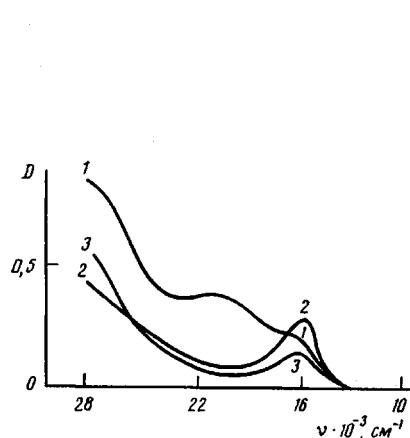


Рис. 2

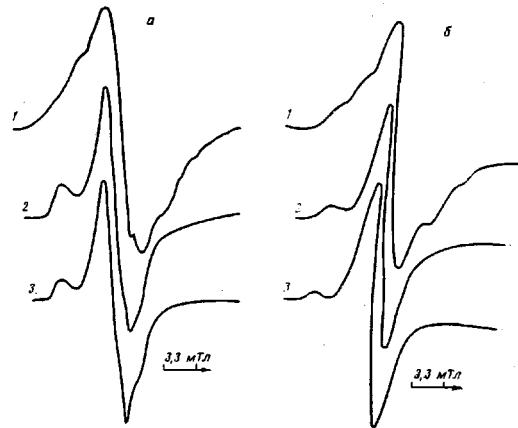


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения γ -облученной при 77 К дозой 94 кГр пленки ПС+ $+0,2$ моль/л амина+ $0,1$ моль/л СВг₄ при температурах разогревания 77 (1), 190 (2) и 300 К (3) на воздухе

Рис. 3. Спектры ЭПР γ -облученной при 77 К дозой 34 кГр пленки ПВХ+ $0,5$ моль/л амина+ $0,5$ моль/л СВг₄ при температурах разогревания 77 (1), 245 (2) и 300 К (3) на воздухе (а) и в вакууме (б)

глощения при $16\text{--}200\text{ см}^{-1}$, а затем уменьшение его при $285\text{--}300\text{ К}$ (рис. 1, а, кривая 5). В вакууме такие изменения в спектрах поглощения не были замечены, хотя исчезновение полиенильных радикалов происходило, как и на воздухе, со значительной скоростью (рис. 1, б, кривые 4, 5). Известно, что в чистом ПВХ концентрация полиенильных радикалов мало меняется в области $250\text{--}300\text{ К}$, что свидетельствует о незначительном влиянии кислорода при этих температурах на их гибель [8]. Поэтому наблюданное уменьшение концентрации полиенильных радикалов в пленках ПВХ с добавками амина и СВг₄ связываем с их участием в реакции окисления амина. Таким образом, изменения в спектрах поглощения можно объяснить протеканием в системе следующих цепных процессов: дегидрохлорирования ПВХ; окисления амина с образованием соли $A^+\text{Br}^-$; окисления ПВХ атмосферным кислородом с образованием гидропероксидных групп; восстановления соли $A^+\text{Br}^-$ посредством гидропероксидов.

На важную роль полиенильных радикалов в цепном окислении амина указывает использование вместо ПВХ других полимерных матриц, например ПС или ПММА, в которых на первой стадии радиолиза при 77 К образуются аналогичные продукты — алкильные радикалы, катион-радикалы A^+ и катионы A^+ со сравнимыми выходами (рис. 2). Однако последующий разогрев образцов до комнатной температуры не приводит к цепному окислению амина, как в ПВХ, в связи с отсутствием в них радикалов полиенильного типа. Даже наоборот, в ПС вблизи 300 К выход A^+ уменьшается, возможно, как и в ПВХ, в результате восстановления его гидропероксидами.

Спектры ЭПР. Методом ЭПР были исследованы парамагнитные продукты, образующиеся при низкотемпературном радиолизе пленок ПВХ с добавками и при их нагревании на воздухе и в вакууме (рис. 3). Спектры ЭПР облученных образцов представляют собой широкую линию ($\Delta H \sim 17\text{ мТл}$) со слабо выраженной сверхтонкой структурой, характерной для алкильных радикалов ПВХ. Определенный вклад в этот спектр, по-видимому, вносят катион-радикалы амина. Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры спектр ЭПР сужается в связи с гибелю алкильных и образованием полиенильных радикалов в процессе дегидрохлорирования ПВХ. Спектр ЭПР полиенильных радикалов ПВХ при комнатной температуре представляет собой синглет шириной $\sim 2,6\text{ мТл}$ [5]. Кроме того, спектр ЭПР приобретает асимметричную форму, что является результатом образования пероксидных радикалов. Основной эффект атмосферного кис-

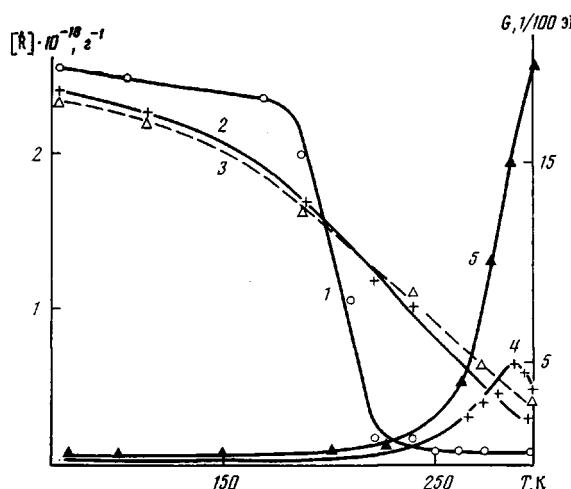


Рис. 4. Зависимость от температуры разогревания концентрации парамагнитных центров γ -облученных при 77 К дозой 34 кГр пленок ПВХ (1), ПВХ+0,5 моль/л амина+0,5 моль/л СВг₄ на воздухе (2) и в вакууме (3) и $G(A^+)$ на воздухе (4) и в вакууме (5)

лорода проявляется в том, что он окисляет прежде всего алкильные радикалы [7]. Поэтому вначале (до 250 К) концентрация пероксидных радикалов возрастает, а при дальнейшем повышении температуры их доля в суммарном спектре снижается. К уменьшению концентрации пероксидных радикалов приводит также вакуумирование образцов (рис. 3, б).

На основании полученных данных можно заключить, что при температурах разогрева выше 250 К спектр ЭПР представляет собой суперпозицию сигналов от полиенильных и пероксидных радикалов. Наиболее вероятно, что с кислородом реагируют радикалы, которые не содержат лабильный атом хлора в β -положении, т. е. радикалы вида $\sim\text{CH}_2 - \text{CCl} - \text{CH}_2\sim$ и $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n - \text{CH} - \text{CH}_2\sim$ [7].

На рис. 4 представлены зависимости концентрации парамагнитных центров (ПЦ) от температуры разогрева исходного ПВХ, облученного на воздухе (кривая 1), и образцов ПВХ с добавками, облученных на воздухе (кривая 2) и в вакууме (кривая 3). Для исходного ПВХ пострадиационный разогрев до 200 К приводит к медленному уменьшению концентрации ПЦ. Считают, что эти изменения обусловлены в основном рекомбинацией алкильных макрорадикалов с образованием спивок [5]. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается резкий спад кривой 1, который объясняют превращением алкильных радикалов в пероксидные и их последующей гибелью [5, 9]. В области 250–300 К концентрация ПЦ снижается очень медленно, так как в этом случае парамагнетизм образца обусловлен главным образом стабильными полиенильными радикалами.

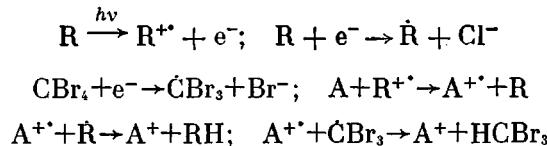
Введение добавок в ПВХ мало влияет на концентрацию и скорость гибели ПЦ в области 77–200 К. Однако для более высоких температур (200–300 К) их влияние существенно и проявляется в значительном увеличении концентрации ПЦ, что свидетельствует об ускоряющем действии добавок на реакцию дегидрохлорирования. Возрастание скорости гибели ПЦ указывает на участие полиенильных радикалов в химическом взаимодействии с введенными добавками, тем более что влияние кислорода практически не наблюдается (кривые 2, 3).

Для выяснения характера этого взаимодействия были измерены радиационные выходы $G(A^+)$ при разогреве образцов, облученных на воздухе и в вакууме (рис. 4, кривые 4, 5). На кривых можно выделить два основных температурных участка. Один из них соответствует области 77–200 К, соответствующей медленному нарастанию выхода A^+ . Как следует из спектров поглощения (рис. 1), на данном участке амин окисляется вследствие превращения его катион-радикалов, образованных непосредст-

венно во время облучения. На участке, соответствующем интервалу 200–300 К выход A^+ быстро возрастает за счет окислительно-восстановительной реакции, которая развивается в системе одновременно с реакцией дегидрохлорирования. С ростом скорости окислительно-восстановительной реакции выход A^+ сильно зависит от наличия кислорода. В вакууме $G(A^+)$ возрастает непрерывно по мере разогревания облученного образца во всей исследованной области температур (рис. 4, кривая 5). В атмосфере воздуха аналогичная кривая 4 проходит через максимум вблизи комнатной температуры. Максимальная величина $G(A^+)$ зависит от условий приготовления пленки, условий ее обработки и измерения. При этом чем больше кислорода в образце, тем ниже значение $G(A^+)$. Уменьшение $G(A^+)$ с повышением температуры указывает на протекание восстановительной реакции. Повидимому, в процессе окисления ПВХ кислородом в системе образуется продукт, который восстанавливает A^+ . Таким продуктом, как было предположено, могут быть гидропероксиды, которые образуются в ПВХ в присутствии кислорода по цепному механизму [7]. Действительно, из сравнения хода кривых 2 и 4 следует, что появление максимума $G(A^+)$ заметно не отразилось на скорости гибели полиенильных радикалов, которые преобладали в сигнале ЭПР в данном интервале температур. Вероятно, полиенильные радикалы не причастны к реакции восстановления A^+ .

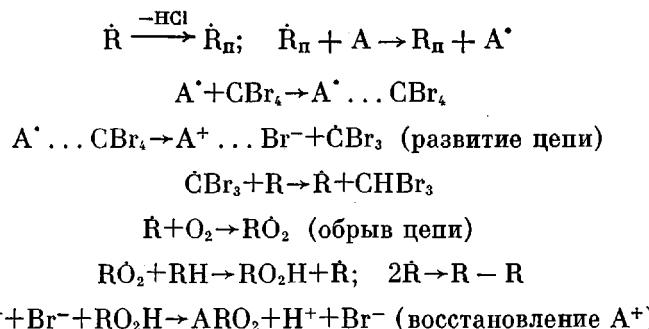
Таким образом, согласно сделанному выше предположению в системе одновременно с реакцией дегидрохлорирования протекают две конкурирующие цепные реакции. В одной из них полиенильные радикалы расходятся на окисление амина, в другой окисленный амин взаимодействует с гидропероксидами, претерпевая восстановление. Скорость первой зависит от реакции дегидрохлорирования, а скорость второй – от реакции окисления ПВХ кислородом.

Механизм пострадиационного окисления амина. На основании полученных данных предложена схема пострадиационного окисления амина в ПВХ в присутствии CBr_4 . При разогревании образца в области температур 77–200 К катион-радикалы A^+ , которые образуются при γ -облучении, взаимодействуют с алкильными макрорадикалами \dot{R} ПВХ или с CBr_3 , превращаясь в A^+ по схеме



Величина $G(A^+)$ в указанном интервале температур увеличивается в 2 раза и мало зависит от присутствия кислорода.

При температурах выше 200 К амин окисляется по цепному механизму. Эта реакция протекает с участием сравнительно стабильных полиенильных радикалов, у которых (в отличие от алкильных) неспаренный электрон делокализован по полиеновой цепочке макромолекулы, по схеме



Здесь \dot{R} – алкильный радикал, \dot{R}_n – полиенильный радикал.

В соответствии со схемой β -хлоралкильные (или аллильные) макрорадикалы ПВХ инициируют реакцию дегидрохлорирования. В процессе

дегидрохлорирования образуются полиенильные радикалы с относительно короткими цепями сопряжения: $n=4-7$. Молекулы амина, являясь акцепторами свободных радикалов, взаимодействуют с ними, образуя радикалы А', которые в свою очередь формируют промежуточные донорно-акцепторные комплексы с СBr₄. Ранее сообщали о комплексообразовании молекулы А с СBr₄ [1]. Свободные радикалы амина должны обладать большой электронодонорной способностью, так как они имеют более низкие потенциалы ионизации, чем исходные диамагнитные молекулы. Таким образом, полиенильные радикалы с низкой реакционной способностью, создавая низкомолекулярный свободный радикал амина, который образует комплексы с переносом заряда с молекулами СBr₄, диссоциирующие вследствие полного переноса заряда на СBr₄, инициируют цепной процесс окисления амина. Имеются сведения, которые подтверждают возможность образования таких комплексов [10]. В обрыве цепи активную роль играет кислород, как растворенный в полимере, так и диффундирующий в глубь образца извне, образуя в ПВХ гидропероксиды по цепному механизму. Последние способны восстанавливать катион амина.

ЛИТЕРАТУРА

- Лисовская И. А., Колинов О. В., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 1. С. 27.
- Котов Б. В. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972. С. 89.
- Бахтирадзе Г. Ш., Эдилашвили И. Л., Александров А. Л. // Изв. АН ССР. Сер. хим. 1980. № 1. С. 69.
- Ohnishi S., Makayama J., Nitta J. // J. Appl. Polymer Sci. 1962. V. 6. № 24. P. 629.
- Lawton E. J., Balwit J. S. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 815.
- Decker Ch. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 11. P. 3321.
- Decker Ch. Degradation and Stabilisation of PVC. L., N. Y., 1984. P. 81.
- Rabek J. F., Canbäck G., Lucky J., Ranby B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 6. P. 1447.
- Loy B. R. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 1. P. 58.
- Подходенко В. Д., Дегтерев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С. Проблемы химии свободных радикалов. Киев, 1984. С. 227.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1.VIII 1986

CHAIN POSTRADIATION OXIDATION OF N,N,N',N'-TETRAMETHYLDIAMINODIPHENYL METHANE IN POLYVINYL CHLORIDE

Kolninov O. V., Vinitskaya I. A., Milinchuk V. K.

S u m m a r y

Regularities and mechanism of postradiation oxidation of N,N,N',N'-tetramethyldiaminodiphenyl methane in PVC irradiated at 77 K in the presence of CBr₄ have been studied. The sensitizing effect of introduced additives on dehydrochlorination of PVC has been detected using spectrophotometry and ESR methods. Polyenyl radicals formed in PVC under heating participate in oxidation of amine in the 200–300 K range increasing the radiational yield of oxidized amine form in 50 times. Postradiation oxidation of amine in the 77–200 K range proceeds with participation of cation-radicals of amine, while in the 200–300 K range – of polyenyl radicals.