

УДК 541.64 : 537.523

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАМИДОВ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

Митченко Ю. И., Логотовская В. Д., Фенин В. А.,  
Зяблицкая В. П., Чеголя А. С.

Методом масс-спектрометрии проведен анализ процесса выделения летучих продуктов при деструкции ПА в газовом разряде. Энергия, передаваемая частицами газа макромолекуле, мигрирует по полимерной цепи и локализуется на наиболее слабой химической связи, вызывая ее деструкцию. Этот процесс не зависит от типа газа.

Обработка полимерных материалов в газовом разряде пониженного давления приводит к изменению физических и химических свойств поверхности полимеров. Процессы, протекающие на границе ионизованного газа — поверхность полимера, связаны с энергообменом между активными компонентами разряда и полимерными макромолекулами. При этом протекает ряд процессов, затрагивающих структуру макромолекулы, одним из которых является ее деструкция. Анализ деструкционных процессов позволяет рассмотреть характерные особенности взаимодействий между разрядом и макромолекулой.

Методом масс-спектрометрии исследовали состав газовой среды, выделяемой при обработке электрическим разрядом в различных газах ароматических — полиметафениленизофталамид (ПМФИА) и алифатических (ПА-6) полиамидов.

Использовали ВЧ-разряд при давлении 133–344 Па, запись масс-спектров осуществляли на масс-спектрометре МИ-1201. Перед записью спектра ячейки с образцом очищали и вакуумировали до глубокого вакуума, затем заполняли исследуемым газом и помещали в зону генерации разряда. После обработки разрядом ячейка подсоединялась к системе напуска спектрометра. Чистота исходных газов составляла 97–99 %. Состав газовых продуктов оценивали в мол. %. Используемые для исследований образцы ПМФИА с  $M=3 \cdot 10^4$  и ПА-6 с  $M=2 \cdot 10^4$ , полученные по стандартной методике, ранее очищали и сушили.

Предварительные исследования показали, что разряд, создаваемый в реакторе без полимера, не вызывает изменений в составе газовой среды.

Внесение в газовый разряд полимерного материала приводит к резкому изменению газового состава за счет выделения летучих продуктов деструкции макромолекул. В таблице представлен состав продуктов после обработки ПМФИА и ПА-6 в различных газах.

При анализе данных таблицы следует подчеркнуть некоторые экспериментальные факты. Так, при обработке ПМФИА газовым разрядом выделяется большое количество летучих продуктов (92–99 мол. %), при этом их количество слабо зависит от вида газа. Для ПА-6 в газовом разряде в кислороде и дейтерии образуется 100–95 мол. % летучих, а аргона и водорода 23–28 мол. %. При обработке ПА-6 в кислороде последний расходуется почти полностью. Основными компонентами при обработке газовым разрядом являются CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>, в то время как при термодеструкции, например, ПА-6 не выделяется значительных количеств CO, а термодеструкция ПМФИА не сопровождается выделением водорода.

К настоящему времени наиболее полно изучены процессы термо- и термоокислительной деструкции полимеров. В ряде работ [1, 2] показано, что для ПА возможны два основных механизма распада — гомолитический и гидролитический. Однако при гомолитической деструкции может выделяться вода, и процесс, начавшийся как гомолитический, превращается в гидролитический.

Результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов (мол. %), выделяемых при деструкции ПА

Газ	Состав газовой фазы *																
	Ar	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HCN	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	D <sub>2</sub>	CHD <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> HD <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Другие углеводороды
Аргон	7,6 81,4	—	16,1 13,9	63,1 1,6	2,2 2,6	8,5 —	1,1 —	1,4 —	— 0,5	—	—	—	—	—	—	—	
Кислород	—	0,2 —	— 49,8	69,5 19,8	20,9 30,4	9,4 Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Водород	—	0,3 —	21,3 7,8	64,5 0,9	2,7 77,7	11,2 3,8	—	—	— 8,7	— 0,3	— 0,8	—	—	—	—	—	
Дейтерий	—	0,4 2,6	16,2 34,6	64,4 38,2	2,2 4,9	12,3 3,6	—	2,0 —	—	— 2,2	—	0,4 1,8	2,0 4,5	0,2 5,1	— 1,9	— 1,5	0,2 1,7
Вакуум ** 678 К (ПМФИА) [6]	—	—	40,6	46,0	0,4	7,0	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	6,2
673 К (ПА-6) [2]	—	—	—	59,4	—	35,6	—	—	0,2	—	—	—	—	—	0,3	4,5	

\* В числителе представлены данные для ПМФИА, в знаменателе — для ПА-6. Время воздействия газового разряда для всех систем 30 мин.

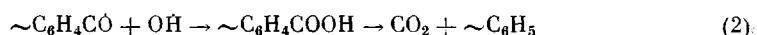
\*\* Термодеструкция.

При воздействии газового разряда на ПА эти процессы играют определенную роль, но в гораздо меньшей степени. Так, масс-спектрометрический анализ при термодеструкции ПА-б дает в составе газовой среды 35 мол.% воды [1, 2], а при обработке в газовом разряде в зависимости от газа максимальное содержание составляет 3,6 мол.%. Эти различия, по-видимому, связаны с тем, что при взаимодействии с газовым разрядом полимер не подвергается большим термическим возбуждениям и все процессы в основном протекают в конденсированной фазе при низкой кинетической подвижности макромолекул. Поэтому наиболее вероятным механизмом, обуславливающим появление молекул воды, является взаимодействие концевых амино- или карбоксильных групп с амидными группами соседних цепей с образованием разветвленных макромолекул по схеме, предложенной в работе [3].

Под действием излучения газового разряда может также наблюдаться отрыв атома водорода от макромолекул [4]. Наряду с процессом диссоциации воды в газовом разряде этот процесс способствует значительному преобладанию водорода в составе летучих соединений при обработке в разряде в отличие от процесса термодеструкции.

При анализе деструкционных превращений, происходящих при действии газового разряда, важным вопросом является объяснение процессов образования двуокиси углерода. Некоторое количество  $\text{CO}_2$  образуется при декарбоксилировании концевых карбоксильных групп. В работе [5] предсказывалась возможность выделения двуокиси углерода при гомолитическом распаде связи  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$  с образованием фенилизоцианатных фрагментов и их последующей конденсацией с выделением  $\text{CO}_2$ , либо гидролиза, также с выделением  $\text{CO}_2$ . Однако прямых доказательств этих реакций нет. Не получены они и в нашем случае, поскольку ИК-спектры образцов до обработки в газовом разряде и после почти идентичны.

Учитывая большое количество выделяемого  $\text{CO}_2$  при обработке газовым разрядом, следует предположить, что источником должны служить реакции, затрагивающие основную полимерную цепь. Анализ возможных механизмов распада показывает, что наиболее приемлемым является распад связи С—N амидной группы. Образующиеся при этом активные радикалы взаимодействуют с гидроксильным радикалом с образованием карбоксильных групп, последующее декарбоксилирование которых приводит к выделению  $\text{CO}_2$ .



Наблюдаемые большие количества выделяемой  $\text{CO}_2$  при воздействии разряда на ПМФИА, по-видимому, вызваны тем, что связь С—N в этом полимере наиболее слабая. Согласно работе [6], энергия связи  $\text{NH}-\text{CO}$  составляет 225 кДж/моль, в то время как энергия связи  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}$  290–390 кДж/моль,  $\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4$  360 кДж/моль. Следовательно, в процессе действия газового разряда на ПА деструкционные процессы обусловлены наличием наиболее слабой химической связи в полимере.

Именно с этим связан тот факт, что при взаимодействии разряда с ПА-б  $\text{CO}_2$  в значительных количествах не образуется, поскольку для ПА-б наиболее слабой является связь  $\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CO}$  с энергией 285 кДж/моль, которая при своем разрушении не является источником реакций, протекающих с выделением  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, в процессах взаимодействия газового разряда с полимером возбуждение макромолекулы связано не с химическими взаимодействиями, а обусловлены передачей энергии от высоконергетических частиц, содержащихся в разряде, к макромолекуле. Из результатов, представленных выше, видно, что предпочтительным является разрушение наиболее слабой связи. Из этого следует, что энергия электронного возбуждения мигрирует по цепи полимера. В результате миграции поглощенная полимером энергия локализуется на определенных связях, что приводит к их разрыву.

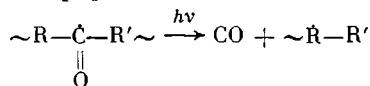
Чем выше энергия связи, тем менее вероятно ее разрушение. Именно поэтому обработка ПМФИА в аргоновом разряде сопровождается выделением большего количества летучих, нежели обработка ПА-6 в тех же условиях. Наличие в макромолекуле связей с большей энергией требует для их разрушения существования более высокоэнергетических частиц. В результате в соответствии с функцией распределения частиц по энергиям, их количество резко падает, что также снижает эффективность деструкционных процессов. С названными причинами связано также большое количество  $\text{CO}_2$ , выделяемое ПМФИА по сравнению с ПА-6.

Наряду с выделением  $\text{CO}_2$  при деструкции амидной связи может выделяться окись углерода по схеме



возможна также рекомбинация радикалов  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$  с выделением  $\text{CO}$  и образованием дифенильных группировок.

Еще одним источником образования  $\text{CO}$  является поглощение излучения, возникающего в газовом разряде, которое поглощается карбоксильными группами и приводит к образованию ацильных радикалов, которые в дальнейшем под действием света могут диссоциировать с образованием алкильного радикала и  $\text{CO}$  [7]



Поскольку процессы, связанные с выделением  $\text{CO}$ , более многостадийны, нежели образование  $\text{CO}_2$ , количество выделяемого  $\text{CO}$  меньше, чем  $\text{CO}_2$ , на начальных стадиях взаимодействия с разрядом; с увеличением времени взаимодействия количество  $\text{CO}$  возрастает. Особенно ясно это проявляется для ПА-6, для которого образование  $\text{CO}_2$  заторможено за счет разницы в характере «слабой» связи по сравнению с ПМФИА.

Общность механизма распада полимера при взаимодействии с разрядом, связанная с локализацией энергии на «слабой» связи, четко прослеживается при анализе летучих в разряде различных газов, поскольку существенных изменений состава летучих не прослеживается. При этом проявляются лишь некоторые особенности химической природы газов.

При использовании кислорода в газовом разряде возникает атомарный кислород с высокой реакционной способностью, очень активно проходит процесс отрыва атома водорода и образование гидроксильного радикала, что увеличивает выход  $\text{CO}_2$  по реакции (2). Наряду с этим для ПА-6 кислород способствует образованию перекисных соединений, распадающихся с выделением  $\text{CO}$ , что приводит к экспериментально наблюдаемому увеличению его содержания.

В водородном разряде, как и в аргоновом, водород не захватывается и не связывается в какие-либо химические соединения. Поэтому наблюдаемое для ПМФИА уменьшение доли водорода в смеси вызвано в основном не процессами, потребляющими водород, а выделением большого количества летучих.

Следовательно, в отличие от термодеструкционных процессов при взаимодействии с газовым разрядом ПМФИА менее устойчив к деструкции полимером, нежели ПА-6. Большая устойчивость к деструкции в плазме газового разряда ПА-6 связана с тем, что для него энергия химических связей выше, чем у ПМФИА, и обусловлена тем, что при действии разряда различных газов основной механизм деструкционных процессов связан с миграцией энергии по полимерной цепи и локализацией ее на наиболее «слабой» химической связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. С. 415.
- Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. С. 326.
- Аксенова В. П. Дис. ... канд. хим. наук. Калинин: КГУ, 1974. С. 148.

4. Гриневич В. И., Максимов А. И. // Применение низкотемпературной плазмы в химии. М., 1981. С. 135.
5. Рафиков С. Р., Челнокова Г. Н., Родэ В. В., Журавлева И. В., Сорокина Р. А. Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 652.
6. Краснов Е. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1975. С. 360.
7. Милинчук В. К., Клиншпоунт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 262.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
23.III.1987

## DEGRADATION OF POLYAMIDES IN GAS DISCHARGE

Mitchenko Yu. I., Logovotovskaya V. D., Fenin V. A.,  
Zyablitetskaya V. B., Chegolya A. S.

### S u m m a r y

With the aid of mass spectrometry the analysis of the process of volative products elimination during destruction of PA in gas discharge was performed. The energy transmitted to a macromolecule from gas particles, migrates along the polimeric chane and is localized on the most weak chemical band leading to its destruction. This process does not depend on the type of gas employed.