

УДК 541.64:546.174

МЕХАНИЗМ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАМИДИМИДА В ПРИСУТСТВИИ ДВУОКИСИ АЗОТА

© 2001 г. И. С. Гапонова, Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, В. П. Пустошный

Институт биохимической физики им Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.02.2000 г.
Принята в печать 12.04.2000 г.

Рассмотрен механизм свободнорадикальных превращений полиамидимида, инициированных двуокисью азота. Методом ЭПР установлено образование иминоксильных и ациларилнитроксильных радикалов в результате взаимодействия двуокиси азота с амидными группами макромолекул. Показано, что иминоксильные радикалы являются продуктом реакции двуокиси азота с концевыми группами, образующимися при деструкции макроцепей. Механизм образования иминоксильных радикалов подтвержден исследованием реакций взаимодействия двуокиси азота с *n*-хиноном, моделирующим структуру концевых групп макромолекул полиамидимида. По кинетике образования иминоксильных радикалов оценена скорость деструкции полимера.

Полиамиды относятся к полимерам, активно взаимодействующим с загрязняющими атмосферу примесями двуокиси азота [1, 2]. Исследования показали, что амидные группы макромолекул эффективно распадаются в присутствии NO_2 . Этот процесс характерен как для алифатических ПА (Найлон 66, поликапроамид (ПКА)), так и для ароматических ПА, в частности термостойких полиамидимидов (ПАИ) [3]. В результате взаимодействия NO_2 с ПА по радикальному механизму образуются стабильные нитроксильные радикалы. Как было показано на примерах ПКА и поливинилпирролидона [4], исследование структуры этих радикалов позволяет установить механизм свободнорадикальных реакций, приводящих к старению полимеров под действием NO_2 . В настоящей работе методом ЭПР исследован механизм образования радикалов такого типа в ПАИ в присутствии NO_2 . Для подтверждения предлагаемого механизма аналогичный процесс изучен на низкомолекулярных моделях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

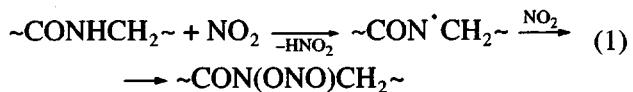
Двуокись азота получали термическим разложением нитрата свинца. Опыты проводили на ПАИ, полученном конденсацией хлорформилфталевого ангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфирем [5]. Образцы, используемые в экспери-

ментах, готовили осаждением ПАИ в воде из 25%-ного раствора в метилпирролидоне. Полученные хлопья тщательно сушили при 100°C в вакууме. Навески (30–40 мг) помещали в кварцевые ампулы, предназначенные для измерения спектров ЭПР и снабженные вакуумным краном. Ампулы соединяли со стеклянной емкостью объемом ~0.5 л. После откачки ампулы с образцом кран закрывали и заполняли емкость NO_2 до концентрации $(1\text{--}1.5) \times 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию NO_2 в газовой фазе определяли по оптической плотности в области 410 нм. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-В ИХФ при комнатной температуре. Аналогичным образом проводили измерения ЭПР в *n*-хиноне и 2,5-диметил-бутил-*n*-хиноне, используемых в качестве модели функциональных групп – продуктов деструкции макромолекул под действием NO_2 .

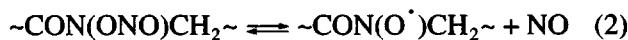
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [4] показано, что при взаимодействии NO_2 с ПКА образуются стабильные ацилкилнитроксильные радикалы. При этом сначала в реакции NO_2 с NH-группами образуются макрорадикалы, которые при рекомбинации с NO_2 пре-

вращаются в неустойчивое промежуточное соединение – амидонитрит



Амидонитрит в равновесном процессе диссоциации дает регистрируемые ацилалкилнитроксильные радикалы



Для первичнообразующихся радикалов возможен также распад с разрывом основной цепи [1]



Однако реакция (3) не регистрируется напрямую методом ЭПР, а предполагается на основании вискозиметрических измерений, проведенных для Найлона 66 после экспонирования в NO_2 [2].

При действии NO_2 на ПАИ обнаружены радикалы другого типа. Спектр ЭПР, приведенный на рис. 1а, представляет собой анизотропный сигнал, соответствующий по своим параметрам радикалам иминоксильного типа $\text{R}_1\text{C}(\text{=NO}^\cdot)\text{R}_2$ (I). Величины констант СТВ неспаренного электрона с ядрами азота ($A_{||}^N = 4.1$ мТл, $A_\perp^N = 2.1$ мТл) и g -фактора ($g_{||} = 2.0028$, $g_\perp = 2.0058$) хорошо согласуются с соответствующими параметрами спектров ЭПР иминоксильных радикалов в твердой фазе в условиях заторможенной вращательной подвижности [6].

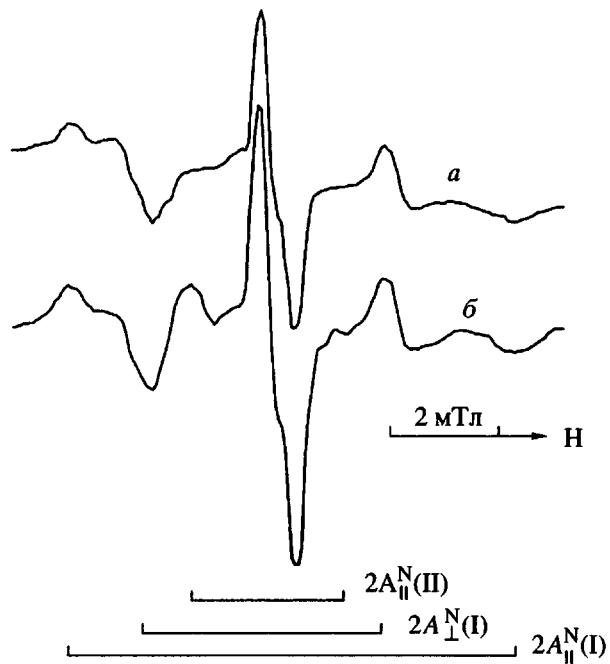
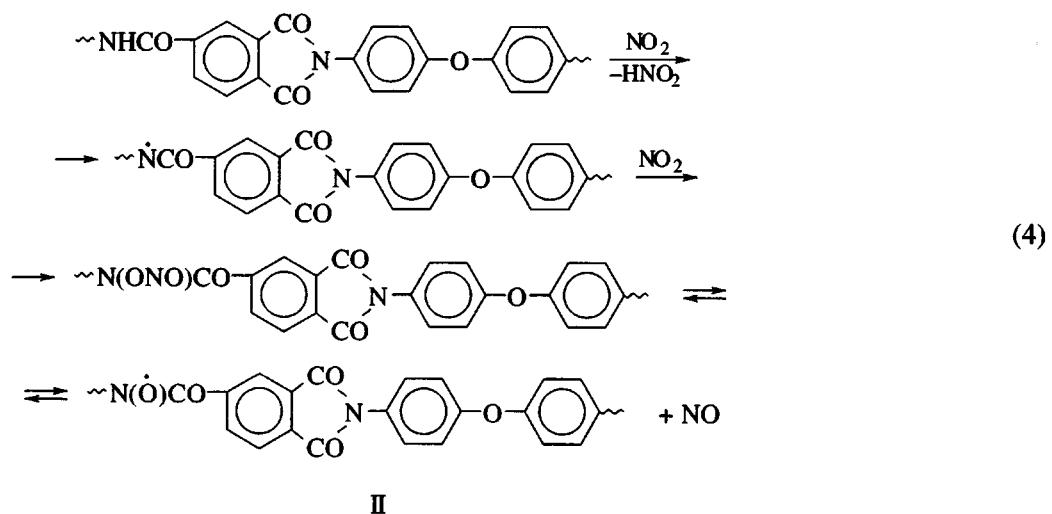


Рис. 1. ЭПР-спектры ПАИ, экспонированного в NO_2 (а), и после откачки NO_2 (б).

Кроме иминоксильных радикалов в ПАИ регистрировали также ациларилнитроксильные радикалы (II), аналогичные по своим параметрам спектра ЭПР радикалам такого же типа в ПКА [4]: $A_{||}^N = 1.94$ мТл, $g_{||} = 2.003$. Однако их сигнал наблюдали на фоне сигнала радикалов I только после откачки NO_2 из образцов (рис. 1б). Как и в ПКА, они образуются в результате нитрозирования амидных групп



Приблизительная оценка показывает, что доля сигнала радикалов II в суммарном спектре, приведенном на рис. 1б, не превышает ~35%.

Появление иминоксильных радикалов при экспонировании ПАИ в NO_2 на первый взгляд кажется трудно объяснимым. Дело в том, что традиционная схема образования таких радикалов включает последовательные реакции с участием метиленовых групп [4].

1. Отрыв атома водорода радикалом NO_2



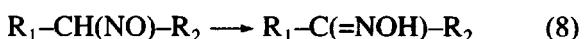
2. Образование из азотистой кислоты окиси азота



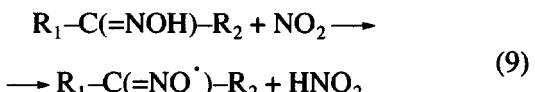
3. Рекомбинация NO с макрорадикалом с образованием нитрозосоединения



4. Изомеризация нитрозосоединения, содержащего α -атом водорода в оксим [7]

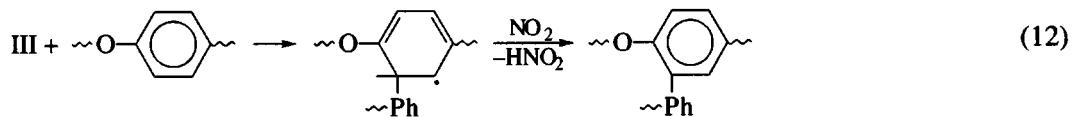
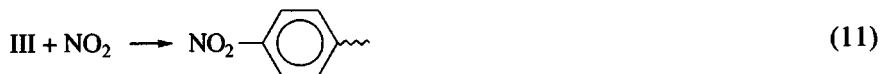
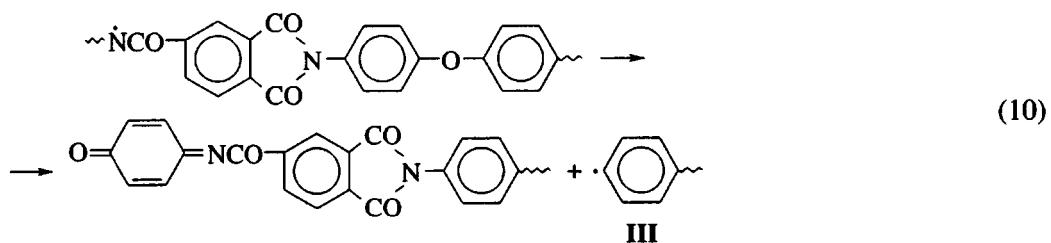


5. Отрыв подвижного атома водорода от оксима с образованием стабильного иминоксильного радикала



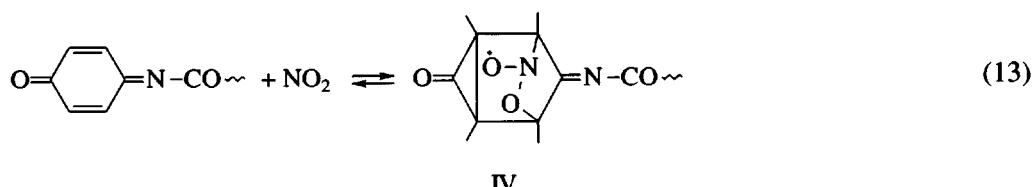
Однако такой путь образования радикалов I в ПАИ невозможен, поскольку мономерные звенья не содержат групп CH_2 .

В этой связи естественно предположить, что возникновение иминоксильных радикалов связано с нитрованием продуктов превращения первичных макрорадикалов. Так, при их распаде с разрывом макроцепи возможно образование концевых групп со структурой сопряженных двойных связей

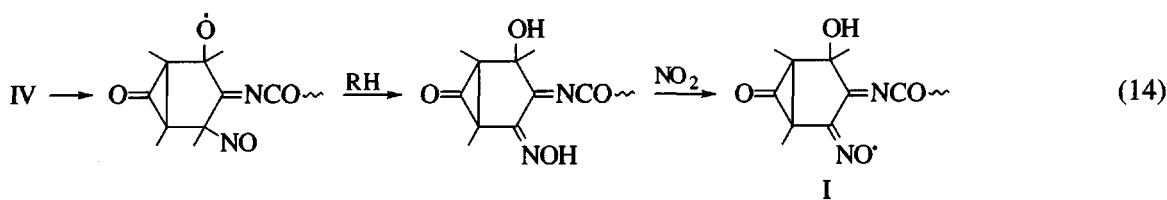


Реакции (11) и (12) могут объяснить наблюдавшееся внедрение нитрогрупп в макромолекулы, а также образование сшивок в ПАИ при действии NO_2 [3]. Концевые группы, образующиеся по реакции (10), способны реагировать с NO_2 ввиду того, что двойные связи являются эффективными акцепторами этих радикалов [1].

Схему образования иминоксильных радикалов при участии концевых групп можно представить в следующем виде. На первой стадии образуются промежуточные алcoxсиалкилнитроксильные радикалы (IV):

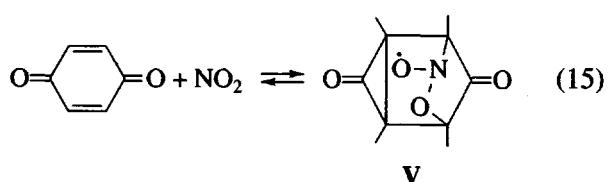


Присоединение NO_2 к низкомолекулярным со-пряженным диенам с образованием алcoxиалкилнитроксильных радикалов по реакции, аналогичной (13), наблюдали в работах [8, 9]. Так, при взаимодействии NO_2 с фороном [9], который представляет собой модель фрагмента концевых групп ПАИ, радикалы типа IV были зарегистрированы в жидкой фазе методом ЭПР.



Основным критерием достоверности механизма радикального процесса в ПАИ, протекающего по реакциям (10)–(14), является обнаружение промежуточных радикалов типа IV. Однако концентрация концевых групп в ПАИ настолько мала, что образующиеся из них промежуточные радикалы IV не могут быть непосредственно зарегистрированы по спектрам ЭПР. Поэтому для подтверждения предлагаемого механизма исследована природа радикалов в низкомолекулярных соединениях, моделирующих структуру концевых групп ПАИ, – *n*-хинон и 2,5-ди-третбутил-*n*-хинон.

На рис. 2 приведен спектр ЭПР, полученный при действии NO_2 на *n*-хинон. Аналогичный спектр наблюдали в тех же условиях для 2,5-ди-третбутил-*n*-хинона. Он соответствует спектру стабильных азотсодержащих радикалов с достаточно высокой вращательной подвижностью ($\tau_c < 10^{-9}$ с), эффективно усредняющей анизотропию СТВ и *g*-фактора. В нем можно выделить тройственный сигнал с $a^N = 2.82$ мТл ($g = 2.0053$), каждая компонента которого расщеплена на дублет с $\Delta H = 0.17$ мТл. Такие параметры характерны для спектра алcoxиалкилнитроксильных радикалов [8, 9], образующихся по аналогии с реакцией (13) в результате присоединения NO_2 по двойным связям хинонового цикла



Далее, при распаде радикалов IV в ПАИ образуется алcoxильный радикал, содержащий нитрозогруппу, который превращается в соответствующее нитрозосоединение и далее в оксим. Последующая реакция оксима с NO_2 приводит к образованию иминоксильных радикалов I (рис. 1а)

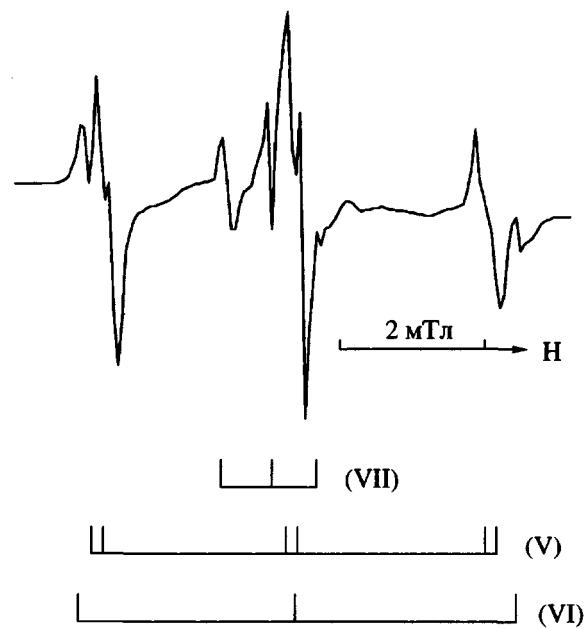


Рис. 2. Спектр ЭПР *n*-хинона, экспонированного в NO_2 .

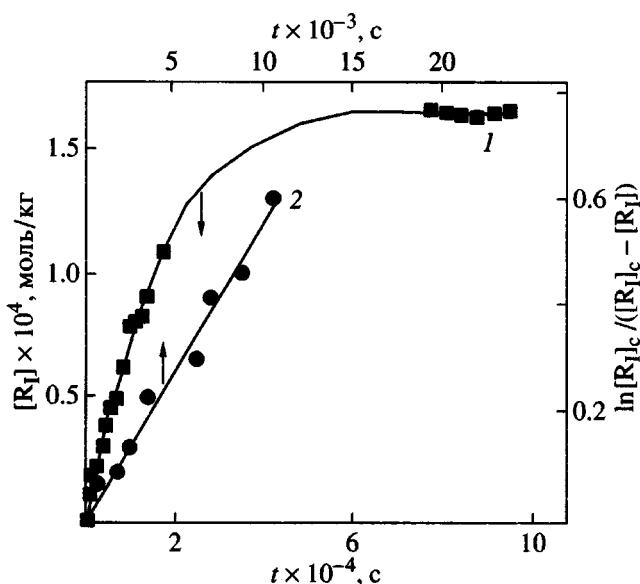
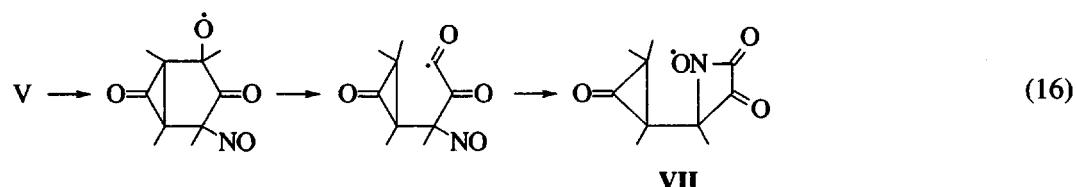


Рис. 3. Кинетика образования радикалов I в ПАИ под действием NO_2 (1) и анаморфоза начального участка кинетической кривой (2) в координатах уравнения (20); $T = 295 \text{ K}$.

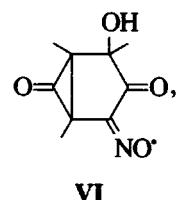
операцию повторяли многократно и наблюдали обратимое достижение равновесной концентрации радикалов V.



Таким образом, состав радикалов, образующихся из *n*-хинона, подтверждает механизм радикальных превращений ПАИ при воздействии NO_2 . Следовательно, выход иминоксильных радикалов I характеризует эффективность деструкции макромолекул в данных условиях.

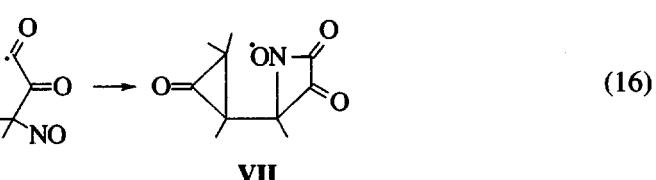
На рис. 3 приведена кинетическая кривая на-
копления радикалов I в ПАИ. Как видно, их кон-
центрация достигает максимального значения и
не меняется в течение длительного времени. Это
связано с процессом их гибели, поскольку за вре-
мя экспонирования концентрация NO_2 в газовой

По спектру ЭПР (рис. 2) регистрировали так-
же образование иминоксильных радикалов



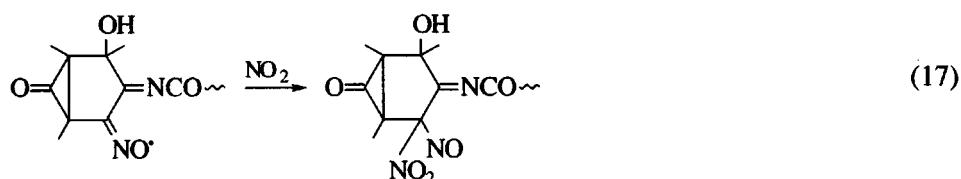
которые являются продуктом превращения ради-
калов V по реакции, аналогичной (14). Иминок-
сильным радикалам в *n*-хиноне соответствует
триплетный спектр с $a^N = 3.21 \text{ мTl}$ и $g = 2.0045$. Благодаря достаточно высокой вращательной
подвижности анизотропия СТВ и g -фактора этих
радикалов в значительной мере усреднена в отли-
чие от жесткой матрицы ПАИ, в которой радикалы
аналогичной структуры имеют спектр ЭПР с
ярко выраженной анизотропией (рис. 1).

В спектре ЭПР, изображенном на рис. 2, при-
сутствует также сигнал ацилалкилнитроксиль-
ных радикалов VII, для которых $a^N = 0.71 \text{ мTl}$ и
 $g = 2.007$ [11]. Их образование, по-видимому,
обусловлено протеканием параллельной реакции
превращения радикалов V



фазе практически не меняется. По всей видимости,
гибель иминоксильных радикалов обусловлена их
рекомбинацией с NO_2 . Этот вывод подтверждает
температурная зависимость выхода радикалов в
процессе вакуумирования образцов, предваритель-
но экспонированных в атмосфере NO_2 (рис. 4). В та-
ких условиях при увеличении температуры вплоть
до 340 K концентрация радикалов I почти не меня-
ется, но затем резко возрастает.

На основании полученных результатов меха-
низм гибели радикалов I в атмосфере NO_2 можно
представить следующей реакцией:



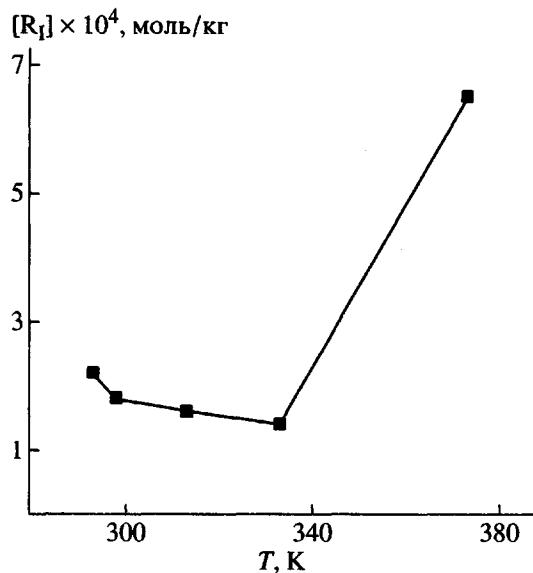
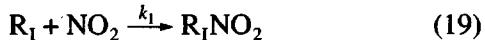


Рис. 4. Температурная зависимость выхода радикалов I при вакуумировании образцов. Время вакуумирования при данной температуре 1 ч.

Продукт реакции (17) термически устойчив и распадается при сравнительно высоких температурах с образованием исходных иминоксильных радикалов.

Формальная кинетическая схема радикального процесса в ПАИ при обычных температурах включает стадии образования радикалов I, т.е. деструкцию макромолекул, и превращения радикалов в непарамагнитный продукт



В этом случае кинетика накопления радикалов должна описываться следующим уравнением:

$$\ln \frac{[R_I]_c}{[R_I]_c - [R_I]} = \frac{w_0 t}{[R_I]_c}, \quad (20)$$

где $[R_I]_c$ – стационарная концентрация радикалов I. Анализ начального участка кинетической кривой накопления радикалов в координатах уравнения (20) (рис. 3) позволяет определить скорость w_0 , соответствующую скорости деструкции макромолекул. В условиях проведенного эксперимента ($T = 295$ К) $w_0 = 10^{-8}$ моль/кг с.

Возможность генерирования в полимерных объектах нитроксильных радикалов при действии NO_2 открывает новые перспективы исследования полимеров. Ранее было показано [12], что такие радикалы являются спиновыми метками и

могут быть применены для исследования структурных и молекулярно-динамических свойств полимеров. Следует отметить возможность использования окислов азота для генерирования нитроксилов в тех полимерных материалах, например фторопластах [13], в которых малоэффективно применение традиционных методов получения спиновых меток [14]. Как показано в настоящей работе, исследование структуры нитроксильных радикалов позволяет также установить механизм деструкции макромолекул по образованию соответствующих функциональных групп и количественно оценить кинетические характеристики процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jellinek H.H.G. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1978. Ch. 9.
2. Jellinek H.H.G., Chaudhuri A. // J. Polym. Sci. A 1. 1972. V.10, № 6. P. 1173.
3. Kombe H., Yokota R. // Proc. 2 Int. Symp. on Degradation and Stabilization of Polymers. Dubrovnik, 1978. P. 39.
4. Гапонова И.С., Давыдов Е.Я., Макаров Г.Г., Парицкий Г.Б., Пустошный В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 551.
5. Леднева О.А., Парицкий Г.Б., Трезвов В.В., Топтыгин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 634.
6. Lakkaraju S., Zhang J., Roth H.D. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1993. № 11. P. 2319.
7. Химия нитро- и нитрозогруппы / Под. ред. Фойера Г. М.: Мир, 1972. С. 189.
8. Korth H.G., Sustmann R., Lommes P., Paul T., Ernst A., De Groot H., Hughes L., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 7. P. 2767.
9. Gabr I., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 10. P. 1767.
10. Rokenbauer A., Györ M., Tüdös F. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 29. P. 3421.
11. Rokenbauer A., Györ M., Tüdös F. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 32. P. 3763.
12. Похолок Т.В., Парицкий Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1152.
13. Gaponova I.S., Pariiskii G.B. // Chem. Phys. Reports. 1997. V. 16. № 10. P. 1795.
14. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.

Mechanism of Free-Radical Degradation of Poly(amidoimide) in the Presence of Nitrogen Dioxide

I. S. Gaponova, E. Ya. Davydov, G. B. Pariiskii, and V. P. Pustoshnyi

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—The mechanism of free-radical transformations initiated in poly(amidoimide) by nitrogen dioxide was considered. As was shown by EPR spectroscopy, interaction of nitrogen dioxide with amide groups of macromolecules results in formation of iminoxyl and acylarylnitroxyl radicals. The iminoxyl radicals are the products of the reaction between nitrogen dioxide and the end groups formed in the course of degradation of macrachains. The formation mechanism of iminoxyl radicals was confirmed by the results of the study of the reaction between nitrogen dioxide and *n*-quinone, which models the structure of the end groups of poly(amidoimide) molecules. The degradation rate of the polymer was evaluated from the formation kinetics of iminoxyl radicals.