

УДК 541.64:535

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИКАПРОАМИДА И ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ
СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ

А. Л. Марголич, Л. М. Постникова, В. С. Бордаков,
Е. В. Вичутинская

В естественных условиях наблюдается быстрое старение полиамидов, связанное в основном с окислительными процессами, протекающими под действием света [1]. Поэтому материалы из полиамидов нуждаются в светостабилизации.

При подборе светостабилизаторов для полиамидов широко используют методы измерения механических, оптических, электрических и других параметров полимера. Эти методы просты и удобны, однако они не дают однозначного представления о деструкции полимера как таковой, т. е. о числе разорванных связей основной цепи полимера без стабилизаторов и в их присутствии.

Применение в случае полиамидов вискозиметрического метода определения молекулярного веса встречает определенные трудности (например, из-за образования спивок [2, 3]). Достаточно сказать, что в литературе отсутствуют сведения о величинах квантовых выходов разрывов полиамидов. Ранее Рафиковым с сотр. [2] была предпринята попытка по газовому делению определить квантовый выход разрывов цепей поликаапронамида (ПКА), но при этом в условиях эксперимента наблюдалось два параллельно идущих процесса — разрывы и сшивание макромолекул.

В настоящей работе в качестве характеристики фотопревращения выбрана скорость разрыва полимерных цепей, определяемая вискозиметрическим методом, и сделана попытка найти условия эксперимента, в которых оказались бы возможными достаточно надежные измерения фотодеструкции. Такими условиями, на наш взгляд, являются: возможность точного измерения количества поглощенного света, отсутствие спивок как результата вторичных процессов, достаточная для снятий диффузионных ограничений скорость подачи кислорода в пленку, малая толщина и малая оптическая плотность пленок для исключения зависимости степени деструкции от толщины, а также для устранения экранирующего действия добавок светостабилизаторов.

В качестве объекта исследования был выбран ПКА.

Методика эксперимента

Исходным материалом служила цепнополненная пленка ПК-4А, изготавливаемая в присутствии 3,5% адипиновокислого гексаметилендиамина (соль АГ) полимеризацией ε-капролактама. Полимер переосаждали по методике [4]. Для фотохимических опытов изготавливали прозрачные пленки толщиной 1—2 мк. Облучение пленок проводили бактерицидными лампами БУВ-60П на воздухе при комнатной температуре. 80% излучения этой лампы составляет линия 253,7 мк. Схема установки для облучения приведена на рис. 1. Исследуемую пленку заправляли в рамки размером 4 × 4 см, которые устанавливали в гнезда у держателя 3, расположенного вдоль оси лампы 2. Наименьшее расстояние пленок от поверхности лампы было равно 5 см.

Свет, падающий на пленку, с обеих сторон ограничивался экранами 1. Расчет показал, что в таком устройстве отклонения от параллельности лучей света и равномерности освещенности пленки не превышают 10%.

Интенсивность падающего на пленку света измеряли ферриоксалатным актинометром. Для контроля интенсивности света использовали селеновый фотоэлемент СФ-10, откалиброванный по актинометру.

Облученные пленки растворяли в 85%-ной муравьиной кислоте, содержащей 1,88 моль/л хлористого калия (идеальный растворитель Саундерса [5]), и измеряли характеристическую вязкость этих растворов. Было показано, что при $c = 0,5 \text{ г/дл}$ возможно применение приближенной формулы $[\eta] = (\ln \eta_{\text{отн}}) / c$.

Измерения вязкости проводили при 25° через 40 мин. после растворения полимера. Непосредственно перед измерением раствор фильтровали через стеклянный

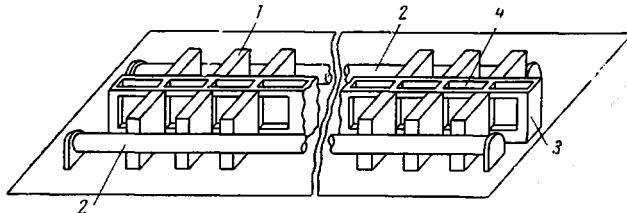


Рис. 1. Схема установки для облучения пленок (см. текст)

фильтр № 2. На двух вискозиметрах Уббелоде при временах истечения растворителя 140 и 289 сек. результаты получались одинаковыми.

Значения средневязкостного молекулярного веса \bar{M}_v определяли из формулы [6]

$$[\eta] = 2,29 \cdot 10^{-3} (\bar{M}_v)^{0.5} \quad (1)$$

Для исходного полимера $\bar{M}_{v_0} = 25000$. Анализ концевых карбоксильных групп по методике [7] дал величину начального среднечисленного молекулярного веса $\bar{M}_{n_0} = 12500$, т. е. МВР близко к наиболее вероятному. Применявшиеся светостабилизаторы вводили в раствор полимера перед приготовлением пленки или набуханием из водных или этанольных растворов. Очистку стабилизаторов производили перекристаллизацией или возгонкой. Концентрацию светостабилизаторов в пленках определяли спектрофотометрически.

Фотодеструкция ПКА. Связь между \bar{M}_v и \bar{M}_n зависит от формы исходного МВР. Она может усложняться из-за различной степени деструкции по толщине пленки в случае сильного поглощения света полимером. Кроме того, она дополнительно усложняется при наличии идущего параллельно с разрывами процесса сшивания макромолекул. Поэтому в общем случае для определения числа разрывов макромолекул под действием света вискозиметрический метод применен быть не может. Однако, если оптическая плотность пленки $D = KL \ll 1$; начальное МВР близко к наиболее вероятному; разрывы имеют статистический характер и отсутствуют сшивки, то, как было показано в [8], при коэффициенте уравнения Марка — Хаувинка $\alpha = 0,5$

$$[\eta]_0^2 / [\eta]^2 - 1 = \Phi_s I_0 K \cdot \frac{\bar{M}_{n_0}}{d \cdot N_A} \cdot t \quad (2)$$

Здесь $[\eta]_0$ и $[\eta]$ — значения характеристической вязкости раствора полимера до облучения и в момент времени t , Φ_s — квантовый выход разрывов, I_0 — интенсивность падающего света ($\text{квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$), K — коэффициент поглощения света (см^{-1}). \bar{M}_{n_0} — начальный среднечисленный молекулярный вес, d — удельная плотность полимера, N_A — число Авогадро. Легко видеть, что правая часть формулы (2) есть число разрывов на одну молекулу полимера, вес которой равен среднечисленному. В условиях наших опытов требования, перечисленные выше, выполняются. Из литературных данных известно [9], что разрывы при фотодеструкции ПКА происходят по закону случайя. В идеальном растворителе Саундерса $\alpha = 0,5$. Для пленок ПКА толщиной 1—2 $\mu\text{м}$ при $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ $D \approx 0,01$. Из результатов работы [10] следует, что при облучении на воздухе пленок ПКА толщиной 1—2 $\mu\text{м}$ сшивки должны отсутствовать. Далее было показано [11], что начальное МВР ПКА близко к наиболее вероятному; результаты наших измерений ($\bar{M}_{n_0} = 12500$, $\bar{M}_{v_0} = 25000$) свидетельствуют о том же. Таким образом, формула (2) при наших экспериментальных условиях справедлива.

Подстановка соответствующих численных величин в формулу (2) дает (коэффициент K был измерен для пленки ПК-4А с учетом отражения и рассеяния и равен 115 см^{-1}) число разрывов

$$S = \Phi_s I_0 \cdot 2,1 \cdot 10^{-18} t, \quad (3)$$

где t — время облучения, сек. В дальнейшем для всех расчетов использовали формулу (3).

Облучение пленок ПКА без стабилизаторов проводили при четырех значениях интенсивности света. Интенсивность меняли путем изменения расстояния между пленкой и поверхностью лампы. Результаты измерений приведены на рис. 2. Величина $1/\bar{M}_n$, отложенная на оси ординат, линейно связана с S . При малых интенсивностях I_1 и I_4 , чтобы достичь существенной деструкции, необходимо длительное облучение. Экспериментальные точки, относящиеся к этим интенсив-

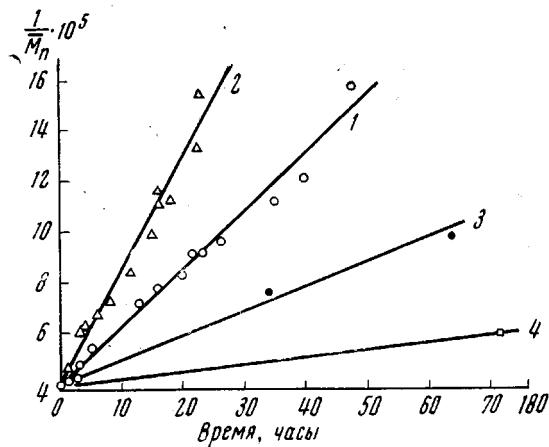


Рис. 2

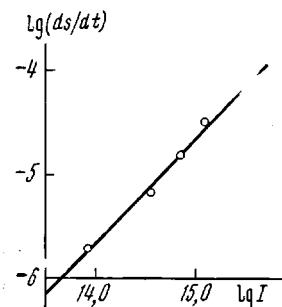


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость величины $1/\bar{M}_n$ от времени при облучении тонких пленок ПКА ($1-2 \text{ мк}$) на воздухе при $I \cdot 10^{15} = 0,73$ (1), $1,3$ (2), $0,35$ (3) и $0,087 \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ (4)

Рис. 3. Зависимость скорости деструкции от интенсивности света. dS/dt — число разрывов на одну молекулу ПКА за 1 сек.

ностям, являются усредненными по данным нескольких опытов. Как видно из рис. 2, глубина фотодеструкции даже при самой высокой интенсивности света пропорциональна времени облучения вплоть до $\bar{M}_n = 5000 - 6000$, что в свою очередь указывает на отсутствие сколь-нибудь значительного образования спивок.

Для определения порядка скорости деструкции по интенсивности света построен график (рис. 3), который представляет собой прямую линию в координатах $\lg (dS/dt)$ — $\lg I$ с углом наклона 45° , т. е. скорость фотоокислительной деструкции ПКА имеет первый порядок по интенсивности. Из рис. 3 найдено также значение квантового выхода разрывов Φ_{s_0} при фотодеструкции данного образца ПКА при облучении светом $253,7 \text{ мкм}$, оказавшееся равным $1,0 \cdot 10^{-2}$. Максимальное отклонение от найденного среднего значения квантового выхода разрывов составляет примерно 10%.

Тем же методом были проведены измерения квантового выхода фотодеструкции пленок ПКА, содержащих добавки различных светостабилизаторов. Значения квантовых выходов разрывов в присутствии светостабилизаторов Φ_s сравнивали со значением квантового выхода разрывов Φ_{s_0} чистой пленки. За меру эффективности принимали величину отношения $E = \Phi_s / \Phi_{s_0}$. Были испытаны типичные представители различных классов светостабилизаторов. Результаты испытаний приведены в таблице. Видно, что в ряде случаев имеется заметное защитное действие. Вклад в это действие эффекта экранирования оценивается по формуле [12]

$$i_\phi = \frac{1 - 10^{-D_{ct}}}{\frac{D_{ct}}{D_{ct} + D_{st}} [1 - 10^{-(D_{st} + D_{ct})}]},$$

где i_ϕ — отношение количеств света, поглощенных полимером без стабили-

затора и со стабилизатором, D_a и D_{st} — оптические плотности полимера и стабилизатора соответственно. В пленках толщиной до 2 мк при используемых концентрациях светостабилизаторов эффект экранирования может играть заметную роль только в случаях очень большого поглощения стабилизатором. Действительно, приведенные в таблице значения i_ϕ показывают, что в наших условиях роль экранирования в наблюдаемом защитном действии в ряде случаев не является определяющей. Вещества 6 и 7 являются типичными ингибиторами термоокислительных процессов. Однако в наших условиях вещество 6 оказалось фотосенсибилизатором, а 7 не вли-

Эффективность светостабилизаторов при фотоокислительной деструкции поликапроамида

Вещество №	Светостабилизатор	Концентрация, вес. %	$\Phi_s \cdot 10^2$	$E = \Phi_{\varepsilon_0} / \Phi_s$	i_ϕ
1	Полимер без стабилизатора	—	1,0	—	—
2	2-Окси-4-метоксибензофенон	0,16 0,50	1,0 0,9	1,00 1,13	1,04
3	Салол	4,00	0,72	1,42	1,30
4	<i>n</i> -Метоксибензойная кислота	5,60	0,81	1,26	1,05
5	Бензойная кислота	5,60	0,78	1,30	1,05
6	Неозон Д	2,50	1,70	0,61	—
7	Топанол	4,60	1,10	0,92	—
8	Хлорид марганца	0,15 0,50 2,80	1,00 1,00 1,00	1,00 1,00 1,00	1,00
9	Ацетат марганца	0,06 0,60	1,00 0,60	1,00 1,62	1,00
10	Ацетат меди	1,20 3,80	0,27 0,51	3,80 2,00	1,00 1,06

яет на фотодеструкцию в пределах экспериментальной ошибки. Подобное поведение ингибиторов, по-видимому, указывает на отсутствие кинетических цепей при фотоокислительной деструкции ПКА.

Ингибирующее действие других исследованных светостабилизаторов маловероятно.

Несколько неожиданным является отсутствие стабилизирующего действия хлорида марганца, который дает сильный светостабилизирующий эффект для матированных двуокисью титана полiamидных волокон [13]. По-видимому, известные результаты с хлоридом марганца связаны с десенсибилизацией двуокиси титана.

Наибольший эффект — уменьшение скорости деструкции почти в четыре раза достигнут в случае ацетата марганца. Эффективен (уменьшение в два раза) и ацетат меди. Простой расчет дает среднее расстояние между атомами марганца в полимере не менее 30 Å, что говорит в пользу дальнодействия стабилизатора.

Выяснение механизма действия рассмотренных светостабилизаторов требует дальнейших исследований, но уже сейчас можно высказать предположение о том, что их защитный эффект связан со способностью к тушению возбужденных состояний полимера.

Выводы

1. Разработан метод измерения скорости фотоокислительной деструкции ПКА при отсутствии сшивок.

2. Показано, что скорость фотоокислительной деструкции ПКА имеет первый порядок по интенсивности света. Определен квантовый выход деструкции ПКА.

3. Предложен метод количественной оценки эффективности светостабилизаторов в ПКА и показано, что защитное действие некоторых стабилизаторов не сводится к экранированию.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
2. С. Р. Рафикова, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., 3, 414, 1962.
3. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Укр. химич. ж., 30, 376, 1964.
4. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 29, 1703, 1956.
5. G. K. Saunders, J. Polymer Sci., 57, 131, 1961.
6. A. Mattiussi, G. B. Geshele, A. Francesconi, J. Polymer Sci., 7, A-2, 411, 1969.
7. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 284.
8. A. Shultz, J. Chem. Phys., 29, 200, 1968.
9. T. Hashimoto, Bull. Chem. Soc., Japan, 30, 950, 1957.
10. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., Б14, 57, 1972.
11. W. Gréhl, Faserforsch. und Textiltechn., 6, 290, 1955.
12. В. И. Гольденберг, В. Я. Шляпинтох, Г. А. Суханов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2232.
13. Г. Кларе, Э. Фишер, Ф. Гребе, Синтетические полиамидные волокна, изд-во «Мир», 1966, стр. 222, 586.

MEASUREMENT OF THE RATE OF PHOTO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYCAPROAMIDE AND OF THE EFFICIENCY OF LIGHT STABILIZERS

*A. L. Margolin, L. M. Postnikov, V. S. Bordakov,
E. V. Vichutinskaya*

Summary

A technique has been developed for viscosimetric determination of the number of ruptures during photo-oxidative degradation of polycaproamide (PCA)- a polymer which is readily cross-linked. It is shown that the rate of photo-oxidative degradation of PCA is of the first order with respect to light intensity. The quantum yield of degradation is 0,01. A method is suggested for a quantitative assessment of the efficiency of light stabilizers in PCA from the decrease of the quantum yield of degradation. The protective action of some light stabilizers is not confined only to the screening effect.
