

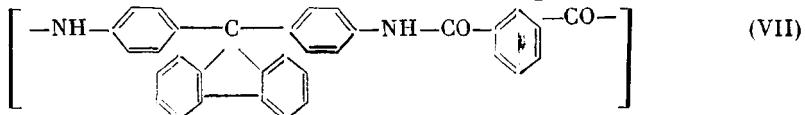
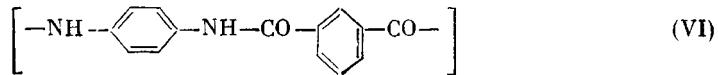
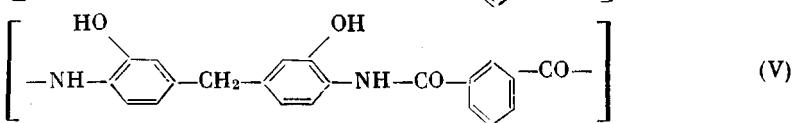
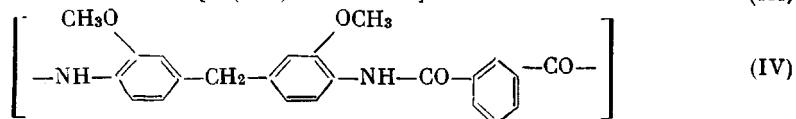
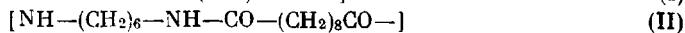
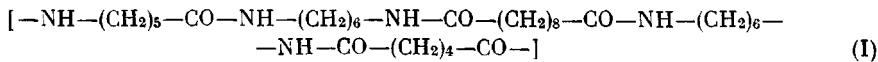
УДК 541 (14+64)

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВЕТОСТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ

*В. В. Гурьянова, Э. Е. Сайд-Галиев, А. Б. Блюменфельд,
Т. Л. Перцова, Б. М. Коварская, В. В. Коршак*

На основании данных о количественном и качественном составе продуктов деструкции при фотолизе в вакууме ряда алифатических, арил-алифатических и ароматических полиамидов (ПА) сделан вывод о большей светоустойчивости ароматических и арилалифатических ПА по сравнению с алифатическими. Высказаны предположения о причинах наблюдаемого явления. При изучении фотоокислительных процессов, протекающих в ПА, с помощью O^{18} выявлен вклад окислительных реакций при фотодеструкции полимеров. Экспериментальные данные свидетельствуют о большей склонности алифатических ПА к взаимодействию с атмосферным кислородом по сравнению с ароматическими. Предложен механизм некоторых реакций образования основных продуктов фотоокисления ПА.

В качестве объектов исследования был выбран следующий ряд полиамидов (ПА):



Цель настоящей работы — исследование фотолитической и фотоокислительной устойчивости ряда алифатических, арилалифатических и ароматических полиамидов для установления влияния химической структуры полимеров на их светостабильность. Имеющиеся в литературе работы посвящены в основном алифатическим полиамидам [1—5]; данные о светоустойчивости, а тем более о механизме фотопревращений ароматических систем крайне немногочисленны [6—8].

В случае фотоокислительной деструкции представляло интерес также оценить вклад окислительных процессов в общий, сложный комплекс реакций, имеющий место при фотоокислении полимеров.

Облучению подвергали образцы в виде пленок толщиной 5–10 мкм. Пленки получали из 20%-ного раствора (для VII – из 2%-ного) переосажденных полимеров: I – из спиртового раствора (соотношение этанол – вода = 4:1), IV – из раствора в метилпирролидоне, V – из раствора в ДМАА, VI и VII – из раствора ДМФ, II и III – из расплавов полимеров.

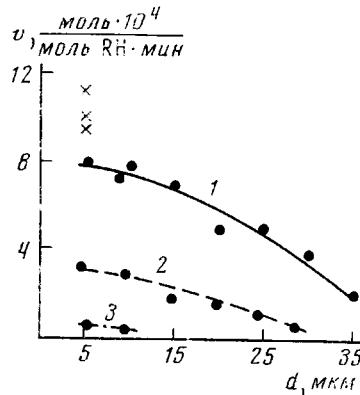


Рис. 1. Зависимость скорости выделения летучих продуктов фотоокисления полiamида I v от толщины пленки: 1 – H_2O ; 2 – CO_2 ; 3 – H_2 ; кресты соответствуют поглощению O_2

Фотолиз в вакууме (10^{-5} тор) проводили на статической вакуумной установке при облучении нефильтровальным светом ртутной лампы ИРК-2 с интенсивностью облучения $2,5 \cdot 10^{16}$ квант/см²·сек, измеренной с помощью железооксалатного актинометра ($\Phi_{Fe^{2+}}$ принимали равным 1,21, что соответствует $\lambda = 366$ нм).

Фотоокисление ПА с применением тяжелого изотопа O^{18} проводили на циркуляционной вакуумной установке с постоянной циркуляцией кислорода через реакционный сосуд [9]. Интенсивность облучения составляла $2,5 \cdot 10^{16}$ квант/см²·сек. Продукты деструкции анализировали хроматографическим и масс-спектрометрическим методами.

Изотоп O^{18} получали электролизом воды, содержащей 22% тяжелокислородной H_2O^{18} .

Длительное старение пленок проводили в везерометре ИПК при 90° (ГОСТ 10226-62); облучатель – ксеноновая лампа, интенсивность облучения 2,5 кал/см²·сек.

При изучении образования полимерных гидроперекисей использовали иодометрический метод с определением образующегося в реакции иода спектрофотометрически [10].

Предварительно была определена кинетическая область процессов разложения для алифатических и ароматических полiamидов. На рис. 1 представлена зависимость скорости выделения летучих продуктов от толщины пленки I. Результаты, приведенные на рисунке, свидетельствуют о том, что кинетическая область достигается при толщинах пленки менее 10 мкм. В дальнейшем в работе использовали пленки алифатических ПА, по толщине не превышающие 10 мкм. Как показали предварительные исследования, для ароматических полимеров кинетическая область процесса достигается при толщинах пленки < 8 мкм. В работе использовали пленки толщиной 5–7 мкм.

При изучении фотолитической стабильности полiamидов в вакууме о степени деструкции судили по выделению основных продуктов разложения: окиси углерода и водорода. В табл. 1 представлены количественные

Таблица 1

Количество летучих продуктов, выделившихся при фотолизе ПА в вакууме

Полимер	Продукты деструкции					
	H_2		CO		H_2	
	$\frac{\text{моль}}{\text{моль структ. ед.}} \cdot 10^3$	$\frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot 10^8}$	$\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$	$\frac{\text{моль}}{\text{квант}}$	$\frac{\text{моль}}{\text{моль структ. ед.}} \cdot 10^4$	$\frac{\text{моль}}{\text{квант}}$
I	268,0	57,0	60,0	13,0	14,6	3,2
II	45,0	12,0	67,0	18,0	13,9	4,1
III	150,0	30,7	52,0	10,6	12,5	2,5
IV	2,8	1,5	2,2	0,9	0,5	0,3
V	4,4	1,8	3,6	1,5	0,6	0,3
VI	4,4	2,5	4,8	2,7	1,2	0,6
VII	7,4	1,8	1,3	0,4	0,6	0,2

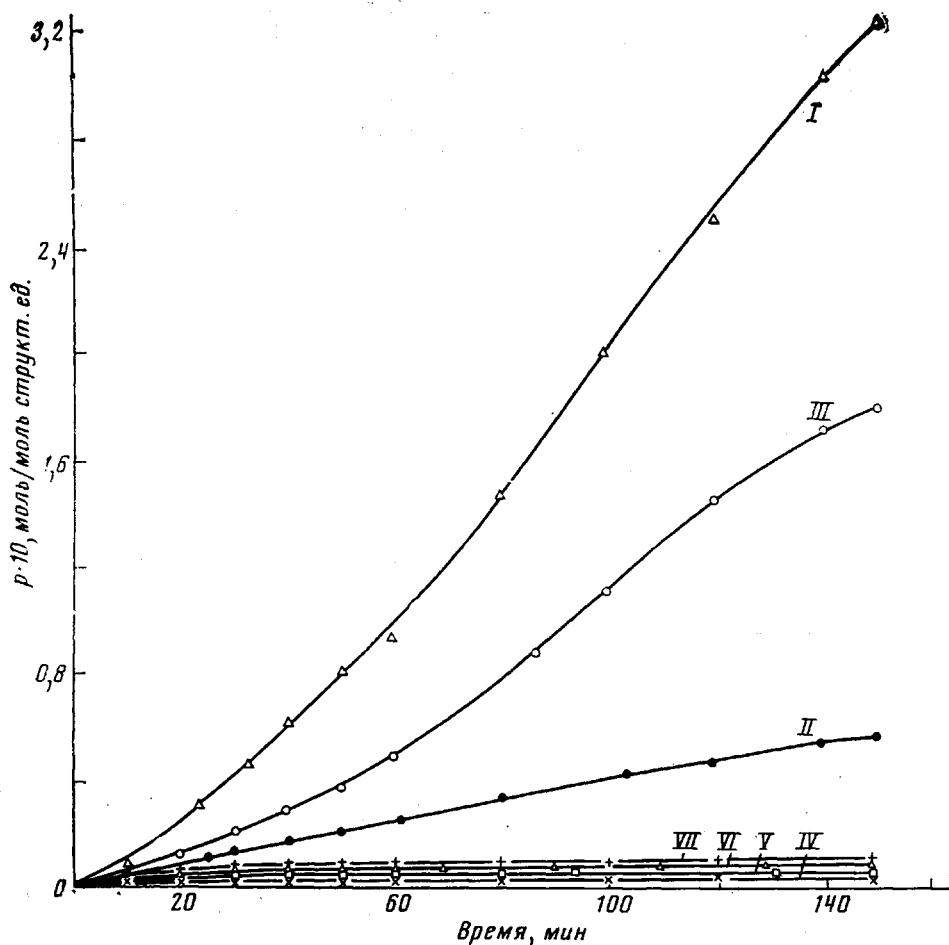


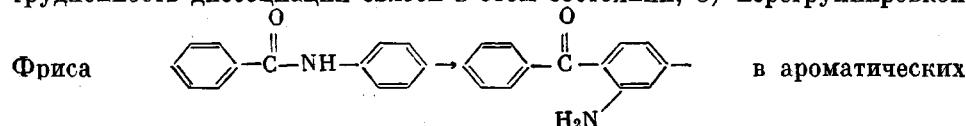
Рис. 2. Кинетические кривые выделения летучих продуктов при фотолизе ПА в вакууме. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют образцам ПА (p – количество летучих)

данные по составу продуктов фотолиза ПА, выделившихся за 2,5 часа облучения.

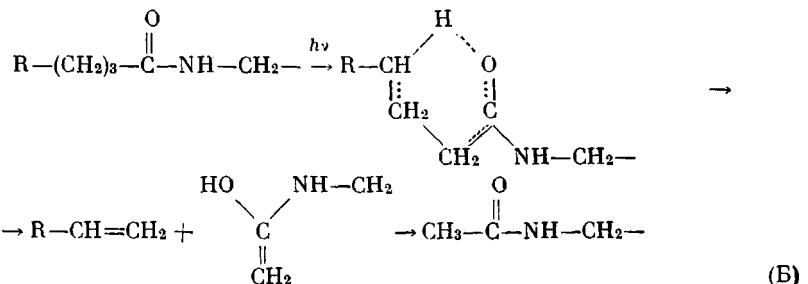
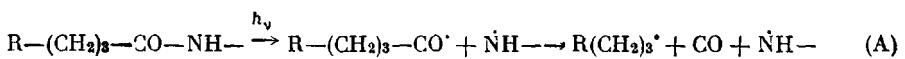
Из табл. 1 видно, что количество летучих продуктов, в частности значения квантовых выходов в случае алифатических ПА, превышает те же значения для арилалифатических и ароматических ПА более чем на порядок. На рис. 2 показана кинетика выделения летучих продуктов при фотолизе полимеров. Характер кривых свидетельствует о различных механизмах деструкции алифатических и ароматических ПА.

Более высокая стойкость в вакууме ароматических полимеров по сравнению с алифатическими может объясняться, по-видимому, следующими причинами:

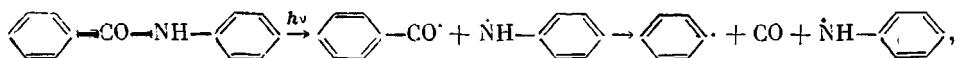
1) повышенной прочностью связей $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ вследствие значительной сопряженности исходных молекул и образующихся при УФ-облучении макрорадикалов; 2) низкой энергией триплетного уровня ароматических полимеров вообще, следствием чего является затрудненность диссоциации связей в этом состоянии; 3) перегруппировкой



ПА, которая может стабилизировать полимер [11]; 4) сильным защитным поверхностным эффектом, в соответствии с законом Бугера–Ламберта, имеющим место в случае ароматических полимеров [12, 13]; 5) в алифатических ПА деструкционные процессы могут протекать как по механизму типа А, так и типа Б (механизм Норриша)



В ароматических соединениях может реализоваться распад только по типу А



который приводит к меньшему количеству вторичных продуктов деструкции в случае ароматических ПА по сравнению с алифатическими.

При изучении фотоокислительной деструкции ПА мы попытались выявить и количественно оценить вклад окислительных реакций в общий процесс фотоокисления, представляющий собой сложный комплекс фотолитических и окислительных реакций. С этой целью мы провели фотоокисление с использованием кислорода, содержащего изотоп O^{18} . В этом случае кислородсодержащие продукты, образовавшиеся с участием атмосферного кислорода должны содержать атомы O^{18} . Опыты показали, что при фотоокислении всех ПА наблюдается поглощение кислорода и выделение летучих продуктов деструкции — двуокиси углерода и воды. Ниже приведены данные по соотношению количеств двуокиси углерода, содержащей два атома кислорода из атмосферы (CO_2^{18}), один атом кислорода из атмосферы, второй — полимерный ($CO^{18}O^{16}$) и наконец, два полимерных атома кислорода (CO_2^{16}), а также соотношение меченой и немеченой воды. Расчеты были проведены с учетом исходной «метки» кислорода [14, 15].

Таблица 2

**Соотношение количества кислородсодержащих продуктов
фотоокисления ПА (%) кислородом O^{18}**
(Время окисления 5 час.)

Полимер	CO_2^{18}	$\text{CO}^{18}\text{O}^{16}$	CO_2^{16}	H_2O^{18}	H_2O^{16}
I	53	45	2	76	24
III	52	46	1,5	62	37
V	55	39	6	64	36
VI	29	22	49	31	69
VII	26	56	18	28	72

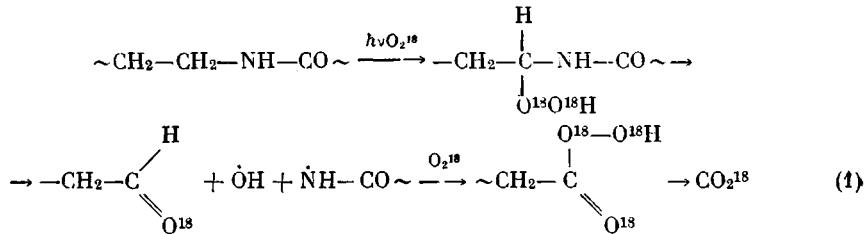
Из табл. 2 видно, что относительное количество CO_{18} составляет для алифатических ПА 53%, а для ароматических — 26–29%. Внутримолекулярные же реакции для алифатических ПА в общем процессе разложения ПА составляют лишь 2%, в то время как для ароматических полимеров доля этих реакций более значительна. Об этом же свидетельствуют и со-

отношения меченой и немеченой воды. Так, в результате окислительных реакций, протекающих в алифатических ПА, образуется 60–76% воды, в ароматических – меньше в 2 раза, что свидетельствует о большей склонности алифатических ПА к взаимодействию с атмосферным кислородом по сравнению с ароматическими системами. Следует отметить также, что арилалифатические ПА, так же как и алифатические легко окисляются, вероятно, за счет группы $-\text{CH}_2-$ между фенильными ядрами. Исходя из результатов по фотолитической стабильности арилалифатических ПА (табл. 1), нетрудно сделать практические выводы о наиболее выгодных условиях их эксплуатации, так как в вакууме их стабильность не уступает стабильности ароматических полимеров. На рис. 3 показаны кинетические кривые накопления CO_2 в процессе фотоокислительной деструкции ПА. Аналогичный вывод о большей склонности алифатических и арилалифатических ПА к окислению подтверждается также результатами длительного светотеплового старения полиамидных пленок. Ниже приведено время экспозиции, за которое образцы полностью разрушились.

Полимер	I	II	III	V	VI	VII
Время, часы	24	24	36	24	>80	>60

В данной работе не делается попытки описать детальный механизм фотопревращений ПА, тем более первичных фотофизических процессов. Однако полученные результаты дают возможность объяснить некоторые реакции образования основных продуктов фотоокисления – двуокиси углерода и воды.

1. Образование CO_2^{18} в алифатических ПА, вероятно, происходит за счет отрыва атома водорода и дальнейшего образования и распада гидроперекисей:



2. В ароматических полимерах образование CO_2^{18} , по-видимому, можно представить следующим образом: (реакции 2a, 2б протекают с разрушением фенильных ядер [16])

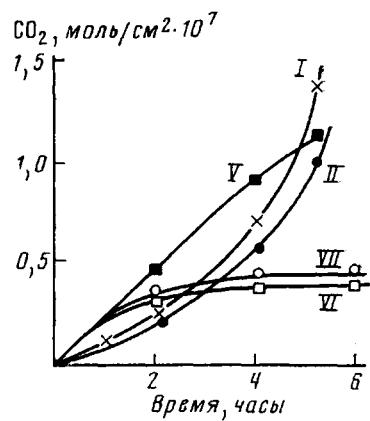
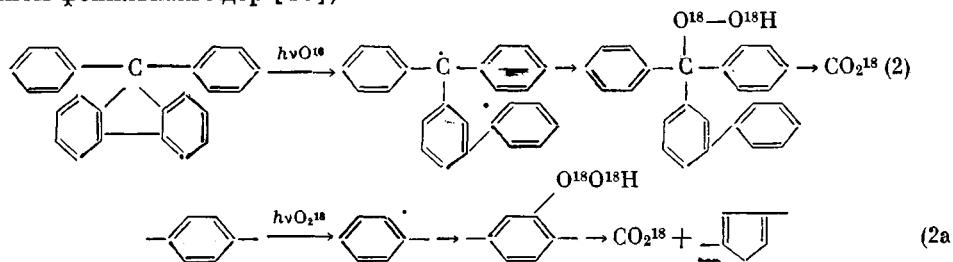
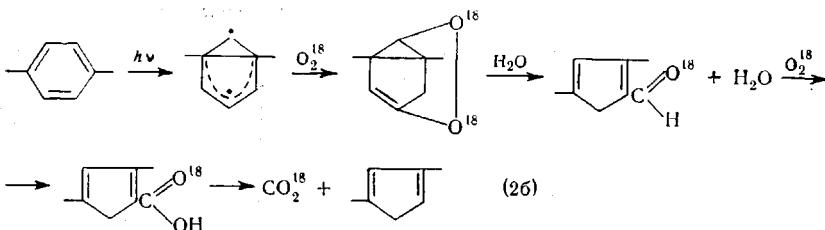
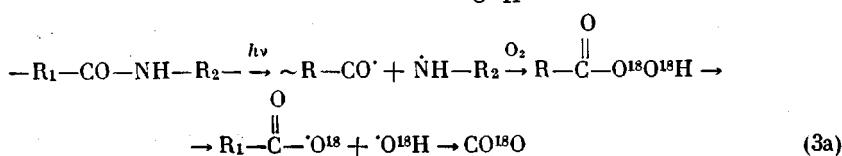
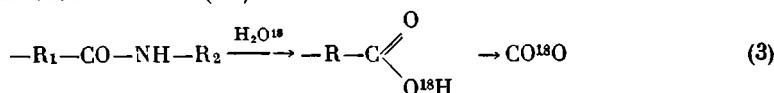


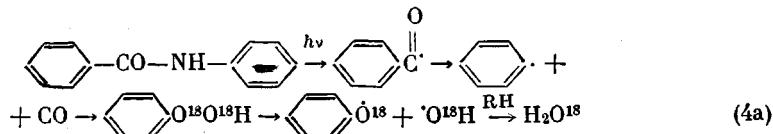
Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов фотоокисления ПА



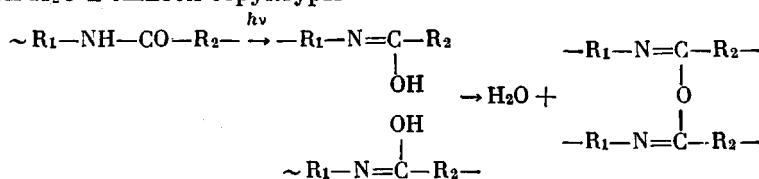
3. Образование полумеченого $\text{CO}^{18}\text{O}^{16}$ может идти, вероятно, при гидролизе связи $-\text{NHCO}-$ тяжелокислородной водой (3), а также за счет окисления радикалов $-\text{R}-\text{CO}$ (3а)



4. H_2O^{18} образуется, по-видимому, в результате различных окислительных реакций: $\text{RO}^{18}\text{O}^{18}\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^{18} + \text{RO}^{18} + \text{R}'$



5. Накопление немеченой воды возможно за счет амидо-иминольной перегруппировки и дальнейшего взаимодействия такого рода групп с образованием H_2O и сшитой структуры



Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964, стр. 197.
2. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, 29, 3, 1970.
3. G. Reinsch, W. Jaeger, K. Ulbert, J. Polymer Sci., C 16, 4453, 1969.
4. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичугинская, Высокомолек. соед., A14, 1586, 1972.
5. Г. Б. Парижский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1054.
6. E. E. Said-Galiev, S. A. Pavlova, Preprint International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 5, p. IV-31.
7. Э. Е. Сайд-Галиев, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A13, 2466, 1971.
8. В. В. Коршак, Э. Е. Сайд-Галиев, Высокомолек. соед., A16, 2002, 1974.
9. В. В. Гурьянова, А. Б. Блюменфельд, Э. Е. Сайд-Галиев, Т. Л. Перцова, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A16, 909, 1974.
10. D. J. Carlsson, Macromolecules, 2, 597, 1969.
11. D. J. Carlsson, R. D. Parnell, D. M. Wiles, Polymer Letters, 11, 149, 1973.
12. K. R. Osborn, J. Polymer Sci., 38, 357, 1959.
13. P. G. Kelleher, L. B. Grassie, B. D. Gesner, J. Appl. Polymer Sci., 11, 137, 1967.
14. M. B. Neiman, A. B. Blumenfeld, B. M. Kovarskaja, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2901, 1966.
15. Б. М. Коварская, Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, А. Б. Блюменфельд, Высокомолек. соед., A15, 2458, 1973.
16. Irina, K. C. Kurien, Chem. Ind., 54, 763, 1972.