

УДК 541(64+14)

НЕСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА

A. L. Марголин, Л. М. Постников, Л. М. Нипан

Вискозиметрически измерены скорости фотоокислительной деструкции образцов поликапроамида (ПКА), приготовленных в различных условиях полимеризации, при облучении тонких (1–3 мкм) пленок ПКА светом 253,7 нм на воздухе при комнатной температуре. Показано, что на начальных стадиях фотоокисления (до 3% окисленного вещества) фотоокислительная деструкция ПКА является несенсибилизированной, определяется поглощением хромофорной амидной группы и не зависит от накопления продуктов фотоокисления. Определены квантовые выходы разрывов ПКА, накопления карбонильных и карбоксильных групп, равные 0,015, 0,009, 0,0045 соответственно.

При фотоокислении полиамидов происходят изменения следующих основных параметров: изменения средних молекулярных весов, изменения концентрации концевых карбоксильных и аминогрупп, накопление карбонильных групп, выделение водорода и окиси углерода, рост поглощения в УФ-области [1].

Для того чтобы исключить влияние продуктов и спектрального распределения света, мы исследовали начальные стадии фотоокисления поликапроамида (ПКА) под действием монохроматического света 253,7 нм, поглощаемого полимером. В работах [2–4] показано, что в этих условиях мерой фотопревращения ПКА может служить число разрывов основной цепи ПКА, определяемое вискозиметрически. Был измерен квантовый выход разрывов ПКА с учетом экспериментально определенного коэффициента экстинкции [2] и показано, что при введении специальных добавок квантовый выход разрывов может как возрастать (сенсибилизация), так и уменьшаться (стабилизация) [3]. В связи с этим возникает вопрос, является ли измеренная величина квантового выхода разрывов величиной, присущей ПКА как химическому веществу, или она характеризует процесс фотоокисления ПКА с неопределенным вкладом в него процессов сенсибилизации.

Как было показано, низкомолекулярные примеси, присутствующие в исходном ПКА, не влияют на скорость и квантовый выход фотоокислительной деструкции ПКА [4]. Но возможно, что сенсибилизатор встроен в исходную полимерную цепочку как побочный продукт процесса полимеризации. Поэтому в данной работе были измерены скорости фотоокислительной деструкции образцов ПКА, приготовленных в различных условиях полимеризации. Было также изучено возможное влияние продуктов фотоокисления на скорость фотоокислительной деструкции ПКА.

Для приготовления пленок использовали промышленный образец ПК-4 Рошальского химкомбината, полученный полимеризацией капролактама с 3,5% соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (АГ) (образец А) и с водой при температурах полимеризации 260° (образец В) и 280° (образец С). Образец Д получали полимеризацией 40 вес. ч. соли АГ, 30 вес. ч. соли себациновой кислоты гексаметилендиамина (соли СГ) и 6 вес. ч. капролактама (спирторастворимый полиамид). Образец А очи-

шили переосаждением, как и в работе [3], его исходный молекулярный вес M составлял 23 000. Образцы В–Д использовали без предварительной очистки; исходный молекулярный вес образцов В и С составлял 35 000. Из растворов этих полимеров в муравьиной кислоте готовили тонкие прозрачные пленки толщиной 1–3 мкм. Способ облучения пленок на воздухе лампой ДБ-60, актинометрия и измерение числа разрывов не отличались от описанных ранее [3].

За накоплением продуктов, поглощающих УФ-свет, следили по изменению оптической плотности 0,5%-ных растворов полимеров в 40%-ной H_2SO_4 . Карбонильные группы в образце Д определяли по методике [5], а в образцах А – С – по убыли 2,4-динитрофенилгидразина из подкисленного водного раствора при обработке этим раствором тонких пленок. Концевые амино- и карбоксильные группы в образце А определяли потенциометрическим титрованием в хлоральгидрат-метанольном (87 : 13 по весу) растворе [6].

Из рис. 1, а видно, что скорость фотоокислительной деструкции оказывается одинаковой в пределах ошибки эксперимента (10%) для образцов А – С и не меняется в зависимости от времени облучения. Аналогич-

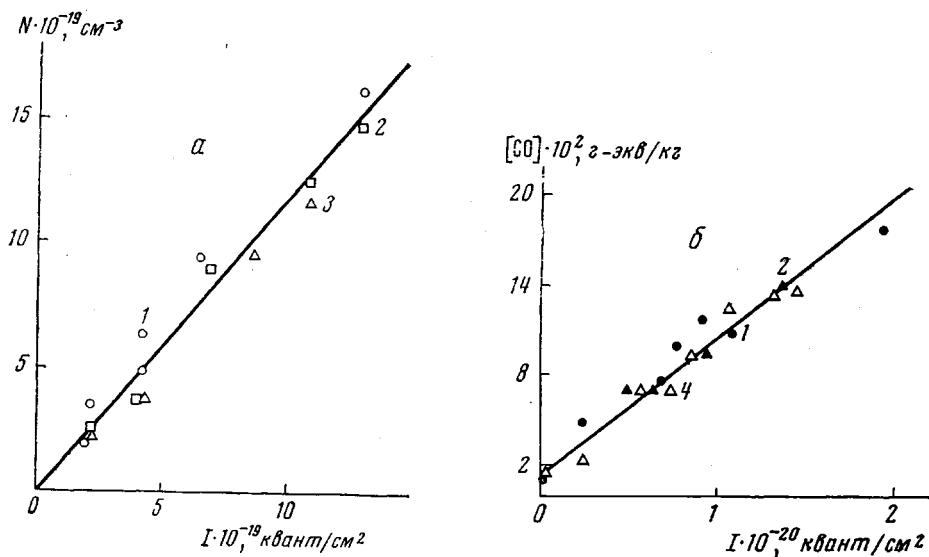


Рис. 1. Зависимость числа разрывов N (а) и накопления карбонильных групп (б) при фотоокислительной деструкции под действием света 253,7 нм для образцов А (1); В (2); С (3) и Д (4). Здесь и на рис. 2, 3 I – доза падающего света

ные результаты по накоплению карбонильных групп были получены в образцах А, В и Д (рис. 1, б). Поскольку трудно ожидать, что в различных партиях ПКА, по-разному приготовленных, всегда имеется одинаковая концентрация сенсибилизатора, можно сделать вывод, что в исходном ПКА такого сенсибилизатора нет.

Остается возможность сенсибилизации фотоокислительной деструкции ПКА продуктами фотоокисления, способными поглощать фотохимически активный свет. Против такой возможности свидетельствует уже тот факт, что накопление разрывов пропорционально дозе, т. е. идет без ускорения. Кроме того, увеличение концентрации карбонильных групп в 20 раз (рис. 1, б) также не приводит к изменению скорости фотоокислительной деструкции ПКА.

Как было предположено, в качестве сенсибилизаторов фотоокислительной деструкции полиамидов могут быть концевые группы, так что их блокирование может служить средством светостабилизации полиамидов [7]. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации карбоксильных групп

в 4 раза и уменьшение концентрации аминогрупп в 5 раз не влияет в наших условиях на скорость (и, следовательно, на квантовый выход) фотоокислительной деструкции ПКА (прямая 1 перенесена с рис. 1, а для сравнения). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что концевые амино- и карбоксильные группы не влияют на фотоокислительную деструкцию ПКА под действием света 253,7 нм и их блокирование не может приводить к эффекту стабилизации в этих условиях.

Следует отметить, что при фотолизе ПКА в атмосфере аргона при тех же дозах облучения нам не удалось изменить концентрации амино- и карбоксильных групп. Таким образом, фотораспадом карбоксильных групп в первичном фотохимическом акте можно пренебречь и можно считать, что скорость образования аминогрупп в результате разрыва пептидной связи весьма мала, что находится в соответствии с данными [8] по модельному фотоокислению N-бутилкапроамида, где основными продуктами были амиды и кислоты.

В числе продуктов фотоокисления ПКА имеется неизвестное вещество с максимумом УФ-поглощения в области 290 нм. Оно образуется также при пиролизе и термоокислении полiamидов. В работе [9] получены дока-

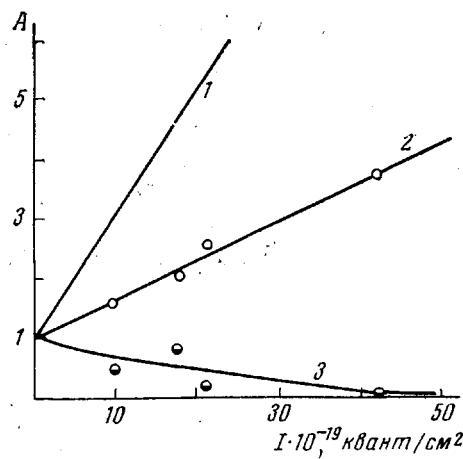


Рис. 2. Изменение относительного числа полимерных цепей (A) при фотоокислительной деструкции ПКА под действием света 253,7 нм: 1 – M_{v0}/M_v , 2 – $[-\text{COOH}]/[\text{COOH}]_0$, 3 – $[-\text{NH}_2]/[-\text{NH}_2]_0$

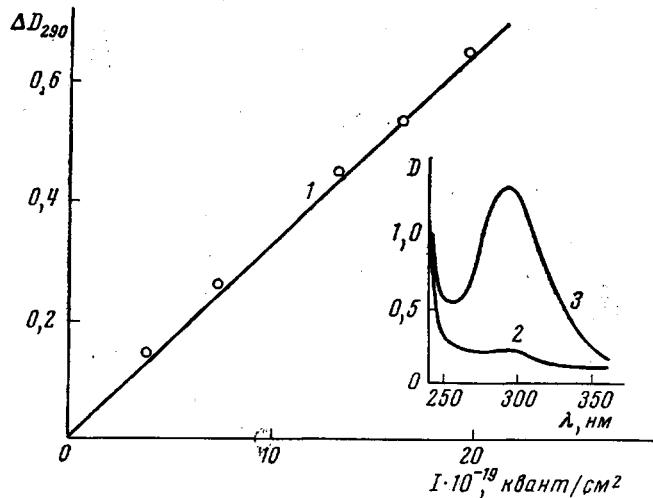


Рис. 3. Увеличение оптической плотности 0,5%-ного раствора ПКА в 40%-ной H_2SO_4 , облученного в виде пленок (1), и УФ-спектры пленки ПК-4 до (2) и после облучения (3) на воздухе светом 253,7 нм

зательства, позволяющие отнести его к производным пиридина, которые могут быть сенсибилизаторами фотопроцессов [10]. В связи с этим в данной работе измеряли кинетику роста поглощения при 290 нм при облучении ПКА (рис. 3). Оказалось, что при исследовавшихся степенях превра-

щения (три-четыре разрыва на молекулу ПКА) накопление продукта идет линейно со временем облучения. Увеличение концентрации этого продукта в исследовавшемся диапазоне также не оказывает влияния на скорость фотоокислительной деструкции ПКА под действием света 253,7 нм, хотя при этом повышается оптическая плотность на длине волны действующего света (рис. 3).

Необходимо отметить, что даже в спектрах поглощения исходного ПКА всегда наблюдается небольшое поглощение с максимумом при 290 нм, коротковолновая часть которого дает вклад в поглощение при 253,7 нм. Кроме того, в образцах ПКА, по-разному приготовленных, поглощение при 253,7 нм оказывается различным, что свидетельствует о том, что поглощение, обусловленное амидной группой, маскируется поглощением от различного рода примесей. Тем не менее такое балластное поглощение не влияет на скорость деструкции ПКА. Можно допустить, что с увеличением толщины пленок эти примеси будут экранировать полимер от действия света, так что скорость деструкции будет уменьшаться. Использование тонких пленок толщиной 1–3 мкм позволяет исключить этот тривиальный эффект.

В связи с этим возникает вопрос, как определить истинный коэффициент поглощения ПКА, обусловленный амидной группой, что необходимо для расчета квантовых выходов. Удовлетворительной интерпретации УФ-спектров в литературе пока нет [11]. Поэтому мы из большого числа экспериментально определенных значений коэффициентов поглощения K различных образцов ПКА выбрали минимальное – 74,4 см⁻¹, а не 115 см⁻¹, как в работе [3]. Вполне возможно, что истинное значение коэффициента поглощения окажется еще меньшим. С учетом K амидной группы при 253,7 нм (74,4 см⁻¹) мы рассчитали квантовые выходы разрывов, накопления карбонильных и карбоксильных групп, которые оказались равными 0,015, 0,009 и 0,0045 соответственно.

Суммируя имеющиеся результаты, можно сделать вывод, что фотоокислительная деструкция исследовавшихся нами образцов ПКА под действием света 253,7 нм и при исследовавшихся глубинах превращения (три-четыре разрыва на молекулу, т. е. до 3 вес. % окисленного вещества) является несensiбилизированной и определяется поглощением света хромофорной амидной группой.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Труды Ин-та химич. наук АН КазССР, 29, 3, 1970.
2. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., А14, 1586, 1972.
3. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, International Conference on Chemical Transformations of Polymers, Bratislava, 1971, v. 2, p. 31.
4. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, И. В. Семенова, Высокомолек. соед., А16, 1037, 1974.
5. И. М. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970, стр. 130.
6. Л. Н. Мизеровский, Химия и химич. технология, 15, 1034, 1972.
7. Von W. Fester, Kolloid-Z., 188, 127, 1963.
8. B. Lanska, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 34, 1911, 1969.
9. L. H. Peebles, M. W. Huffman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1807, 1971.
10. S. Caplain, Tetrahedron, 27, 354, 1971.
11. J. A. Shellmann, J. Phys. Chem., 71, 3914, 1967.