

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 5

УДК 541(64+148)

ФОТООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

*А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников,
В. Я. Шляпинтох*

Определены растворимость и коэффициент диффузии кислорода в поликарбонате (ПКА). Рассчитаны значения квантовых выходов поглощения кислорода Φ_O_2 в зависимости от интенсивности света, его спектрального состава, температуры и парциального давления O_2 . При 25° в кинетической области фотоокисления при облучении пленок ПКА и смешанного полиамида ПА-548 в атмосфере кислорода Φ_O_2 одинаковы и близки к 0,1. Обнаружено, что при облучении пленок ПКА на воздухе скорость фотоокисления и деструкции ниже, чем при облучении в атмосфере O_2 . Сделан вывод о возможности светостабилизации полиамидов добавками акцепторов алкильных радикалов. Полученные данные позволяют рассматривать фотоокисление полиамидов при комнатной температуре как радикальный процесс или как процесс с весьма короткими цепями.

В естественных условиях под действием света и кислорода воздуха изделия из полиамидов (ПА) быстро разрушаются. Механизм фотоокисления ПА изучен недостаточно. Так, например, основная характеристика фотоокисления — поглощение кислорода при фотостарении ПА на воздухе — ранее не определялась из-за экспериментальных трудностей. ПА имеют весьма низкую газопроницаемость, и для исключения диффузионных ограничений необходимо использование очень тонких пленок порядка 3 мкм, так что чувствительность обычных манометрических методов при столь малых навесках полимера (~ 10 мг) оказывается недостаточной для определения скорости поглощения кислорода.

Мы использовали модифицированный вариант манометрического метода определения скорости поглощения кислорода, который позволил получить ряд количественных характеристик фотоокисления ПА.

Методика эксперимента. Тонкие прозрачные пленки поликарбоната (ПКА) толщиной 3–6 мкм готовили из переосажденного промышленного полимера ПК-4 [1]. Аналогичные пленки смешанного полиамида ПА-548 (промышленный полимер, получаемый поликонденсацией соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, соли себациновой кислоты и гексаметилендиамина и ε-капролактама использовали без предварительной очистки) готовили методом полива из 5%-ного раствора ПА-548 в этаноле. Облучение пленок ПА проводили при длинах волн света 222, 253,7 и 287 нм. При облучении пленок светом в области 222 нм свет лампы ПРН-7 проходил через хлорный фильтр (слой 1 см раствора пиридина $2 \cdot 10^{-3}$ М в 0,1 н. соляной кислоте) и падал перпендикулярно поверхности пленки, помещенной в кварцевую кювету с плоскопараллельными стенками. Фильтр пропускал свет с $214 < \lambda < 230$ нм и свет с $\lambda > 420$ нм (свет с $\lambda > 420$ нм не является фотохимически активным для ПА). Ввиду неустойчивости раствора пиридина под светом использовали проточную систему, так что спектр поглощения раствора на выходе из фильтра не отличался от необлученного. Интенсивность света в области 222 нм определяли по измеряемому хроматографически накоплению H_2 [1, 2] при фотолизе газообразного иодистого водорода [3] в той же кювете, в которой облучали пленку; интенсивность света, падающего на пленку, оказалась равной $4,4 \cdot 10^{13}$ квант/ $cm^2 \cdot sek$. Актинометрические измерения показали также, что использованные пленки поглощали ~90% фотохимически активного света. Облучение пленок светом 253,7 нм проводили, как описано ранее [2], в кварцевых цилиндрических кюветах в атмосфере смесей азота и кислорода различного состава при двух интенсивностях света $3 \cdot 10^{14}$ и $3,2 \cdot 10^{15}$ квант/ $cm^2 \cdot sek$. Свет в

области 287 нм выделяли интерференционным фильтром из спектра излучения лампы ДРШ-1000. Пленки, закрепленные в держатели, облучали на воздухе при интенсивности света $2,4 \cdot 10^{15}$ квант/ $\text{см}^2\cdot\text{сек}$. Облучение в двух последних случаях проводили при температуре 25–30°, интенсивность света измеряли ферриоксалатным актинометром [4].

В работе использовали также пленки с добавками стабильного иминоксильного радикала – 2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидин-1-оксила (Im'), который очищали перекристаллизацией и вводили в пленки диффузией из этанольных растворов, либо добавляли в раствор ПА перед приготовлением пленок. Концентрацию Im' в пленках определяли методом ЭПР.

Методика вискосиметрических измерений не отличалась от описанной в работе [2]. Для определения поглощения кислорода использовали статическую манометрическую установку с чувствительностью $4 \cdot 10^{-3}$ см 3 O_2 на 1 см шкалы. Свободный объем установки составлял ~4 см 3 при использовании пленок с площадью поверхности до 100 см 2 . Это позволяло измерять поглощение кислорода при навесках полимера 10–50 мг.

С помощью манометрической установки по измерению скорости сорбции кислорода пленками ПКА известной толщины были определены коэффициент диффузии O_2 в ПКА $D = 3,44 \cdot 10^{-9}$ см $^2/\text{сек}$ и растворимость O_2 в ПКА, равная $2,05 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, при атмосферном давлении и 25°. Из полученных результатов была определена постоянная проницаемости $P = 2,4 \cdot 10^{-11}$ см $^3 \cdot \text{мм}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{тор}$, что согласуется с работой [5]. Низкие значения растворимости и коэффициента диффузии O_2 в ПКА подтверждают важность учета диффузионных ограничений при фотоокислении ПКА в твердом состоянии [1].

Влияние парциального давления кислорода, температуры и интенсивности света на фотоокисление ПА. На рис. 1, а приведена зависимость количества O_2 , поглощаемого пленками ПКА и ПА-548, от дозы облучения

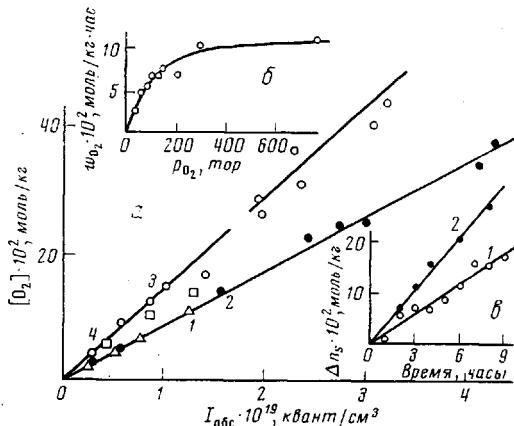


Рис. 1

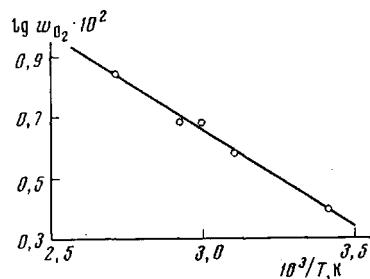


Рис. 2

Рис. 1. Фотостарение тонких (3–6 мкм) пленок под действием света с $\lambda = 253,7$ нм при 30°:

а — фотоокисление ПКА (1–3) и ПА-548 (4) на воздухе (1, 2) и в атмосфере кислорода (3, 4) при интенсивностях света $I_0 = 3 \cdot 10^{14}$ (1) и $3 \cdot 2 \cdot 10^{15}$ квант/ $\text{см}^2\cdot\text{сек}$ (2–4); б — зависимость скорости фотоокисления ПКА от парциального давления кислорода; в — увеличение концентрации макромолекул ПКА Δn_s в результате фотодеструкции на воздухе (1) и в атмосфере кислорода (2)

Рис. 2. Зависимость скорости поглощения O_2 (моль/кг·час) от температуры

при двух значениях интенсивности света. Видно, что поглощение кислорода прямо пропорционально дозе облучения, т. е. времени облучения и интенсивности света; периодов индукции не обнаружено. Не обнаружено также и зависимости скорости поглощения кислорода от толщины пленок в диапазоне 3–6 мкм (каждая точка на рис. 1 получена в результате облучения какой-либо одной пленки), что указывает на отсутствие диффузионных ограничений в условиях эксперимента. Теоретическая оценка диффузионных ограничений с учетом приведенных выше значений коэффициента диффузии и растворимости O_2 в ПКА подтверждает этот вывод.

Измеренный из полученных данных квантовый выход поглощения O_2 при облучении пленок ПКА на воздухе оказался равным 0,06, что превышает значения квантовых выходов других процессов, идущих при фотоокислении ПКА [6].

Зависимость скорости фотоокисления от температуры в интервале 14–100° при облучении тонких пленок ПКА нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 приведена на рис. 2. Вычисленная из наклона прямой на рисунке кажущаяся энергия активации фотоокисления E невелика и равна 4,5 ккал/моль. Близкие значения энергии активации были получены в работе [7] для фотоокисления 16 N-алкиламидов и в [8] – для фотоокисления N-бутилкарбоната.

При увеличении парциального давления O_2 скорость фотоокисления ПКА в кинетической области увеличивается (рис. 1, б), а при достаточно больших давлениях O_2 от него не зависит. Математически (точность $\pm 10\%$) полученную зависимость можно представить в виде

$$w_{O_2} = A [O_2]/(B + [O_2]), \quad (I)$$

где $A = 0,12 I_{abc}$ и $B = 3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/кг определены по данным рис. 1, б с учетом значения растворимости O_2 в ПКА (I_{abc} – количество поглощенного ПКА света, эйнштейн/кг·час).

Зависимости вида (I), характерные для реакций окисления различных веществ, объясняют обычно изменением соотношения между концентрациями алкильных и перекисных радикалов при изменении давления O_2 [9]. Применительно к фотостарению ПКА это можно пояснить следующей схемой:



При достаточно больших давлениях кислорода практически все образующиеся алкильные радикалы R^\cdot перехватываются кислородом, и дальнейшее увеличение его давления уже не приводит к увеличению скорости.

Важно отметить, что при облучении ПКА на воздухе скорость фотоокисления ниже, чем при облучении в атмосфере O_2 ; ниже в атмосфере воздуха и скорость разрывов основной цепи ПКА (рис. 1, в). Отсюда можно сделать вывод, что процесс фотостарения ПКА на воздухе идет с участием не только перекисных, но и алкильных радикалов. Неполное превращение алкильных радикалов в перекисные при фотостарении ПКА на воздухе свидетельствует о недостаточной активности O_2 в реакции (I), с которой могут конкурировать другие реакции алкильных радикалов. Основываясь на этом, можно в целях светостабилизации ПКА (и, возможно, других ПА) использовать добавки соединений, реагирующих не только с перекисными, но и алкильными радикалами. Таким образом, существует принципиальная возможность полностью остановить процесс окисления ПКА при фотостарении в естественных условиях. При этом главный вклад в разрушение полимера будут давать фотолитические процессы.

Основные особенности фотоокисления низкомолекулярных аналогов ПКА (отсутствие периодов индукции, первый порядок по интенсивности света, низкая энергия активации, независимость скорости фотоокисления от давления O_2 в интервале 400–760 тор, близкие значения скоростей фо-

тоокисления различных N-алкимидов) [7, 8, 10–13] наблюдаются, как видно, и при фотоокислении ПКА и ПА-548. В модельных системах эти особенности, по крайней мере на малых степенях превращения, объясняются отсутствием цепей при низкотемпературном окислении из-за высокой энергии активации реакции отрыва атома водорода перекисным радикалом ($E > 13$ ккал/моль [13]). Так, например, в фотоинициированном дигидробутилперекисью окислении при 0° N-этилацетамида длина цепи $v = 1,25$ [11]. Наши данные не противоречат этим представлениям, однако

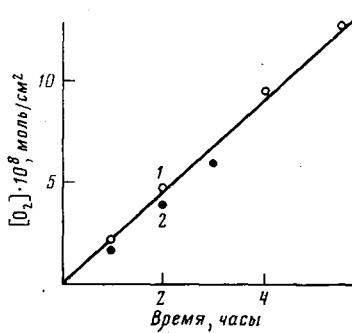


Рис. 3

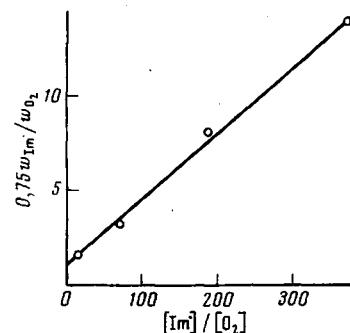


Рис. 4

Рис. 3. Поглощение O_2 при облучении пленок ПКА светом в области 222 нм при 25° в атмосфере кислорода; облучаемая поверхность 4 см^2 ; навески полимера 14 (1) и 25 мг (2)

Рис. 4. Влияние добавок Im^\cdot на фотоокисление ПКА при 30° под действием света с $\lambda=253,7$ нм

для детального выяснения механизма фотоокисления ПА необходимы дальнейшие исследования.

Влияние спектрального состава света на фотостарение ПКА. В работе [14] было найдено, что в области длин волн короче 220 и выше 320 нм фотоокисление ПА-66 не идет и что наибольшую (примерно одинаковую) эффективность имеет свет с $\lambda=250$ –290 нм. Это указывает на сенсибилизацию фотоокисления ПА примесями с максимумом поглощения в области 250–290 нм, хотя такой вывод представляется недостаточно обоснованным из-за отсутствия актинометрических измерений.

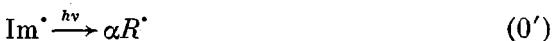
В данной работе измерения скорости фотостарения были сопоставлены с актинометрическими измерениями. При облучении пленок ПКА светом 253,7 нм в атмосфере кислорода $\Phi_{O_2}=0,09$ (см. рис. 1, б). При облучении пленок ПКА светом с длиной волны ~222 нм в атмосфере кислорода $\Phi_{O_2}=-0,08$ (рис. 3); в этих условиях пленка поглощает практически весь фотокинетически активный свет уже в весьма тонком слое, поэтому увеличение толщины пленки не приводит к увеличению скорости фотоокисления на единицу поверхности образца. При облучении пленок ПКА на воздухе светом с длиной волн ~287 нм скорость фотодеструкции в пересчете на 1 квант падающего на пленку света оказалась в 21 раз меньше, чем при облучении на воздухе светом 253,7 нм.

Таким образом, как и в работе [6], нам не удалось обнаружить сенсибилизирующего действия естественных примесей и продуктов окисления ПКА.

Влияние добавок стабильного иминоксильного радикала Im^\cdot на фотоокисление. Стабильные иминоксильные радикалы пиперидинового ряда, как известно, взаимодействуют с алкильными радикалами, но не реагируют с перекисными [15], и при концентрации 0,03 моль/кг полностью подавляют термоокисление ПА [16]. Оказалось, однако, что в тех же концентрациях Im^\cdot – значительно менее эффективен на начальных стадиях фотоокисления ПА при облучении светом 253,7 нм (рис. 4).

Полученный результат можно объяснить фотоинициирующим действием радикала. В работе [17] было показано, что в зависимости от матрицы 14–50% Im^{\cdot} превращается под действием света в соответствующий гидроксиламин в результате отрыва электронно-возбужденным Im^{\cdot} атома водорода от молекулы растворителя. Определенный нами по начальным скоростям расходования радикала $w_{\text{Im}^{\cdot}}$ (интервал концентраций 0,01–0,20 моль/кг) квантовый выход расходования Im^{\cdot} оказался равным 0,2, что согласуется с данными работы [1].

Таким образом, Im^{\cdot} расходуется под светом с весьма большой скоростью, так что на ее фоне незаметен вклад в скорость расходования Im^{\cdot} за счет ингибиции. Учитывая высокую скорость фотоинициирования Im^{\cdot} фотоокисление ПА с добавками Im^{\cdot} в первом приближении можно описать схемой, в которую помимо реакций (1), (2) и (4) включены реакции



Применяя метод стационарных концентраций, получим

$$w_i/w_{\text{O}_2} = k_i/(k_2+k_4) + (k_3'/k_4)[\text{Im}^{\cdot}]/[\text{O}_2], \quad (II)$$

где

$$w_i = \alpha w_{\text{Im}^{\cdot}} \left/ \left[1 + \frac{k_3'[\text{Im}^{\cdot}]}{k_3'[\text{Im}^{\cdot}] + \frac{k_1 k_4}{k_2 + k_4} [\text{O}_2]} \right] \right. \quad (III)$$

скорость реакции O' . Варьируя O_2 и $[\text{Im}^{\cdot}]$ от 0 до ∞ в уравнении (III), можно заметить, что $\alpha w_{\text{Im}^{\cdot}}/2 < w_i < \alpha w_{\text{Im}^{\cdot}}$. Это позволяет использовать данные о скоростях расходования Im^{\cdot} в ПА и скоростях фотоокисления ПА с добавками Im^{\cdot} при различных парциальных давлениях O_2 и концентрациях добавки Im^{\cdot} для проверки выполнимости уравнения (II) (рис. 4). Данные рис. 4 по определению $k_i/\alpha(k_2+k_4)=1,6=1/\alpha v$, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, указывает (с учетом $\alpha=0,2-0,5$) на отсутствие сколько-нибудь длинных цепей при фотоокислении ПА.

В заключение отметим, что при фотостарении ПА на воздухе при термодинамически равновесной концентрации O_2 в ПА значительная часть алкильных радикалов не превращается в перекисные; процесс фотостарения ПА идет как радикальная реакция или как реакция с короткими цепями. Полученные данные о специфическом действии иминоксильных радикалов указывают на возможность светостабилизации ПА добавками акцепторов алкильных радикалов. Поэтому представляется перспективным поиск более эффективных акцепторов радикалов, обладающих одновременно существенно меньшим фотоинициирующим действием. Это открывает новую возможность направленного подбора светостабилизатора ПА.

Авторы выражают благодарность С. В. Кучанской за помощь в проведении опытов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Марголин, Л. П. Постников, И. В. Семенова, Высокомолек. соед., A16, 1037, 1974.
2. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Высокомолек. соед., B17, 59, 1975.
3. W. A. Noyes, The Photochemistry of Gases, N. Y., 1941.
4. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.

5. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 245.
 6. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Л. М. Пипан, Высокомолек. соед., A17, 617, 1975.
 7. G. M. Burnett, K. M. Riches, J. Chem. Soc., B, 1966, 1229.
 8. B. Lanska, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 1911, 1969.
 9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
 10. M. V. Lock, B. F. Sagar, Proc. Chem. Soc., 1960, 358.
 11. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1967, 428.
 12. M. V. Lock, B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1966, 690.
 13. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1967, 1047.
 14. H. A. Taylor, W. C. Tincher, W. F. Hammer, J. Appl. Polymer Sci., 14, 141, 1970.
 15. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 6, 394, 1965.
 16. И. И. Левантовская, Е. М. Коварская, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1964, № 3, 14; М. Б. Нейман, А. А. Криницкая, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2055.
 17. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 12, 1380, 1971.
-