

**РОЛЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ
И ОРИЕНТАЦИИ ПРИ ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИКАПРОАМИДА**

E. B. Вичутинская, Л. М. Постников

В последние годы был выполнен цикл работ [1—4] по исследованию фотоокислительной деструкции поликаапропиамида (ПКА) под действием света с длиной волны 253,7 нм и получены количественные характеристики процесса в виде квантовых выходов: разрывов макромолекул, поглощения кислорода и накопления ряда продуктов деструкции. Показано, что процесс фотоокисления ПКА является несенсибилизированным и квантовый выход разрывов макромолекул Φ_s при глубинах превращения 3—4 разрыва на молекулу (область практического применения полиамида) не зависит от: 1) толщины образцов (в пределах кинетической области); 2) способа очистки полимера (многократное переосаждение из фенола или муравьиной кислоты); 3) содержания микропримесей металлов (до 10⁻³ %); 4) накопления продуктов фотоокисления (например, увеличения концентрации карбонильных соединений в 20 раз); 5) изменения состава и количества концевых групп; 6) начального молекулярного веса; 7) условий полимеризации; 8) прозрачности или мутности пленок; 9) типа кристаллической модификации (α -или γ -формы); 10) размера кристаллитов (200—2000 Å).

В этих работах значение $\Phi_s = 0,015$ (с точностью измерения коэффициента поглощения ПКА) было получено на тонких (2—5 мкм) пленках ПКА. Уточнение границ такого постоянства важно как для изучения механизма деструкции, так и для практических приложений. В настоящей работе решается вопрос: можно ли считать этот в общем необычный для полимеров результат, полученный на идеализированном объекте, справедливым для образцов промышленного производства — волокна ПКА. При этом в качестве дополнительных факторов возможного влияния на квантовый выход разрывов рассмотрена ориентация, слабо выраженная в пленках, и термоокисление. Принято считать [5], что продукты термоокисления, неизбежного при переработке, существенно влияют на фотостарение полиамидов, хотя количественно их роль в зависимости от спектрального состава света не обсуждалась.

Методика работы не отличалась от описанной ранее [1]. В кассеты установки для облучения бактерицидными лампами ДБ-60 помещали тонкие предварительно термообработанные пленки ПКА (в течение 630 час. при 70° на воздухе и в вакууме и 10 час. при 120° на воздухе) или волокно из ненаполненного ПКА невытянутое и пятикратной степени вытяжки в виде изолированных филаментов толщиной 20—25 мкм. Квантовый выход разрывов вычисляли по формуле [1] $\Phi_s = \left(\frac{1}{M_{v_t}} - \frac{1}{M_{v_0}} \right) 2N_A d/I_0 Kt (M_{v_0}$

и M_{v_t} — средневзвешенные молекулярные веса в начальный и в момент времени t соответственно, N_A — число Авогадро, d — плотность полимера, I_0 — интенсивность падающего света, K — коэффициент поглощения ПКА при $\lambda = 253,7$ нм равный 74,4 см⁻¹ [3]). Количество света, поглощенного волокном, рассчитывали так же, как и для прозрачной тонкой пленки. Рассеяние света волокнами не учитывали по следующей причине. Филамент ПКА имел форму цилиндров диаметром 20—25 мкм, т. е. размером, значительно превышающим длину волны падающего света. Неоднородности, обусловленные надмолекулярной структурой, напротив, много меньше длины волн света (размер большого периода надмолекулярной структуры ПКА порядка 10 нм). Различия в их показателях преломления малы, и вкладом надмолекулярных структур в общее рассеяние можно пренебречь [6]. При перпендикулярном к оси цилиндра падении лучей света задача светорассеяния формально аналогична соответствующей задаче для шаров, имеющей строгое решение [7]. Согласно этому решению, почти весь падающий свет должен проходить через филаменты из ПКА, имеющие показатель преломления $n = 1,5$, только один раз и при точности измерения разрывов $\pm 10\%$ в численном

решении задачи светорассеяния нет необходимости. В случае, например, отсутствия влияния ориентации макромолекул на скорость их разрывов результаты, получаемые на пленках и волокне, должны совпадать.

На рис. 1 представлены кинетические кривые роста числа разрывов макромолекул в волокне из ПКА (кривые 3—7) при разных интенсивностях падающего света I_0 (от $2,0 \cdot 10^{14}$ до $1,3 \cdot 10^{15}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$). В работе [3] показано, что в кинетической области скорость разрывов пропорциональна интенсивности света. Значение $\Phi_s = 0,015$ измерено на тонких пленках ПКА, для которых при всех использовавшихся значениях ин-

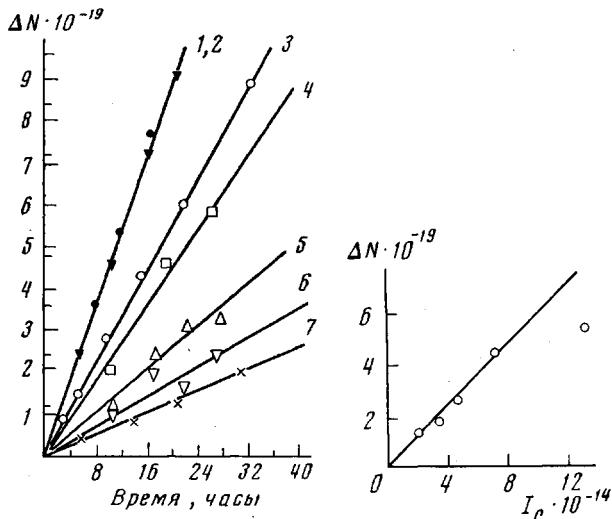


Рис. 1

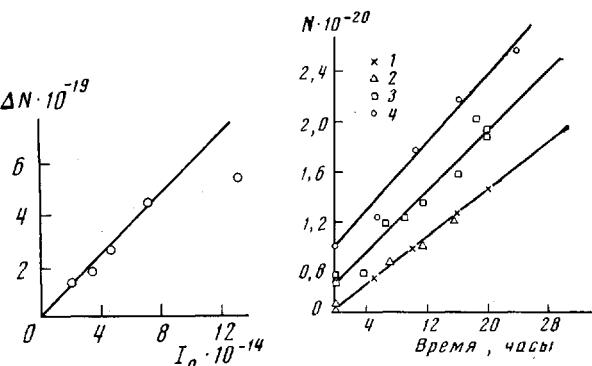


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Кинетические кривые роста числа разрывов в 1 г ПКА при облучении пленок толщиной (1, 2), ориентированных (3—6) и неориентированных (7) волокон толщиной 25 мкм светом $\lambda = 253,7$ нм и интенсивностью $I \cdot 10^{-15} = 1,3$ (1—3), 65 (4), 44 (5) и 27 квант/см²·сек (6, 7) (1 — пленки, отлитые из растворов переосажденной ПК-4, и 2 — пленки из раствора волокна)

Рис. 2. Зависимость количества разрывов в волокне за 20 час. облучения от интенсивности света

Рис. 3. Кинетические кривые изменения числа молекул в 1 г полимера при облучении светом с $\lambda = 253,7$ нм пленок ПКА до (1) и после термообработки в течение 630 (2, 3) и 10 час. (4) при 70 (2, 3) и 120° (4) в вакууме (2) и на воздухе (3, 4); $\Phi_s = 0,015$ (1, 2) и 0,018 (3, 4); $I_0 = 1,5 \cdot 10^{15}$ квант/см²·сек.

тенсивности вплоть до $3,0 \cdot 10^{15}$ квант/см²·сек окисление не лимитировалось диффузией кислорода. Достаточно большая толщина волокна (до 25 мкм) по сравнению с пленкой требует оценки границы кинетической области. Рис. 2 демонстрирует, что для волокна кинетическая область ограничена $I_0 = 6,5 \cdot 10^{14}$ квант/см²·сек и при интенсивностях $1,3 \cdot 10^{15}$ квант/см²·сек (кривая 3, рис. 1) описывает диффузионно лимитированную деструкцию волокна (сравнить с кривыми 1, 2 для тонкой пленки под светом той же интенсивности). Вычисленные из рис. 1 значения Φ_s для ориентированного (кривые 4—6) и неориентированного (кривая 7) волокна совпадают со значением Φ_s для тонкой пленки (кривые 1, 2), т. е. ориентация не влияет на квантовый выход разрывов макромолекул.

На рис. 3 представлены кинетические кривые изменения числа средненесчисленных молекул в 1 г полимера при фотоокислении прозрачных пленок ПКА светом длиной волны 253,7 нм после термообработки. В выбранных условиях термообработки при 70 и 120° на воздухе должны накапливаться различные продукты окисления [8, 9]. По проведенной нами оцен-

ке за 10 час. при 120° на воздухе оптическая плотность пленок на длине волны 253,7 нм возрастает в 2–3 раза, при этом молекулярная масса полимера падает вдвое (с 23 000 до 12 000). Известно [10], что такое падение молекулярной массы приводит к сильному изменению физико-механических свойств ПКА, например к уменьшению долговечности ориентированных волокон ПКА под нагрузкой 70 кГ/мм² на два порядка. Таким образом, после термообработки при 120° мы получили сильно окисленный полимер. Несмотря на это, как видно из рис. 3, квантовый выход разрывов после термообработки возрос незначительно до 0,018 (кривая 3, 70° на воздухе, кривая 4, 120° на воздухе), и значит влияние продуктов термоокисления под действием света с длиной волны 253,7 нм, поглощаемого и полимером и продуктами, мало. Этот результат не отрицает возможности значительной фотоинициирующей роли продуктов термоокисления в других условиях термоокисления, например она может проявиться при облучении солнечным светом.

Выполненные в данной работе измерения подтверждают и дополняют представление о фотоокислении ПКА светом с длиной волны 253,7 нм как о несensiбилизированной деструкции, практически независимой от предыстории образцов и их надмолекулярной структуры. Квантовый выход разрывов макромолекул является своеобразной инвариантной характеристикой этого процесса. Показано отсутствие влияния ориентации макромолекул поликарбоната и продуктов его окисления на квантовый выход разрывов при фотоокислении светом с длиной волны 253,7 нм, который рассматривается как объективная мера фотоокислительной деструкции поликарбоната.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., A14, 1586, 1972.
2. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, И. В. Семенова, Высокомолек. соед., A16, 117, 1974.
3. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Л. М. Пипан, Высокомолек. соед., A17, 617, 1975.
4. Е. В. Вичутинская, Л. М. Постников, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., A17, 623, 1975.
5. N. S. Allen, G. F. Mackellar, J. O. Philips, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., A1, 1233, 1974.
6. Г. ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Сб. Теоретические и практические проблемы рассеяния света, «Наука и техника», 1971, стр. 361.
8. A. Anton, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1631, 1965.
9. М. П. Струкова, Ю. С. Игнатьева, Л. Н. Смирнов, Г. П. Смирнова, Ж. аналит. химии, 27, 1647, 1972.
10. С. Н. Журков, С. А. Аббасов, Физика твердого тела, 4, 2184, 1962.