

УДК 541(64+14)

ФОТОЛИЗ АМИДНОЙ СВЯЗИ В ПОЛИАМИДАХ

*Поправко Т. С., Макаров Г. Г., Михеев Ю. А.,
Парийский Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я.*

Изучено изменение УФ-спектров поглощения тонких пленок полиамида ПА-548 при фотолизе в вакууме, атмосфере гелия и воздуха при 77 и 293° К. Установлено, что разрушение амидных групп в вакууме сопровождается образованием ненасыщенных продуктов с разной степенью сопряжения. Кинетика разрушения амидных групп и накопления поглощающих свет продуктов свидетельствует об образовании промежуточного продукта, эффективно генерирующего под действием света свободные радикалы. Кислород полностью ингибитирует образование ненасыщенных продуктов фотолиза, но не влияет на начальные скорости расходования амидных групп.

Исследованию фотохимических превращений полиамидов посвящено большое количество работ [1–3], но, как правило, исследователи ограничиваются в основном начальными стадиями фотопроцессов. В то же время в литературе превращения полиамидов сопоставляются с превращениями их низкомолекулярных аналогов при больших глубинах конверсии. В настоящее время практически отсутствует информация о глубоких стадиях как фотолиза, так и фотоокисления полиамидов.

В данной работе фотопревращение полиамидов изучали методом УФ-спектроскопии на пленках ПА-548 толщиной ~0,1 мкм, нанесенных на кварцевые пластины из раствора полимера в этаноле. Облучение проводили фокусированным пучком нефильтрованного света лампы ДРШ-500 в вакууме, атмосфере инертного газа и воздуха при 77 и 293° К. Интенсивность освещения в области $\lambda < 280 \text{ нм}$ составляла $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Спектры поглощения регистрировали на приборе «Specord UV-VIS».

На рис. 1, а показано типичное изменение спектра поглощения исходных пленок при освещении их в атмосфере воздуха и в вакууме (рис. 1, б) при 293° К. Полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 200 \text{ нм}$ исходных образцов полиамида обусловлена $\pi - \pi^*$ -переходом амидной группы [4]. Из рис. 1 следует, что при фотолизе происходит разрушение амидных групп, приводящее к уменьшению интенсивности их полосы поглощения. Разрушение амидных групп в вакууме сопровождается накоплением продуктов, поглощающих свет в широком спектральном диапазоне. До достаточно больших доз поглощенного света наблюдается изобестическая точка на длине волны 206 нм, свидетельствующая о равенстве коэффициентов экстинкции расходящихся амидных и образующихся поглощающих свет групп. Положение изобестической точки не зависит от интенсивности света и толщины образцов. На более глубоких стадиях превращения наблюдается увеличение оптической плотности во всей регистрируемой области спектра, включая область поглощения амидных групп. Сходные спектры поглощения регистрируются при облучении ПЭ, ПВА, ПВХ и других полимеров и объясняются образованием сопряженных связей C=C [5]. Известно, что при действии УФ-света на полиамиды образуются, в частности, циррольные фрагменты с полосой поглощения ~290 нм [1]. В условиях

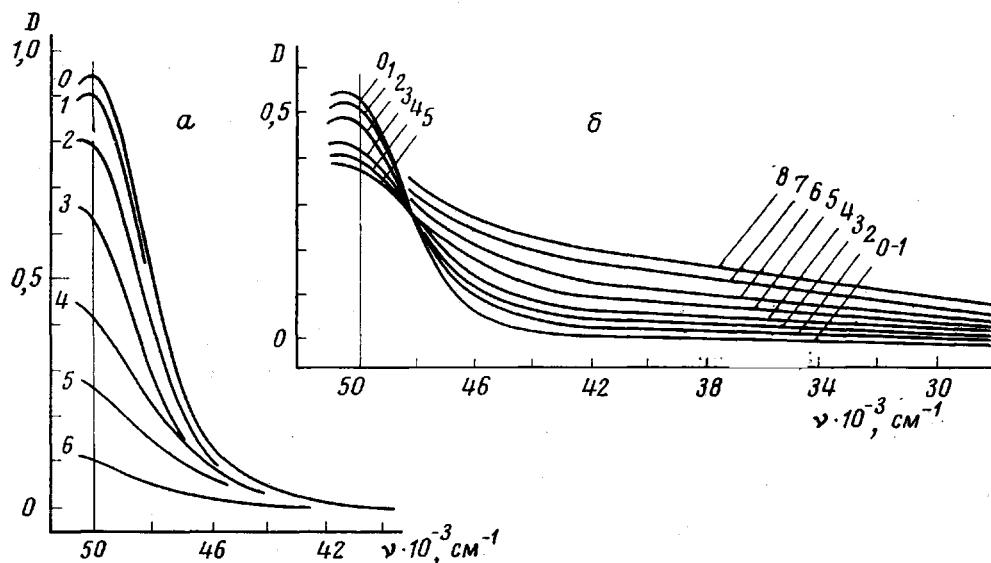


Рис. 1. Изменение спектров полиамидов ПА-548 при облучении тонких пленок сфокусированным светом лампы ДРШ-500 в атмосфере воздуха (а) и в вакууме (б) при 293° К и толщине пленки ~0,1 (а) и ~0,05 мкм (б)

Время облучения, мин: а: 0 — 0, 1 — 60, 2 — 120, 3 — 180, 4 — 270, 5 — 360, 6 — 480; б: 0 — 0, 1 — 60, 2 — 90, 3 — 150, 4 — 180, 5 — 240, 6 — 300, 7 — 360, 8 — 420

наших опытов такая полоса не наблюдалась, по-видимому, из-за незначительного накопления этих продуктов. Природа продуктов фотопревращения полиамидов, обладающих спектром поглощения, представленным на рис. 1, б, в настоящее время неизвестна. Ни одно индивидуальное соединение, выделенное из продуктов фотолиза или термолиза полиамидов, не имеет достаточно сходного спектра. Однако мы предполагаем, что в случае полиамидов, как и в других полимерах, эти продукты являются полисопряженными ненасыщенными соединениями (ПСС). В пользу такого представления свидетельствуют специально проведенные нами опыты по озонированию облученных образцов. При озонировании поглощение исчезает. Установлено, что облученные образцы ПА-548, содержащие полисопряженные структуры, теряют способность растворяться в этаноле, что может свидетельствовать об их трехмерной сетчатой структуре.

Облучение таких же пленок в атмосфере воздуха (рис. 1, а) приводит к расходованию амидных групп, ПСС в этом случае не образуются.

Кинетические кривые изменения оптической плотности амидных групп D_{200} в вакууме и на воздухе и накопления полисопряженных продуктов D_{250} и D_{290} в вакууме приведены на рис. 2. Кинетика образования ПСС характеризуется периодом индукции, после которого устанавливается постоянная скорость их накопления. Такой же период индукции характеризует и расходование амидных групп как в вакууме, так и на воздухе. На этой стадии процесса кислород воздуха не влияет на скорость разрушения амидных групп. Специально проведенные опыты показали, что в периоде индукции не образуются ненасыщенные продукты, способные реагировать с озоном. Выход процесса из периода индукции сопровождается исчезновением изобестической точки и ростом поглощения в области $\lambda=200 \text{ нм}$, при этом скорость накопления полисопряженных продуктов становится постоянной.

Сохранение в течение длительного времени фотолиза изобестической точки свидетельствует о том, что образование ПСС, так же как и расходование амидных групп на этой стадии, происходит хотя и по сложному, но

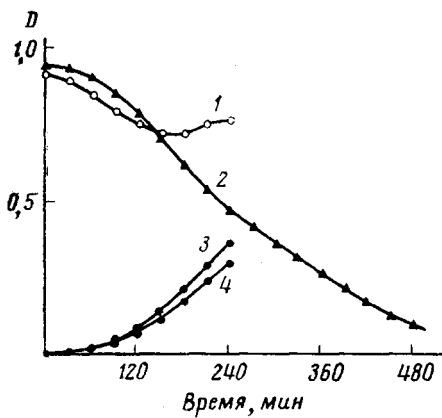


Рис. 2

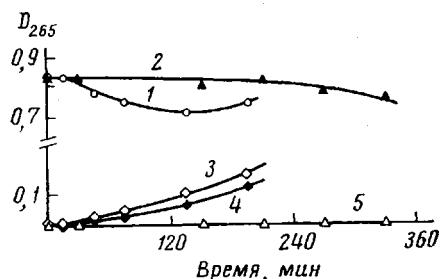


Рис. 4

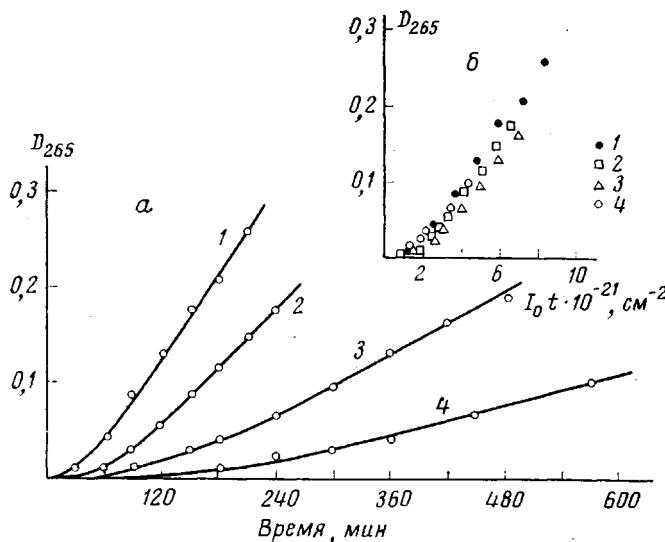


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности пленок полиамида ПА-548 на различных длинах волн при фотолизе в вакууме (1, 3, 4) и атмосфере воздуха (2) при 293° К и интенсивности освещения $I_0 = 7,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$, $\lambda = 200$ (1, 2), 250 (3), 290 нм (4).

Рис. 3. Зависимость накопления ПСС (по изменению оптической плотности при $\lambda = 265$) при фотолизе полиамида в вакууме светом различной интенсивности от времени освещения (а) и дозы (б):

1 — 1,00; 2 — 0,685; 3 — 0,415; 4 — 0,193 I_0 ; $I_0 = 6,65 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$; толщина пленок $\sim 0,05 \text{ мкм}$, 293° К

Рис. 4. Кинетические кривые расходования амидных групп (1, 2) и накопления ПСС (3-5) при освещении пленок ПА-548 при 293° К в вакууме (1, 3, 4) и при 77° К в атмосфере гелия (2, 5)

одинаковому кинетическому закону. На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления ПСС при различных интенсивностях света. Эти кривые трансформируются в одну в координатах оптическая плотность — доза, что свидетельствует о прямо пропорциональной зависимости скорости накопления ПСС от интенсивности света во всем изучаемом интервале времен фотолиза. Следовательно, такую же зависимость от интенсивности света имеет и скорость фотолиза амидных групп, по крайней мере в период существования изобестиической точки.

Как уже отмечалось ранее, кислород полностью ингибирует образование ПСС (рис. 1, а). При этом происходит практически полное превращение амидных групп в не поглощающие свет продукты. Подавление кислородом синтеза ПСС свидетельствует о свободнорадикальном механизме их образования. Наличие периода индукции как для накопления ПСС, так и для расходования амидных групп указывает на образование некоторого промежуточного продукта, поглощение которого нам, однако, не удалось обнаружить. Независимость кинетики расходования амидных групп на начальных стадиях фотолиза от присутствия кислорода свидетельствует о том, что этот продукт может образовываться либо в скрыторадикальных, либо в молекулярных реакциях, но сам он является эффективным инициатором свободных радикалов в условиях освещения. Длительное постоянство скорости накопления ПСС после выхода процесса из периода индукции означает, что кинетические закономерности образования ПСС на этой стадии уже не «следят» за кинетикой разрушения амидных групп, а, по-видимому, отражают кинетику превращения промежуточного продукта, концентрация которого в этих условиях стационарна.

Из рис. 1, б следует, что регистрируемые ПСС образуются не в результате последовательного увеличения цепи сопряжения, что проявилось бы в постепенном смещении в длинноволновую область спектра поглощения ПСС в ходе фотолиза. В действительности же наблюдается постепенное одновременное возрастание поглощения во всей регистрируемой спектральной области, что соответствует увеличению количества хромофорных структур со статистическим распределением по степеням сопряжения.

Рассмотрим более подробно возможные механизмы образования ПСС в свободнорадикальных процессах. Ненасыщенные продукты, как известно, могут образовываться в реакциях диспропорционирования свободных радикалов. Вовлечение этих продуктов в цепь свободнорадикальных реакций может привести к последовательному образованию диеновых, триеновых и т. д. структур. В том случае, если бы сопряженные структуры предшествовали более длинным, последним соответствовали бы более длительные периоды индукции и наблюдалось бы постепенное смещение спектра поглощения, что, как уже отмечалось ранее, не имеет места. Таким образом, в нашем случае цепной процесс развивается в условиях стационарности по концентрации радикалов (аллильного, диенильного и т. д. типов), являющихся предшественниками соответствующих ненасыщенных структур. Экспериментально наблюдаемая кинетика синтеза ПСС возможна только в том случае, если такие радикалы образуются и расходуются в фотохимических актах. Прямо пропорциональная зависимость скорости этого процесса от интенсивности света указывает на линейный закон гибели свободных радикалов, причем ПСС не вовлекаются в реакции гибели свободной валентности.

На рис. 4 показано влияние температуры на разрушение амидных групп и образование полисопряженных систем. Понижение температуры от 293 до 77° К приводит к замедлению обоих процессов; период индукции распада амидных групп при этом увеличивается в 6 раз, а образования ПСС не наблюдается. Прекращение процесса образования ПСС связано, по-видимому, с «замораживанием» подвижности макромолекул, необходимой для образования пространственной системы сопряженных связей. Разрушение амидных групп при 77° К отражает отсутствие термических стадий с энергиями активации более 2–3 ккал/моль в суммарном механизме процесса, ответственного за их распад.

Оценка квантового выхода φ разрушения амидных групп по изменению величин оптической плотности на начальных стадиях процесса фотолиза и фотоокисления с учетом коэффициента поглощения для $\lambda=254 \text{ нм}$ $K=-74 \text{ см}^{-1}$ [3] привела к значению $\varphi \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Полученная величина характеризует начальную скорость расходования амидных групп при фотолизе полиамида как в вакууме, так и на воздухе. В свете полученных данных

се не следует отождествлять с квантовым выходом элементарного первичного фотохимического процесса. Не исключено, что скорость зарождения радикалов в полиамиде может существенно возрастать по мере накопления промежуточного фотоинициатора, природа которого пока неизвестна. Сложный механизм образования радикалов при фотолизе полиамидов может быть ответствен за расхождение величин квантовых выходов радикалов в полиамиде, полученных разными авторами. Так, например, в работе [3] $\phi=1 \cdot 10^{-2}$, а в работе [6] — $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Совокупность изложенных в работе данных свидетельствует о сложности процессов фотолиза полиамидов, о которой исследователи ранее не подозревали. Оказалось, что разрушение амидной связи имеет ускоренный характер, связанный с образованием и фотопревращением не известного пока продукта. Большой интерес, безусловно, представляет выяснение его строения, поскольку он ответствен как за распад амидных групп, так и за образование ПСС. ПСС обычно имеют очень высокие коэффициенты экстинкции (10^4 — 10^5 л/моль·см), и из наших данных следует, что концентрация их невелика и основное направление процесса фотолиза не связано с образованием ПСС. Однако изучение кинетики накопления ПСС позволило нам установить ряд интересных закономерностей не только их образования, но и разрушения амидных групп.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. C. P. Рафиков, И. А. Архипова, Труды Ин-та химич. наук АН КазССР, 29, 3, 1970.
2. B. S. Stove, R. E. Forres, R. D. Gilbert, Polymer Plast. Technol. Engng, 3, 159, 1974.
3. А. Л. Марголин, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
4. K. Kaya, S. Nagakura, Theor. chim. acta, 7, 117, 1967.
5. H. A. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.
6. А. А. Качал, В. А. Шрубович, Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров, «Наукова думка», 1973.