

УДК 541(64+14)

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОСТАРЕНИЯ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ*Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я.*

На основе собственных и литературных данных по фотолизу и фотоокислению алифатических полиамидов (ПА) и модельных соединений проведен анализ механизма фотостарения ПА. Показано, что этот процесс представляет собой сложную совокупность альтернативных реакций, соотношение между скоростями которых зависит от условий диффузии кислорода в образец во время облучения, а также от степени фотоокисления, интенсивности и спектрального состава света, способа фотоинициирования. Обсуждены пути образования продуктов. Получен критерий диффузионных ограничений. Показано, что в первичном фотопроцессе происходит разрыв пептидной связи. Наблюдаемые различия в относительных скоростях разрывов, образования радикалов и поглощения кислорода в процессах прямого и сенсибилизированного фотоокисления ПА объясняны изменением соотношения между скоростями первичных и вторичных фотопроцессов.

Фотостарение является наиболее существенным фактором, вызывающим ухудшение ценных свойств изделий из ПА. Так, при выдерживании на солнечном свету в естественных условиях ПА полностью разрушаются за полгода, тогда как в тех же условиях, но в темноте изменение исходных свойств ПА не обнаружено [1]. В последние годы опубликован ряд обзоров по фотостарению ПА [2–6], что указывает на растущий интерес к этому классу полимеров.

Хотя и отмечается, что значительную долю продуктов фотоокисления ПА составляют сложные азотсодержащие соединения, которые пока не удалось идентифицировать [7], при фотоокислении N-алкиламидов $RCONHCH_2R'$, моделирующих цепь ПА, определены практически все продукты [8]. Это незамещенные амиды $RCONH_2$ и $R'CONH_2$, N-ациламиды $RCONHCOR'$, различные карбоновые кислоты и альдегиды, вода, окись и двуокись углерода, амины, углеводороды и олефины, перекисные соединения. Возможно, что такой состав продуктов обусловлен большими степенями окисления (около 37%), при которых проводили анализ в работе [8]. При малых степенях (1–3%) фотосенсибилизированного окисления N-алкиламидов обнаружены амиды, N-ациламиды и N-формиламиды $RCONHCHO$ [9–11] и не обнаружены карбоновые кислоты и летучие продукты [9, 10]. При фотолизе N-алкиламидов наблюдаются образование H_2 и CO , аминов, насыщенных углеводородов, кетонов и олефинов [1, 12, 13].

Соотношения между количествами указанных продуктов, определенные в различных работах, весьма сильно различаются [1–13]. Механизм фотостарения ПА и их низкомолекулярных аналогов, объясняющий эти различия, отсутствует. Анализ состава продуктов фотоокисления указывает на важную роль окислительных реакций одного свободного радикала, а именно, радикала $RCONHCHR'$ [14], который мы обозначим R_1 . По аналогии с окислением углеводородов предположена схема [14], в которой принято, что после выменивания первичных радикалов в темновых реак-

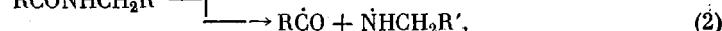
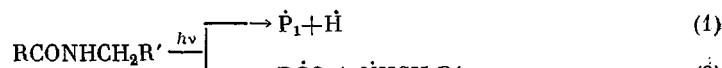
циях на радикал \dot{P}_1 , идет цепной процесс окисления \dot{P}_1 с разветвлением на гидроперекиси $P_1OOH \rightarrow P_1\dot{O} + OH$. По другой схеме [9–11] фотоокисление ПА и N-алкиламидов представляют нецепным процессом, в котором основные продукты образуются в реакциях рекомбинации P_1O_2 . К сожалению, в литературе отсутствуют кинетические исследования фотоокисления не только ПА, но и их низкомолекулярных аналогов. Это допускает определенный произвол в интерпретации имеющихся литературных данных и не позволяет делать выводы о последовательности образования продуктов фотоокисления, роли перекисных соединений, вкладе цепного окисления и других особенностях механизма фотостарения ПА.

Мы предприняли исследование кинетики накопления ряда продуктов фотолиза и фотоокисления алифатических ПА без добавок и в присутствии сенсибилизаторов [15–25]. В данной работе результаты, полученные ранее, обобщены и сопоставлены с имеющимися в литературе данными о механизме фотостарения ПА.

Тонкие прозрачные пленки поликапроамида (ПКА) толщиной 3–6 мкм готовили из переосажденного промышленного полимера ПК-4 [18, 26]. Аналогичные пленки смешанного полiamida ПА-548 (промышленный полимер, получаемый поликонденсацией соли адициновой кислоты и гексаметилендиамина, соли себациновой кислоты и гексаметилендиамина и *ε*-капролактама) готовили без предварительной очистки полимера [24]. Пленки облучали монохроматическим светом 253,7 нм, либо нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 в атмосфере аргона [20] или смесей азота и кислорода различного состава при температуре 25–30° [15, 24]. Малое значение кажущейся энергии активации фотоокисления (4,5 ккал/моль) позволяет пренебречь изменением температуры в указанном интервале [24].

Интенсивность света определяли ферриоксалатным актинометром [27] и по фотолизу газообразного иодистого водорода [24, 28]. Концевые группы —COOH и —NH₂ определяли потенциометрическим титрованием [29], карбонильные группы — по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином [21, 30], молекулярную массу ПА — вискозиметрически [15–17], поглощение O₂ при фотоокислении ПА — манометрическим методом [24], перекисные соединения — иодометрически [25], летучие продукты — хроматографически [18–20], накопление производных пиррола определяли по поглощению при 290 нм [31] растворов ПКА в 40%-ной серной кислоте [21]. Скорость первичного фотоинициирования оценивали методом газового ингибиования по убыли окиси азота при фотолизе пленок при различных парциальных давлениях окиси азота. При фотосенсибилизированном добавками бензофенона окислении ПА скорость первичного фотоинициирования оценивали по расходованию добавок стабильного иминоксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила.

Фотолиз поликапроамида. Исследование фотолиза ПКА представляет интерес, поскольку дает информацию о процессах фотохимического инициирования фотостарения ПА. Предполагают [1, 2, 8], что наиболее вероятными первичными процессами фотоинициирования являются (R и R' — концевые алкильные макрорадикалы)



которые сопровождаются образованием H₂ и CO



Ингибиторным методом при фотолизе ПКА был определен квантовый выход радикалообразования $\Phi_R = 0,01$. Поэтому суммарный квантовый выход фотораспада RCONHCH₂R' по реакциям (1) и (2) можно оценить величиной $\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_R / 2 = 0,005$. H₂ и CO являются единственными летучими продуктами фотолиза ПКА при использованных дозах облучения (рис. 1), что согласуется с литературными данными [32]. Однако детальные исследования кинетики накопления H₂ при фотолизе показали, что большая часть H₂ образуется не в первичном процессе реакции (1), а при фотоли-

зе радикалов и продуктов, поскольку скорость выделения H_2 увеличивается по мере увеличения степени фотопревращения при облучении ПКА полным светом лампы ДРШ-1000 [20] и, кроме того, имеет промежуточный между первым и вторым порядок по интенсивности света I_0 (рис. 1) при облучении светом 253,7 нм (т. е. по мере уменьшения I_0 , квантовый выход водорода Φ_{H_2} уменьшается). Возможность образования H_2 при фотолизе радикалов типа P_i , которые имеют интенсивное поглощение в области 250 нм [33], была показана в работах [20, 34]. При $I_0=3 \cdot 10^{14}$ квант/ $\text{см}^2\text{сек}$ было найдено, что $\Phi_{\text{H}_2}=7 \cdot 10^{-5}$. При более низких I_0 , возможно, Φ_{H_2} окажется еще меньше.

Сравнение скоростей реакций (4) и (5) с учетом экспериментальных значений констант скорости взаимодействия атома H с различными полимерами (минимальное значение $k_5 \approx 2 \cdot 10^3$ л/моль·сек [35]) показывает, что реакция (4) не может в условиях опытов конкурировать с реакцией (5), так что молекулярный водород образуется исключительно в результате взаимодействия атома H с полимером. Нетрудно убедиться, что с реакцией (5) не может конкурировать также какая-либо иная реакция расходования атомов H (например, реакция присоединения атома H к макрорадикалам X , приводящая к уменьшению скорости образования H_2), так как такая конкуренция может объяснять наблюдаемые скорости образования H_2 лишь при концентрации $[X]=2$ моль/л. Поэтому квантовый выход реакции (1) можно оценить величиной $\Phi_1=\Phi_{\text{H}_2} \leq 7 \cdot 10^{-5}$. Это показывает, что реакцией (1) можно пренебречь. Тогда $\Phi_2=0,005$.

Скорость выделения CO имеет первый порядок по интенсивности света I_0 (рис. 1) и не зависит от степени фотопревращения ПКА как при облучении светом 253,7 нм, так и при облучении полным светом лампы ДРШ-1000 [20], что подтверждает образование CO в первичной фотохимической реакции (реакции (2) и (3)). Квантовый выход окиси углерода $\Phi_{\text{CO}}=5 \cdot 10^{-4}$.

Известно, что не каждый ацильный радикал распадается с отщеплением CO (реакция (3)). Так, например, при газофазном фотолизе ацетона при комнатной температуре светом с $\lambda=313-254$ нм распадается только 7–22% ацетильных радикалов [27]. Поэтому, исходя из наших данных о выделении CO, можно сделать оценку $\Phi_2 \approx 10$ $\Phi_{\text{CO}}=5 \cdot 10^{-3}$, которая согласуется с предыдущей оценкой $\Phi_2=0,005$.

При фотолизе N,N'-диметилбутирамида в растворах циклогексана светом 253,7 нм квантовый выход разрыва пептидной связи $\Phi_2=0,15$ [36]. При фотолизе ацетанилида светом 253,7 нм Φ_2 уменьшается с увеличением полярности растворителя от 0,13 в циклогексане до 0,006 в воде, что объяснено особенностями механизма предиссоциации пептидной связи [37].

Образование аминорадикала по реакции (2) должно приводить к образованию концевых групп $-\text{NH}_2$ [1, 2, 12]. Однако концентрация аминогрупп не изменяется в пределах погрешности эксперимента вплоть до дозы облучения 33 эйнштейн/кг [21], что позволяет оценить квантовый

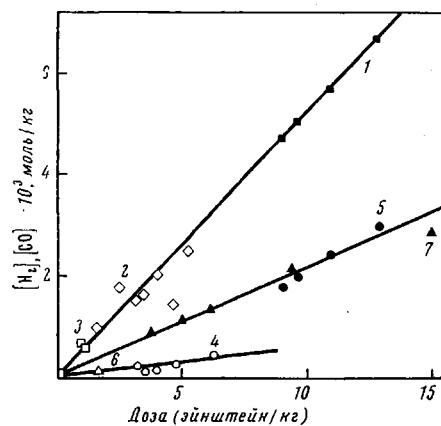


Рис. 1. Фотолиз ПКА светом с $\lambda=253,7$ нм при 25° в зависимости от давления инертного газа и интенсивности света I_0 . Кинетические кривые накопления CO (1–3) при 100 тор азота (1, 2) и в вакууме (3) при $I_0 \cdot 10^{-15}=3,2$ (1) и $0,3$ квант/ $\text{см}^2\text{сек}$ (2, 3); кинетические кривые накопления H_2 (4–7) при 100 тор азота (4, 5) и 280 тор аргона (6, 7) при $I_0 \cdot 10^{-15}=3,2$ (5, 7) и $0,3$ квант/ $\text{см}^2\text{сек}$ (4, 6)

сти образования H_2 лишь при концентрации $[X]=2$ моль/л. Поэтому квантовый выход реакции (1) можно оценить величиной $\Phi_1=\Phi_{\text{H}_2} \leq 7 \cdot 10^{-5}$. Это показывает, что реакцией (1) можно пренебречь. Тогда $\Phi_2=0,005$.

Скорость выделения CO имеет первый порядок по интенсивности света I_0 (рис. 1) и не зависит от степени фотопревращения ПКА как при облучении светом 253,7 нм, так и при облучении полным светом лампы ДРШ-1000 [20], что подтверждает образование CO в первичной фотохимической реакции (реакции (2) и (3)). Квантовый выход окиси углерода $\Phi_{\text{CO}}=5 \cdot 10^{-4}$.

Известно, что не каждый ацильный радикал распадается с отщеплением CO (реакция (3)). Так, например, при газофазном фотолизе ацетона при комнатной температуре светом с $\lambda=313-254$ нм распадается только 7–22% ацетильных радикалов [27]. Поэтому, исходя из наших данных о выделении CO, можно сделать оценку $\Phi_2 \approx 10$ $\Phi_{\text{CO}}=5 \cdot 10^{-3}$, которая согласуется с предыдущей оценкой $\Phi_2=0,005$.

При фотолизе N,N'-диметилбутирамида в растворах циклогексана светом 253,7 нм квантовый выход разрыва пептидной связи $\Phi_2=0,15$ [36]. При фотолизе ацетанилида светом 253,7 нм Φ_2 уменьшается с увеличением полярности растворителя от 0,13 в циклогексане до 0,006 в воде, что объяснено особенностями механизма предиссоциации пептидной связи [37].

Образование аминорадикала по реакции (2) должно приводить к образованию концевых групп $-\text{NH}_2$ [1, 2, 12]. Однако концентрация аминогрупп не изменяется в пределах погрешности эксперимента вплоть до дозы облучения 33 эйнштейн/кг [21], что позволяет оценить квантовый

выход накопления аминогрупп величиной $\Phi_{-\text{NH}_2} \leq 1,5 \cdot 10^{-4}$. Столь низкое значение $\Phi_{-\text{NH}_2}$, по сравнению с $\Phi_2 = 0,005$ объяснить трудно. В спектрах ЭПР сигналы от аминорадикалов также не обнаружены, хотя сигнал от радикала RCO идентифицирован [38]. Одно из возможных объяснений [34] — изомеризация аминорадикала с отщеплением атома H — представляется маловероятным, поскольку Φ_{H} , в наших условиях весьма мал. При фотолизе ПКА наблюдается образование производных пиррола [21].

Таблица 1

Квантовые выходы химических процессов, вызываемых облучением ПКА при $25-30^\circ$ светом с $\lambda=254 \text{ nm}$

Химический процесс	Квантовый выход процесса при		
	фотолизе	фотоокислении	
		воздух	кислород
Образование радикалов	0,01 ^a	—	—
Образование окиси углерода	$5 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,030 ^a
Образование водорода	$7 \cdot 10^{-5}$	0,000 ^b	0,000 ^b
Разрывы основной цепи ПКА	$5 \cdot 10^{-3}$ ^b	0,015 ^b	0,030 ^b
Поглощение кислорода	—	0,060 ^b	0,090 ^b
Образование карбоновых кислот	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,004 ^b	—
Образование альдегидов	—	0,009 ^b	—
Расходование аминогрупп	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,001 ^c	—
Накопление перекисей ^d	—	0,003	0,007
Накопление производных пиррола	$2 \cdot 10^{-4}$ ^a	0,0008	—

^a Оценка; ^b оценено в предположении, что первичный процесс — разрыв пептидной связи;
^c такое же значение в пределах ошибки эксперимента (10%) получено при облучении ПА-548;
^d определено по начальной скорости расходования; ^d определено при облучении ПА-548.

Можно допустить расходование первичных аминов в процессах конденсации, например в реакциях образования производных пиррола, наблюдавшихся среди продуктов фотолиза ПКА [21].

Кроме определения квантовых выходов указанных продуктов, при фотолизе ПКА оценены квантовые выходы расходования карбоксильных групп и накопления производных пирролов, которые оказались малыми (табл. 1).

Таким образом, полученные данные показывают, что главным направлением фотолитического процесса в ПА является разрыв пептидной связи.

Критерий диффузионных ограничений фотоокисления полiamидов. Наибольший интерес представляют условия фотостарения, близкие к естественным. В естественных условиях фотостарение на воздухе является медленно протекающим процессом, который не лимитирует диффузия кислорода. Критерий протекания реакции в кинетической области окисления можно найти из условия, что концентрация кислорода в образце мало (например, на 10%) отличается от концентрации кислорода на поверхности образца. В этом случае можно считать, что скорость окисления w не зависит от изменения концентрации растворенного в образце кислорода. Тогда решение соответствующей диффузионной задачи позволяет определить минимальное значение скорости окисления w_{O_2} такое, что при $w \leq w_{O_2}$ окисление протекает заведомо в кинетической области

$$w_{O_2} \leq 10^{10} (P/L^2) P_{O_2}, \quad (I)$$

где w_{O_2} — скорость поглощения кислорода, моль/л·час; P — постоянная проницаемости кислорода в полимере, $\text{см}^3 \cdot \text{мм}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{тор}$; L — толщина пленки, мкм; P_{O_2} — парциальное давление кислорода, атм.

Опыты показали, что фотостарение ПКА весьма сильно зависит от концентрации растворенного в пленке кислорода, определяемой условиями диффузии. Так, в диффузионной области наблюдается выделение водорода, тогда как в кинетической области фотоокисления водород не обнаружен [18], что можно объяснить взаимодействием предшественника водорода (например, радикала P_1) с кислородом. Диффузионные ограничения приводят к крайней усложненности кинетических кривых деструкции ПКА из-за сшивания полимера в результате рекомбинации алкильных радикалов [16]. В кинетической области фотоокисления сшивки практически отсутствуют, а скорость образования разрывов прямо пропорциональна интенсивности света и не зависит от дозы облучения [17].

Обсуждаемые ниже результаты получены при исследовании фотоокисления ПА в кинетической области, которая определяется уравнением (I).

Фотоокисление поликарбоамида и ПА-548. Уже на самых начальных стадиях фотоокисления ПКА наблюдается быстрое падение молекулярной массы полимера. Из сопоставления данных о падении молекулярной массы ПКА [17] и степени фотоокисления ПКА [24] можно сделать вывод, что полимер полностью разрушается ($M_n \approx 2500$), когда степень фотоокисления составляет всего 3%. Поэтому особый интерес представляет исследование фотоокисления ПА при малых степенях окисления (менее 3%).

Ранее было показано, что фотоокисление ПКА без специальных добавок при степенях окисления менее 3% под действием света с $\lambda < 290$ нм является несенсибилизированным [21]. Здесь мы отметим лишь основные результаты исследования кинетических закономерностей несенсибилизированного фотоокисления ПА (детальные результаты приведены в работах [21, 24]).

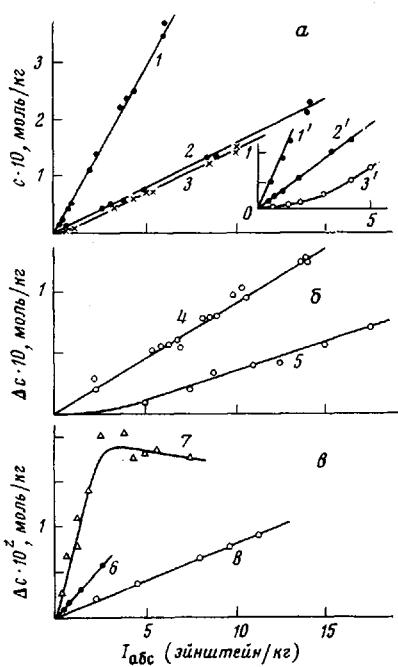
Рис. 2. Фотоокисление пленок ПКА и ПА-548 толщиной 3–6 мкм под действием света с $\lambda = 253,7$ нм в зависимости от дозы облучения I_{abc} при 25–30°:

а — кинетические кривые поглощения кислорода (1), образования разрывов основной цепи ПКА (2) и выделения CO (3) при облучении ПКА и ПА-548 (1), ПКА (2, 3) на воздухе; кинетические кривые поглощения O_2 (1'), образования разрывов (2'), выделения CO (3') при облучении ПА-548 в атмосфере кислорода; б — кинетические кривые накопления альдегидов (4) и карбоновых кислот (5) при облучении ПКА и ПА-548 на воздухе; в — кинетические кривые накопления перекисных соединений на воздухе (6) и в атмосфере O_2 (7) при облучении ПА-548 и накопления производных пиррола (8) при облучении ПКА на воздухе

При облучении пленок ПКА и ПА-548 количество поглощенного кислорода прямо пропорционально интенсивности света и дозе облучения. Типичная кинетическая кривая поглощения кислорода приведена на рис. 2, а. Периодов индукции не обнаружено. Квантовые выходы поглощения кислорода при несенсибилизированном фотоокислении ПКА и ПА-548 оказались одинаковыми (табл. 1). Зависимость скорости фотоокисления ПКА от концентрации кислорода c в полимере при интенсивности света $I_0 = 3,2 \cdot 10^{15}$ квант/ $cm^2 \cdot sek$ можно представить в виде

$$w(c) = 0,12 I_{abc} \cdot c / (B + c), \quad (II)$$

где $w(c)$ — скорость фотоокисления, моль/кг·час; I_{abc} — количество поглощенного полимером света, эйнштейн/кг·час; постоянная $B = 3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/



/кг. Концентрация кислорода в ПКА при атмосферном давлении кислорода $c=0,002$ моль/кг [24].

Зависимости, аналогичные по виду уравнению (II), объясняют обычно [39] конкуренцией реакций окисления и гибели алкильных радикалов. Скорости фотоокисления и фотоокислительной деструкции при облучении ПКА на воздухе в ~1,5 раза меньше, чем при облучении в атмосфере кислорода. Отсюда можно сделать вывод, что при облучении ПКА на воздухе алкильные радикалы не полностью переходят в перекисные.

Продукты фотоокисления ПКА и ПА-548. Среди продуктов несенсибилизированного фотоокисления ПА в кинетической области были обнаружены окись углерода, альдегиды, карбоновые кислоты, перекиси, производные пиррола. Кинетика накопления этих продуктов под действием света 253,7 нм приведена на рис. 2. Все продукты, за исключением окиси углерода и карбоновых кислот, накапливаются с постоянной скоростью на начальных стадиях фотоокисления. Значения квантовых выходов продуктов приведены в табл. 1. Окись углерода и карбоновые кислоты на начальных стадиях реакции накапливаются с ускорением, и в таблице приведены величины их квантовых выходов в установившемся режиме. При фотоокислении отмечено уменьшение концентрации концевых аминогрупп, что, возможно, связано с их окислением.

При фотоокислении ПА могут идти разнообразные реакции вторичного фотолиза, роль которых можно оценить из очевидного равенства

$$\frac{w_p}{w_{обp}} = \frac{\Phi_p \epsilon_p [\Pi]}{\Phi_{обp} \cdot K_{ПA}}, \quad (III)$$

где w_p и $w_{обp}$ — скорости расходования и образования продукта Π под действием света, Φ_p и $\Phi_{обp}$ — квантовые выходы соответствующих процессов, ϵ_p — коэффициент экстинкции продукта Π , $K_{ПA} = \epsilon_{ПA} \cdot [\text{ПА}]$ — коэффициент поглощения ПА. $K_{ПA} = 74,4 \text{ см}^{-1}$ при длине волны действующего света $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ [21]. Принимая максимально возможное значение $\Phi_p = 1$, из уравнения (III) легко определить минимальные значения концентрации продукта $[\Pi]_{\min}$, при которых $w_p = w_{обp}$

$$[\Pi]_{\min} = 74,4 \cdot \Phi_{обp} / \epsilon_p \quad (III')$$

Использование данных табл. 1 и литературных данных [27] о коэффициентах экстинкции карбоновых кислот ($\epsilon_p < 1 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ при $\lambda = 254 \text{ нм}$), альдегидов ($\epsilon_p < 2 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ при $\lambda = 254 \text{ нм}$), перекисей ($\epsilon_p = 20 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ при $\lambda = 254 \text{ нм}$ [25]), а также уравнения (III) показывает, что вторичный фотолиз под действием света 254 нм может стать заметным при концентрациях кислот и альдегидов около 0,3 моль/кг и при концентрациях перекисей около 0,026 моль/кг, что согласуется с данными рис. 2.

Таким образом, высокие значения квантовых выходов продуктов фотоокисления ПА и отсутствие заметного вклада реакций вторичного фотолиза вплоть до концентраций 0,02–0,3 моль/кг в наших условиях облучений может быть объяснено не только отсутствием диффузионных ограничений, но и избирательным действием света: карбоновые кислоты имеют УФ-поглощение при $\lambda < 250 \text{ нм}$, а алифатические альдегиды и продукты фотопревращения ПА имеют максимум поглощения в области 280–290 нм, а при $\lambda = 254 \text{ нм}$ поглощают мало [21, 27]. В других условиях облучения могут наблюдаться иные кинетические закономерности фотоокисления ПА. Так, в недавней работе [40] при облучении на воздухе светом 253,7 нм пленок ПКА толщиной 80 мкм наблюдали замедление накопления карбоксильных групп, что может быть объяснено диффузионными ограничениями подачи кислорода в пленку: начальные скорости накопления карбоновых кислот (около 0,013 моль/кг·час) на порядок превышали предельно допустимую скорость фотоокисления согласно критерию уравнения (I). При облучении волокон ПКА полным светом ртутной лампы

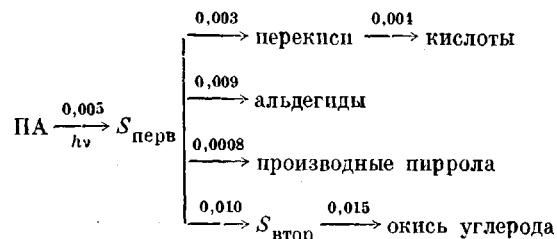
среднего давления [41] накопление альдегидов резко замедляется при концентрациях порядка 0,001 моль/кг, что объясняется не только диффузионными ограничениями, но и интенсивным фотолизом альдегидов в этих условиях.

Последовательность образования продуктов фотоокисления ПА. Сопоставление кинетических кривых накопления различных продуктов, приведенных на рис. 2, показывает, что при фотоокислении ПА перекиси, альдегиды, производные пиррола и разрывы основной цепи ПА накапливаются параллельными путями, так как образование этих продуктов идет с постоянной скоростью и без периодов индукции с самого начала окисления. Поскольку перекисные соединения имеют высокую реакционную способность, были сделаны специальные опыты по исследованию фотоокисления ПА с различными начальными концентрациями гидроперекиси, накапленной в термоокислении, которые показали [25], что в интервале концентраций 0–0,02 моль/кг перекисные соединения не инициируют фотоокисление ПА. Это объясняется большим временем жизни перекисей под действием света, низкой скоростью их образования и малой величиной вероятности выхода радикалов из клетки при распаде перекисей в ПА [25]. Так, при распаде амидных перекисей P_tOON вероятность выхода радикалов из клетки $\beta=0,03$ [42].

Поскольку квантовый выход разрывов увеличивается при увеличении давления кислорода (табл. 1), можно сделать вывод, что помимо первичных разрывов $S_{\text{перв}}$, обусловленных реакцией (2) разрыва пептидной связи, идут вторичные разрывы $S_{\text{втор}}$, обусловленные окислительными процессами. Выделение окиси углерода также должно сопровождаться разрывом основной цепи ПА. Период индукции по накоплению СО показывает, что образование СО идет при распаде продукта, образующегося при разрыве основной цепи ПА во вторичных процессах окисления. Близкие значения квантовых выходов вторичных разрывов и СО подтверждают этот вывод.

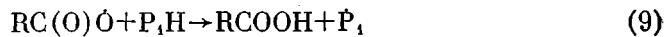
Предполагают, что карбоновые кислоты могут быть образованы как при окислении ацильных радикалов RCO , образующихся в первичной реакции (2) [8, 43], так и в результате непосредственного окисления альдегидов [14]. Однако, вопреки последнему предположению, увеличение концентрации альдегидов не приводит к повышению скорости накопления карбоновых кислот. Наличие корреляции кинетических кривых накопления перекисей и карбоновых кислот показывает, что более вероятным является образование карбоновых кислот в результате реакций окисления RCO , ведущих к образованию надкислот.

Сказанное суммирует следующая схема, где числа обозначают квантовые выходы соответствующих процессов при фотоокислении ПА на воздухе:

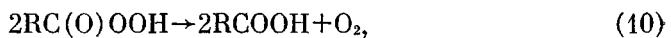


Механизм образования продуктов фотоокисления ПА. 1. Образование карбоновых кислот. Капроновая кислота $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ является главным продуктом фотоокисления N-амилкапропроамида $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CONH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ под действием света с $\lambda \geq 300 \text{ нм}$ [14]. При сенсибилизированном фотоокислении N-алкиламидов, когда инициирование осуществляется за счет реакции: инициатор $\xrightarrow{\text{P}_t\text{N}}$, кислоты не обнаружены [9]. Эти дан-

ные, казавшиеся ранее противоречивыми, подтверждают вывод о том, что образование кислот связано с окислением радикала RCO , образующегося при разрыве пептидной связи по реакции (2). Механизм окисления RCO предполагают следующим [43]:



Такой механизм предполагает радикальный распад надкислоты (реакция (8)), представляющий собой разветвление. В этом случае увеличение скорости накопления карбоновых кислот должно сопровождаться увеличением скорости поглощения O_2 . Однако из рис. 2 видно, что увеличение скорости накопления карбоновых кислот (кривая 5) и увеличение скорости распада перекисей (кривая 7) не сопровождаются увеличением скорости поглощения O_2 (прямая 1). Кроме того, известно [44], что радикал типа $\text{RC(O)}\dot{\text{O}}$ при 85° в 100 раз медленней реагирует с углеводородом, чем распадается с отщеплением CO_2 . Двуокись углерода в наших условиях облучения не обнаружена. Поэтому более предпочтительной представляется реакция безрадикального превращения надкислоты; в частности, наряду с распадом надкислоты по ионному механизму, который наблюдают, например, при распаде лауриновой надкислоты [45]

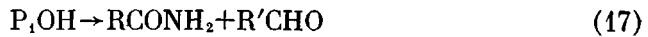


нельзя исключать и реакцию надкислоты с альдегидами [46]



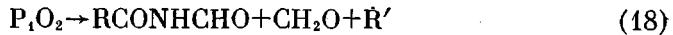
Реакция (11), возможно, ответственна за несколько более высокий по сравнению с перекисями выход кислот (схема).

2. Образование альдегидов. Предшественниками альдегидов, помимо радикалов RCO , являются перекисные радикалы $\text{P}_1\dot{\text{O}}_2$, при рекомбинации которых образуются альдегиды [47]. Третий путь образования альдегидов — распад неустойчивого N-1-оксиалкиламида P_1OH [4, 8, 14, 47]. Последовательность реакций, приводящих к образованию альдегидов, можно записать следующим образом:



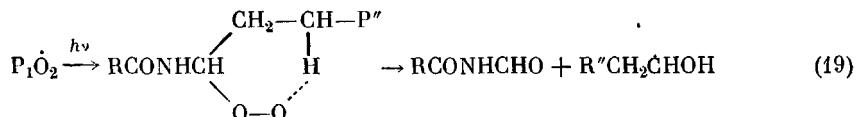
Реакция (14) радикального распада перекисей, так же как и реакция (8), представляется маловероятной в наших условиях облучения. Поэтому более предпочтительными являются реакции (12) и (13).

В термоокислении ПА при высоких температурах предположено образование альдегидов в результате изомеризации радикала $\text{P}_1\dot{\text{O}}_2$ [48]



Среди продуктов фотоокисления N-алкиламидов при комнатной температуре формальдегид присутствует в весьма малых количествах [8], что позволяет пренебречь термическим распадом $\text{P}_1\dot{\text{O}}_2$ при низких температу-

рах. Однако в наших условиях облучения возможен фотораспад $P_1\dot{O}_2$



Рекомбинация алкильных и перекисных радикалов первичных спиртов приводит к образованию альдегидов [49].

Перекисные радикалы имеют весьма сильное УФ-поглощение: так, радикал C_2H_5OO в области 220–280 нм имеет $\epsilon_{p} \approx 2000$ л/моль·см [50]. Как следует из уравнения (III'), в наших условиях облучения фотопреакции перекисных радикалов становятся возможными уже при концентрациях $\sim 10^{-4}$ моль/кг.

Обсуждение механизмов фотопревращений перекисных радикалов в различных полимерах приведено в недавнем обзоре [51]. Предполагают, что первой стадией фотопревращения является отрыв атома Н электронно-возбужденным радикалом [51]. По-видимому, реакция отрыва может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной. В этой связи реакция (19) не противоречит имеющимся в литературе данным и, на наш взгляд, заслуживает изучения.

3. Образование производных пиррола. Процессы конденсации, ведущие к образованию сложных азотсодержащих соединений при окислении ПА и модельных амидов, предполагаются многостадийными, весьма сложными и приводят, в частности, к образованию производных пиррола или пиридина [31, 32]. Их обсуждение выходит за рамки данной работы.

Интересно отметить, что накопление производных пиррола идет с постоянной скоростью с самого начала облучения ПА светом 253,7 нм (рис. 2, прямая 8). При условии предполагаемой сложности механизма их образования трудно объяснить отсутствие периода индукции. Однако квантовый выход этого процесса весьма мал (табл. 1), и накопление производных пиррола не влияет на ход фотоокисления ПА. Это позволяет считать путь, ведущий к образованию пирролов, побочным.

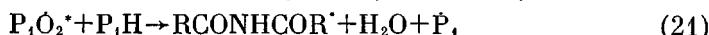
4. Образование перекисных соединений. При фотоокислении ПА предполагают возможным образование пяти типов перекисных соединений. Это — надкислоты $RC(O)OOH$ [8, 43], перекись водорода [9, 11], гидроперекись P_1OOH [8, 11, 14], перекись P_1OOP_1 [9–11] и концевая алкильная гидроперекись типа RCH_2OOH [2].

Кинетические кривые изменения суммарной концентрации перекисных соединений при фотоокислении ПА приведены на рис. 2, в (кривые 6 и 7). Как было видно из обсуждения механизма образования карбоновых кислот, имеются большие основания считать, что в наших условиях облучения перекисные соединения присутствуют в основном в виде надкислот. Анализ литературных данных подтверждает этот вывод.

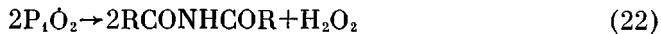
В сенсибилизированном ди-трет.бутилперекисью фотоокислении N-алкиламидов при 0° реакция продолжения цепи



не идет. Образование P_1OOH становится заметным лишь при 75° [47]. Это было объяснено весьма низким значением константы скорости продолжения цепи. Значение энергии активации реакции (20) превышает 13 ккал/моль [42]. В наших условиях облучения возможна реакция межмолекулярного отрыва атома Н электронно-возбужденным перекисным радикалом. Однако такая реакция не приводит к накоплению перекисей под действием света с $\lambda < 280$ нм, так как образующиеся перекиси имеют большой избыток энергии и тут же распадаются по связи О—О [51]. В нашем случае такая реакция может идти по следующему механизму:



Образование перекиси водорода и амидной перекиси P_1OOP_1 возможно при рекомбинации перекисных радикалов [47]



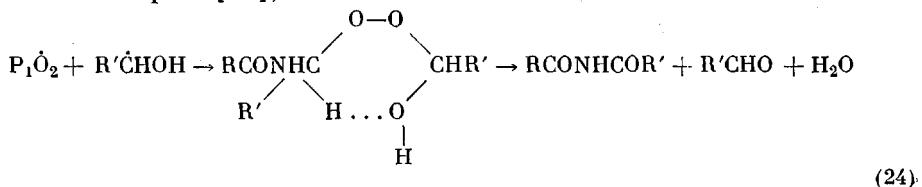
Однако реакции типа (22) и (23) не характерны для реакций рекомбинации вторичных перекисных радикалов. Обычно рекомбинация вторичных перекисных радикалов приводит к образованию спирта и кетона [39, 53]. Так, например, при рекомбинации перекисных радикалов этилбензола образуется исключительно метилфенилкарбинол и ацетофенон [39]. Аналогом этой реакции в случае ПА является реакция (13). Поэтому мы предполагаем, что реакции (22) и (23) не вносят большого вклада в обрыв перекисных радикалов.

Концевые алкильные гидроперекиси RCH_2OOH образуются, как предполагают [2], в результате окисления алкильных радикалов $R\dot{C}H_2$, образующихся, в свою очередь, при распаде ацильных радикалов по реакции (3). Однако, как было уже показано, реакция (3) не существенна. Поэтому можно считать, что концентрация концевых алкильных гидроперекисей, по крайней мере, в 10 раз меньше, чем концентрация надкислот.

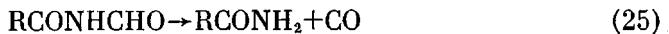
5. Разрывы основной цепи ПА и образование окиси углерода. С использованием метки C^{14} было установлено [14], что основная часть CO при фотоокислении модельного N-алкиламида $RCONHC^{14}H_2R'$ выделяется из α -метиленовой группы, находящейся рядом с азотом. Следовательно, для объяснения механизма образования CO необходимо предположить разрыв связи $NH-CH_2$ рядом с пептидной связью. Наши данные показывают, что после разрыва основной цепи ПА образуется продукт, распад которого приводит к выделению CO. Таким продуктом не может быть ацильный радикал $R'\dot{C}O$, так как ускорение выделения CO не сопровождается увеличением скорости поглощения кислорода (рис. 2, a). Таким образом, выделение CO должно происходить в результате безрадикального распада продукта, образующегося при разрыве основной цепи ПА.

Возможный в качестве источника CO фотолиз альдегидов не объясняет столь высокий по сравнению с альдегидами квантовый выход образования CO (табл. 1). Кроме того, альдегиды продолжают накапливаться с постоянной скоростью и после того, как прекращается ускорение выделения CO (рис. 2).

Обратимся теперь к анализу механизма разрывов основной цепи ПА. Помимо разрыва пептидной связи по реакции (2), разрывы идут в реакциях (13), (17) и (18). Как было показано, реакция (2) приводит к образованию карбоновых кислот, а реакции (13) и (17) — к образованию альдегидов. Превращение спиртового радикала, образующегося в реакции (19), также приводит к образованию альдегидов (например, по реакции, аналогичной реакции рекомбинации алкильных и перекисных радикалов первичных спиртов [49])



N-формиламид, образующийся в реакции (18), является неустойчивым и распадается с отщеплением CO [11, 48]



Реакция (25) может идти и под действием света. В этом случае она аналогична реакции фотолиза альдегидов [27].

Таблица 2

Влияние БФ на начальные стадии фотоокисления пленок ПА-548 толщиной 3–6 мкм при облучении светом 254 нм в атмосфере О₂ при комнатной температуре

[БФ] ₀ , моль/кг	$I_0 \cdot 10^{-12}$, квант/см ² ·сек	w_i^*	$w_{O_2}^*$	$w_{разр}^*$
		моль/кг·час		
—	320	0,012	0,110	0,037
0,1	15	0,100	0,107	0,100

* w_i , w_{O_2} , $w_{разр}$ — начальные скорости инициирования, поглощения О₂ и разрывов соответственно.

Реакции (13), (17) и (18) в принципе возможны, но все вместе не объясняют наши данные (табл. 1). Близкие значения квантовых выходов образования альдегидов, окиси углерода и вторичных разрывов (схема) показывают, что в наших условиях облучения при разрыве основной цепи ПА во вторичных процессах образуется и альдегид, и окись углерода. Поэтому более предпочтительной реакцией разрыва основной цепи ПА является реакция (19), которая совместно с реакциями (24) и (25) удовлетворяет перечисленным выше требованиям.

Сенсибилизированное фотоокисление ПА-548. Результаты исследования фотоокисления пленок ПА-548 с добавками бензофенона (БФ) под действием света 253,7 нм приведены в табл. 2. В присутствии БФ фотоиницирование осуществляется за счет открытия возбужденной молекулой БФ атома водорода от молекулы ПА. Как видно из табл. 2, БФ столь сильно увеличивает скорость фотоокисления ПА, что вкладом несенсибилизированного фотоокисления можно пренебречь.

В реакции фотоокисления ПА, сенсибилизированного БФ,

$$w_{O_2} \approx w_i \approx w_{разр}$$

Отсюда видно, что сенсибилизированное фотоокисление ПА является нецепным, т. е. радикал Р₁О₂ не вступает при комнатной температуре в условиях опыта в реакцию продолжения цепи (реакция (20)). Из этого следует, что и в процессе несенсибилизированного окисления при тех же скоростях окисления реакция (20) также несущественна, и получаемое из опыта соотношение между скоростями

$$w_{O_2} \approx 9w_i \approx 3w_{разр}$$

не может быть объяснено протеканием цепного процесса.

По-видимому, большую разницу в относительных скоростях процессов, идущих при сенсибилизированном и несенсибилизированном фотоокислении, можно связать с тем, что в присутствии фотосенсибилизатора изменяется соотношение между первичными и вторичными фотопроцессами. При сравнении условий сенсибилизированного и несенсибилизированного фотоокисления ПА (табл. 2) видно, что при прочих равных условиях использование БФ позволило уменьшить интенсивность света в 20 раз. Поэтому в присутствии БФ скорость реакций вторичного фотолиза меньше, чем в несенсибилизированном фотоокислении, чем, по-видимому, и объясняются различия между сенсибилизированным и несенсибилизированным фотоокислением ПА.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Moore. Polymer, 4, 493, 1963.
2. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, 29, 3, 1970.
3. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, 31, 108, 1971.

4. B. S. Stowe, R. E. Fornes, R. D. Gilbert, Polymer Plastic. Technol. and Engng, 3, 159, 1974.
5. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. В. Неймана, «Наука», 1964. стр. 197.
6. Ю. А. Бончелев, Н. Д. Кагоржнов, Химич. волокна, 1960, № 3, стр. 3.
7. E. H. Boasson, B. Kamerbeek, A. Algera, Recueil. trav. chim., 81, 624, 1962.
8. B. Lánská, J. Sebenda, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 1911, 1969.
9. M. V. Lock, B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1966, 690.
10. M. V. Lock, B. F. Sagar, Proc. Chem. Soc., 358, 1960.
11. G. M. Burnett, K. M. Riches, J. Chem. Soc., B, 1966, 1229.
12. J. S. Gusman, The Catholic University of America, a dissertation for the Degree Doctor, Washington, 1971.
13. G. H. Booth, R. G. W. Norrish, J. Chem. Soc., 39, 188, 1952.
14. W. H. Sharkey, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3000, 1959.
15. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, IUPAC, International Conference Chemical Transformations of Polymer, Bratislava, 1971, v. 2, p. 31.
16. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., B14, 57, 1972.
17. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., A14, 1586, 1972.
18. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, И. В. Семенова, Высокомолек. соед., A16, 1037, 1974.
19. Л. М. Постников, А. Л. Марголин, В. Я. Шляпинтох, Е. В. Вичутинская, J. Polymer Sci., Polymer Preprints, 42, 1275, 1975.
20. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Высокомолек. соед., B17, 59, 1975.
21. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Л. М. Пипан, Высокомолек. соед., A17, 617, 1975.
22. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Die Natürliche und künstliche Alterung von Kunststoffen, Facultas – Verlag, Wien, 1975, p. 100.
23. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., B18, 378, 1976.
24. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A18, 1094, 1976.
25. Е. В. Вичутинская, Г. М. Макаров, А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Высокомолек. соед., B19, 441, 1977.
26. Е. В. Вичутинская, Л. М. Постников, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., A17, 621, 1975.
27. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.
28. W. A. Noyes, The Photochemistry of Gases, N. Y., 1941.
29. Л. Н. Мизеровский, Химия и химич. технология, 15, 1034, 1972.
30. И. М. Кореман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970.
31. L. H. Peebles, M. W. Haffman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1807, 1971.
32. С. Р. Рафиков, С. Цзи-пин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
33. M. Nakashima, E. Hayon, J. Phys. Chem., 75, 1910, 1971.
34. R. B. Johns, M. G. Seuret, Photochem. Photobiol., 16, 413, 1972.
35. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2095.
36. C. H. Nicholls, P. A. Leermakers, J. Organomet. Chem., 35, 2754, 1970.
37. H. Shizuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 52, 1969.
38. Г. В. Партийский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1054.
39. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
40. Ю. А. Ершов, Е. В. Добий, Die Natürliche und künstliche alterung von Kunststoffen, Facultas – Verlag, Wien, 1975, p. 100.
41. Л. Е. Никулина, В. Р. Королева, Л. Н. Мизеровский, Химия и химич. технология, 17, 773, 1974.
42. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B(10), 1047, 1967.
43. G. M. Kroes, Recueil. trav. chim., 82, 979, 1963.
44. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5981, 1954.
45. W. E. Parker, L. P. Witnauer, D. C. Swern, J. Amer. Chem. Soc., 80, 323, 1958.
46. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Окисление циклогексана, Изд-во МГУ, 1962.
47. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1967, 428.
48. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дарлюк, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 6, 1885, 1964.
49. Н. А. Бах, Н. И. Попов, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 145.
50. D. A. Parker, D. M. Paul, G. P. Quinn, Chem. Phys. Letters, 23, 425, 1973.
51. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 44, 2171, 1975.
52. B. Marek, E. Lerch, J. Soc. Dyers and Colourists, 81, 481, 1965.
53. D. Lindsay, J. A. Howard, E. S. Horswill, L. Iton, K. U. Ingold, T. Cobbley, Canad. J. Chem., 51, 870, 1973.