

УДК 541 (64+14)

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИАМИДОВ

*Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М.,  
Шляпинтох В. Я.*

Изучение сенсибилизированного фотоокисления алифатического полиамида проводили на основе сопоставления кинетических кривых поглощения кислорода, накопления перекисных соединений, накопления разрывов в основной цепи полимера и расходования сенсибилизаторов. Определены количественные характеристики сенсибилизированного фотоокисления полимера. Найдено, что в режиме нецепного окисления фотосенсибилизация соединениями следующих классов: перекиси, ароматические кетоны, хиноны, антиоксиданты фенольного типа, соли металлов переменной валентности и ксантеновые красители – приводят к сходным закономерностям фотодеструкции полимера, причем кинетические кривые накопления разрывов имеют период индукции. Полученные результаты объясняются тем, что исследованные соединения сенсибилизируют фотоокисление полиамида по механизму фотоиницирования серединных макрорадикалов  $\sim\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\sim(\dot{\text{P}}_1)$  и не могут приводить к разрывам основной цепи полимера в актах фотоинициирования. Деструкция макромолекул объясняется особенностями механизма рекомбинации перекисных радикалов  $\text{P}_1\text{O}_2^{\cdot}$ .

Сенсибилизированное фотоокисление алифатических полиамидов (ПА) легко может идти под действием света УФ- и видимой части солнечного спектра [1]. Сенсибилизации фотоокисления ПА красителями и другими важными в практическом отношении добавками посвящено большое количество работ [2], но имеющиеся данные носят качественный характер и трудно сопоставимы между собой. В литературе отсутствуют данные о квантовых выходах и других количественных характеристиках сенсибилизированного фотоокисления ПА. Являются дискуссионными представления о влиянии способа фотоинициирования на суммарный процесс фотоокисления ПА и об эффективности того или иного механизма фотосенсибилизации в ПА. В связи с этим в данной работе предпринято сравнительное исследование фотоокисления ПА, сенсибилизированного соединениями разных классов.

Для сравнения эффектов действия различных сенсибилизаторов определяли значения квантовых выходов поглощения кислорода и расходования сенсибилизаторов. Пусть  $[A]_0$  и  $[A]$  – концентрации сенсибилизатора А в полимере в начале облучения и в момент времени  $t$ ;  $\Phi_A$  и  $\Phi_{O_2}$  – квантовые выходы расходования А и поглощения кислорода соответственно;  $I_{abc}$  – количество света, поглощенного сенсибилизатором к моменту времени  $t$ ;  $[O_2]$  – количество кислорода, поглощенного единицей массы полимера к моменту времени  $t$ . Согласно определению квантового выхода,

$$[A]_0 - [A] = \Phi_A I_{abc} \quad (1)$$

$$[O_2] = \Phi_{O_2} I_{abc} \quad (2)$$

из уравнений (1) и (2) получим

$$[O_2] = E([A]_0 - [A]), \quad (3)$$

где  $E = \Phi_{O_2}/\Phi_A$  – число поглощенных молекул  $O_2$ , приходящихся на одну превращенную молекулу сенсибилизатора. Так как количество израсходо-

Таблица 1

## Эффективность сенсибилизаторов в процессе фотоокисления ПА-548

Сенсибилизатор	[A], моль/кг	$\lambda$ , нм	$\Phi_A$			$\Phi_{O_2}$		$E = \frac{\Phi_{O_2}}{\Phi_A}$
			в инертной атмосфере	на воздухе	в атмосфере $O_2$	на воздухе	в атмосфере $O_2$	
БФ	$7,5 \cdot 10^{-2}$	365 254	$4 \cdot 10^{-1}$ $4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$ $4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$ $4 \cdot 10^{-1}$	—	$2 \cdot 10^{-1}$ $8 \cdot 10^{-2}$	0,5 0,2
АХСН	0,1	365	—	$4 \cdot 10^{-1}$	—	$7 \cdot 10^{-2}$	—	0,2
ПБ	$7,8 \cdot 10^{-2}$	313	1,0	—	—	$5 \cdot 10^{-1}$	—	0,5
ФЦК	$5,0 \cdot 10^{-2}$	313-436	$7 \cdot 10^{-4}$	—	$7 \cdot 10^{-5}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-4}$	$7,0^*$ 11,0
1-Нафтол	0,1	313	$< 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	1,1
Уранин	$4 \cdot 10^{-2}$	546	—	—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	1,2
Эозин	$1 \cdot 10^{-2}$	546	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	5,0 8,6
Бенгальский розовый	$1 \cdot 10^{-2}$	546	—	—	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	9,3
Родамин	$1 \cdot 10^{-2}$	546	—	—	$5,5 \cdot 10^{-5}$	—	$4,2 \cdot 10^{-4}$	7,6

\* В начальный момент времени, при степенях окисления меньше чем  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

ванного сенсибилизатора  $[A]_0 - [A]$  пропорционально  $I_{abs}$ , уравнение (3) представляет фактически зависимость количества поглощенного кислорода  $[O_2]$  от дозы облучения и эквивалентно уравнению (2). Поэтому графическое изображение экспериментальных данных в координатах  $[O_2] - ([A]_0 - [A])$  дает простую основу для сравнения эффектов действия различных сенсибилизаторов. Отметим, что уравнения (1)-(3) определяют интегральные характеристики, если  $\Phi_A$  и  $\Phi_{O_2}$  зависят от дозы облучения, и дифференциальные характеристики, если  $\Phi_A$  и  $\Phi_{O_2}$  не зависят от  $I_{abs}$ ; на начальных стадиях окисления в любом случае уравнения (1)-(3) определяют дифференциальные характеристики.

Пленки толщиной 7-15 мкм из смешанного полиамида ПА-548 (полученного полимеризацией 40 вес. ч. адипината гексаметилендиамина, 30 вес. ч. себацината гексаметилендиамина и 6 вес. ч. ε-капролактама) готовили методом полива раствора полимера на стеклянные пластины. Сенсибилизаторы очищали перекристаллизацией или возгонкой. Пленки облучали при 25-30° в кварцевых кюветах на воздухе, в вакууме, в атмосфере кислорода или аргона монохроматическим светом той или иной длины волны (табл. 1), который выделяли из спектра облучения лампы ДРП-1000 набором стеклянных светофильтров. Интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра, а также по скорости расходования бензофенона в пленке ПА-548. Поглощение кислорода при облучении ПА-548 измеряли манометрически [3]. Разрывы макромолекул определяли по измерению вязкости растворов ПА-548 в 85%-ной муравьиной кислоте [4]. Концентрацию перекисей определяли подометрически [5], используя для определения концентрации перекиси водорода каталазу. За расходование сенсибилизаторов при облучении пленок следили спектрофотометрически. За расходованием перекиси бензоила следили иодометрически и по выделению  $CO_2$  при облучении в атмосфере аргона. Во всех случаях кинетика расходования сенсибилизаторов подчинялась уравнению первого порядка с постоянными квантовыми выходами  $\Phi_A$ . Значения  $\Phi_A$  и  $E$  определяли, согласно уравнениям (1) и (3). Из найденных значений  $\Phi_A$  и  $E$  рассчитывали квантовый выход сенсибилизированного фотоокисления  $\Phi_{O_2}$ .

**Кинетика фотоокисления.** Зависимости количества кислорода, поглощенного при фотоокислении ПА-548, от величины  $[A]_0 - [A]$  для ряда сенсибилизаторов приведены на рис. 1. В табл. 1 суммированы значения  $\Phi_A$  и определенные на начальных стадиях окисления значения  $\Phi_{O_2}$  и  $E$ . Ниже рассмотрено действие каждого из исследовавшихся сенсибилизаторов.

Бензофенон (БФ), антрахинон-2-сульфонат натрия (АХСН) и перекись бензоила (ПБ) действуют в основном по механизму фотоинициирования радикалов [6–8]. Как видно из рис. 1, добавки БФ, АХСН и ПБ приводят к фотоокислению ПА. Фотоокислением ПА в тех же условиях

облучения, но без добавок можно пренебречь. Большие значения  $\Phi_{O_2}=0,07–0,5$  (табл. 1) в присутствии БФ, АХСН и ПБ показывают, что фотосенсибилизаторы радикалов весьма эффективно вызывают фотоокисление ПА.

Следует отметить, что ПБ может действовать только по механизму фотоинициирования радикалов в результате распада по перекисной связи  $—O—O—$  ( $\Phi_A=1$ ). Образующиеся при фотораспаде ПБ фенильные и бензоатные радикалы легко отрывают атом Н от молекулы полимера [6]. Поскольку в ПА наиболее подвижным является атом Н  $\alpha$ -метиленовой группы рядом с азотом [9], распад ПБ будет инициировать образование радикалов  $\sim CH_2CONHC\dot{H}CH_2 \sim$  ( $\sim P_1$ ). Photoхимическое превращение БФ и АХСН также приводит к образованию радикалов в результате отрыва атома Н от полимера электронно-возбужденной молекулой добавки [7, 8]. Однако в случае БФ и АХСН возможны и другие механизмы фотосенсибилизации, например, в результате

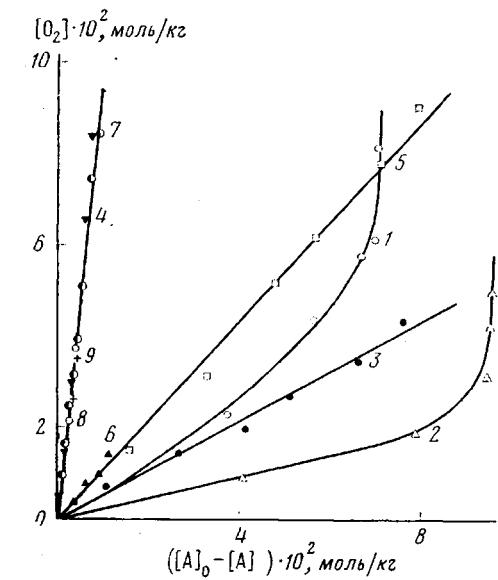
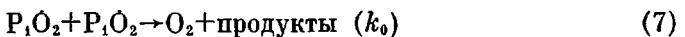
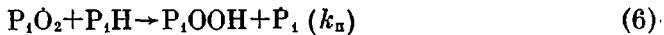


Рис. 1. Поглощение кислорода при сенсибилизированном фотоокислении ПА-548 в зависимости от концентрации израсходованного сенсибилизатора: БФ (1), АХСН (2), ПБ (3), ФЦК (4), 1-нафтола (5), уранила (6), зозина (7), бенгальского розового (8), родамина (9); значения  $A_0$  приведены в табл. 1

переноса триплетной энергии БФ или АХСН на кислород или продукты окисления [10]. Кроме того, в случае АХСН возможен циклический механизм регенерации АХСН в результате окисления кислородом полустановленной формы добавки АН. Такой механизм предполагают, например, при фотоокислении N-алкиламидов с добавками АХСН [11]. Механизмы многократного фотоинициирования одной и той же молекулой добавки должны приводить к большим значениям  $E > 1$ . Однако фотопревращение одной молекулы БФ или АХСН (как и ПБ) приводит к поглощению всего 0,2–0,5 молекул  $O_2$  (табл. 1), что позволяет исключить в условиях опытов механизмы многократного фотоинициирования. Поэтому по аналогии с фотоокислением N-алкиламидов [12, 13] фотоокисление ПА-548 с добавками ПБ, БФ и АХСН можно было бы представить схемой

### Схема I



Здесь  $\beta$  – вероятность выхода радикалов из клетки при распаде инициатора A,  $k_{in}$  и  $k_o$  – константы скоростей реакций продолжения и обрыва цепи соответственно,  $w_{in}$  – скорость фотоинициирования,  $w_A$  – скорость фотопревращения A.

Поскольку скорость гибели перекисных радикалов ПА-548 имеет второй порядок по концентрации [14], схема I приводит к следующему выражению для скорости поглощения кислорода:

$$w_{O_2} = \alpha \beta w_A + (k_n [P_1 H] / \sqrt{k_o}) \sqrt{\beta} w_A \quad (8)$$

или в интегральной форме

$$E = \alpha \beta + 2 \beta v_0 / (1 + \sqrt{[A]/[A]_0}), \quad (9)$$

где  $\alpha$  — число молекул  $O_2$ , поглощенных в нецепном процессе на один образовавшийся радикал,  $v_0 = k_n [P_1 H] / \sqrt{k_o \beta w_A}$  — длина цепи окисления в начальный момент облучения.

Согласно уравнениям (8) и (9), низкие значения  $E$  можно объяснить либо отсутствием цепей окисления в условиях опытов, либо весьма низкими значениями  $\beta$  в ПА.

Величина  $\beta$  была оценена по расходованию добавок акцептора радикалов — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила при облучении ПА-548 с добавкой 0,1 моль/кг БФ под действием света 253,7 нм на воздухе. Добавки акцептора радикалов не влияли на кинетику расходования БФ. На начальном участке окисления было получено соотношение

$$w_{in} = 0,2 w_A = w_{O_2} = 0,11 \text{ моль/кг·час}, \quad (10)$$

откуда  $\beta = 0,2$ . Найденное значение  $\beta$  для фотопревращения БФ в полиамиде находится в пределах интервала величин  $\beta$  в других полимерах [15]. В случае фотораспада ПБ следует ожидать более высокого значения  $\beta$ , так как образующиеся при распаде ПБ фенильные и бензоатные радикалы весьма активны и легко реагируют со стенками клетки; кроме того, образующаяся при распаде бензоатных радикалов молекула  $CO_2$  затрудняет взаимодействие между радикалами в клетке. При термораспаде ПБ в полимерах обычно  $\beta = 0,5 - 1,8$  [16].

Таким образом, можно считать, что для исследованных фотоинициаторов радикалов величины  $E$  и  $\beta$  близки. Поэтому можно предположить отсутствие сколь-нибудь длинных цепей окисления в условиях опытов.

В случае ПБ экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (9) до 97% превращения ПБ с  $\alpha\beta = 0,4$  и  $\beta v_0 = 0,1$  при начальной скорости окисления  $w_{O_2} = 0,045 \text{ моль/кг·час}$  (за время опыта  $w_{in}$  уменьшается в 33 раза). Считая  $\alpha = 0,5$  [17], получим  $v_0 = 0,125$ ,  $\beta = 0,8$  и  $k_n / \sqrt{k_o} = -0,6 \cdot 10^{-4} (\text{кг/моль·сек})^{0,5}$ . Эти результаты показывают, что при  $w_{O_2} \geq 0,002 \text{ моль/кг·час}$  цепным окислением ПА можно пренебречь (при  $w_{O_2} = 0,002 \text{ моль/кг·час}$ ,  $v = 1$ ).

В случае БФ и АХСН экспериментальные данные не удается описать уравнением (9), что указывает на более сложный механизм сенсибилизирующего действия этих добавок. При тех же скоростях окисления, что и в опытах с ПБ, наблюдается увеличение  $E$ , особенно на больших глубинах превращения БФ и АХСН (рис. 1, кривые 1, 2). Хотя квантовые выходы  $\Phi_A$  одинаковы для БФ и АХСН и не зависят от длины волн облучения (табл. 1), величина  $E = 0,5$  для БФ под действием света 365 нм оказывается выше величины  $E = 0,2$  для БФ под действием света 253,7 нм и для АХСН под действием света 365 нм. Эти результаты указывают на существование вторичных фотопреакций, вклад которых в фотоинициирование возрастает по мере расходования БФ и АХСН.

Оценка параметра  $k_n / \sqrt{k_o}$  на начальных стадиях окисления из уравнений (9), (10) при  $\alpha = 0,5$  дает величину  $k_n / \sqrt{k_o} = 2,7 \cdot 10^{-4} (\text{кг/моль·сек})^{0,5}$ , которая выше найденной из опытов с ПБ величины  $k_n / \sqrt{k_o} = -0,6 \cdot 10^{-4} (\text{кг/моль·сек})^{0,5}$  (различия, по-видимому, связаны с тем, что в присутствии БФ значение  $\alpha$  может быть больше 0,5). Тем не менее обе оценки параметра  $k_n / \sqrt{k_o}$  находятся в соответствии с выводом о том, что вкладом цепного окисления в условиях опытов можно пренебречь.

Используя данные [14] о  $k_o$  для ПА-548, можно оценить значение  $k_{\text{п}}$ . Значения параметров окисления ПА-548 приведены в табл. 2, где для сравнения приведены соответствующие данные для низкомолекулярного аналога ПА, а также для полипропилена и его низкомолекулярного аналога.

Из табл. 2 видно, что параметр окисления ПА-548  $k_{\text{п}}/\sqrt{k_o}$  оказался больше, чем аналогичная величина для N-*n*-бутилацетатамида, моделирующего звено ПА. Это можно объяснить в основном уменьшением  $k_o$  при переходе от жидкой фазы к твердому полимеру из-за ограничения молекулярной подвижности. Сходные уменьшения наблюдаются при переходе от 2,4-диметилпентана к твердому полипропилену.

Таблица 2

Кинетические параметры окисления ряда веществ

Вещество	Температура окисления, °C	$k_{\text{п}}$	$k_o$	$(k_{\text{п}}/\sqrt{k_o}) \cdot 10^4$ , (л/моль·сек) <sup>0,5</sup>	Литература
		л/моль·сек	л/моль·сек		
N- <i>n</i> -Бутилацетамид	30	0,22	$2,3 \cdot 10^7$	0,47	[18]
ПА-548	30	0,004–0,017 *	$3,1 \cdot 10^3$	0,6–2,7 *	[14]
2,4-Диметилпентан	60	0,014	$2,2 \cdot 10^4$	0,9	[19]
Полипропилен	60	0,015	$5,7 \cdot 10^2$	6,3	[19]

\* Оценка.

Феррицианид калия (ФЦК) под действием света инициирует радикалы в результате фотовосстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  [20]. Фотосенсибилизирующее действие ФЦК в пептидах объясняют [21] механизмом межмолекулярного переноса электрона с азота амидной группы к иону железа, который в применении к ПА можно представить следующим образом:



Было найдено, что добавки ФЦК приводят к фотоокислению ПА (рис. 1, кривая 4). При малых степенях фотоокисления на одну молекулу израсходованного ФЦК поглощается семь молекул  $\text{O}_2$ , а при степенях окисления более 0,02 моль/кг значение  $E$  увеличивается до 11. Поскольку в условиях опытов  $w_{\text{O}_2} > 0,01$  моль/кг·час, объяснить найденные значения  $E$  цепным процессом окисления ПА не удается.

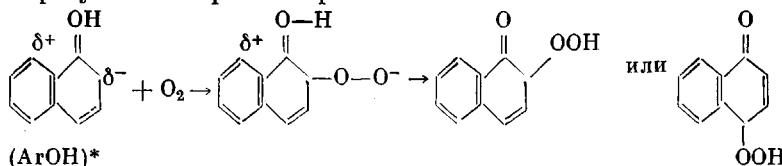
Как видно из табл. 1, кислород снижает скорость расходования ФЦК в 10 раз при переходе от вакуума к атмосфере  $\text{O}_2$ . Поэтому можно предположить, что высокие значения  $E$  для ФЦК обусловлены многократной регенерацией  $\text{Fe}^{3+}$  с кислородом или продуктами окисления ПА.

1-Нафтоль является типичным антиоксидантом и ингибирует темновое окисление ПА и N-алкиламидов, реагируя с перекисными радикалами  $\text{P}_1\text{O}_2$  [18]. Имеются, однако, указания [22], что 1-нафтоль может сенсибилизировать фотоокисление алкилбензолов, хотя механизм сенсибилизации остается не вполне ясным.

Было найдено, что 1-нафтоль сенсибилизирует фотоокисление ПА (рис. 1, прямая 5), причем величина  $E$  остается практически неизменной вплоть до больших (90%) глубин превращения 1-нафтола. В условиях нецепного окисления (избыток ингибитора,  $w_{\text{O}_2} > 0,02$  моль/кг·час) это показывает, что фотоокисление и на глубоких стадиях обусловлено поглощением света молекулами 1-нафтола. При фотолизе 1-нафтола в отсутствие  $\text{O}_2$  газовыделение не обнаружено. В присутствии  $\text{O}_2$  квантовый выход  $\Phi_{\text{д}}$  расходования 1-нафтола возрастает, особенно при малых давлениях  $\text{O}_2$  (менее 1 torr). При фотоокислении ПА с добавками 1-нафтола выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  мал (менее 20% от общего выхода перекисей), причем квазистационарная

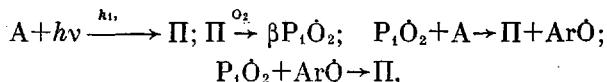
концентрация перекисей, как будет показано ниже, устанавливается очень быстро (рис. 2, б, кривая 10). В условиях нецепного окисления с добавками 1-нафтола величина  $E$  имеет довольно высокое значение  $E=1,1$ .

Эти факты не позволяют объяснить сенсибилизирующее действие 1-нафтола ( $\text{ArOH}$ ) предполагавшимся ранее [22, 23] реакциями  $(\text{ArOH})^* \rightarrow \text{ArO} + \text{H}$  или  $(\text{ArOH})^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{ArO} + \text{HO}_2$ , но показывают, что основной путь расходования 1-нафтола реакция  $(\text{ArOH})^*$  с  $\text{O}_2$ . На наш взгляд, в качестве такой реакции можно предположить, исходя из характера перераспределения электронной плотности при фотовозбуждении 1-нафтола, присоединение  $\text{O}_2$  к  $(\text{ArOH})^*$  по месту избыточной плотности электронов в *ортого*- и *пара*-положениях с последующим образованием хинолидной перекиси в результате переноса протона на  $-\text{O}-\text{O}^-$



В этом предположении экспериментальные данные можно объяснить схемой II

Схема II



где  $\Pi$  — перекисный продукт.

Из схемы II следует, что  $w_A = k_1[A](1-\beta/2)/(1-\beta)$  и  $E = w_{\text{O}_2}/w_A = 1/(1-\beta/2)$ . Экспериментальному значению  $E$  соответствует  $\beta=0,18$ .

Ксантеновые красители сенсибилизируют фотоокисление ПА, однако конкретный механизм их сенсибилизирующего действия в ПА является дискуссионным [2].

В условиях нецепного фотоокисления ПА-548 ( $w_{\text{O}_2} > 0,01$  моль/кг·час и  $w_{\text{O}_2} \sim w_A$ ) исследованные красители оказались весьма активными сенсибилизаторами. До больших глубин (80—90%) расходования красителей фотоокисление ПА под действием света 546 нм определяется поглощением света красителем, и величина  $E$  красителя остается неизмененной (рис. 1, прямые 6—9). На одну израсходованную молекулу бенгальского розового поглощается 9,3 молекулы  $\text{O}_2$  (табл. 1). Квантовые выходы  $\Phi_A$  расходования красителей одинаковы при облучении на воздухе и в атмосфере  $\text{O}_2$ . В опытах по расходованию эозина было найдено, что при увеличении  $P_{\text{O}_2}$  от 0 до 75 тор  $\Phi_A$  возрастает от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  до  $1,3 \cdot 10^{-4}$  и при  $P_{\text{O}_2} > 75$  тор  $\Phi_A$  не зависит от  $P_{\text{O}_2}$ . Химический анализ показал, что на начальных стадиях окисления весь поглощенный кислород идет на образование перекисных продуктов, причем основным (более 95%) перекисным продуктом является  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 2, б, кривая 6).

Два альтернативных механизма объясняют полученные результаты и кинетические закономерности фотоокисления

Схема III

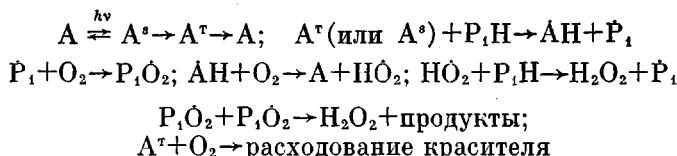
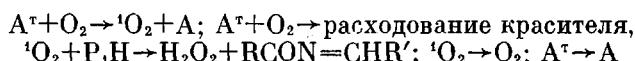


Схема IV



Согласно первому механизму (схема III), фотоокисление ПА, сенсибилизированное красителями, представляет собой радикальный процесс, в котором многократная регенерация красителя происходит в результате окисления полу восстановленной формы (АН). Поскольку при нецепном окислении ПА основным продуктом является  $H_2O_2$ , в схеме III сделано допущение, что рекомбинация перекисных радикалов ПА также приводит к образованию  $H_2O_2$ . Скорость окисления, согласно схеме III, равна удвоенной скорости первичного фотовосстановления красителя А. Зависимость скорости расходования красителя от давления  $O_2$  в схеме III

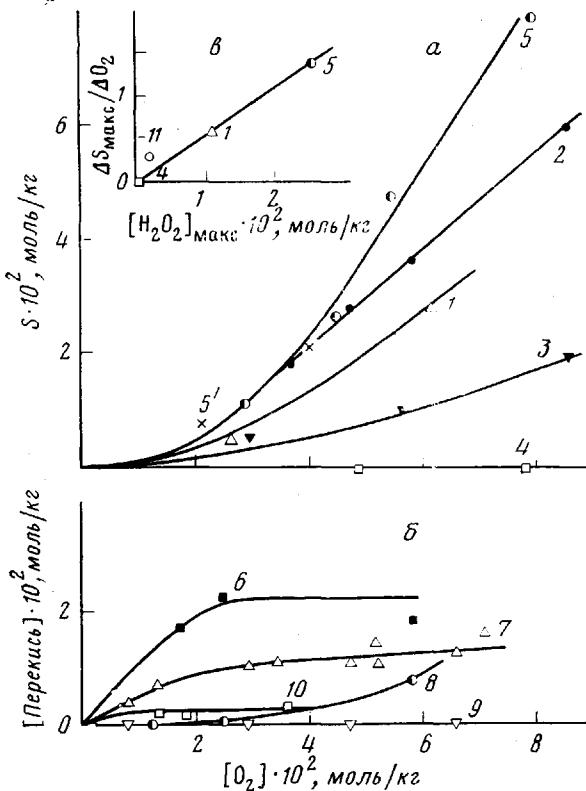


Рис. 2. а – Накопление разрывов макромолекул полиамида (1–5, 5'); б – накопление перекисей: перекиси водорода (6, 7), органических перекисей (8, 9), суммарной концентрации перекисей (10) от степени фотоокисления ПА-548 при сенсибилизации АХСН (1, 7, 9), ПБ (2), ФЦК (3), 1-нафтолом (4, 10), эозином (5, 6, 8), эозином и добавкой перекиси водорода (5');  $[H_2O_2]=0,3-3,7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг; в – корреляция максимальной концентрации перекиси водорода и разрывов макромолекул при несенсибилизированном ( $\lambda=253,7$  нм) фотоокислении полиамида (11) и сенсибилизированном АХСН (1), 1-нафтолом (4) и эозином (5)

(как и в схеме IV) объяснена химической реакцией триплетных молекул красителя  $A^{\ddagger}$  с  $O_2$ , идущей параллельно с процессами дезактивации  $A^{\ddagger}$ .

Согласно второму механизму (схема IV), при тушении кислородом триплетов  $A^{\ddagger}$  образуется синглетный кислород  ${}^1O_2$ , который окисляет амидную группу ПА. В схеме IV реакция  ${}^1O_2$  с ПА записана по аналогии с реакцией между  ${}^1O_2$  и вторичными аминами  $RNHCH_2R'$  [24].

Рассмотренные схемы приводят к одним и тем же кинетическим закономерностям, поэтому выбор между ними требует дальнейших исследований.

Дополнительную информацию можно получить при анализе экспериментальных значений  $\Phi_A$  и  $\Phi_{O_2}$ . Как видно из табл. 1, для ксантеновых

красителей  $\Phi_A$  и  $\Phi_{O_2} \ll 1$ . Это значит, что концентрация синглетных и триплетных молекул красителя  $[A^s]$  и  $[A^t]$  определяется не химическими, а фотофизическими процессами, т. е.  $[A^s] = \tau_s^0 I_{abc}$ ,  $[A^t] = \Phi_t \tau_t^0 I_{abc}$ , где  $\tau_s^0$  и  $\tau_t^0$  — времена жизни  $A^s$  и  $A^t$  в отсутствие химических реакций,  $\Phi_t$  — квантовый выход интеркомбинационной конверсии. Тогда можно получить следующие формулы для  $\Phi_A$ ,  $\Phi_{O_2}^{III}$  и  $\Phi_{O_2}^{IV}$ , соответствующие схемам III и IV

$$\Phi_{O_2}^{III} = \Phi_A + 2k_b^s \tau_s^0 [P_i H] + 2k_b^t \tau_t^0 \Phi_t [P_i H] \quad (11)$$

$$\Phi_{O_2}^{IV} = \Phi_A + \Phi_t \tau_t^0 k_{pa} [P_i H] \quad (12)$$

$$\Phi_A = \Phi_t \frac{k_r [O_2]}{(k_r + k_q) [O_2] + k_d} \approx \Phi_t \frac{k_r}{k_q}, \quad (13)$$

где  $k_b^s$  и  $k_b^t$  — константы скоростей фотовосстановления  $A^s$  и  $A^t$  соответственно,  $\tau_{O_2}^0$  — время жизни  ${}^1O_2$  в отсутствие химических реакций,  $k_d$  — константа скорости спонтанной дезактивации  $A^t \rightarrow A$ ,  $k_{pa}$ ,  $k_r$  и  $k_q$  — константы скоростей химических реакций  ${}^1O_2$  с ПА,  $O_2$  с  $A^t$  и реакции тушения  $A^t$  кислородом соответственно.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных значений  $\Phi_A$  и  $\Phi_{O_2}$   
со спектральными характеристиками ксантеновых красителей \*

Краситель	$\tau_s^0 \cdot 10^3$ , сек.	$\tau_t \cdot 10^4$ , сек. **	$\Phi_t$	$\Phi_A \cdot 10^3$	$\Phi_{O_2} \cdot 10^3$
Уранин	4,3	200	0,07	1,2	1,4
Эозин	4,7	18,5	0,7	0,13	1,1
Бенгальский розовый	1,4	—	0,5	0,17	1,6
Родамин Б	4,2	7,6	0,01	0,06	0,5

\* По данным [25, 26] в неполярных растворителях. \*\* В отсутствие  $O_2$ .

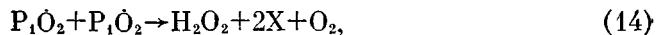
Как видно из табл. 3, квантовые выходы  $\Phi_{O_2}$  для исследованных красителей имеют близкие значения  $(0,5-1,6) \cdot 10^{-3}$ , тогда как значения  $\Phi_t$  различаются на два порядка. Отметим, что различие между  $\tau_t$ ,  $\Phi_t$  и  $\Phi_{O_2}$  еще более значительно. Это обстоятельство, а также то, что значения  $\tau_s^0$  для красителей близки, позволяет сделать вывод, что схема III радикального фотоокисления более предпочтительна.

**Деструкция и накопление перекисных продуктов.** Сравнение эффектов действия сенсибилизаторов проводили в условиях неполного окисления ПА, когда величина  $E = \text{const}$  в пределах погрешности опытов (10–20%), что соответствует линейным участкам кривых на рис. 1. При этом  $[O_2]$  пропорциональна  $I_{abc}$ . Поэтому экспериментальные зависимости накопления разрывов макромолекул ПА и перекисных продуктов от степени фотоокисления ПА с добавками различных сенсибилизаторов (рис. 2, *a, b*) можно рассматривать, как кинетические кривые.

При фотоокислении ПА, кроме разрывов, возможно образование спицок из-за неполного превращения алкильных радикалов в перекисные [27]. Процессы спшивания занижают определяемое из вискозиметрических измерений количество разрывов. В кинетической области несенсибилизированного фотоокисления ПА вклад спшивания невелик [28]. При фотоокислении ПА с различными добавками, однако, нельзя заранее исключить возможность образования спицок. Поэтому полученные здесь вискозиметрические данные следует рассматривать как качественные.

Как видно из рис. 2, а, в присутствии изученных сенсибилизаторов (за исключением 1-нафтола) в условиях непрерывного фотоокисления весьма эффективно идут разрывы макромолекул ПА, количество которых сравнимо с количеством поглощенного кислорода. Например, в случае эозина поглощение одной молекулы  $O_2$  приводит к более чем 1,5 разрывам. Это показывает, что разрывы основной цепи ПА происходят в результате рекомбинации перекисных радикалов  $P_1O_2$ . В присутствии 1-нафтола, который перехватывает перекисные радикалы  $P_1O_2$ , реакция рекомбинации  $P_1O_2$  подавляется, и разрывы ПА не идут (рис. 2, а, прямая 4). Соли железа при больших концентрациях также могут взаимодействовать с перекисными радикалами [27], что может объяснить пониженный выход разрывов при фотоокислении ПА с добавками 0,05 моль/кг ФЦК (рис. 2, а, кривая 3). Накопление разрывов в присутствии эозина (рис. 2, а, кривая 5), ПБ (кривая 2) и АХСН (кривая 1) сходно; небольшие количественные различия могут быть связаны с тем, что в случае эозина облучение производили в атмосфере  $O_2$ , а в случае ПБ и АХСН — на воздухе.

Кривые накопления разрывов имеют периоды индукции. Таким образом, разрывы происходят не непосредственно при рекомбинации перекисных радикалов, а в результате последующих реакций продукта рекомбинации  $P_1O_2$ . Как видно из рис. 2, а, чем больше накапливается перекись водорода, тем больше доля разрывов в суммарном окислении ПА. Это позволяет предположить, что реакция разрывов связана с процессом образования  $H_2O_2$ . Специальные опыты с добавками  $H_2O_2$  показали, однако, что  $H_2O_2$  не влияет на период индукции накопления разрывов при фотоокислении, сенсибилизированном эозином (рис. 2, а, кривая 5'). Более того, при обработке пленок ПА 0,05 моль/л раствором  $H_2O_2$  в течение одних суток (т. е. в течение времени, гораздо большего времени облучения) не было обнаружено падения молекулярной массы. Поэтому можно сделать вывод, что образование  $H_2O_2$  идет одновременно с образованием продукта X, ответственного за разрывы, в реакции рекомбинации перекисных радикалов. Реакцию рекомбинации  $P_1O_2$  можно тогда представить в виде



где в качестве продукта X можно предположить неустойчивый N-ацилимин  $RCON=CHR'$ , который распадается, например, по реакции:  $RCON=\overset{H_2O}{=}CHR' \rightarrow RCONH_2 + R'CHO$ , приводящей к разрыву основной цепи ПА. Отметим, что в качестве X не удается предположить кислородсодержащий продукт, так как весь поглощенный кислород на начальных стадиях окисления идет на образование  $H_2O_2$ .

Согласно реакции (14), поглощение одной молекулы  $O_2$  может приводить к двум разрывам ПА. При фотоокислении ПА с эозином в атмосфере  $O_2$  экспериментальное отношение  $\Delta S/\Delta O_2 = 1,5$ . При фотоокислении ПА с ПБ на воздухе отношение  $\Delta S/\Delta O_2 = 1,2$ . Как показано в работе [3], при облучении ПА на воздухе скорость разрывов в 1,5 раза меньше, чем при облучении в атмосфере  $O_2$  из-за неполного превращения алкильных радикалов в перекисные. Перекрестный обрыв  $P_1 + P_1O_2 \rightarrow P_1OOP_1$ , не приводящий к разрывам макромолекул, будет уменьшать отношение  $\Delta S/\Delta O_2$ . В случае эозина отношение  $\Delta S/\Delta O_2$  могут уменьшать реакции радикалов  $HO_2$ .

Таким образом, в проведенном исследовании получены количественные характеристики эффективности фотосенсибилизирующего действия для ряда сенсибилизаторов процесса фотоокисления алифатического полиамида, объяснены особенности механизмов фотосенсибилизации, а также получены новые данные о механизме фотодеструкции макромолекул, согласно которым разрывы макромолекул происходят в результате темно-

вых реакций продукта, образующегося в реакции диспропорционирования перекисных радикалов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 X 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Успехи химии, 48, 1979.
2. G. S. Egerton, A. S. Morgan, J. Soc. Dyers Colour., 87, 268, 1971.
3. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А18, 1094, 1976.
4. G. B. Gechele, A. Mattiussi, Europ. Polymer J., 1, 47, 1965.
5. Е. В. Вичутинская, Г. Г. Макаров, А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Высокомолек. соед., Б19, 441, 1977.
6. Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 213, 871, 1973.
7. А. А. Качан, В. А. Шрубович, Фотохимическая модификация синтетических полимеров, «Наукова думка», 1973.
8. G. S. Egerton, Faserforsch. und Textiltechn., 22, 86, 1971.
9. W. H. Sharkey, W. A. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3000, 1959.
10. D. J. Harper, J. F. McKellar, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3503, 1973.
11. G. M. Burnett, K. M. Riches, J. Chem. Soc., B, 1966, 1229.
12. M. V. Lock, B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1966, 690.
13. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1967, 428.
14. Е. Я. Давыдов, А. Л. Марголин, Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Д. Я. Топтыгин, В. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР, 243, 131, 1978.
15. О. Н. Карпухин, А. В. Кузенова, Высокомолек. соед., А19, 1047, 1977.
16. Т. С. Похолок, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
17. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920, 1975.
18. Н. Н. Поздеева, Т. И. Сапачеева, А. Л. Александров, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1738.
19. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 1160, 1976.
20. M. C. R. Symons, D. X. West, J. G. Wilkinson, J. Phys. Chem., 78, 1338, 1974.
21. А. Л. Поздняк, С. И. Аржаков, Биофизика, 19, 233, 1974.
22. А. Е. Klein, N. Pilpel, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 70, 1250, 1974.
23. И. В. Хубяков, В. А. Кузьмин, Успехи химии, 44, 1748, 1975.
24. K. Gollnick, J. H. E. Zindner, Tetrahedron Letters, 1973, № 21, 1903.
25. Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г. О. Бекера, «Химия», 1976, стр. 372.
26. А. К. Чубисов, Химия высоких энергий, 10, 3, 1976.
27. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., Б14, 57, 1972.
28. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., А14, 1586, 1972.
29. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 218.

## SENSIBILIZED PHOTOOXIDATION OF ALIPHATIC POLYAMIDES

Vichutinskaya E. R., Margolin A. L., Postnikov L. M.,  
Shlyapintokh V. Ya.

### Summary

The study of the sensitized photooxidation of aliphatic polyamide is carried out on the basis of the comparison of the kinetic curves of oxygen absorption, the storage of peroxides, the storage of breaks in the main polymeric chain and the consumption of sensitizers. The quantitative characteristics of the polymer sensitized oxidation are determined. It is found that under the condition of nonchain oxidation, the photosensitization by the compounds of the following classes: peroxides, aromatic ketones, quinones, antioxidants of the phenol type, salts of metals of variable valence and xanthene colors, leads to similar regularities in polymer photodegradation, the kinetic curves for the storage of breaks having an induction period. The results obtained are explained by that the compounds investigated sensitize the photooxidation of polyamide by the mechanism of the photoinitiation of middle macroradicals  $\sim\text{CH}_2\text{CONHCHCH}_2(\text{P}_1)$  and can not result in the rupture of the main polymeric chain in photoinitiation steps. Degradation of macromolecules is explained by the features of the recombination mechanism of peroxide radicals  $\text{P}_1\text{O}_2$ .