

УДК 541(14+64)

**ФОТООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЛИНОВОЛНОВОГО УФ-СВЕТА**

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

В работе изучены закономерности фотоокисления алифатических полиамидов в условиях, когда исключено поглощение света амидной группой ($\lambda > 360$ нм) и в отсутствие специальных добавок. Получены кинетические закономерности поглощения кислорода, разрывов макромолекулярной цепи, перекисных и газообразных продуктов фотоокисления. Экспериментально показано, что под действием света образуется продукт, сенсибилизирующий процесс окисления, которым в отличие от многих других полимеров, в ПА является не гидроперекись. Обнаружено, что скорость фотоокисления, определяемая стационарной концентрацией этого продукта, не зависит или слабо зависит от интенсивности света. Полученные данные объясняны кинетической схемой фотоокисления, включающей квадратичный обрыв цепи, фоторазветвление на промежуточном продукте темнового окисления и темновую гибель этого продукта. Сделаны выводы о путях светостабилизации ПА.

Многие полимеры, чувствительные к действию солнечного света, не имеют собственного УФ-поглощения при длинах волн $\lambda > 290$ нм, т. е. в области спектра солнечного света, достигающего поверхности земли. Фотопревращение таких полимеров в естественных условиях является сенсибилизованным. Фотосенсибилизаторами могут быть либо примеси, либо продукты окисления.

В алифатических полиамидах (ПА) основной хромофорной группой является амидная группа, которая имеет весьма слабое УФ-поглощение при $\lambda > 290$ нм (коэффициент экстинкции $\epsilon < 0,03$ л/моль·см при $\lambda > 290$ нм) [1]. Теоретически возможное поглощение амидной группы определяется энергией ее нижнего триплетного уровня ($E > 3,4$ эВ) и ограничено длиной волны $\lambda \leq 360$ нм [2]. Тем не менее при натурных (в естественных условиях) испытаниях ПА быстро (за 2–3 месяца) разрушаются [3]. Фоторазрушение ПА происходит и под действием света с $\lambda > 415$ нм [4]. Это свидетельствует о том, что под действием солнечного света возможно как прямое, так и сенсибилизированное фотопревращение ПА. К настоящему времени несенсибилизированное и сенсибилизированное добавками фотостарение ПА изучено на количественном уровне [5, 6], но остается неясным механизм фотопревращения ПА в отсутствие специальных добавок в условиях, когда исключено поглощение света амидной группой. В связи с этим в настоящей работе изучены закономерности фотоокисления ПА под действием света с $\lambda > 360$ нм.

Пленки толщиной 15–20 мкм из смешанного ПА-548, полученного полимеризацией 40 вес.ч адицината гексаметилендиамина, 30 вес.ч себацината гексаметилендиамина и 6 вес.ч ϵ -капролактама, готовили поливом раствора полимера в этаноле на стеклянные пластины. В ряде опытов использовали промышленные образцы пленок из ПА-6 (ПК-4 толщиной 60 мкм и фирмы «Bonyl» толщиной 15 мкм). Пленки облучали в специальных цилиндрических кюветах в атмосфере кислорода светом с $365 \leq \lambda \leq 436$ нм, который выделяли из спектра излучения лампы ДРШ-1000 стек-

лянными светофильтрами (зеркальное стекло и фильтр СС-4), охлаждаемыми дистиллированной водой. Интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра и термоэлемента РТН-20С. Для изменения интенсивности использовали калиброванные сетки. Поглощение кислорода измеряли манометрически [7]. В ряде опытов для поглощения летучих продуктов фотоокисления (двуокиси углерода и воды) в кювету помещали аскарит и безводный перхлорат магния. Разрывы макромолекул измеряли по изменению вязкости растворов ПА-548 в 85%-ной муравьиной кислоте по методике работы [8]. Фотоокисление ПА-548 проводили в кинетической области, когда диффузия кислорода в полимер не лимитирует процесс окисления. В этих условиях, как показано в работе [5], сшивание макромолекул в значительной мере подавлено. Поскольку процессы сшивания при вискози-

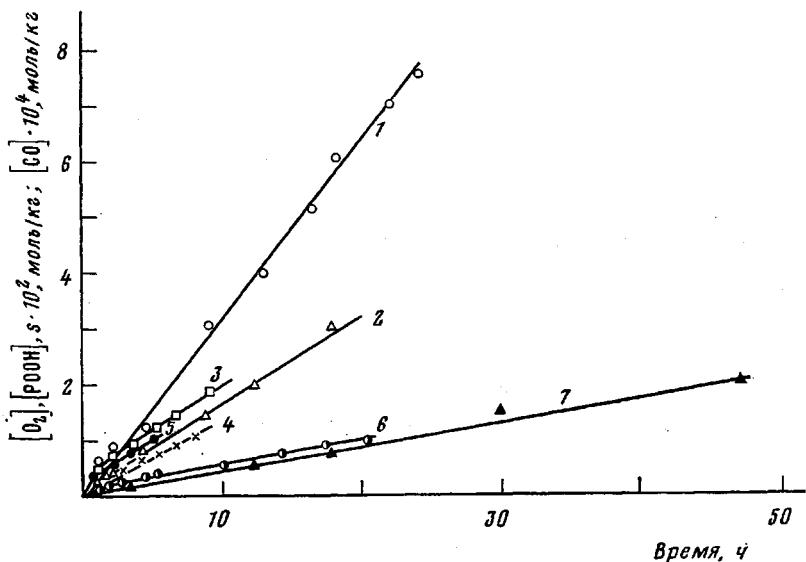


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (1-4), накопления окиси углерода (5), перекисей (6), разрывов макромолекулярной цепи (7) при фотоокислении светом с $365 \leq \lambda \leq 436$ нм и $I = 7 \cdot 10^{-8}$ Эйнштейн·см $^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в атмосфере кислорода пленок ПА-548 (1, 2, 5-7), ПА-6 – ПК-4 (3), фирмы «Bonyl» (4). Кривая 1 получена в присутствии поглотителей

метрическом определении разрывов приводят к заниженным результатам, полученные данные следует рассматривать как нижнюю границу значений числа разрывов. Концентрацию перекисей определяли иодометрически [9]. Продукты газовыделения анализировали хроматографически с использованием в качестве газа-носителя кислорода и с использованием термохимического датчика. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Как видно из рис. 1, на начальных стадиях фотоокисления процессы поглощения кислорода, накопления перекисей и выделения окиси углерода идут с более высокими скоростями, чем при дальнейшем облучении. В ходе фотоокисления устанавливаются постоянные скорости для всех исследованных процессов.

Аналогичные закономерности по поглощению кислорода обнаружены при фотоокислении ПА-6, причем в стационарном режиме скорость поглощения кислорода для ПА-6 такая же, как и для ПА-548 (рис. 1, кривые 3, 4), несмотря на различие начальных скоростей поглощения кислорода.

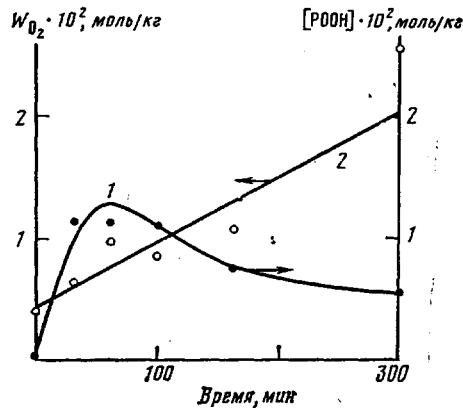
При фотоокислении ПА-548 соотношение между количеством поглощенного кислорода, выходами перекисей, разрывов макромолекулярной цепи s , окиси углерода сохраняется примерно одинаковым и равно $[O_2]:[\text{POOH}]:[s]:[\text{CO}] \approx 10:3:3:0,1$ независимо от времени облучения.

Постоянные скорости поглощения кислорода и накопления перекисей были обнаружены и при облучении пленок ПА-548, когда в кювету помещали поглотители углекислого газа и воды, хотя соотношение между скоростями этих процессов менялось ($[O_2]:[\text{POOH}] \approx 20$). Как показал рас-

чет равновесных давлений паров воды в кювете с учетом растворимости воды в ПА (5 вес. % при $P_{H_2O} = 260$ Па) и объема кюветы, образование воды не может искажать результатов манометрических измерений скорости поглощения кислорода в отсутствие поглотителя. Поэтому увеличение скорости поглощения кислорода и уменьшение скорости накопления перекисей в присутствии поглотителей, по-видимому, связано с влиянием воды на механизм окисления.

Установление постоянной скорости фотоокисления ПА свидетельствует о наличии постоянной стационарной концентрации хромофора, ответственного за фотоиницирование. Если в случае несенсибилизированного фотоокисления ПА — это концентрация амидных групп в полимере, а в случае сенсибилизированного фотоокисления — это добавка сенсибилизатора, концентрацией которой определяется скорость поглощения кислорода, то под

Рис. 2. Изменение концентрации гидроперекиси (1) в пленках ПА-548 при термоокислении на воздухе при 136° , а также изменение начальной скорости фотоокисления образцов с различным содержанием гидроперекиси (2) в зависимости от времени предварительного термоокисления



светом с 365 нм $\leqslant \lambda \leqslant 436$ нм постоянную скорость поглощения кислорода, по-видимому, можно объяснить только тем, что сенсибилизирующее соединение является промежуточным продуктом, концентрация которого поддерживается постоянной в установившемся режиме фотоокисления.

Наиболее вероятным промежуточным продуктом, инициирующим фотоокисление полимеров, которые не поглощают солнечный свет, обычно считают гидроперекись (например, при фотоокислении ПС [10], ПП [11] и других полиолефинов [12], полидиенов [13]), хотя не исключены и другие сенсибилизирующие продукты.

Для проверки сенсибилизирующего влияния продуктов окисления, в частности перекисных соединений, на фотоокисление ПА было исследовано фотоокисление предварительно термоокисленных образцов ПА-548. Пленки выдерживали на воздухе при 136° различное время с тем, чтобы накопить различные концентрации перекиси. В этих условиях, как известно [14], перекисные соединения образуются в основном в форме гидроперекиси. Из рис. 2 видно, что при увеличении времени термоокисления до 30 мин концентрация $POOH$ возрастает в 30 раз, а начальная скорость фотоокисления только в 1,5 раза. При дальнейшем термоокислении концентрация $POOH$ уменьшается, тогда как начальная скорость фотоокисления возрастает.

В ходе облучения термоокисленных образцов скорость фотоокисления постепенно уменьшается (рис. 3, кривая 1), а концентрация перекиси увеличивается (рис. 3, кривая 2). Во время облучения термоокисленных образцов также устанавливается постоянная скорость поглощения кислорода, которая равна скорости поглощения кислорода для неокисленных образцов.

Отсутствие корреляции между начальной концентрацией гидроперекиси и начальной скоростью фотоокисления, а также увеличение концентра-

ции гидроперекиси в стационарном режиме фотоокисления как для окисленных, так и для неокисленных образцов (рис. 3, кривая 2) свидетельствует о том, что прямой фотораспад гидроперекиси не является источником инициирования. Наблюдаемое увеличение скорости фотоокисления после термоокисления свидетельствует о сенсибилизирующем действии других продуктов.

Сходные результаты (постоянная скорость фотоокисления при растущей концентрации гидроперекиси) были получены для фотоокисления ПС, вызываемого светом с $\lambda=254$ нм, поглощаемого полимером [10]. Авторы этой работы считают, что такие результаты не противоречат представлениям о разветвляющей роли перекисей, если предположить, что уже при

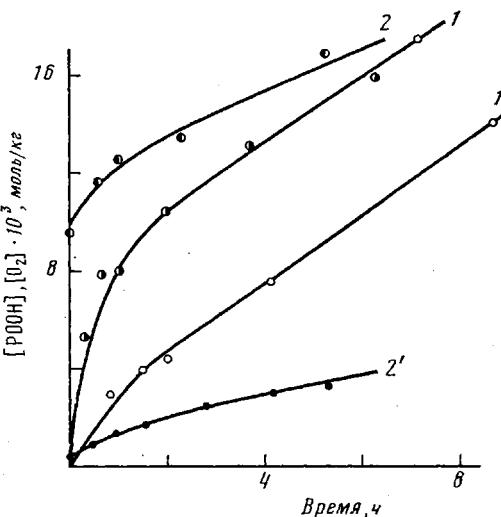


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода (1, 1') и накопления перекисей (2, 2') при фотоокислении термоокисленных (1, 2) и неокисленных (1', 2') пленок ПА-548 в атмосфере кислорода ($I=7 \cdot 10^{-8}$ Эйнштейн·см⁻²·с⁻¹)

малых степенях окисления распад перекисей происходит в результате полного переноса на перекиси всей энергии, поглощаемой полимером. При таком механизме реакции скорость фотоокисления во времени не меняется, так как свет поглощает сам полимер (концентрация поглощающих мономерных звеньев очень велика и мало меняется в ходе облучения), а скорость распада РООН определяется не ее концентрацией, а количеством света, поглощаемым полимером. В рамках этих представлений окисление ПС представляет собой инициированную фотопреакцию, в которой роль гидроперекиси состоит в увеличении квантового выхода образования радикалов.

Если для ПС постоянная скорости фотоокисления связана с высокой концентрацией поглощающих хромофорных групп, то для непоглощающего ПА для объяснения постоянства скорости нужно предположить, что в ходе самого процесса формируется стационарная концентрация некоторого сенсибилизирующего продукта. Этот вывод остается справедливым независимо от конкретного механизма действия фотосенсибилизатора, в частности от участия или неучастия РООН в процессе сенсибилизированного образования радикалов.

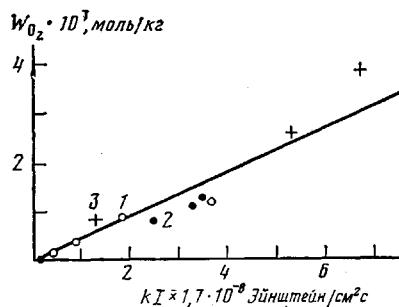
Для полного тушения возбужденных состояний полимера концентрация перекиси должна быть ~ 1 моль/кг. Измеренные значения [РООН] в поглощающем слое ПС $\sim 0,02$ моль/кг [10], поэтому приходится предположить, что окисление ПС происходит в очагах, где локальные концентрации [РООН] > 1 моль/кг. Доля таких очагов, очевидно, должна составлять

~0,02 от веса полимера. В ПА не обнаружено корреляции между скоростью поглощения кислорода и [РООН] даже при [РООН]= 10^{-3} моль/кг, что требует еще меньшей доли очагов ~ 10^{-3} .

Доводом против очаговой модели окисления ПА мы считаем наблюдаемое падение молекулярной массы ПА в ходе облучения, когда по очаговой модели процесс локализирован в 0,001 объема полимера. Поэтому участие РООН в процессе сенсибилизированного образования радикалов представляется нам маловероятным, хотя вполне строгими доказательствами малой роли этого процесса мы не располагаем.

Дополнительные данные о влиянии продуктов на фотоокисление ПА были получены из зависимости начальной скорости поглощения кислорода от оптической плотности D исходных и термоокисленных пленок ПА. Для

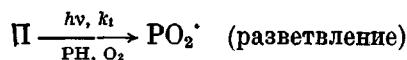
Рис. 4. Зависимость начальной скорости фотоокисления пленок ПК-4 от количества света, поглощаемого единицей объема полимера при длине волны $\lambda=365$ нм для неокисленной (1), термоокисленной при 130° (2) и 150° (3) пленок ПК-4

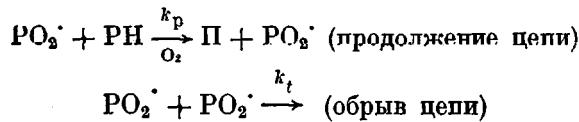


этой серии опытов использовали поликарбонатную пленку из промышленного полимера ПК-4. Зависимость скорости фотоокисления от интенсивности поглощенного света $I_{\text{погл}} = Ik$ (I — интенсивность падающего света и k — показатель поглощения (отношение D к толщине l пленки)) представлена на рис. 4. Видно, что на полученную зависимость ложатся точки и для исходной и для окисленных пленок. Наблюдаемая корреляция между скоростью фотоокисления и произведением Ik показывает, что фотоокисление ПА действительно определяется поглощением света продуктами окисления ПА.

Для проверки этого вывода было изучено влияние интенсивности света на характер кинетических кривых фотоокисления ПА. На рис. 5, а приведены кинетические кривые поглощения кислорода в отсутствие поглотителей при трех значениях интенсивности света $I_1 : I_2 : I_3 = 60 : 17 : 1$. При всех интенсивностях света устанавливается стационарный режим фотоокисления. На начальных стадиях скорость фотоокисления уменьшается до стационарной величины при больших I и увеличивается до стационарной величины при малых I . Стационарная скорость пропорциональна VI .

Такая зависимость характерна для реакций инициированного окисления. Однако для того чтобы скорость была постоянной, нужен либо медленно расходующийся инициатор, либо высокая концентрация инициатора. Можно также объяснить такую зависимость сложной кинетической схемой, включающей квадратичный обрыв цепи, фоторазветвление на промежуточном продукте цепного окисления (Π) и темновую гибель этого продукта. Выбор между альтернативными механизмами позволили сделать результаты опытов с использованием поглотителей (рис. 5, б). В этом случае, как и в отсутствие поглотителей, на начальных стадиях скорость фотоокисления уменьшается до стационарной величины при больших I и увеличивается до стационарной величины при малых I , однако стационарная скорость фотоокисления от I не зависит. Эти закономерности объясняет кинетическая схема окисления, включающая реакции квадратичного обрыва и фоторазветвления на продукте Π [15]





Эта схема характеризует лишь основные стадии процесса фотоокисления. Записанные здесь брутто-реакции могут включать в себя более или менее сложную совокупность элементарных реакций. В стационарном режиме окисления скорость поглощения кислорода, согласно схеме, равна

$$W_{\text{cr}} = \beta \left[\frac{k_p [\text{PH}]}{\sqrt{k_t}} \right]^2,$$

а концентрация промежуточного продукта

$$[\Pi]_{\text{cr}} = \frac{\beta}{k_1 I} \left[\frac{k_p [\text{PH}]}{\sqrt{k_t}} \right]^2$$

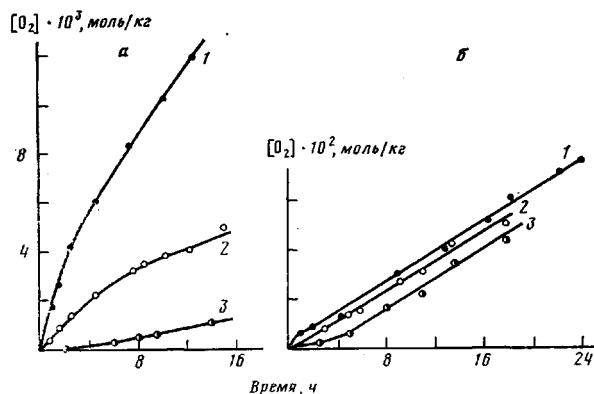


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода при облучении пленок ПА-548 в атмосфере кислорода при интенсивностях света $I_1=7 \cdot 10^{-8}$ (1), $I_2=4,2 \cdot 10^{-9}$ (2) и $I_3=1,2 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн·см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ (3) в отсутствие (a) и в присутствии поглотителей (b)

Видно, что рассмотренная схема объясняет и независимость стационарной скорости фотоокисления от I и увеличение стационарной концентрации промежуточного продукта при уменьшении I . Это делает понятным характер кинетических кривых фотоокисления в присутствии поглотителей (рис. 5, б). В отсутствие поглотителей (W_{O_2}) $_{\text{cr}} \sim \sqrt{I}$, что согласуется с приведенной схемой, если, как отмечено выше, существует дополнительный путь темнового расходования Π . Поэтому можно предположить, что присутствие влаги ускоряет темновую реакцию расходования Π .

Известно [16], что влага значительно ускоряет деструкцию ПА в темноте, в атмосфере кислорода при 50–90° в результате гидролитических и окислительных процессов. Значительно ускоряет влага при повышенных температурах и фоторазрушение ПА, сенсибилизированное добавками TiO_2 [17] или добавками красителей [18]. Однако при комнатной температуре влага не оказывает влияния на фотоокисление ПА с добавками или без добавок [17] или даже замедляет процессы деструкции [19]. При фотолизе в парах воды несколько замедляется выделение окиси углерода [20], т. е. влияние влаги на деструкцию ПА носит сложный характер.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в алифатических полиамидах, облучаемых вне полосы их собственного поглощения, под действием света образуется продукт, сенсибилизирующий процесс окисления. В отличие от многих других полимеров этим продуктом является

не гидроперекись. Формирование кинетически равновесной концентрации продукта приводит к высокой скорости окисления, не зависящей или слабо зависящей от интенсивности света. С этим, по-видимому, связаны трудности светостабилизации полиамидов.

На основании полученных фактов можно предполагать, что основным путем светостабилизации должно быть предотвращение образования сенсибилизатора или его разрушение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dellinger J. A., Roberts C. W. *Polymer Letters*, 1976, v. 14, № 3, p. 167.
2. Марголин А. Л., Постников Л. М. Успехи химии, 1980, т. 49, № 6, с. 1106.
3. Павлов Н. И., Кротова А. И. Пласт. массы, 1976, № 2, с. 56.
4. Anton A. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1965, v. 9, № 4, p. 1631.
5. Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 1954.
6. Вичугинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1284.
7. Марголин А. Л., Кабанова И. А., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 378.
8. Guchelle G. B., Mattiussi A. *Europ. Polymer J.*, 1965, v. 1, № 1, p. 47.
9. Вичугинская Е. В., Макаров Г. Г., Марголин А. Л., Постников Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 441.
10. Geuskens G., Baeyens-Volant D., Gelaunois G., Lu Vinh Q., Piretand W., David C. *Europ. Polymer J.*, 1978, v. 14, № 4, p. 299.
11. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 391.
12. Рэнби Б., Рабен Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 120.
13. Иванов В. Б., Кузнецова М. Н., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 465.
14. Sagar B. F. *J. Chem. Soc. B*, 1967, № 5, p. 428.
15. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 59.
16. Mikolayewski E., Swallow J. E., Webb M. W. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1964, v. 8, № 5, p. 2067.
17. Moor R. F. *Polymer*, 1963, v. 4, № 3, p. 493.
18. Egerton G. S., Shah K. M. *Nature*, 1964, v. 202, p. 81.
19. Egerton G. S., Shah K. M. *Text. Res. J.*, 1968, v. 38, № 2, p. 130.
20. Рафиков С. Р., Цзипин С. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 851.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
31.VII.1980

PHOTOOXIDATION OF ALIPHATIC POLYAMIDES UNDER THE ACTION OF LONG-WAVE UV-LIGHT

*Vitchutinskaya Ye. V., Margolin A. L., Postnikov L. M.,
Shlyapintokh V. Ya.*

Summary

The regularities of photooxidation of aliphatic polyamides in conditions excluding the light absorption by amide group ($\lambda > 360$ nm) and in the absence of special additives have been studied. The kinetic curves of oxygen absorption, of accumulation of chain ruptures and of peroxide and gaseous products formation were obtained. The formation of the product sensitizing the oxidation process was experimentally shown being for polyamides not the hydroperoxide (unlike many other polymers). The independence or the slight dependence of the photooxidation rate on the light intensity was found. The results obtained are explained with the aid of the kinetic scheme of the photooxidation including the square-law chain termination, photo-branching on the intermediate product of dark oxidation and dark decay of this product. The possibilities of light-stabilization of polyamides are discussed.