

УДК 541(64+14)

**ВЛИЯНИЕ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ЦЕПНОЕ  
ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ В УСЛОВИЯХ  
СЛАБОГО И СИЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА**

*Марголин А. Л., Сорокина А. В., Носалевич И. М.,  
Первых Л. И.*

Изучено фотоинициированное окисление полиамидов при комнатной температуре и достаточно длинных цепях окисления. В условиях слабого поглощения света в качестве фотоинициатора использовали бензофенон, в качестве светостабилизаторов – добавки различных классов, применяемые для стабилизации полиамидов. В условиях сильного поглощения света в качестве добавок применяли красители различных классов, действующие одновременно и как фотоинициаторы, и как светостабилизаторы. Показано, что фотоинициированное фотоокисление полиамида представляет собой радикально-цепной процесс с квадратичным обрывом цепей окисления. Определены эффективные кинетические параметры цепного фотоокисления полиамида в присутствии и в отсутствие светостабилизаторов.

Поиск светостабилизаторов, эффективно замедляющих фоторазрушение алифатических полиамидов (ПА), представляет практический интерес [1]. Имеются качественные данные [1] о том, что в условиях нецепного окисления эффективным способом защиты ПА от действия света и кислорода является введение добавок, способных реагировать с алкильными радикалами полимера. Однако в литературе отсутствуют количественные данные о том, как влияют светостабилизаторы на фотоокисление ПА в условиях цепного процесса.

В связи с этим в данной работе предпринята попытка изучить кинетические закономерности фотоокисления ПА при достаточно длинных цепях окисления и определить эффективные кинетические параметры фотоокисления ПА в присутствии и в отсутствие светостабилизаторов.

Тонкие (7–20 мкм) прозрачные пленки смешанного полиамида ПА-548 (промышленный полимер, получаемый поликонденсацией соли себациновой кислоты и гексаметилендиамина, соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина и ε-капролактама, использовали без предварительной очистки) с добавками светостабилизаторов и (или) бензофенона в качестве фотоинициатора готовили методом полива 5%-ного раствора ПА с соответствующими добавками. Толстые (60 мкм) прозрачные пленки промышленного изготовления из ПА-6 (марки ПК-4), содержащего 3% соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, очищали многократной экстракцией этанолом при комнатной температуре. В пленки ПК-4 вводили добавки методом диффузии из раствора. Все добавки, кроме красителей, очищали многократной перекристаллизацией из раствора. Красители использовали без дополнительной очистки. Пленки облучали в кварцевых кюветах в атмосфере  $O_2$  при 25° монохроматическим светом с длиной волны 253,7 нм от ртутной лампы низкого давления, либо светом с длиной волны 313 нм, который выделяли комбинацией стеклянных светофильтров из спектра лампы ДРШ-1000. Интенсивность света меняли сетками и контролировали фотоэлементом СФ-10, откалиброванным по ферриоксалатному актинометру [2]. Количество поглощенного  $O_2$  измеряли манометрически [3]. Расход бензофенона измеряли спектрофотометрически. При введении добавок в ПА-6 методом диффузии из раствора концентрацию добавки в полимере определяли по ее убыли из раствора. Исследовали начальные стадии фотоокисления, при которых концентрация добавок уменьшалась не более чем на 5–10%, поэтому можно было считать скорости фотоинициирования и фотоокисления постоянными. Погрешность измерений составляла ±10–20%.

**Слабое поглощение света полимером (оптическая плотность пленки  $D \ll 1$ ).** Из кинетической схемы цепного фотоокисления с квадратичным обрывом в присутствии фотоинициатора А можно получить следующее

выражение для скорости фотоокисления:

$$w_{O_2} = \alpha\beta w_A + (k_n [PH]/\sqrt{k_r}) \sqrt{\beta w_A}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — количество молекул  $O_2$ , поглощаемых полимером в нецепном процессе в пересчете на один образованный в акте фотоинициирования радикал;  $\beta$  — вероятность выхода радикалов из клетки при фотопревращении А в пересчете на одну распавшуюся молекулу;  $w_A$  — скорость фотопревращения А;  $k_n$  и  $k_r$  — константы скорости реакций продолжения и обрыва

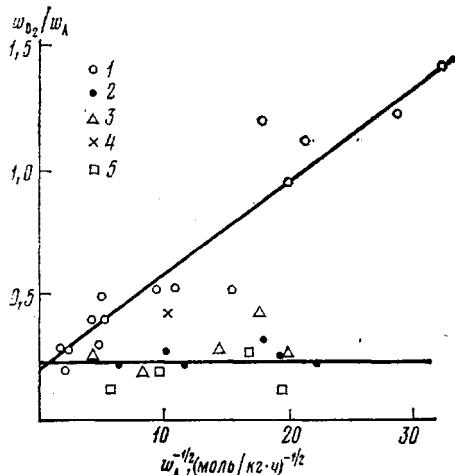


Рис. 1. Фотоокисление ПА-548 в присутствии 0,02–0,2 моль/кг бензофенона в атмосфере кислорода при 25° без стабилизатора (1) и в присутствии ионола в концентрации 0,01–0,02 моль/кг (2), а также 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила (3), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридинина (4) и ацетилацетоната меди (5) в концентрациях 0,01 моль/кг

цепей окисления соответственно;  $[PH]$  — концентрация реакционноспособных мономерных звеньев полимера.

Разделив обе части уравнения (1) на  $w_A$ , получим

$$w_{O_2}/w_A = \alpha\beta + (k_n [PH] \sqrt{\beta}/\sqrt{k_r})/\sqrt{w_A} \quad (2)$$

Уравнение (2) в координатах  $w_{O_2}/w_A - 1/\sqrt{w_A}$  представляет прямую линию, отсечение которой на оси ординат дает величину  $\alpha\beta$ , характеризующую нецепной процесс окисления. Наклон прямой определяет величину  $k_n [PH] \sqrt{\beta}/\sqrt{k_r}$ , характеризующую цепное окисление.

Было найдено [4], что уравнение (2) выполняется в случае фотоинициированного бензофеноном окисления ПА. Рис. 1 показывает, что при фотоокислении ПА-548 в присутствии бензофенона (А) зависимость экспериментальных данных в координатах  $w_{O_2}/w_A - 1/\sqrt{w_A}$  представляет собой прямую линию, из отсечения которой на оси ординат и наклона (с использованием  $\beta=0,2$  [4]) были определены значения  $\alpha=1$  и  $k_n [PH]/\sqrt{k_r}=1,4 \cdot 10^{-3}$  кг<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup>·с<sup>-1/2</sup>.

Добавки антиоксиданта (ионола), взаимодействующего с перекисными радикалами, снижают скорость фотоокисления до скорости фотоинициирования ( $w_{O_2}=\beta w_A$ ), давая на оси ординат рис. 1 отсечение  $\beta=0,21$ .

Величина  $E$  — отношение скоростей окисления ПА в отсутствие и в присутствии антиоксиданта — определяется как

$$E = 1 + (k_n [PH]/\sqrt{k_r})/\sqrt{\beta w_A} \quad (3)$$

Уравнение (3) и рис. 1 показывают, что при больших интенсивностях света ( $w_A \sim I$ ) ионол неэффективен, так как в этих условиях нет цепей окисления. Эффективность стабилизатора становится значительной лишь при весьма низких скоростях фотоокисления. Так,  $E=7$  при минимальной достигнутой в опытах скорости фотоинициирования  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/кг·с, когда скорость фотоокисления сравнима со средней скоростью фотоокисления ПА в естественных условиях.

Следовательно, для поиска эффективных светостабилизаторов ПА необходимы исследования при весьма низких интенсивностях света. Наибольший интерес представляет поиск эффективных антиоксидантов путем определения константы скорости взаимодействия антиоксиданта с радикалами. В качестве примера такого исследования была предпринята по-

пытка определить константу  $k_t$ , скорости реакции ионола с перекисными радикалами при окислении ПА, для чего использовали известную зависимость [5]

$$w_{O_2} = k_n [PH] w_u / (2k_t [InH]) + w_a, \quad (4)$$

где  $InH$  — антиоксидант, при постоянной скорости фотоинициирования  $w_a = \beta w_A$ .

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты при  $w_a = 4,7 \cdot 10^{-8}$  моль/кг·с, из которых можно определить значение  $k_n [PH] / k_t = 0,019$  моль/кг. Значение  $k_n [PH] = 0,084$  с<sup>-1</sup> можно получить из данных о  $k_n [PH] / \sqrt{k_r}$  и лит. данных [6] о  $k_r = 3600$  кг/моль·с. Тогда  $k_t = 4,5$  кг/

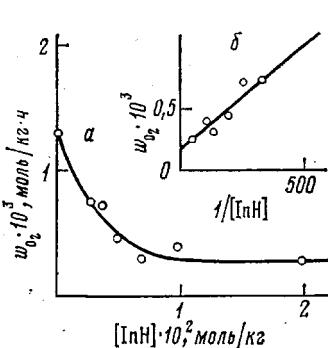


Рис. 2

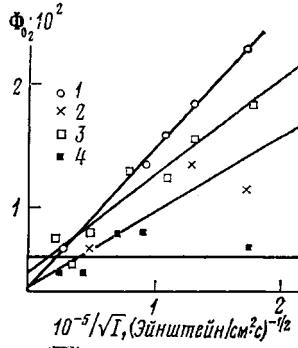


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости фотоокисления ПА-548 от концентрации ионола  $[InH]$  при скорости сенсибилизированного бензофенона фотоинициирования  $w_u = 4,7 \cdot 10^{-8}$  моль/кг·с (a) и ее анаморфоза в координатах уравнения (4) (б)

Рис. 3. Фотоокисление ПА-6 (1, 2) и ПА-548 (3, 4) с добавкой красителя ремазолевого красного В в концентрации 0,012 (1), 0,03 (3, 4) и 0,046 моль/кг (2), а также с добавкой 0,01 моль/кг ионола (4).  $\Phi_{O_2} = w/I$

/моль·с. Величина  $(k_t)_{\text{тв}}$  в твердом ПА на три порядка меньше, чем при окислении жидких N-алкиламидов [7], что можно объяснить ограничениями молекулярной подвижности в твердом полимере.

**Сильное поглощение света (оптическая плотность пленки  $D \gg 1$ ).** В этом случае уравнение (1) справедливо лишь для бесконечно тонкого слоя. Чтобы получить выражение для суммарной скорости фотоокисления, необходимо интегрирование по толщине  $x$ . Учитывая, что скорость фотоинициирования (моль/л·с) в бесконечно тонком слое на расстоянии  $x$  от облучаемой поверхности равна

$$\beta w_A = w_u = \Phi_u \epsilon [A] I_0 \exp(-\epsilon [A] x) \cdot 10^3,$$

получим

$$\Phi_{O_2} = w/I_0 = \alpha \Phi_u + 2(k_n [PH] / \sqrt{k_r}) \sqrt{10^{-3} \Phi_u / (\epsilon [A])} (1/I_0), \quad (5)$$

где  $\Phi_{O_2}$  и  $\Phi_u$  — квантовые выходы поглощения  $O_2$  и фотоинициирования соответственно,  $w$  — скорость фотоокисления в пересчете на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца, моль/см<sup>2</sup>·с;  $I_0$  — интенсивность падающего света, Эйнштейн/см<sup>2</sup>·с;  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции фотоинициатора A, л/моль·см.

Уравнение (5) отличается постоянными коэффициентами от приведенного в работе [8] уравнения, так как последнее было выведено в общем виде без учета размерностей. Уравнение (5) представляет прямую линию в координатах  $\Phi_{O_2} - 1/I_0$ . Отсечение на оси ординат дает величину  $\alpha \Phi_u$ , характеризующую нецепное фотоокисление. Наклон прямой дает величину  $2(k_n [PH] / \sqrt{k_r}) \sqrt{10^{-3} \Phi_u / (\epsilon [A])}$ , характеризующую цепной процесс. Как видно из уравнения (5), увеличение концентрации фотоинициатора [A] подавляет цепное окисление и уменьшает скорость фотоокисления. Таким образом, увеличение концентрации фотоинициатора

приводит к такому же эффекту, как и введение в полимер антиоксиданта, хотя добавка А не взаимодействует с перекисными радикалами. Этот эффект связан с тем, что в условиях сильного поглощения света количество радикалов, образующихся в образце, не зависит от концентрации фотонициатора. Поэтому увеличение [A] приводит лишь к концентрированию образующихся радикалов в тонком поверхностном слое образца без перемешивания. В результате скорость обрыва цепей возрастает, и цепное окисление подавляется. Такой эффект можно назвать эффектом концентрационного ингибиования в отличие от эффекта УФ-экранирования, который снижает скорость фотоинициирования.

Отметим, что для выполнения уравнения (5) не обязательно, чтобы добавка А была эффективным сенсибилизатором. Условие применимости

**Влияние красителей (0,01–0,046 моль/кг) на эффективные параметры цепного фотоокисления пленок ПА-548 с оптической плотностью  $D > 2$  при облучении в атмосфере светом с длиной волны 254 нм**

Краситель, №	Название красителя	$\Phi_{\text{к}} \cdot 10^3$	$(k_{\text{n}}[\text{PH}]/V k_r) \cdot 10^3$ , кг $^{1/2}$ ·моль $^{-1/2}$ ·с $^{-1/2}$
1	Кислотный рубиновый антрахиноновый 2Ж	1,1	1,5
2	Дисперсионный красный 2С	4,0	1,4
3	Продициловый оранжевый	1,0	1,3
4	Ремазолевый красный В	4,5	0,6
5	Ремазолевый ярко-синий R	5,6	0,7
6	Прямой диазоалый	2,2	0,7
7	Активный желтый 2КТ	6,0	0,4
8	Проционовый красный Н-ЗВ	5,4	0,3

уравнения (5) определяется очевидным соотношением  $\Phi_{\text{к}} > \Phi_{\text{к}}^{\text{ПА}}$ .  $\cdot K_{\text{ПА}} / (\varepsilon_{\text{A}}[\text{A}])$ , где  $\Phi_{\text{к}}^{\text{ПА}}$  и  $K_{\text{ПА}}$  – квантовый выход инициирования и показатель поглощения ПА соответственно. Оценка этого соотношения при  $\lambda > 300$  нм,  $\varepsilon_{\text{A}}[\text{A}] \sim 10^3$  см $^{-1}$ ,  $K_{\text{ПА}} < 1$ ,  $\Phi_{\text{к}}^{\text{ПА}} \sim 10^{-4}$  дает  $\Phi_{\text{к}} > 10^{-7}$ . Следовательно, уравнение (5) должно быть справедливо для широкого круга добавок с  $\Phi_{\text{к}} > 10^{-7}$ .

Уравнение (5) было проверено экспериментально при фотоокислении ПА-6 и ПА-548. В качестве фотонициатора использовали краситель ремазолевый красный В при концентрациях 0,012–0,046 моль/кг. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации красителя действительно подавляет цепной процесс фотоокисления ПА. Добавки ионола, как и в случае слабого поглощения света, снижают скорость фотоокисления до скорости фотоинициирования. Из данных рис. 3 найдены значения  $\alpha = 1$  и  $k_{\text{n}}[\text{PH}] / V k_r = (0,57 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  кг $^{1/2}$ ·моль $^{-1/2}$ ·с $^{-1/2}$ .

Аналогичные опыты с рядом красителей, указанных в таблице, позволили определить, как красители из различных классов влияют на параметры цепного фотоокисления ПА. Сравнение результатов показало, что красители отличаются по своей способности инициировать образование радикалов. Самой низкой инициирующей способностью обладает краситель 1 ( $\Phi_{\text{к}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ ), самой высокой – краситель 7 ( $\Phi_{\text{к}} = 6 \cdot 10^{-3}$ ). Красители различаются не только по фотоинициирующей способности. В присутствии красителей оказывается различным параметр цепного окисления  $k_{\text{n}}[\text{PH}] / V k_r$ . Красители 1–3 не влияют на параметр цепного окисления, их действие описывается уравнением (5), которое учитывает только фотоинициирование, УФ-экранирование и концентрационное ингибиование. В присутствии красителей 4–8 значения  $k_{\text{n}}[\text{PH}] / V k_r = 0,3–0,7 \cdot 10^{-3}$  кг $^{1/2}$ ·моль $^{-1/2}$ ·с $^{-1/2}$ , т. е. в 2,0–4,7 раза меньше, чем в их отсутствие. Это показывает, что механизм действия красителей 4–8 более сложный, чем это предполагалось при выводе уравнения (5); параметр  $k_{\text{n}}[\text{PH}] / k_r$  в этом случае следует считать некоторой эффективной величиной. Уменьшение  $(k_{\text{n}}[\text{PH}] / V k_r)_{\text{оф}}$  в 2,0–4,7 раза эквивалентно увеличению эффективной константы скорости гибели радикалов в 4–20 раз, что может быть обусловлено дополнительным действием указанных красителей как анти-

оксидантов. Сделанное предположение подтверждается данными [9] о взаимодействии красителей с радикалами в полимерах. Не исключено также образование в системе ПА+краситель легкоуподвижных низкомолекулярных радикалов, присутствие которых приводит к увеличению эффективной константы скорости гибели радикалов из-за повышения скорости миграции свободной валентности в твердом полимере. Такими радикалами могут быть радикалы  $\text{HO}_2$ , которые образуются при окислении кислородом полу восстановленной формы красителя [10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 343.
2. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968, с. 657.
3. Марголин А. Л., Кабанова И. М., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1094.
4. Марголин А. Л., Сорокина А. В., Постников Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 472.
5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 375.
6. Давыдов Е. Я., Марголин А. Л., Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1475.
7. Сапачева Т. И., Джавадян Э. А., Александров А. Л. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 2, с. 331.
8. Noyes W. A., Leighton P. A. The Photochemistry of Gases. N. Y.: Dover Publ., 1966, p. 476.
9. Анисимов В. М., Кричевский Г. Е., Карпухин О. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1981, т. 26, № 4, с. 48.
10. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967, с. 616.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.X.1981

#### EFFECT OF STABILIZERS ON CHAIN PHOTOOXIDATION OF POLYAMIDES IN CONDITIONS OF SLIGHT AND STRONG LIGHT ABSORPTION

*Margolin A. L., Sorokina A. V., Nosalevich I. M.,  
Pervykh L. I.*

#### Summary

The photoinitiated oxidation of polyamides at rather long oxidation chains has been studied at room temperature in the presence and in the absence of light stabilizers. In conditions of slight light absorption as a photoinitiator benzophenon was used, the additives of various types being applied as light stabilizers. In conditions of strong light absorption various dyes were used acting both as photoinitiators and light stabilizers. In all conditions the photoinitiated oxidation of polyamides was shown to be the radical process with the square termination of oxidation chains. The effective kinetic parameters of this process were determined both in the presence and in the absence of light stabilizers. These parameters permit to characterize quantitatively the efficiency of the action of stabilizers according the mechanism of photoinitiation, interaction with radicals and concentrational inhibition.