

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 7

УДК 541(14+127+64)

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ТВЕРДОГО ПОЛИАМИДА ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Нарийский Г. Б.,
Постников Л. М., Топтыгин Д. Я.

Изучена кинетика расходования пероксида бензоила в твердом полиамиде и деструкции макромолекул под действием УФ-света. Процессы описываются кинетическими уравнениями первого порядка по пероксиду. В инертной атмосфере константы скоростей реакций линейно зависят от начальной концентрации инициатора. Такая зависимость объясняется протеканием цепных реакций распада пероксида бензоила и деструкции полимера. За цепное разложение пероксида ответственны его собственные радикалы. Деструкцию полиамида вызывают радикалы пероксида, образующиеся в цепной реакции расходования инициатора. Кислород ингибирует цепные процессы. Предложена схема превращений, объясняющая наблюдаемые кинетические закономерности.

При термическом разложении пероксида бензоила (ПБ) в полиамиде (ПА) протекают сложные свободнорадикальные реакции с участием нескольких типов макрорадикалов. Наблюданная эффективная деструкция полимера, находящегося в каучукоподобном состоянии, сопровождается цепным разложением ПБ под действием макрорадикалов [1, 2].

Суммарная скорость расходования инициатора может быть представлена в виде

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0[\text{ПБ}] + k_{\alpha}'[\text{ПБ}] + k_{\alpha}''[\text{ПБ}]^{\frac{1}{2}},$$

где k_0 — константа скорости мономолекулярного распада; k_{α}' и k_{α}'' — константы скорости реакции цепного распада ПБ с порядком 1 и $\frac{1}{2}$ соответственно. При этом скорость деструкции

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{\alpha}[\text{ПБ}],$$

где k_{α} — константа скорости деструкции ПА.

Изученная система коренным образом отличается от твердых полимеров, в которых разложение ПБ вызывается собственными радикалами пероксида [3—6].

Представляет интерес изучить кинетические закономерности и механизм инициированных реакций твердого ПА в условиях, близких к эксплуатационным, т. е. при обычной температуре, когда молекулярная подвижность значительно заторможена.

В литературе практически отсутствуют данные о кинетике деструкции ПА под действием свободных радикалов инициатора в этих условиях.

В настоящей работе изучена кинетика расходования ПБ и деструкции ПА при 20° в условиях фотохимического разложения ПБ.

В работе использовали смешанный полиамид марки ПА-548 с $M_w = 27\ 000$. ПБ очищали от примесей двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Содержащие ПБ пленки полиамида толщиной 10—15 мкм готовили методом полива 5%-ного раствора полимера в этаноле с добавкой пероксида на стеклянные пластины с последующей откачкой в вакуумном шкафу при комнатной температуре.

Образцы полимера помещали в кварцевые цилиндрические кюветы, конструкция которых описана в работе [7]. Кювету откачивали на вакуумной установке и затем заполняли необходимым газом (аргоном или кислородом).

В качестве источника облучения использовали лампу ДРШ-1000. Образцы облучали при 20° параллельным пучком фильтрованного света с длиной волны $\lambda=313$ нм (комбинация светофильтров ЖС-3 и УФС-6) и $\lambda>260$ нм (светофильтр БС-3). Для равномерного облучения полимера кювету врашали с помощью электродвигателя ДСД-2-П1 со скоростью 2 об/мин.

Контроль за расходованием ПБ осуществляли иодометрически.

За деструкцией ПА следили по изменению средневязкостной молекулярной массы \bar{M}_v , которую рассчитывали по формуле [8]

$$[\eta] = 2,26 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,82},$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера в 85%-ной муравьиной кислоте.

Кинетику газовыделения при фотолизе ПБ измеряли по давлению в кювете, заполненной инертным газом, с помощью чувствительной установки с капиллярным дифференциальным манометром. В качестве рабочей жидкости в манометре использовали *n*-декан.

Интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра [9].

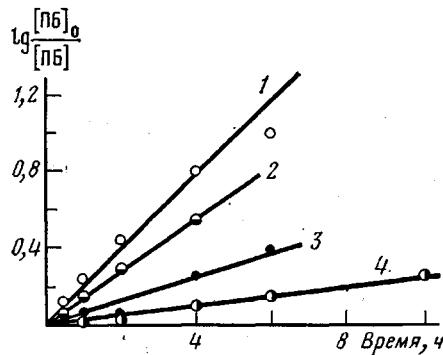


Рис. 1

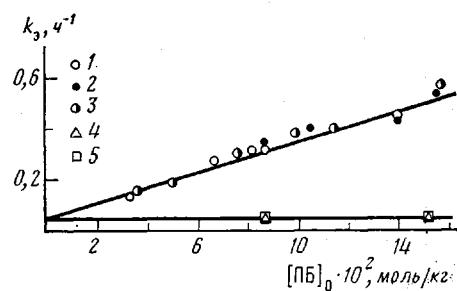


Рис. 2

Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения ПБ светом с длиной волны $\lambda=313$ нм в инертной атмосфере (1–3) и атмосфере O_2 (4). $I_0=8,4 \cdot 10^{15}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$. $[ПБ]_0=0,14$ (1), 0,087 (2), 0,034 (3) и 0,152 моль/кг (4)

Рис. 2. Зависимость величины k_3 от $[ПБ]_0$ в инертной атмосфере (1–3) и атмосфере O_2 (4, 5), вычисленной по расходованию ПБ (1, 4), деструкции ПА (2, 5) и газовыделению (3)

Кинетика расходования ПБ при 20° в ПА под действием света с длиной волны $\lambda=313$ нм соответствует уравнению реакции первого порядка по концентрации пероксида как в инертной атмосфере, так и в кислороде. Соответствующие полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения пероксида представлены на рис. 1. Значение эффективной константы скорости распада ПБ k_3 в инертной атмосфере линейно зависит от начальной концентрации инициатора (рис. 2, прямая 1)

$$k_3 = k_0^\Phi + k_{\text{п}}^\Phi = k_0^\Phi + k_{\text{п}}^\Phi [ПБ]_0, \quad (1)$$

где символом « Φ » обозначены константы скорости фотохимических реакций. Опыты, проведенные при различной интенсивности освещения, показали существование прямой пропорциональности между $k_{\text{п}}^\Phi$ и k_0^Φ .

В атмосфере O_2 величина k_3 не зависит от $[ПБ]_0$ (рис. 2, прямая 4) и совпадает со значением k_0 в уравнении (1), которое получается экстраполяцией прямой 1 рис. 2 к нулевому значению $[ПБ]_0$. Из этого следует, что k_0^Φ можно рассматривать как константу первичной реакции фотодиссоциации пероксида, а $k_{\text{п}}^\Phi$ как константу скорости цепного разложения.

Величина квантового выхода первичной реакции фотолиза ПБ составляет $\sim 0,1$ и практически совпадает с квантовым выходом аналогичной фотопреакции в среде твердой триацетатцеллюлозы (ТАЦ) [10].

Совпадение значений k_0^Φ , полученных в кислороде и инертной атмосфере, свидетельствует об отсутствии заметного накопления полимерных гидропероксидов при фотолизе ПБ в атмосфере O_2 .

Фоторазложение ПБ сопровождается деструкцией ПА как в инертной атмосфере, так и в кислороде. Процесс деструкции можно описать кине-

тическим уравнением первого порядка по пероксиду

$$\frac{d[S]}{dt} = k_d^\Phi [\text{ПБ}]$$

или в интегральной форме

$$[S] = [S]_\infty (1 - e^{-k_d t}) \quad \ln \frac{[S]_\infty - [S]}{[S]_\infty} = -k_d t, \quad (2)$$

где k_d^Φ — кинетический параметр, определяющий эффективность деструкции по отношению к распадающемуся инициатору; $[S]_\infty = \frac{k_d^\Phi [\text{ПБ}]_0}{k_d}$

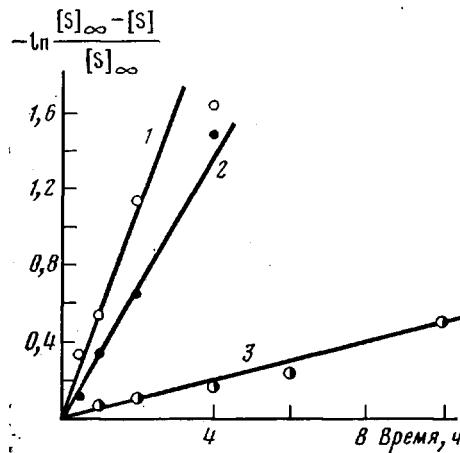


Рис. 3

Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых деструкции ПА в инертной атмосфере (1, 2) и атмосфере O_2 (3). $[\text{ПБ}]_0 = 0,156$ (1), $0,087$ (2) и $0,152$ моль/кг (3); $[S]_\infty = 0,072$ (1), $0,031$ (2) и $0,152$ моль/кг (3)

Рис. 4. Зависимость кинетического параметра деструкции k_d^Φ от $[\text{ПБ}]_0$ для инертной атмосферы

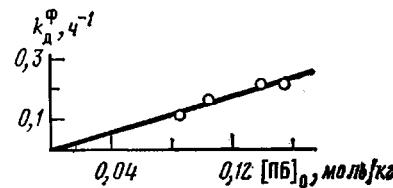


Рис. 4

(предельная концентрация разрывов макромолекул при полном разложении ПБ).

Для определения $[S]_\infty$ мы использовали экспериментально установленное постоянство отношения $\Delta[\text{ПБ}]/[S]$, сохраняющееся по крайней мере до 90% разложения пероксида.

Кинетическая константа k_d , определяемая по уравнению (2) (рис. 3), совпадает с эффективной константой скорости, полученной по данным фоторазложения ПБ (рис. 2).

В атмосфере O_2 скорость расходования ПБ равна скорости накопления разрывов макромолекул

$$\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{d[S]}{dt} = k_d^\Phi [\text{ПБ}], \quad (3)$$

т. е. кинетический параметр деструкции k_d^Φ в данном случае равен k_o^Φ .

В отличие от этого в отсутствие O_2 параметр k_d^Φ зависит от исходной концентрации ПБ (рис. 4).

В общем случае акты деструкции макромолекул могут быть сопряжены с цепной и нецепной реакциями превращения ПБ. Поэтому следует провести анализ общего выражения для скорости деструкции

$$\frac{d[S]}{dt} = \alpha k_o^\Phi [\text{ПБ}] + \beta k_d^\Phi [\text{ПБ}]_0 [\text{ПБ}], \quad (4)$$

в котором α , β — вероятности образования разрывов в нецепной и цепной реакциях соответственно.

Согласно выражению (4), зависимость k_d^Φ , определяемая как по начальным скоростям деструкции w_0^Φ , так и по предельной концентрации

разрывов макромолекул, от исходной концентрации ПБ имеет вид

$$k_{\pi}^{\Phi} = \frac{w_0^{\Phi}}{[\text{ПБ}]_0} = \frac{[S]_{\infty} k_{\pi}}{[\text{ПБ}]_0} = \alpha k_0^{\Phi} + \beta k_{\pi}^{\Phi} [\text{ПБ}]_0 \quad (5)$$

Соответствующая зависимость, представленная на рис. 4, указывает на то, что коэффициент $\alpha=0$, а $\beta=0,48$, т. е. $k_{\pi}^{\Phi}=0,48k_0^{\Phi}[\text{ПБ}]_0$. Таким образом, акты деструкции вызываются свободными радикалами, образующимися при цепном разложении пероксида.

Процесс фоторазложения ПБ в ПА сопровождается выделением газа. Образование газа может быть обусловлено как распадом инициатора с

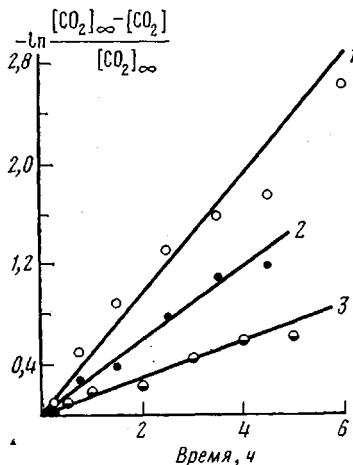


Рис. 5

Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых газовыделения при фотолизе ПБ в инертной атмосфере. [ПБ]₀=0,457 (1), 0,076 (2) и 0,035 моль/кг (3); [CO₂]₀=0,075 (1), 0,047 (2) и 0,028 моль/кг (3)

Рис. 6. Зависимость кинетического параметра газовыделения k_r от [ПБ]₀ в инертной атмосфере

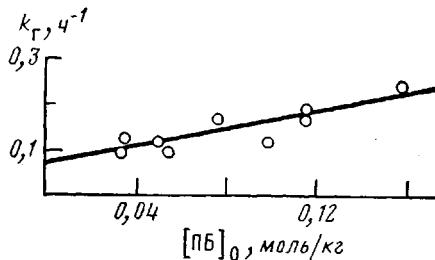
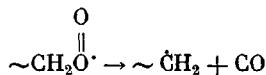


Рис. 6

выделением CO₂, так и декарбонилированием макрорадикалов ацильного типа [11]



Однако скорость образования CO составляет лишь 0,1 от скорости деструкции ПА [12], т. е. в нашем случае выделившийся газ состоит практически лишь из CO₂.

Кинетику выделения CO₂ можно описать уравнением первого порядка по концентрации ПБ

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_r [\text{ПБ}], \quad (6)$$

где k_r — константа скорости газовыделения.

Полулогарифмические анаморфозы некоторых кинетических кривых, построенных в соответствии с интегральным выражением (6)

$$[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_{\infty} (1 - e^{-k_r t}),$$

приведены на рис. 5. Величины k_r , получаемые из данных анаморфоз, соответствуют в пределах ошибки измерения ($\pm 20\%$) значениям k_r , определенным по разложению ПБ (рис. 2).

Эффективная константа скорости образования CO₂ (k_r), как и эффективная константа скорости деструкции k_{π}^{Φ} , зависит от исходной концентрации ПБ (рис. 6). Из данных, приведенных на этом рисунке, следует, что в кинетическом уравнении для скорости газовыделения

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \alpha' k_0^{\Phi} [\text{ПБ}] + \beta' k_{\pi}^{\Phi} [\text{ПБ}]_0 [\text{ПБ}]$$

$\alpha^r = 1,5$ и $\beta^r = 0,3$. Таким образом, углекислый газ образуется как в актах фотодиссоциации, так и в актах цепного разложения пероксида, т. е. $k_r = \alpha^r k_0^\Phi + \beta^r k_n^\Phi [ПБ]_0$.

Обнаруженные кинетические закономерности расходования ПБ при комнатной температуре коренным образом отличаются от кинетических закономерностей при термическом разложении. Изменение температуры от 65–98 до 20° вызывает исчезновение цепных реакций с кинетическим порядком $1/2$ и 1 и приводит к появлению цепной реакции псевдопервого порядка, эффективная константа скорости которой пропорциональна $[ПБ]_0$.

Изменение кинетики разложения ПБ свидетельствует об изменении механизма превращений, включающего ряд активных частиц, и обусловлено, по-видимому, переходом полимерной матрицы из высокоэластического в стеклообразное состояние.

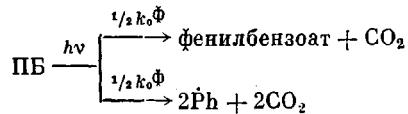
По своему кинетическому характеру процесс фоторазложения ПБ в твердом ПА аналогичен процессам термического и фотохимического разложения пероксида в твердой ТАЦ [4, 10]

$$-\frac{d[ПБ]}{dt} = k_0[ПБ] + k_n[ПБ]_0[ПБ]$$

Подобную закономерность связывают с протеканием реакции распада ПБ, индуцированной циклогексадиенильными радикалами, образующимися в результате взаимодействия первичных радикалов инициатора с бензольными кольцами. Наличие прямой пропорциональности между скоростью цепной составляющей процесса и исходной концентрацией пероксида свидетельствует о том, что в ПА, как и в ТАЦ, существует конкуренция за первичные радикалы инициатора между молекулами среды и бензольными кольцами ПБ и продуктов его разложения.

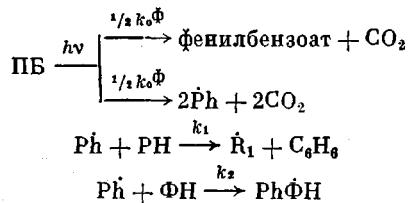
Но в отличие от ТАЦ деструкцию молекул ПА вызывают радикалы, образующиеся в цепной реакции разложения ПБ, а не в актах его диссоциации.

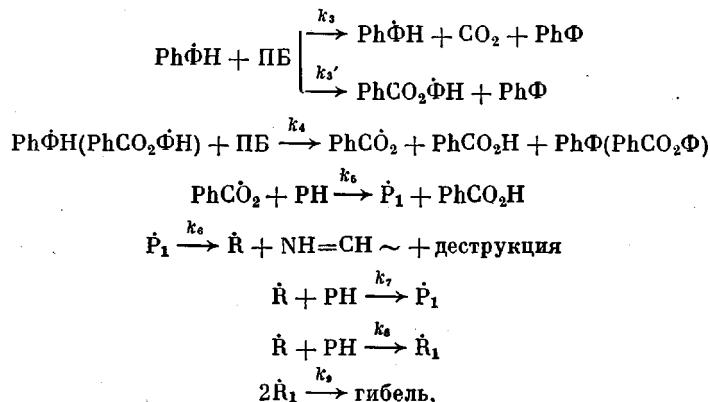
Учитывая, что эффективность образования CO_2 в первичной реакции ПБ составляет 1,5, стадию фотодиссоциации инициатора можно представить в виде параллельных реакций



Так как в уравнении (5) коэффициент $\alpha = 0$, надо полагать, что деструкцию ПА вызывают не первичные фенильные радикалы, а радикалы, образующиеся в цепном разложении ПБ. Прямая пропорция между кинетическим параметром k_n^Φ и $[ПБ]_0$ качественно совпадает с зависимостью k_n^Φ от $[ПБ]_0$. Это совпадение может наблюдаться при условии, что скорость инициирования деструкции ПА равна скорости инициирования (обрыва) цепного разложения ПБ. Иначе говоря, перенос свободной валентности на макромолекулы является одновременно актом обрыва реакции цепного распада ПБ. В связи с тем, что цепное разложение ПБ ведут радикалы циклогексадиенильного типа, можно считать, что перенос валентности осуществляют бензоатные радикалы.

Для описания наблюдаемых кинетических закономерностей фоторазложения ПБ, деструкции ПА и выделения CO_2 можно предложить следующую схему реакций:





где $\Phi\text{H} = \text{X}-\text{PhH}$ — ароматические соединения с различными заместителями (X), способные образовывать циклогексадиенильные радикалы (ПБ, бензойная кислота, фенилбензоат и продукты их фенилирования); RH — молекулы ПА; $\text{Ph}\Phi\text{H}$ и $\text{PhCO}_2\Phi\text{H}$ — циклогексадиенильные радикалы; $\dot{\text{P}}_1$ — макрорадикалы, ответственные за разрыв молекулярной цепочки

и имеющие строение $\sim \text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$; R_4 — макрорадикалы ПА, не способные к распаду молекулярной цепочки и участвующие только в актах гибели свободной валентности.

Из приведенной схемы, используя метод квазистационарных концентраций свободных радикалов, получаем выражения для скоростей разложения ПБ, деструкции ПА и образования CO_2 .

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0^\Phi [\text{ПБ}] + \frac{k_0^\Phi k_2 (k_3 + k_3' + k_4) [\Phi\text{Н}]}{k_4 (k_1 [\text{РН}] + k_2 [\Phi\text{Н}])} [\text{ПБ}] \quad (7)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_0 \Phi k_2 (k_7 + k_8) [\Phi H]}{k_6 (k_1 [PH] + k_2 [\Phi H])} [\Pi B] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{3}{2} k_0^\Phi [\text{ПБ}] + \frac{k_0^\Phi k_2 k_3 [\Phi\text{Н}]}{k_1(k_1[\text{РН}]+k_2[\Phi\text{Н}])} [\text{ПБ}] \quad (9)$$

При выводе уравнений (7)–(9) предположено, что количество бензольных колец в системе, равное $[\text{ФН}] = 2[\text{ПБ}]_0$, сохраняется постоянным в ходе разложения пероксида.

Очевидно, что уравнения (7)–(9) соответствуют экспериментальным зависимостям при условии $k_1[\text{РН}] \gg k_2[\text{ФН}]$, вполне реальному для изучаемой системы.

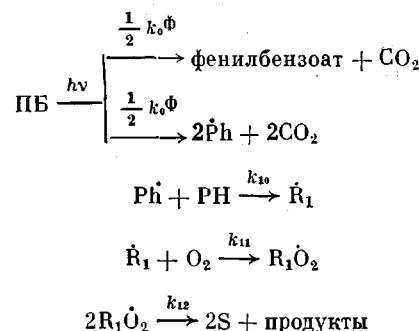
Установленные в настоящей работе кинетические закономерности фотокаталитического превращения ПБ и деструкции молекул ПА, как уже отмечено ранее, существенно отличаются от закономерностей, полученных при высокой температуре. В стеклообразном состоянии цепное разложение пероксида протекает не под действием активных полимерных интермедиатов, а под действием свободных радикалов, образующихся в реакциях ПБ. В качестве последних не могут выступать первичные фенильные и бензоатные радикалы. Разложение ПБ индуцируют вторичные низкомолекулярные циклогексадиенильные радикалы, образующиеся в реакции фенильных радикалов с бензольными кольцами или в цепной реакции разложения ПБ. Природа актов индуцированного распада (реакции с константами скорости k , и k'_1) в настоящее время не изучена. Согласно рассмотренной схеме, эта реакция означает, что вместе с переносом атома водорода от атакующего циклогексадиенильного радикала к молекуле ПБ последняя перестраивается с разрушением пероксидного мостика в radical циклогексадиенильного типа. Не исключено, что именно реакция такого типа ответственна за образование со значительными выходами смелообразных продуктов при разложении ПБ в бензоле [13].

В отличие от реакций при высоких температурах в стеклообразном состоянии радикалы среды (макрорадикалы) не индуцируют распад ПБ, а участвуют в цепном процессе деструкции ПА.

Таким образом, для твердого ПА в отличие от высокоэластического цепные реакции разложения ПБ и распада макромолекул кинетически сопряжены. Это связано, скорее всего, с неравномерным распределением молекул ПБ в твердом полимере. По-видимому, молекулы ПБ находятся в микроячейках, в которых и протекает реакция распада пероксида. Выход низкомолекулярных радикалов из подобных ячеек в объем полимера приводит к образованию макрорадикалов и их последующим превращениям. Нужно отметить высокую эффективность деструкции молекул ПА, составляющую $\sim 0,5$ на распавшуюся в цепном процессе ПБ.

В пользу того, что цепное разложение ПБ вызвано циклогексадиенильными радикалами, свидетельствует его ингибирование кислородом. Как уже отмечено, в кислороде скорости фотохимических реакций выражаются уравнением (3). Ингибирующее влияние кислорода объясняется окислением циклогексадиенильных радикалов в пероксидные, которые в условиях опытов преимущественно расходуются в актах гибели [10].

Простую кинетику деструкции ПА в атмосфере кислорода можно объяснить разрывом молекулярных цепей в актах рекомбинации пероксидных макрорадикалов [14]



Об участии циклогексадиенильных радикалов в процессе превращения ПБ свидетельствуют также опыты, проведенные с УФ-светом другого спектрального состава, в которых вместо узкой полосы с $\lambda=313$ нм использовали УФ-свет с длиной волны $\lambda>260$ нм. В этом случае кинетика разложения ПБ также описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0 \cdot [\text{ПБ}] + k_{\text{ц}} \cdot [\text{ПБ}]_0 [\text{ПБ}],$$

причем отношение $k_{\text{ц}}/k_0$ составляет 5, тогда как для УФ-света с длиной волны $\lambda=313$ нм величина $k_{\text{ц}}/k_0$ равна 60.

Согласно экспериментальным данным и уравнению (7), скорость цепной реакции пропорциональна k_0 , поэтому полученное различие нельзя объяснить увеличением скорости инициирования при облучении светом с $\lambda>260$ нм.

Замедление цепной реакции ПБ при переходе к более коротковолновому свету может быть связано с фотолизом циклогексадиенильных радикалов и понижением их стационарной концентрации; образующиеся при этом атомы водорода [10, 15], по-видимому, участвуют в актах гибели свободной валентности.

Подводя итоги обсуждению полученных данных, можно сделать вывод о том, что для решения проблемы старения и стабилизации полиамидов важны не только знание природы и активности промежуточных свободных радикалов, но и учет топохимического влияния физического состояния системы на направление реакций старения полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парицкий Г. Б., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 314.
2. Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2601.
3. Rado R. Chem. Listy, 1967, sv. 61, st. 785.
4. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
5. Леднева О. А., Топтыгин Д. Я., Михеев Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 931.
6. Пустошный В. П., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1295.
7. Марголин А. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.
8. Gschelle G. B., Mattiussi A. Europ. Polymer J., 1965, v. 1, N 1, p. 47.
9. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
10. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 360.
11. Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Давыдов Е. Я., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 482.
12. Шляпникова В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966.
14. Tobolsky A. V., Norling P. M., Frick N. H., Yu H. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 19, p. 3925.
15. Бажин Н. М. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 3, с. 532.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1982

KINETICS OF DEGRADATION OF SOLID POLYAMIDE DURING PHOTOLYSIS OF BENZOYL PEROXIDE

Makarov G. G., Mikheev Yu. A., Pariiskii G. B.,
Postnikov L. M., Toptygin D. Ya.

Summary

The kinetics of consumption of benzoyl peroxide in solid polyamide and degradation of macromolecules under the action of UV-light has been studied. The processes are described by kinetic equations of the first order according to peroxide. In inert atmosphere the rate constants of reactions depend linearly on the initial concentration of initiator. Such dependence is explained by proceeding of chain reaction of decay of benzoyl peroxide and degradation of a polymer. The chain decay of peroxide is caused by its own radicals, while the degradation of polyamide is caused by peroxide radicals being formed in the chain reaction of consumption of initiator. Oxygen inhibits chain processes. The scheme of transformations is proposed explaining observed kinetic regularities.