

УДК 541(14+64)

**О ПРИРОДЕ ФОТОИНИЦИРОВАНИЯ В ДЛИННОВОЛНОВОМ  
ФОТООКИСЛЕНИИ ПОЛИАМИДОВ**

*Постников Л. М., Вичутинская Е. В., Лукомская И. С.*

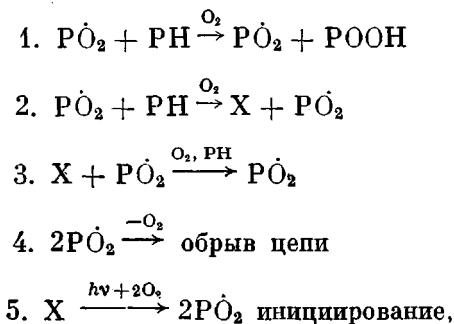
Для объяснения кинетических закономерностей фотоокисления полiamидов под действием света с длиной волны  $>360$  нм предложена схема механизма этого процесса, включающая в себя фотоинициирование радикальных цепей промежуточным продуктом окисления. Полученные спектры флуоресценции позволяют отождествить фотоинициатор с кетоимидными группировками в полимерной молекуле. Важными стадиями процесса окисления являются цепные реакции образования и расходования фотоинициатора, происходящие с участием низкомолекулярных радикалов, участвующих также в обрыве кинетической цепи.

В работе [1] показано, что протекающий в условиях солнечного облучения процесс фотоокислительной деструкции алифатических полiamидов (ПА) хорошо моделируется режимом искусственного облучения светом в интервале длин волн 365–436 нм. В этих условиях сравнительно быстро устанавливается постоянная скорость поглощения кислорода, пропорциональная корню из интенсивности света  $I$  (рис. 1) и не только не зависящая от предыстории образцов одного ПА, но одинаковая даже для разных полiamидов (поликапролактам и ПА-548).

Соизмеримость скоростей деструкции ПА в этом режиме и под солнечным светом позволяет допустить, что в обоих случаях механизм фотоокисления является общим, а измеряемые кинетические закономерности дают основание для заключения о природе этого механизма.

Такое постоянство скорости поглощения кислорода должно означать установление стационарной концентрации фотоинициирующего промежуточного продукта окисления ПА. Показано [1], что этот фотоинициатор (обозначим его X) образуется из пероксидных макрорадикалов  $\sim \text{CONHC(OO)}\text{HCH}_2\sim(\text{PO}_2)$  в том канале их превращений, который не связан с образованием гидропероксидов ( $\text{POOH}$ ). Для фотоинициирования окисления промежуточным продуктом пропорциональность между скоростью поглощения кислорода  $W_{\text{O}_2}$  и корнем из интенсивности света  $\sqrt{I}$  является уникальной и возможна только при цепном образовании и расходовании фотоинициатора. Простейшая брутто-схема механизма, способная удовлетворить наблюдаемую кинетическую закономерность, имеет вид.

Схема I



где  $\text{P}\dot{\text{O}}_2$  — пероксидные радикалы, PH — исходный ПА.

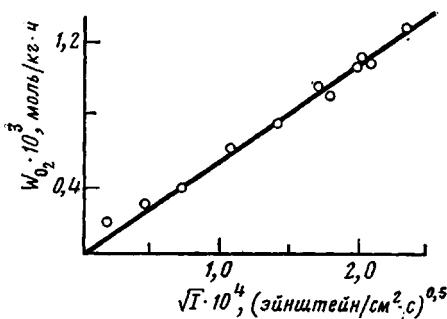


Рис. 1

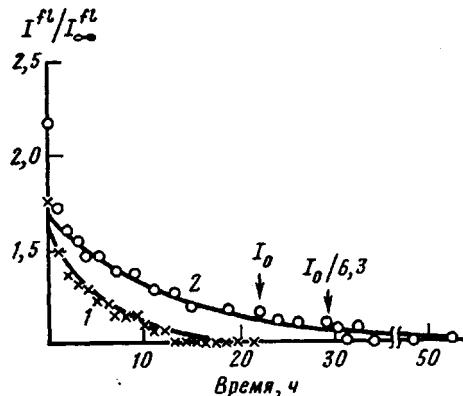


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость стационарной скорости фотоокисления ПА-548 от интенсивности света  $\Sigma I$  ( $365 \leq \lambda \leq 436$  нм)

Рис. 2. Кинетические кривые изменения интенсивности флуоресценции пленок ПА-548 при облучении светом ( $365 \leq \lambda \leq 436$  нм) с  $I_0 = 6 \cdot 10^{-8}$  (1) и  $I = I_0/6,3$  эйнштейн/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$  (2). Стрелками показано изменение интенсивности света

Из этой схемы (для стационарного режима, когда скорости реакций (2) и (3) равны) следует

$$\begin{aligned} [\text{PO}_2] &= \frac{k_5}{2k_3} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{2k_3}{k_5 I} \frac{2k_2}{k_4}} \right) \\ [\text{X}] &= \frac{k_2 [\text{PO}_2]}{k_3 [\text{PO}_2] + k_5 I} = \frac{k_4}{2k_3} \frac{k_5 I}{2k_3} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{2k_3}{k_5 I} \frac{2k_2}{k_4}} \right)^2 \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= W_{\text{O}_2} = k_4 + 2k_2 [\text{PO}_2] + k_4 [\text{PO}_2]^2 \end{aligned}$$

При малых значениях интенсивности  $I$  ( $k_5 I \ll k_3 [\text{PO}_2]$ )

$$\begin{aligned} [\text{X}] &= \frac{k_2}{k_3}; \quad [\text{PO}_2] = \sqrt{\frac{k_2 k_5}{k_3 k_4}} I \\ W_{\text{O}_2} &= (k_4 + 2k_2) \sqrt{\frac{k_2 k_5}{k_3 k_4}} I + \frac{k_2 k_5}{k_3} I \\ W_{\text{O}_2} &= (k_4 + 2k_2) \sqrt{\frac{w_i}{2k_4}} + \frac{1}{2} W_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $W_i = 2k_5 I [\text{X}]$  — скорость инициирования.

При этом экспериментально наблюдаемая зависимость  $W_{\text{O}_2} \sim \sqrt{I}$  позволяет пренебречь последним членом в уравнении (1), что равносильно выводу о длинных цепях окисления.

Отвлекаясь от численных значений кинетических констант, выделим смысл закономерностей, выражаемых этой схемой

$$[\text{X}] = \text{const}; \quad [\text{PO}_2] \sim \sqrt{I}; \quad W_{\text{O}_2} \sim \sqrt{I} \quad (2)$$

Схема очевидно нуждается в детализации хотя бы из-за отсутствия видимого «химического смысла» в чередовании реакций (2) и (3). Однако ее детализация возможна только на основании более конкретных представлений о свойствах фотоинициатора X, что требует привлечения достаточно чувствительных методов. К их числу относятся методы люминесценции, давно наблюдавшейся в окисленных ПА, но спектры которой получили удовлетворительную интерпретацию лишь в последнее время

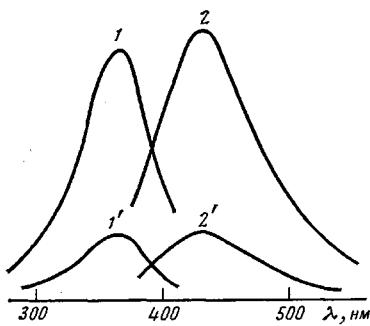


Рис. 3

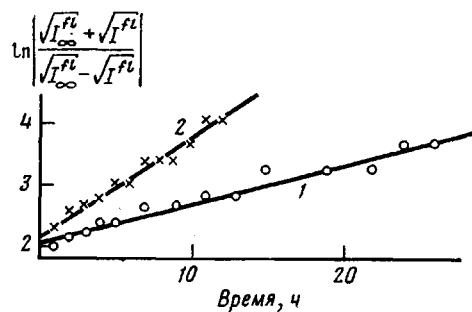


Рис. 4

Рис. 3. Скорректированные спектры действия (1, 1') и эмиссии (2, 2') до (1, 2) и после облучения (1', 2')

Рис. 4. Представление кинетических данных рис. 2 в координатах уравнения (3); 1, 2 – аноморфозы кинетических кривых 1, 2 на рис. 2

[2]. В связи с этим была предпринята попытка прямого наблюдения за продуктом X.

Фотоокисление пленок ПА-548 проводили по методике, описанной ранее [1]. Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «НЕВА-3». Скорректированные спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы «Хиртачи».

Из рис. 2 видно, что наряду с уже известным установлением постоянной скорости фотоокисления [1], устанавливается и постоянная интенсивность флуоресценции облучаемых образцов ПА, причем величина этой интенсивности  $I_{\infty}^{fl}$  (при наблюдении на одном образце) не зависит от интенсивности света, при которой проводилось фотоокисление. На разных образцах величины  $I_{\infty}^{fl}$  не совпадают из-за разницы в толщинах и светорассеянии образцов. На рис. 3 приведены скорректированные спектры флуоресценции с максимумом возбуждения 360 нм и максимумом эмиссии 430 нм. Особенно существенно сохранение формы спектра при уменьшении интенсивности флуоресценции до постоянной величины. Оно позволяет предполагать, что практически единственным источником флуоресценции является действительно фотоинициатор X, т. е.  $I^{fl} \sim [X]$ .

Используя схему I, рассмотрим подробнее кинетику установления стационарной концентрации X. При достаточно длинных цепях окисления

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2 [PO_2] - k_3 [X] [PO_2] \text{ или, поскольку } [PO_2] = \sqrt{\frac{k_5 I[X]}{k_4}},$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_5 I[X]}{k_4}} - k_3 [X] \sqrt{\frac{k_5 I[X]}{k_4}}$$

Решение этого уравнения при начальном условии  $t=0$ ,  $[X]=[X]_0$  имеет вид

$$\ln \left| \frac{\sqrt{[X]_\infty} + \sqrt{[X]}}{\sqrt{[X]_\infty} - \sqrt{[X]}} \right| = \ln \left| \frac{\sqrt{[X]_\infty} + \sqrt{[X]_0}}{\sqrt{[X]_\infty} - \sqrt{[X]_0}} \right| + \sqrt{k_2 k_3} \sqrt{\frac{k_5}{k_4}} \cdot I \cdot t$$

или, поскольку интенсивность флуоресценции  $I^{fl} \sim [X]$ ,

$$\ln \left| \frac{\sqrt{I_\infty^{fl}} + \sqrt{I^{fl}}}{\sqrt{I_\infty^{fl}} - \sqrt{I^{fl}}} \right| = A + B \cdot t, \quad (3)$$

$$\text{где } B = \sqrt{k_2 \cdot k_3} \sqrt{\frac{k_5}{k_4}} I$$

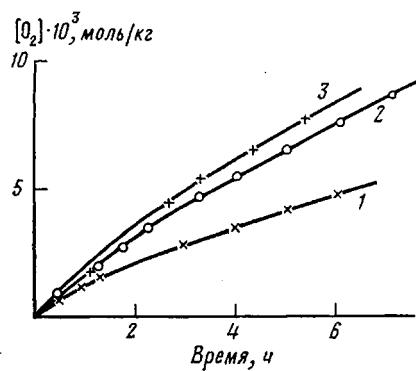


Рис. 5

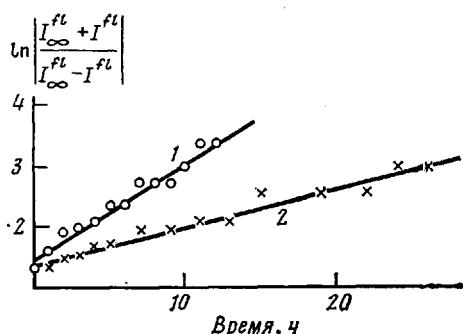


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые газопоглощения без поглотителей летучих продуктов (1) и с поглотителем  $Mg(ClO_4)_2$  (2) и  $Mg(ClO_4)_2 +$ аскарит (3)

Рис. 6. Представление кинетических кривых рис. 2 в координатах уравнения (9); 1, 2 – анаморфозы кинетических кривых 1, 2 на рис. 2

Другая форма решения

$$I^fl = I_\infty^{fl} \left( \frac{e^{At+Bt} + 1}{e^{At+Bt} - 1} \right)^2 \quad (4)$$

Отложив экспериментальные данные, представленные на рис. 2, в координатах уравнения (3), получаем (рис. 4) прямые линии, наклоны которых, определяющие величину  $B$ , различаются в 2,5 раза, что равно корню из соотношения интенсивностей (6,3) использованного в этих опытах света. Подставляя найденные таким образом значения  $A$  и  $B$  в уравнение (4), получаем теоретическую зависимость  $I^fl$  от  $t$ , представленную кривыми на рис. 2. Разброс экспериментальных точек относительно этих кривых существен лишь в начале эксперимента, где только и проявляется зависимость фотоокисления от предыстории образцов.

Реакции, представленные в схеме I, очевидно, должны проходить и в тех условиях, в которых мы изучали [3] инициированное фотоокисление ПА и где был измерен кинетический параметр цепного окисления  $k_n/k_r = -1,4 \cdot 10^{-3}$  (моль/кг·с) $^{1/2}$  при 25°. Обозначениям схемы I соответствуют в работе [3]  $k_n = (k_1 + 2k_2)$  [РН] и  $k_r = 2k_4$ . Поскольку величина  $k_r$  была измерена в работе [4] и составляет  $2k_4 = 4300$  кг/моль·с, то величина  $k_n = k_1 + 2k_2 = 9,2 \cdot 10^{-2}$  с $^{-1}$ .

Чтобы выделить величину  $k_2$  из величины константы скорости продолжения цепи  $k_n$ , можно воспользоваться данными работы [1], из которых следует, что на образование гидропероксидов с константой скорости  $k_1$  в цепной реакции расходуется 30% поглощенного кислорода. Тогда  $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-2}$  с $^{-1}$  и  $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-2}$  с $^{-1}$ .

Теперь, используя измеренные величины  $W_{O_2}$  и  $B$  (например, при  $I = 2,1 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/см $^2$ ·с;  $W_{O_2} = (k_1 + 2k_2) \sqrt{(k_2 k_5 / k_3 k_4)} I = 2,2 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с и при  $I = 6,4 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/см $^2$ ·с  $B = \sqrt{k_2 k_3} \sqrt{(k_5 / k_4)} I = 4,5 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$ ) и известные значения  $k_2$  и  $k_4$ , можно найти недостающие значения констант  $k_3$  и  $k_5$ :  $k_3 = 10,7$  кг/моль·с и  $k_5 = 224$  см $^2$ /эйнштейн = 0,224 л/эйнштейн·см. Отсюда  $[X] = k_2 / k_3 = 2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Заметим, что при  $I = 2,1 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/см $^2$ ·с  $[PO_2] = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/кг.

Константа  $k_5$  является произведением квантового выхода  $\Phi$  фотопревращения инициатора на его коэффициент экстинкции  $\epsilon$ , и полученная величина  $k_5 = \Phi \epsilon = 0,22$  может иметь смысл при широкой вариации значений этих сомножителей.

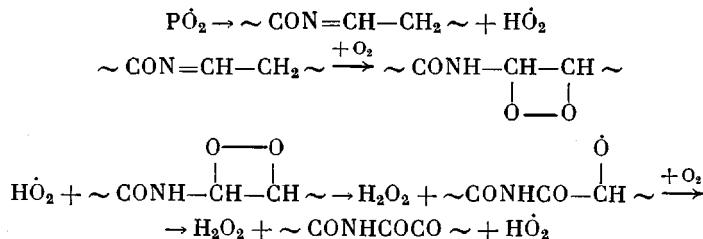
Наблюдаемый спектр флуоресценции (рис. 3) практически тождествен спектрам, которые приписываются [2]  $\alpha$ -кетоимидам. Это дает основание отождествить с ними фотоинициатор X. По данным Аллена [5], за люминесценцию окисленных ПА ответственны главным образом непредельные кетоны и кетоимидные группировки в полимерной цепи. Фотовозбуждение непредельных кетонов вызывается светом с  $\lambda < 350$  нм,

а  $\alpha$ -кетоимидов — светом с  $\lambda > 350$  нм. Заметим, что накопление кетоимидов уже предлагали использовать как меру глубины термоокисления ПА [6], но их возможная роль в фотоокислении ПА до сих пор не обсуждалась.

Имея достаточно оснований для отождествления фотоинициатора X с кетоимидом, нельзя, однако, представить себе образование этого продукта без отщепления от макрорадикала РО<sub>2</sub> легких частиц типа радикалов OH или HO<sub>2</sub>, конечным продуктом превращения которых является преимущественно вода (а также пероксид водорода). Действительно, в работе [1] показано, что образование летучих продуктов имеет место, поскольку использование поглотителей заметно влияло на измеряемую кинетику газопоглощения. На рис. 5 представлена кинетика поглощения кислорода в присутствии двух разных поглотителей: безводного перхлората магния, поглощающего воду, и его смеси с аскаритом, поглощающим двуоксид углерода. Практическое совпадение кинетических кривых означает, что основным летучим продуктом является вода. (В опытах с использованием поглотителей получена пропорциональная зависимость между стационарной скоростью газопоглощения и корнем из интенсивности света — как и в опытах без поглотителей. Это противоречит результату работы [1], обусловленному длительными перерывами в облучении, т. е. нестационарностью изученного режима фотоокисления.)

Необходимость допущений важной роли подвижных низкомолекулярных радикалов имеет и формально-кинетические основания. Во-первых, без их участия трудно объяснить быстрый, радикалоиндуцированный распад высокомолекулярного, т. е. малоподвижного фотоинициатора. Во-вторых, измеренную ранее [4] большую величину константы скорости квадратичной гибели пероксидных макрорадикалов  $\text{P}_2\text{O}_5$  по той же причине трудно отнести к элементарному акту диспропорционирования, но она вполне может отражать их взаимодействие с легкими подвижными радикалами.

Образование кетоимидов из радикалов РО<sub>2</sub> не может быть одностадийным процессом, и за отрывом OH или HO<sub>2</sub>-радикалов, очевидно, следуют другие реакции. При этом существенно, что у кетоимидов нет стабильных предшественников, и конечные продукты окисления ПА могут накапливаться только в реакциях, параллельных образованию кетоимидов или получаться из кетоимидов. Поскольку кинетические предшественники кетоимидов остаются пока экспериментально неразличимыми, возможны различные варианты записи механизма их образования. Учитывая известную легкую окисляемость и склонность к прототропной тautomerии алифатических аминов [7, 8], можно, например, в качестве предшественника кетоимида представить нестабильный диоксетан, легко образующийся из имина [9] в атмосфере воздуха при комнатной температуре.



Необходимая далее стадия цепного расходования кетоимида является обычным радикальным расщеплением 1,2-дикетонов [9] и может быть представлена, например, реакцией



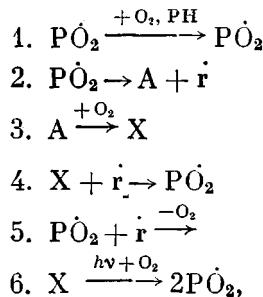
Предложенная здесь запись чрезмерно детализирована в чисто иллюстративных целях. Изложенные факты и соображения лишь показывают, что кинетическая схема фотоокисления нуждается в дополнении реакциями низкомолекулярных радикалов  $\text{OH}$  или  $\text{HO}_2$ . При этом ярко выражен-

ная селективность обсуждаемого процесса позволяет отдать предпочтение менее реакционноспособным радикалам  $\text{HO}_2$ .

Поскольку дополнение кинетической схемы должно сохранить выполнение условий (2), то оказывается, что оно требует введения в схему механизма окисления реакции обрыва кинетических цепей при взаимодействии низкомолекулярных радикалов с пероксидными макрорадикалами.

В результате ограниченный условиями (2) набор возможных вариантов детализации кинетической схемы I, допускает следующую обобщенную запись

### Схема II



в которой кетоимиды, предшествующие им промежуточные продукты (незамещенные азотсодержащие соединения) и легкие радикалы обозначаются соответственно символами X, A и  $\dot{\text{r}}$ .

Из этой схемы (для стационарного режима) следует

$$k_5[\dot{\text{r}}][\text{P}\dot{\text{O}}_2] = k_6I[X]; \quad [\dot{\text{r}}] = \frac{k_6I}{2k_4} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{2k_42k_2}{k_6Ik_5}} \right) \quad (5)$$

$$\frac{[X]}{[\text{P}\dot{\text{O}}_2]} = \frac{k_5[\dot{\text{r}}]}{k_6I} = \frac{k_5}{2k_4} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{2k_42k_2}{k_6Ik_5}} \right) \quad (6)$$

При малых  $I$  ( $I \rightarrow 0$ )

$$[\dot{\text{r}}] = \sqrt{\frac{k_6I}{k_4} \frac{k_2}{k_5}} \quad (7)$$

$$\frac{[X]}{[\text{P}\dot{\text{O}}_2]} = \sqrt{\frac{k_5k_2}{k_4k_6I}} \quad (8)$$

и поскольку известно, что  $[X] = \text{const}$ , то  $[\text{P}\dot{\text{O}}_2] \sim \sqrt{I}$  и  $W_{\text{O}_2} \rightarrow (k_1 + 2k_2)[\text{P}\dot{\text{O}}_2] \sim \sqrt{I}$  в соответствии с условиями (2). Рассмотрим также кинетику достижения стационарной концентрации X. При малых I

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2[\text{P}\dot{\text{O}}_2] - k_4[X][\dot{\text{r}}]$$

или, поскольку  $[\dot{\text{r}}] = \frac{k_6I[X]}{k_5[\text{P}\dot{\text{O}}_2]}$ ,

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2[\text{P}\dot{\text{O}}_2] - \frac{k_4}{k_5} k_6I \frac{[X]^2}{[\text{P}\dot{\text{O}}_2]}$$

Считая, что стационарная концентрация радикалов  $[\text{P}\dot{\text{O}}_2]_\infty = \frac{W_{\text{O}_2}}{k_1 + 2k_2}$  устанавливается задолго до установления стационарной концентрации  $[X]_\infty$ , можно записать

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2 \frac{W_{\text{O}_2}}{k_1 + 2k_2} - \frac{k_1 + 2k_2}{W_{\text{O}_2}} \frac{k_4}{k_5} k_6I[X]^2$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\ln \left| \frac{[X]_\infty + [X]}{[X]_\infty - [X]} \right| = \ln \left| \frac{[X]_\infty + [X]_0}{[X]_\infty - [X]_0} \right| + 2 \sqrt{k_2 \frac{k_4}{k_5} k_6 I}$$

или, поскольку  $[X] \sim I^l$ ,

$$\ln \left| \frac{I_\infty^l + I^l}{I_\infty^l - I^l} \right| = A' + B't, \quad (9)$$

$$\text{где } B' = 2 \sqrt{k_2 \frac{k_4}{k_5} k_6 I}.$$

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, отложены на рис. 6 в координатах уравнения (9). Как видно, здесь тоже получены прямые линии, наклоны которых пропорциональны корню из интенсивности света  $\sqrt{I}$ .

Из соотношения  $W_i = 2k_6 I[X] = k_r [\text{PO}_2]^2$  и уравнения (8) находим структуру эффективной константы скорости квадратичной гибели радикалов  $\text{PO}_2 - k_r = 2k_2 k_5 / k_4 [X]$ . Концентрация  $[X]$  в знаменателе этого выражения объясняет наблюдавшееся в работе [10] уменьшение  $k_r$  в окисленном ПА, так как накопление  $X$  при термоокислении ПА является известным фактом [6].

Полученных соотношений достаточно для выражения неизвестных величин:  $[\text{PO}_2]$ ,  $[X]$ ,  $k_5/k_4$ ,  $k_6$  через известные или измеряемые величины  $I$ ,  $k_1$ ,  $k_r$ ,  $W_{O_2}$ ,  $B'$ :

$$[\text{PO}_2] = \frac{W_{O_2}}{k_1 + 2k_2}; \quad [X] = \frac{W_{O_2} \cdot 2k_2}{k_1 + 2k_2} = 5,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

$$k_5/k_4 = \frac{W_{O_2} \cdot k_r}{(k_1 + 2k_2) B'} = 417;$$

$$k_6 = \frac{W_{O_2} k_r B'}{(k_1 + 2k_2) 4k_2 I} = 108 \text{ см}^2/\text{эйнштейн} = 0,1 \text{ л/эйнштейн} \cdot \text{см}$$

Значения  $k_4$  и  $k_5$  порознь не определяются. Можно допустить, что  $k_5$  является диффузионной константой. Предполагается, что радиус взаимодействия  $\dot{r}$ -радикалов составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  см и что коэффициент диффузии радикалов  $D$  равен коэффициенту диффузии  $O_2$  в ПА [11] ( $D = 3,5 \cdot 10^{-9}$  см $^2$ /с). Оценим величину  $k_5$  по формуле  $k_5 = 8\pi r D$  [12]  $k_5 = 2,6 \cdot 10^6$  кг/моль·с. Тогда, например, при  $I = 2,1 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/см $^2$  имеем  $[\text{PO}_2] = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/кг и  $[\dot{r}] = 2,0 \cdot 10^{-9}$  моль/кг.

Как видно, значения концентраций фотоинициатора и эффективностей фотоинициирования, найденные из схем I и II, различаются несущественно (в  $\sim 2$  раза). Однако схема II объясняет большие скорости индуцированного распада фотоинициатора и гибели макрорадикалов и поэтому определено заслуживает предпочтения. Здесь уместно отметить, что целесообразность введения легких радикалов в кинетические схемы окисления полимеров активно обсуждаются в литературе [13]. В отдельных случаях она убедительно обоснована и экспериментально. По-видимому, роль легких радикалов велика в тех случаях, когда большие константы скорости продолжения и обрыва кинетических цепей кажутся несовместимыми с малой подвижностью макромолекул, особенно вблизи и ниже температуры стеклования.

Для суждения о масштабе скоростей фотоокисления, описываемого схемой-II, перейдем от частного решения для малых  $I$  (когда можно пренебречь фотопреакциями  $X$ ) к общему решению. Обозначим стационарные концентрации  $X$ ,  $\text{PO}_2$  и  $\dot{r}$  при малых  $I$  через  $[X]_0$ ,  $[\text{PO}_2]_0$  и  $[\dot{r}]_0$ . Тогда

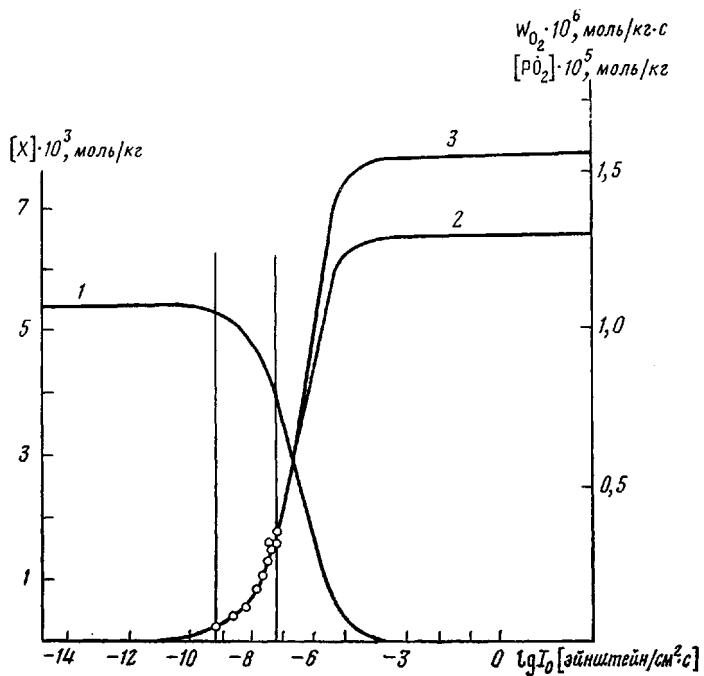


Рис. 7. Теоретические кривые зависимости концентрации продукта X (1), радикалов  $\text{PO}_2$  (2) и скорости окисления  $W_{\text{O}_2}$  (3) от  $\lg I_0$ . Точками обозначены измеренные скорости окисления

в соответствии с уравнениями (5) – (8)

$$[\dot{r}] = [\dot{r}]_0 \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{2k_4 2k_2}{k_6 I k_5}}}{\sqrt{\frac{4k_2 k_4}{k_6 I k_5}}}, \quad \frac{[X]}{[\text{PO}_2]} = \frac{[X]_0}{[\text{PO}_2]_0} \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2 k_4}{k_6 I k_5}}}{\sqrt{\frac{4k_2 k_4}{k_6 I k_5}}}$$

Если использовать соотношение  $W_i = 2k_6 I[X] = k_r [\text{PO}_2]^2$ , то

$$[\text{PO}_2] = \frac{2k_6 I[X]_0}{k_r [\text{PO}_2]_0} = \frac{2k_6 I[X]_0 \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2 k_4}{k_6 I k_5}} \right)}{k_r [\text{PO}_2]_0 \sqrt{\frac{2k_2 k_4}{k_6 I k_5}}}$$

и

$$[X] = [\text{PO}_2] \frac{k_5}{2k_4} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{2k_2 k_4}{k_6 I k_5}} \right)$$

Эти значения можно использовать для вычисления  $W_{\text{O}_2} = (k_1 + 2k_2)[\text{PO}_2]_2 + k_6 I[X]$ , подставляя уже известные численные значения констант и величины  $[X]_0 / [\text{PO}_2]_0$ . Результаты такого расчета представлены на рис. 7; вертикальными линиями ограничена область использованной интенсивности света. Как видно, при изменении  $I$  на два порядка и скорости окисления на порядок величины стационарная концентрация X меняется менее чем на 30%, т. е. остается практически постоянной. Важной особенностью данной схемы является существование предельной скорости фотоокисления. Аналоги такого механизма в окислении полимеров неизвестны. Его ближайшим аналогом является описанный в работе [14] механизм фототоксирования циклогексана, где роль инициатора играет циклогексанон, образующийся и расходующийся в цепных реакциях.

Теперь, когда мы располагаем удовлетворительной схемой механизма длинноволнового фотоокисления ПА, следует особо подчеркнуть, что все представленные в ней реакции (кроме фотоинициирования) должны приниматься во внимание при обсуждении механизмов других режимов фотоокисления ПА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2765.
2. Scharf H. D., Diers C. G., Leismann H. Angew. Makromol. Chemie. 1979, B. 79, S. 193.
3. Марголин А. Л., Сорокина А. В., Постников Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 472.
4. Давыдов Е. Я., Марголин А. Л., Парийский Г. В., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1475.
5. Allen N. S. Polymer Photochem., 1981, v. 1, № 1, p. 43.
6. Смирнова Е. И., Вечканов Г. Н., Алексеева Л. И., Кремер Е. Б. Хим. волокна, 1982, № 5, с. 39.
7. Schaefer F. C., Zimmermann W. D. J. Organ. Chem., 1970, v. 35, № 7, p. 2165.
8. Hawknis E. G. E. J. Chem. Soc. C, 1971, № 1, p. 160.
9. Bentruide W. G., Darnall K. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 13, p. 3588.
10. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 669.
11. Марголин А. Л., Кабанова И. А., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1094.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 110.
13. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, № 3, с. 361.
14. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16.III.1984

#### ON THE NATURE OF PHOTOUNITIATION IN LONG-WAVE PHOTOOXIDATION OF POLYAMIDES

*Postnikov L. M., Vichutinskaya Ye. V., Lukomskaya I. S.*

#### Summary

To explain the kinetic regularities of photooxidation of polyamides under the action of light having the wavelength  $> 360$  nm the scheme of the mechanism of this process is proposed which includes photoinitiation of radical chains by intermediate product of oxidation. The obtained fluorescence spectra permit to identify the photoinitiator as ketoimide fragments in the polymer molecule. The important stages of the oxidation process are the chain reactions of formation and consumption of photoinitiator proceeding with participation of low-molecular radicals taking part in the termination of the kinetic chain too.