

УДК 541 (14+64):543.943

О ВОЗМОЖНОСТИ ОСТАНОВКИ ПРОЦЕССА  
ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИАМИДОВ

Лукомская И. С., Макаров Г. Г., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я.

Введение динитрила азоизомасляной кислоты в полиамид ингибирует фотоокисление полимера с эффективностью, недостижимой для традиционных светостабилизаторов. Предполагается, что это связано с ингибирующим действием продуктов, которые образуются из ДАК только в твердой фазе.

Длительная работа по поиску стабилизаторов фотоокислительной деструкции алифатических ПА, являющейся главной причиной быстрого старения этих полимеров, привела к созданию большого числа светозащитных композиций [1]. Однако эффективность их действия недостаточна, хотя, как показывает теория [2], принципиальных ограничений для торможения цепной реакции фотоокисления ПА не существует. Эффективный захват радикалов, ведущих окисление, должен обеспечить практически полную остановку окислительного процесса. Наблюдаемые же обычно ограничения защитного действия связаны, по-видимому, с недостаточной светостойкостью самих защитных добавок или продуктов их превращения. Таким недостатком обладает большинство известных светостабилизаторов из-за наличия в них (или в продуктах их превращения) фотохимически активных хромофорных групп, которые поглощают свет, представляющий опасность для защищаемого ПА.

Это вынуждает к поиску больших защитных эффектов за пределами традиционно используемых классов светостабилизаторов. Патентная литература дает примеры стабилизирующего действия веществ неожиданных классов, которые не находят применения и остались без внимания в научной литературе. Одним из таких примеров являются описанные в работе [3] ингибирующие свойства ДАК при окислении некоторых полимеров, в том числе ПА. Такое наблюдение, если оно не является экспериментальной ошибкой, заставляет предполагать, что в использованных системах ингибирующие свойства ДАК должны быть выражены чрезвычайно ярко, чтобы оказаться заметными на фоне обычной роли ДАК как эффективного инициатора радикальных процессов. Это соображение наряду с отрывочными сведениями об ингибирующей функции ДАК в некоторых радикальных процессах [4], а также в связи с нашими неудачными попытками использовать ДАК в качестве фотоинициатора окислительной деструкции ПА, хотя эту функцию выполняли многочисленные добавки соединений других классов [5], побудило нас к проведению оценки возможного ингибирующего эффекта ДАК. Важность такой оценки следовала также из необходимости выяснить возможные ограничения широко распространенных методик использования ДАК при изучении инициированного окисления различных веществ, в том числе тех, которые являются низкомолекулярными моделями ПА [6].

Роль ДАК в кинетике окислительной деструкции ПА-548 промышленного производства оценивали по его влиянию на ММ полимера и на скорость поглощения им кислорода. Для этого очищенный перекристаллизацией ДАК в концентрации порядка 0,1 моль/кг вводили в пленки ПА-548, которые готовили по методике, описанной в работе [7]. ММ и поглощение кислорода измеряли соответственно вискозиметрическим [5] и манометрическим [7] методами.

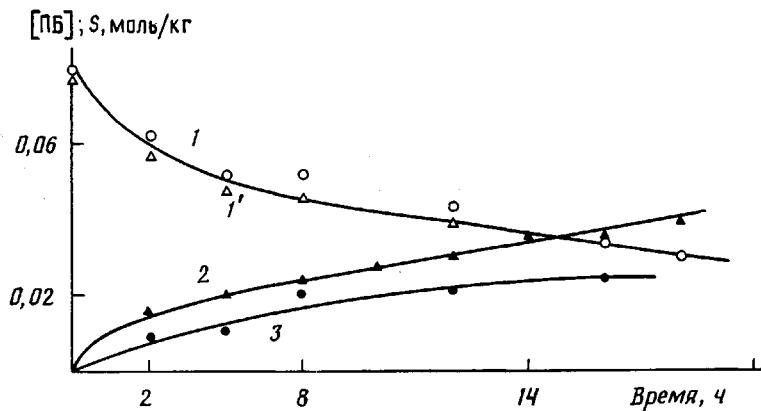


Рис. 1. Кинетические кривые распада ПБ (1, 1') и разрывов макромолекул ПА *S* (2, 3) при 75° в атмосфере  $O_2$  в отсутствие ДАК (1', 2) и в присутствии 0,05 моль/кг ДАК (1, 3)

Опыты по термическому разложению ДАК в ПА показали, что, как в инертной атмосфере, так и в атмосфере  $O_2$ , при 75–98° ММ полимера не меняется, т. е. в нем не происходят ни разрывы ни сшивки макромолекул, хотя известно [8], что в этом же температурном интервале другой инициатор радикальных процессов — пероксид бензоила (ПБ) — вызывает интенсивную деструкцию ПА. Поскольку особенности процессов, связанных с распадом ПБ в ПА изучены детально, представляло интерес оценить влияние на них добавок ДАК. Рис. 1 показывает, что, во-первых, выделение азота при распаде ДАК не создает кислородного дефицита в пленке ПА, так как в противном случае кинетика распада ПБ должна была резко измениться [8]; во-вторых, добавка ДАК не только не ускоряет вызванные ПБ разрывы макромолекул ПА, но заметно (хотя в итоге и несущественно из-за большой скорости инициирования) тормозит их (погрешность измерений 10%). Аналогичные опыты по фоторазложению ДАК в ПА при 25° в атмосфере  $O_2$  также не позволили обнаружить разрывы макромолекул ПА, хотя известно [7], что в этих условиях без добавок ДАК разрывы идут с измеримой скоростью.

Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что указания на аномальный характер поведения ДАК не являются результатом экспериментальных ошибок, однако они нуждаются в количественной оценке. Для такой оценки предпочтительно не измерение числа разрывов макромолекул ПА, а гораздо более точное манометрическое измерение кинетики поглощения  $O_2$ , вызывающего эти разрывы (однозначная связь между разрывами и поглощением  $O_2$  была установлена раньше [7]). По этой методике поглощение  $O_2$  полимером измеряли на фоне общего увеличения давления газа из-за выделяющегося при распаде ДАК азота.

Результаты выполненных таким образом экспериментов представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 показано наблюдаемое изменение давления газа над образцами ПА, содержащими разные концентрации ДАК, в инертной атмосфере ( $p_1$ ) и в атмосфере  $O_2$  ( $p_2$ ) при их облучении светом одинаковой интенсивности  $I_0 = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ Э/см}^2 \cdot \text{с}$ .

Ожидаемый характер этих кинетических кривых должен описываться очевидными равенствами  $p_1 = (p_{\text{пп}})_1 (1 - e^{-kt})$  и  $p_2 = (p_{\text{пп}})_2 (1 - e^{-kt}) - \Delta O_2$ , где  $k$  — константа скорости газовыделения, равная, по-видимому, константе скорости распада ДАК;  $\Delta O_2$  — количество поглощенного  $O_2$  к моменту времени  $t$ ;  $(p_{\text{пп}})_1$  и  $(p_{\text{пп}})_2$  — предельные уровни роста давления, обусловленные распадом ДАК. Из этих равенств следует, что в любой момент времени отношение давлений газов в двух опытах может меняться только в соответствии с закономерностями поглощения  $O_2$ :

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{(p_{\text{пп}})_2}{(p_{\text{пп}})_1} - \frac{\Delta O_2}{p_1}$$

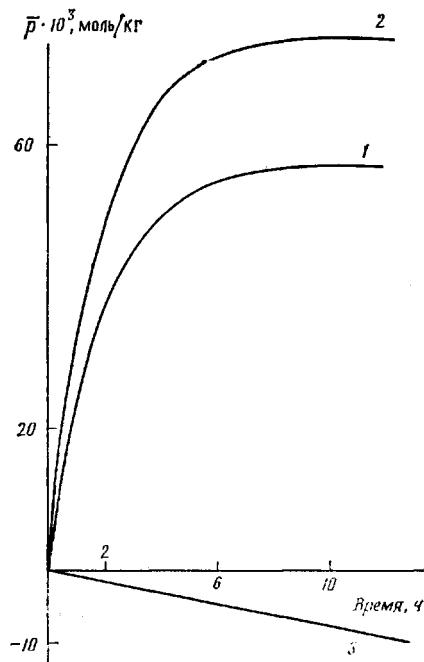


Рис. 2

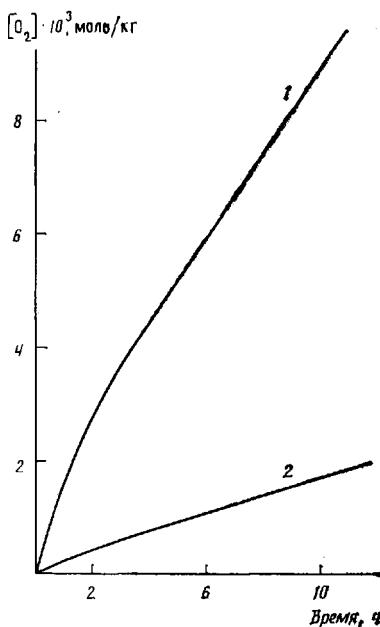


Рис. 4

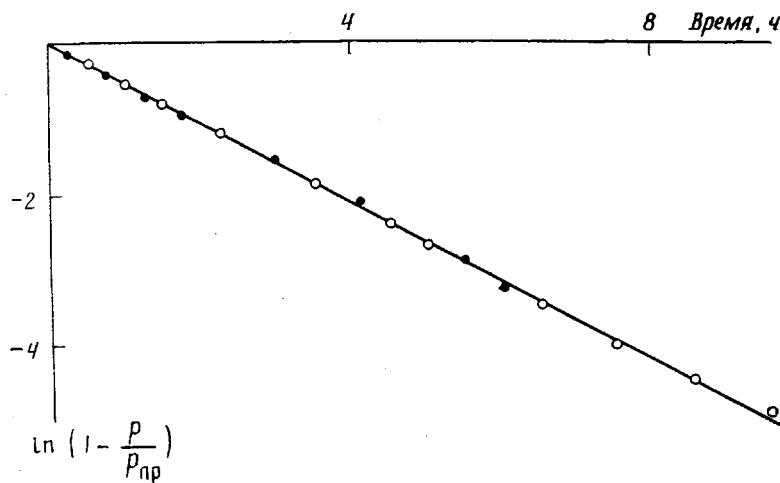


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые выделения азота и поглощения кислорода облучаемыми пленками ПА при  $25^\circ$  в инертной атмосфере при  $[ДАК]_0=57,3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (1), в атмосфере  $O_2$  при  $[ДАК]_0=75,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (2), а также  $\Delta O_2$  в атмосфере  $O_2$  в отсутствие ДАК (3)

Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза кинетических кривых 1 и 2 рис. 2

Рис. 4. Кинетические кривые поглощения  $O_2$  при облучении пленок ПА без добавок (1) и в присутствии  $0,1$  моль/кг тетрацианэтоксилена (2)

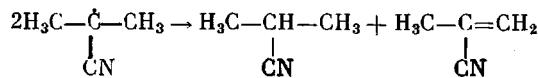
Поскольку  $O_2$  поглощается с измеримой скоростью в отсутствие ДАК (рис. 2, кривая 3), это отношение должно быть переменной величиной во всех случаях, кроме полной остановки окисления ПА. Особенностью же кинетических кривых 1 и 2 на рис. 2 оказалось практическое постоянство отношения  $p_2/p_1$  в любой момент измерения этих величин — вплоть до практически полного расходования ДАК. Отсюда следует однозначный вывод, что добавки ДАК в пределах точности выполненных измерений полностью останавливают фотоокисление ПА и что наблюдаемый эффект обусловлен не самим ДАК, а продуктами его превращения. Очевидно,

при этом кривые 1 и 2 (рис. 2), будучи представлены в координатах  $\ln \frac{p_{\text{пп}} - p}{p_{\text{пп}}} - t$ , должны трансформироваться в одну прямую линию с наклоном  $k$ . Величины  $(p_{\text{пп}})_1$  и  $(p_{\text{пп}})_2$  для такого построения находили подбором по методу наименьших квадратов, используя все экспериментальные точки кинетических кривых за исключением участка выхода этих кривых на плато, где разность  $p_{\text{пп}} - p$  могла оказаться меньшей, чем ошибка измерения величины  $p$ . Подбор проводили до достижения максимума коэффициента корреляции, определяя наиболее вероятную величину константы скорости  $k$ .

Расчет показал, что зависимости, полученные в инертной атмосфере и в атмосфере  $O_2$ , описываются с коэффициентом корреляции 0,9995 одной константой скорости газовыделения (фотораспада ДАК) по уравнению первого порядка:  $k = 0,54 \pm 0,01 \text{ ч}^{-1}$  при  $(p_{\text{пп}})_1 = 57,3 \cdot 10^{-3}$  и  $(p_{\text{пп}})_2 = 75,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (рис. 3). Полученная величина коэффициента корреляции означает практическую достоверность кинетического закона первого порядка и исключает значимость иных ошибок по сравнению с ошибкой единичного измерения давления, не превышающей в данной методике  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Поскольку же в отсутствие ДАК пленка ПА, например, за 9 ч поглощает  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $O_2$  (рис. 2, кривая 3), достигнутый эффект торможения фотоокисления ПА является заведомо более чем 10-кратным — результат рекордный для известных примеров защитного действия светостабилизаторов в несенсибилизированном фотоокислении ПА.

Таким образом, обнаружен первый пример практически полной остановки фотоокисления ПА путем введения в него подходящего светостабилизатора. Он показывает, что имеющиеся к настоящему времени практические достижения в светостабилизации ПА существенно уступают потенциальным возможностям торможения фотоокисления данных полимеров. Этот пример важен и для самой теории фотоокисления ПА [2], поскольку он является независимым подтверждением вывода о возможности практически полной остановки процесса. Близкие результаты получены и при испытании поведения в ПА двух других алифатических азоинициаторов: 4,4-азо-бис-(4-цианпентановой кислоты) и 1,1-дицианазо-бис-циклогексана.

Что касается использования обнаруженных эффектов (применение азосоединений не технологично), оно, конечно, обусловлено получением необходимого минимума сведений об их механизме. В качестве рабочей гипотезы, видимо, следует связывать ингибирующее действие с такими продуктами распада ДАК, которые не образуются в жидкой фазе. Подобное объяснение имеет основания. Известно, что в инертных жидких растворителях радикалы, образовавшиеся при распаде ДАК, погибают в реакциях рекомбинации. При распаде же ДАК в твердых средах оказывается существенной или преобладающей [9, 10] гибель этих радикалов в реакции диспропорционирования



(в качественных опытах четко хроматографически наблюдали различие состава продуктов распада ДАК в расплаве капролактама и в твердом ПА). Известно, что многие аналоги продуктов такой реакции, содержащие сильные электроноакцепторные группы, обладают высокой реакционной способностью по отношению к радикалам разного сорта. Достаточно типичен в этом отношении пример тетрацианэтилена [11]. К сожалению, защитное действие подобных веществ в полимерах оценивали ранее [1] только по их влиянию на эксплуатационные характеристики, а не на конкретные химические процессы.

Способность указанных соединений к торможению поглощения кислорода в том же режиме фотоокисления ПА проверили на добавках в ПА-548 очищенного возгонкой тетрацианэтилена. На рис. 4 представле-

ны кинетические кривые поглощения  $O_2$  пленками «чистого» ПА и пленками содержащими тетрацианэтилен. Как видно, хотя поглощение  $O_2$  полностью не подавлялось, получен большой защитный эффект. Действие тетрацианэтилена по механизму акцептирования свободных радикалов не вызывает сомнений, поскольку контрольные опыты по инициированному ДАК термическому окислению в расплаве модельного соединения (капролактама) показали полную остановку поглощения  $O_2$  в присутствии тетрацианэтилена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., 1972. 544 с.
2. Постников Л. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 181. № 5. С. 1151.
3. Пат. 151060 Венгрия.
4. Rieche A., Schon W. // Kunststoffe. 1967. В. 57. S. 49.
5. Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1284.
6. Lánská B., Postnikov L. M., Alexandrov A. L., Sebenda J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1981. V. 46. № 11. P. 2650.
7. Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2765.
8. Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2601.
9. Jaffe A. B., Skinner K. J., McBride J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 24. P. 8510.
10. Johnston L. J., de Mayo P., King Wong S. // J. Organ. Chem. 1984. V. 49. № 1. P. 20.
11. Зефиров И. С., Махоньев Д. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 637.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28.IV.1987

#### ON THE POSSIBILITY OF STOPPING OF THE PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF ALIPHATIC POLYAMIDES

Lukomskaya I. S., Makarov G. G., Postnikov L. M., Shlyapintokh V. Ya.

#### Summary

Introducing of azoisobutyric dinitrile into polyamide inhibits its photooxidation with efficiency unattainable for usual light stabilizers. This fact is assumed to be related with the inhibiting action of products formed from azoisobutyric dinitrile only in the solid phase.