

УДК 541(14+64) : 542.943

## МЕХАНИЗМ ФОТООКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ УСЛОВИЙ ОБЛУЧЕНИЯ

Вичутинская Е. В., Лукомская И. С., Постников Л. М.,  
Шляпинтох В. Я.

Исследовано фотоокисление алифатических ПА под действием света с длиной волны 313 нм, близкой к коротковолновой границе солнечного света у поверхности земли. Полученные данные позволили детализировать предложенный недавно механизм фотоокисления ПА и распространить его на весь диапазон условий облучения ПА, представляющих практический интерес.

В работе [1] был предложен механизм фотоокисления ПА, который впервые позволил дать количественное объяснение всем известным закономерностям этого сложного процесса. Новый механизм описывает, в частности, кинетику поглощения кислорода ПА в условиях их облучения светом, спектральные характеристики которого соответствуют верхней и нижней границам длин волн, представляющих практический интерес при светостарении данного класса полимеров. В этих крайних условиях различия закономерностей фотоокисления определяются только разной природой фотоинициирования: под коротковолновым светом ( $\lambda=253,7$  нм) оно осуществляется фотолизом амидных групп полимера, а под длинноволновым светом ( $\lambda>360$  нм) — фотолизом 1,2-кетимидов (К), являющихся промежуточными продуктами фотоокисления ПА.

В работе [1] обращено также внимание на возможность влияния и иных промежуточных продуктов на кинетику фотоокисления ПА. Это влияние может проявиться в еще не изученных режимах фотоокисления. Среди таких режимов особый интерес представляет сравнительно узкая область условий облучения ПА светом с длиной волны, близкой к коротковолновой границе солнечного света у поверхности земли. Изучение действия этого света (которое удобно моделировать выделением линии 313 нм из спектра ртутной лампы) помимо его практического интереса важно потому, что он не поглощается амидными группами, а о поглощении в этой области кетимидных групп нет сведений. Поэтому закономерности фотоокисления ПА под действием излучения с  $\lambda=313$  нм могут выявить необходимость изменения и дополнения механизма, предложенного в работе [1].

Фотоокисление пленок полиамидов ПА-6 и ПА-548 проводили в атмосфере кислорода под действием света 313 нм, выделяемого из спектра лампы ДРШ-1000. Поглощение кислорода и количество образующихся пероксидов измеряли по методикам, описанным ранее [2]. Кинетику затухания хемилюминесценции в постэффекте УФ-облучения ПА измеряли на хемилюминесцентной установке СНК-7 [3].

Кинетика поглощения кислорода характеризуется установлением постоянной скорости  $W_{O_2}$  этого процесса, как и при длинноволновом облучении [2]. В обоих случаях (рис. 1)  $W_{O_2}$  оказывается пропорциональной корню квадратному из интенсивности  $I_0$  падающего света. Постоянство  $W_{O_2}$  и пропорциональность между  $W_{O_2}$  и  $I_0^{1/2}$  возможны только в результате установления стационарной концентрации фотоиницирующего промежуточного продукта. Из рис. 1 видно, что инициирующее действие света с  $\lambda=313$  нм значительно выше, чем света с  $\lambda>360$  нм, поглощаемого кетимидом. Отсюда следует, что либо существует еще один фотоиницирую-

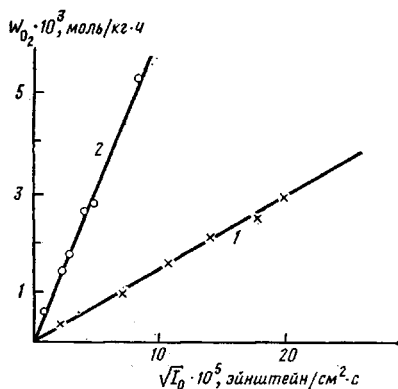


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости  $W_{O_2}$  фотоокисления ПА от интенсивности света  $I_0$ : 1 – свет  $365 \leq \lambda \leq 436$  нм, 2 – свет  $\lambda = 313$  нм

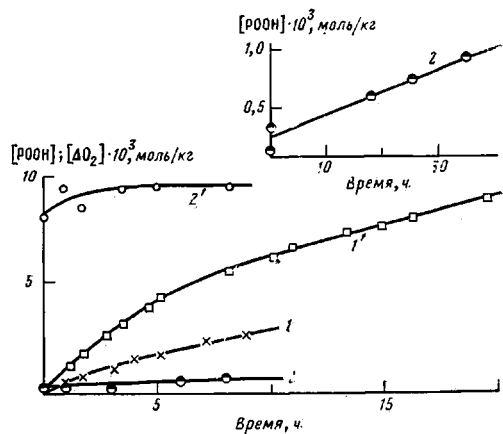


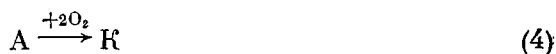
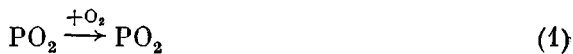
Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода (1, 1') и накопления гидропероксидов (2, 2') при облучении светом с  $\lambda = 313$  нм ( $I_0 = 1,2 \cdot 10^{-9}$  эйнштейн/см<sup>2</sup>·с) пленок ПА-548. 1, 2 – нетермоокисленные; 1', 2' – предварительно термоокисленные 1 ч при 136°

щий промежуточный продукт, либо у кетоимида есть значительное поглощение в области 313 нм. Оба эти объяснения можно учесть, включив в кинетическую схему ПА реакции еще одного фотоиницирующего промежуточного продукта ( $K'$ ). В рамках такой обобщенной схемы второе объяснение можно будет рассматривать как частный случай ( $K = K'$ ).

Если увеличение скорости под светом 313 нм связано с продуктом  $K'$ , то, основываясь на данных, представленных на рис. 2, можно утверждать, что он не является гидропероксидом. Это видно из отсутствия корреляции между концентрацией гидропероксида и скоростью окисления. При непрерывном росте концентрации гидропероксида (кривая 2) скорость окисления (кривая 1) уменьшается и затем становится постоянной. Для предварительно термоокисленного образца концентрация гидропероксида во много раз выше и несколько возрастает при облучении (кривая 2), однако скорость окисления (кривая 1') постепенно падает, а затем становится постоянной и равной скорости фотоокисления нетермоокисленного образца. Отсутствие инициирующей роли гидропероксидов в фотоокислении ПА было показано нами ранее [2] также для света с  $\lambda = 254$  и с  $\lambda > 360$  нм и в работе [4].

Продукт  $K'$  в обобщенной схеме механизма фотоокисления ПА должен играть роль кинетического аналога  $K$ , т. е. образовываться и расходоваться главным образом в термических («темновых») процессах, отличаясь от кетоимида своими характеристиками УФ-поглощения. Этот продукт, поскольку он также образуется из пероксидных макрорадикалов, может, например, содержать ту же  $\alpha$ -дикарбонильную группу, обеспечивающую распад макромолекул под действием радикалов, не изолированную от атома азота метиленовой группой. Таким образом, обобщенная схема фотоокисления ПА имеет вид





где  $PO_2$  — пероксидные макрорадикалы;  $r$  — низкомолекулярные радикалы;  $A$ ,  $K$  и  $K'$  — промежуточные продукты;  $B$  — конечный продукт.

Проверим, как влияют появившиеся в схеме дополнительные реакции (4') и (5') на интерпретацию результатов длинноволнового фотоокисления ПА, проведенную в работе [1] на основании более простой схемы механизма. Полагая для этих условий фотоокисления  $k_7=k_8=0$  и решая для стационарного режима (при малых  $I_0$ ) соответствующую схему систему алгебраических уравнений, получим для стационарной концентрации кетимида

$$[K] = \frac{k_2 k_3}{k_2' k_5} \frac{k_4}{k_4 + k_4'}$$

Это выражение отличается от прежнего [1] только появлением дополнительного множителя  $\frac{k_4}{k_4 + k_4'}$  при оценке величины  $[K]$ , которая таким

образом ранее была завышенной. Такой результат уточнения предложенной ранее схемы механизма представляется разумным, поскольку прежняя оценка  $[K] = 5,4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (при  $I_0 \rightarrow 0$ ) составляет слишком большую величину, которую вряд ли могли не зарегистрировать авторы многочисленных работ по анализу продуктов окисления полиамидов (см., например, обзор [5]).

Существенной особенностью механизма, вытекающей из его более общей схемы, является установление стационарной концентрации и дополнительного фотоиницирующего продукта  $[K'] = \frac{k_2 k_3}{k_2' k_5} \frac{k_4'}{k_4' + k_4}$  которая

также не зависит от  $I_0$  (при достаточно малых  $I_0$ ). Оба продукта ( $K$  и  $K'$ ) ведут цепь термического окисления ПА в любых режимах фотоокисления независимо от того, в каких из этих режимов они реально играют роль фотоинициаторов. В стационарных условиях (когда  $W_{O_2} - I_0^{1/2}$ ) отношение концентраций  $K$  и  $K'$  должно оставаться постоянным.

Таким образом, в случае справедливости предложенной обобщенной схемы облучение ПА светом с  $\lambda > 360$  и с  $\lambda = 313$  нм должно приводить к одинаковым стационарным концентрациям  $[K]$  и, следовательно,  $[K']$  в то время как облучение, например, светом с  $\lambda = 254$  формирует другие величины этих концентраций.

Такое следствие из предлагаемой схемы поддается независимой проверке. Как показано в работе [6], эффективная константа скорости  $k_r$  квадратичной гибели радикалов  $PO_2$  обратно пропорциональна величине  $[K]$ , т. е. в общем случае зависит от того, каким светом облучаются полиамиды. В работе же [7] было показано, что кинетика затухания хемилюмпнесценции, вызванной рекомбинацией радикалов в постэффекте облучения ПА, подчиняется различным закономерностям в зависимости от предыстории образцов, в частности от длины волны действующего на них света, изменявшейся в пределах 254–436 нм. Однако все эти различия исчезают после длительного облучения любых образцов длинноволновым светом  $365 \leq \lambda \leq 436$  нм, очевидно, из-за достижения постоянной величины

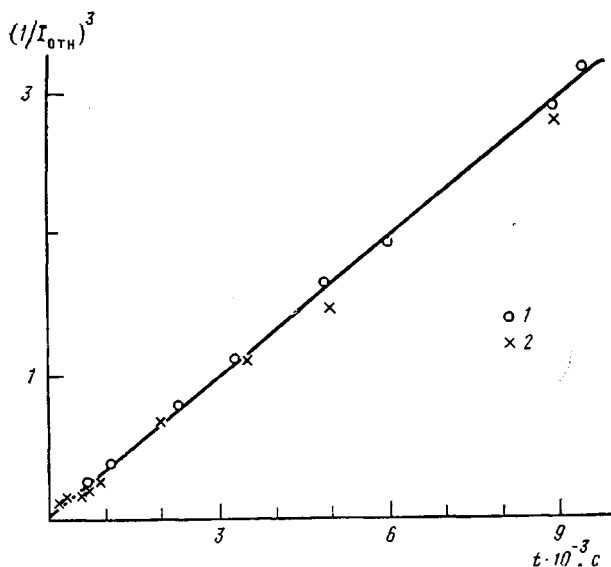


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых затухания хемилюминесценции в постэффекте облучения ПА светом с  $365 \leq \lambda \leq 436$  (1) и  $\lambda = 313$  нм (2)

[К]. Но тот же эффект должен получаться при действии на ПА света с  $\lambda = 313$  нм, если верна предлагаемая схема. Именно такой результат наблюдается экспериментально (рис. 3): хемилюминесценция ПА затухает одинаково в постэффекте их облучения как светом с  $\lambda = 313$  нм, так и светом с  $\lambda > 360$  нм.

Таким образом, в широком диапазоне условий, представляющих практический интерес при светостарении ПА, теперь не остается пробелов, затруднявших количественное описание фотоокисления ПА единой кинетической схемой. Все изученные режимы этого процесса можно охарактеризовать кинетическими параметрами, наиболее достоверные значения которых получаются из совместного решения уравнений, связывающих всю имеющуюся совокупность кинетических данных (скоростей окисления  $W_{O_2}$  и скоростей иницирования  $W_i$  при известных интенсивностях света  $I_0$ ). Из кинетической схемы имеем следующие выражения для  $W_{O_2}$  в различных условиях облучения.

Режим фотоокисления под действием света  $\lambda = 254$  нм

$$(W_{O_2})_I = \left(\frac{W_i}{2}\right)_I + (k_p - k_2') \frac{\left(\frac{W_i}{2}\right)_I}{2k_2'} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2' k_3}{\left(\frac{W_i}{2}\right)_I k_8}} \right] \quad (I)$$

Режим фотоокисления под действием света  $365 \leq \lambda \leq 436$  нм

$$(W_{O_2})_{II} = k_p \sqrt{\frac{k_3}{k_8 k_2'}} k_7 [K] I_0 + k_7 [K] I_0 \quad (II)$$

Режим иницирования фотоокисления бензофеноном

$$(W_{O_2})_{III} = \left(\frac{W_i}{2}\right)_{III} + k_p \sqrt{\frac{k_3}{k_8 k_2'}} \left(\frac{W_i}{2}\right)_{III} \quad (III)$$

Режим фотоокисления под действием света с  $\lambda = 313$  нм

$$(W_{O_2})_{IV} = k_p \sqrt{\frac{k_3}{k_8 k_2'}} k_7' [K'] I_0 + k_7' [K'] I_0 \quad (IV)$$

(Для режимов (II) и (IV) в этих уравнениях следует при больших  $I_0$  учитывать также зависимость  $[K]$  и  $[K']$  от  $I_0$ .)

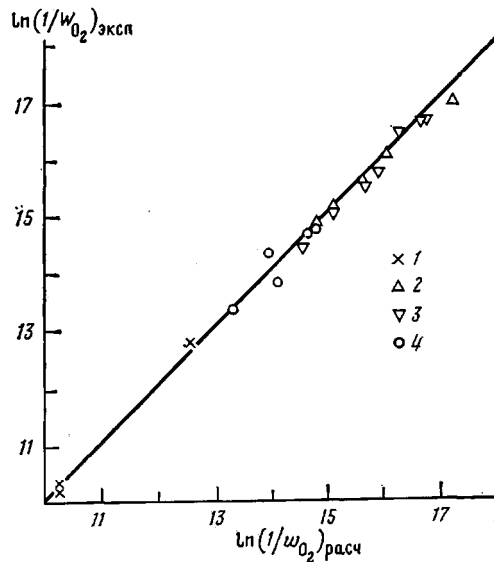


Рис. 4. Корреляция расчетных и экспериментальных величин скорости  $W_{O_2}$  фотоокисления ПА под действием света с  $\lambda=254$  (1),  $365 \leq \lambda \leq 436$  (2) и  $\lambda=313$  нм (3); 4 - фотоницирование окисления бензофеноном

Используя экспериментальные данные настоящей и предыдущей [6] работ и полагая известным [1] значение  $k_p = k_1 + 2k_2 + k_2' = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , находим из этих уравнений последовательно следующие значения параметров:  $\frac{k_3}{k_8 k_2'} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{с} / \text{см}$ ,  $k_7 [\text{K}] = 0,43 \text{ см}^2 \cdot \text{моль} / \text{эйнштейн} \cdot \text{кг}$ ,  $k_2' =$

$= 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_3/k_8 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$  (мало отличающиеся от оцененных ранее [1]) и параметра  $k_7' [\text{K}]' = 6,0 \text{ см}^2 \cdot \text{моль} / \text{эйнштейн} \cdot \text{кг}$ .

Значения  $W_{O_2}$ , заново рассчитанные по этим параметрам для всех четырех режимов фотоокисления, практически не отличаются от совокупности экспериментальных значений этой величины (рис. 4), что свидетельствует о правомочности проведенных оценок.

Имея теперь достаточно оснований для использования предлагаемой схемы механизма фотоокисления ПА, можно охарактеризовать область условий облучения этих полимеров, в которой скорость их окисления существенно зависит от природы фотохимического инициирования. Это область коротких кинетических цепей окисления  $\nu$ , соответствующая  $W_{O_2} \geq 7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / \text{кг} \cdot \text{ч}$ . При меньших скоростях окисления  $\nu \geq 12$ , что полностью нивелирует различия, связанные с природой инициирования.

В естественных условиях солнечного облучения интенсивность доходящего до земли света с  $\lambda \leq 320 \text{ нм}$  не превышает  $3 \cdot 10^{-10} \text{ эйнштейн} / \text{см}^2 \cdot \text{с}$  [8]. Тогда  $W_i = k_7 [\text{K}] I_0 = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль} / \text{кг} \cdot \text{с}$  для света с  $\lambda > 360 \text{ нм}$  и  $W_i' = k_7' [\text{K}]' I_0 = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль} / \text{кг} \cdot \text{с}$  для света с  $\lambda = 313 \text{ нм}$ . Даже максимальная из этих величин обеспечивает скорость окисления  $W_{O_2} = 1,37 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{кг} \cdot \text{с}$  и длину кинетической цепи 15,5 звеньев.

Отсюда следует практический вывод, что результаты натуральных испытаний светостойкости ПА не могут зависеть от природы фотохимического инициирования (если, конечно, ПА не содержат искусственно добавленных фотоинициаторов). Иначе обстоит дело при ускоренных испытаниях светостойкости, проводимых при высоких  $I_0$ , которым соответствуют низкие значения  $\nu$ . В таких условиях связь между  $W_i$  и  $W_{O_2}$  становится неоднозначной. Она определяется по аналогии с работой [1] соотношением вкладов процессов, характеризуемых параметрами  $k_7$ ,  $k_7'$  и  $k_8$ , зависящими от длины волны света. В частных же случаях изученных режимов фотоокисления связь между  $W_i$  и  $W_{O_2}$  однозначна при любых интенсивностях света. Она позволяет экстраполировать результаты ускоренных испытаний за пределы условий этих испытаний.

Полученные данные показывают, что описанный в работе [1] новый механизм фотоокисления с предложенным в настоящей работе небольшим дополнением его схемы хорошо объясняет все известные количественные закономерности этого процесса во всем диапазоне представляющих практический интерес условий облучения алифатических ПА.

Необходимость дальнейшей детализации нового механизма ставит на очередь задачу непосредственного измерения абсолютных концентраций фотоиницирующих промежуточных продуктов ( $[K]$  и  $[K']$ ), которые пока оценены с точностью до постоянного, но неопределенного множителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Постников Л. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1152.
2. Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2765.
3. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., 1966. С. 300.
4. Roger A., Sallet D., Lemair J. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 579.
5. Марголин А. Л., Постников Л. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 1106.
6. Постников Л. М., Вичутинская Е. В., Лукомская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2175.
7. Постников Л. М., Лукомская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1326.
8. Hirt R. C., Searle N. Z. // *Appl. Polymer Symp.* 1967. V. 4. P. 61.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VII.1987

#### MECHANISM OF PHOTOOXIDATION OF ALIPHATIC POLYAMIDES IN THE WIDE RANGE OF IRRADIATION CONDITIONS

Vichutinskaya Ye. V., Lukomskaya I. S., Postnikov L. M.,  
Shlyapintokh V. Ya.

#### Summary

Photooxidation of aliphatic polyamides under the action of light of the 313 nm wave length close to the short-wave boundary of the sun light near the Earth surface has been studied. The obtained data permit to elaborate the mechanism of photooxidation of polyamides proposed recently and to spread it on all the range of irradiation conditions being of practical interest.