

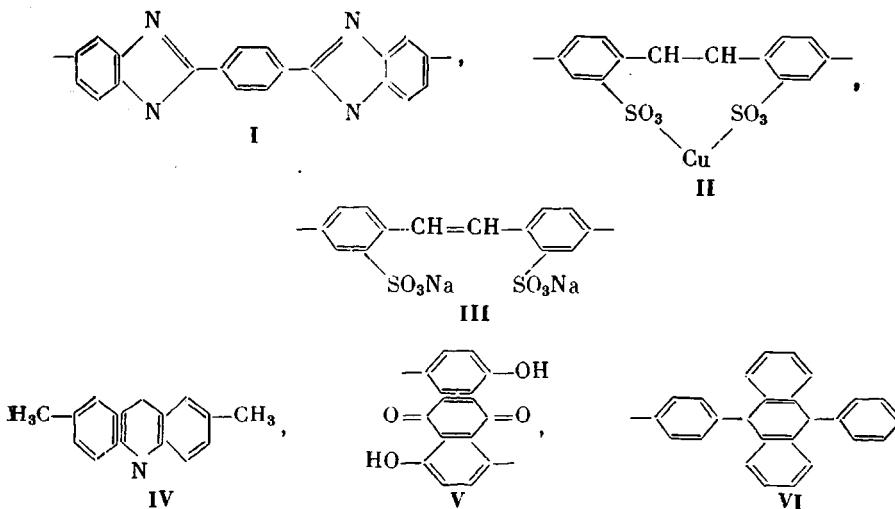
© 1991 г. В. Б. Иванов, В. В. Селихов, Н. Н. Барашков,  
В. Н. Высоцкий, Ю. Ю. Яковлев, Р. А. Садекова

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МОДИФИЦИРУЮЩИХ  
ГРУПП И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФОТООКИСЛЕНИЕ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИАМИДОВ

Изучена кинетика расходования модифицирующих групп при фотоокислении поликаапроламиды, фенилона и терлоне и определены квантовые выходы поглощения кислорода и накопления карбоксильных групп при фотоокислении этих модифицированных полимеров. Показано, что модифицирующие группы могут участвовать в инициировании фотоокисления, которое протекает по свободнорадикальному непрерывному механизму. Под действием коротковолнового УФ-света с  $240 < \lambda < 280$  нм инициирование осуществляется с участием нерелаксированных возбужденных состояний хромофорных групп полимера и(или) модифицирующих групп.

В настоящее время одним из основных направлений работ по созданию новых материалов является модификация полимеров с целью придания им необходимых свойств. По сравнению с методами, основанными на введении низкомолекулярных люминесцирующих или сильно поглощающих добавок, меняющих оптические свойства полимеров, введение модифицирующих структур в макромолекулу имеет ряд преимуществ, в том числе более высокую равномерность распределения и неэкстрагируемость. Светостойкость является одной из важных эксплуатационных характеристик данных материалов, так как определяет изменение их оптических свойств. Поэтому изучение светового старения модифицированных полимеров, в частности ПА, является актуальным.

В отличие от достаточно детально исследованного фотолиза и фотоокисления немодифицированных алифатических ПА [1], а также в некоторой степени ароматических ПА [2, 3], фотоокисление модифицированных ПА практически не изучено. Основными задачами данной работы было изучение устойчивости ряда модифицированных ПА к действию коротковолнового и длинноволнового УФ-света, а также анализ связи между количеством поглощенного  $O_2$ , накоплением кислородсодержащих продуктов и расходованием модифицирующих структур.



Модифицированные ПКА со звеньями I и III получали по методике [4] сополиконденсацией  $\epsilon$ -капролактама с хромофорными диаминами (ХДА) в расплаве. Синтез модифицированных ароматических ПА, содержащих хромофорные группы II, IV–VI осуществляли одностадийной (II, IV–VI) или двустадийной (V) поликонденсацией с использованием соответствующих ХДА, *m*-фенилен- или *n*-фенилендиамина, а также тере- или изофталоилхлорида в DMAA (фенилон) или DMAA, содержащем 3% LiCl (терлон) при 0–5° в течение 1–2 ч.

Пленки ПКА, фенилона или терлона готовили из растворов в гекса-фторпропаноле, DMAA, содержащем 1% LiCl или в  $H_2SO_4$  (98%). Органические растворители удаляли медленным испарением при комнатной температуре или при 50°, а  $H_2SO_4$  – отмыванием водой. Готовые пленки отслаивали от стеклянной подложки и промывали дистиллированной водой.

Скорость поглощения  $O_2$  определяли манометрически па установке с чувствительностью  $3 \cdot 10^{-8}$  моль [5], используя в качестве поглотителя летучих продуктов КОН. За накоплением карбоксильных групп следили спектрофотометрически по изменению оптической плотности в ИК-области при 1710  $cm^{-1}$ , а за расходованием хромофорных групп – по убыли соответствующих полос поглощения в УФ- и видимой области. Спектры поглощения образцов регистрировали с помощью спектрофотометров «Specord IR-75» и «Specord UV-VIS». Образцы облучали светом ламп ДБ-60 ( $\lambda=254$  нм) или светом ртутных ламп высокого давления ДРШ-1000 или ДРШ-120. Интенсивность света определяли актинометром АТ-50 и химическими актинометрами.

Поглощение  $O_2$ , а также накопление карбоксильных групп при облучении ПА на воздухе при комнатной температуре протекает со значительной скоростью с самого начала процесса. При более значительных временах облучения скорость окисления ряда образцов снижается, особенно в тех случаях, когда полимер содержит неустойчивые хромофорные группы, быстро расходующиеся при облучении. Это торможение, по-видимому, связано с глубоким окислением поверхностного слоя, которое достигается при относительно небольших средних глубинах окисления из-за сильного поглощения света в исследуемых образцах. В таблице суммированы данные по начальным скоростям  $w_0$  и квантовым выходам  $\Phi_0$  фотореакции изученных полимеров, характеризующим их светостойкость в условиях незначительного расходования модифицирующих структур. Видно, что модификация может приводить как к заметному снижению, так и к существенному увеличению светостойкости.

Спектр поглощения модифицированных ПА значительно сдвинут в длинноволновую область, а во многих случаях наблюдаются и отдельные полосы в видимой области. Спектрофотометрическое исследование расходования модифицирующих структур свидетельствует о снижении скорости процесса со временем. По-видимому, это обусловлено в первую очередь экранирующим действием полимера и продуктов превращения модифицирующих групп, а также в некоторой степени вкладом поглощения продуктов превращения этих групп в анализируемой области. Высокая начальная скорость расходования модифицирующих групп  $w_m$ , а также пропорциональность  $w_m$  концентрации групп указывает на то, что превращение групп осуществляется под действием непосредственно поглощающего ими света.

В таблице приведены рассчитанные по начальным участкам значения  $w_m$  и квантовых выходов расходования модифицирующих групп  $\Phi_m$  при облучении ПА. Из представленных данных следует, что между поглощением  $O_2$  и накоплением карбоксильных групп для фенилона и ПКА наблюдается хорошая качественная и количественная корреляция. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [3], в которой показано, что карбоксильные группы являются основными продуктами

Скорости  $w$  и квантовые выходы  $\Phi$  поглощения кислорода ( $w_0, \Phi_0$ ), накопления карбоксильных групп ( $w_{\text{к.г}}, \Phi_{\text{к.г}}$ ) и расходования модифицирующих групп ( $w_m, \Phi_m$ ) при фотоокислении полиамидов под действием света с  $240 \leq \lambda \leq 280$  нм лампы ДРШ-1000 ( $w_0, \Phi_0$ ) или ДРШ-120 ( $w_{\text{к.г}}, \Phi_{\text{к.г}}, w_m$  и  $\Phi_m$ )\*

Модифицирующие группы (концентрация, %)	$w_0^{**} \cdot 10^6$	$\Phi_0 \cdot 10^4$	$w_{\text{к.г}} \cdot 10^{10}$	$\Phi_{\text{к.г}} \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^6$	$\Phi_m \cdot 10^4$
Поликаропамид						
I (—)	2,2(1,1)	2,7	1,0	3,6	—	—
I (0,5)	2,4(2,5)	3,0	1,0	3,6	0,54	1,9
I (2,0)	8,8(2,6)	11	1,3	4,7	2,9	10
II (2,0)	6,6(3,5)	8,3	0,93	3,3	2,1	7,5
Фенилон						
III (—)	3,1(1,5)	3,9	0,6	2,1	—	—
III (1,3)	2,6(1,4)	3,2	—	—	—	—
III (10)	5,1(0,8)	6,4	—	—	—	—
IV (0,4)	—	—	1,2	4,1	—	—
IV (0,5)	7,4(2,8)	9,2	1,2	4,1	0,12	0,42
IV (1,0)	8,1(2,9)	10	1,2	4,1	0,23	0,81
V (1,0)	1,9(2,4)	2,4	0,5	1,7	0,073	0,026
Терлон						
III (—)	1,2(0,84)	1,5	0,14	0,5	—	—
III (10)	0,54(0,4)	0,68	0,06	0,21	—	—
VI (3,0)	0,27(0,2)	0,34	—	—	—	—
VI (10)	1,8(0,82)	2,2	0,10	0,36	—	—
V (3,0)	0,67(0,4)	0,84	—	—	0,01	0,02

\* Интенсивность света лампы ДРШ-1000 с  $240 \leq \lambda \leq 280$  нм составляет  $8,0 \cdot 10^{-6}$ , а лампы ДРШ-120 —  $2,8 \cdot 10^{-7}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·мин. Значения скоростей выражены в моль/см<sup>2</sup>·мин и определены с погрешностью 20—30%. При вычислении  $w_{\text{к.г}}$  использовано значение коэффициента экстинкции 500 л/моль·см.

\*\* Значения в скобках — скорости фотоокисления под действием света с  $\lambda > 280$  нм и интенсивностью  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·мин.

фотоокисления немодифицированного поли-1,3-фениленизофталамида. Некоторое количественное несовпадение эффектов, проявляющееся в меньшем изменении при модификации квантовых выходов накопления карбоксильных групп  $\Phi_{\text{к.г}}$  по сравнению с  $\Phi_0$ , наиболее вероятно, вызвано тем, что первые из-за малой чувствительности анализа определяются при длительном облучении, когда происходит заметное расходование модифицирующих групп. Это, по-видимому, является причиной плохой количественной корреляции между  $\Phi_0$  и  $\Phi_{\text{к.г}}$  для терлона, обладающего существенно более высокой светостойкостью. Корреляция между  $\Phi_m$  и  $\Phi_0$ , а также характер зависимости  $w_m$  и  $w_0$  от концентрации модифицирующих групп свидетельствует об их непосредственном участии в фотохимическом инициировании фотоокисления. Более низкие значения  $\Phi_m$  в фенилоне по сравнению с  $\Phi_0$  (таблица) могут быть обусловлены регенерацией этих групп и связанным с этим каталитическим характером их фотохимического действия.

Полученные в работе значения  $w_0$ , а также  $w_m$  свидетельствуют о том, что при значительном (до 20 раз) изменении интенсивности света  $I$ ,  $w \sim I$ , а  $\Phi$ , следовательно, не зависит от  $I$ . От спектрального состава света, однако,  $\Phi$  зависит сильно. Как следует из приведенных в таблице данных,  $w_0$  для ПА при действии длинноволнового света с  $\lambda > 280$  нм, как правило, значительно (в 2—6 раз) ниже, чем при действии света с  $240 \leq \lambda \leq 280$  нм, в то время как  $I$  длинноволнового света в области  $280 < \lambda \leq 365$  нм, сильно поглощаемого практически всеми образцами модифицированных ПА, более чем в 2 раза выше, чем коротковолнового. В то же время для света с  $240 \leq \lambda \leq 280$  нм и света с  $\lambda = 254$  нм величины  $\Phi_{\text{к.г}}$  практически одинаковы.

ковы, т. е. в диапазоне  $240 \leq \lambda \leq 280$  нм значение  $\Phi$  не зависит от  $\lambda$ . Для фенилона, например, это представляется вполне естественным, поскольку граница между длинноволновой полосой поглощения (переход  $S_1 \leftarrow S_0$ ) и коротковолновой ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), судя по спектрам поглощения тонких пленок, находится вблизи 300 нм. Следовательно, под действием коротковолнового излучения фотоокисление ароматических ПА протекает из нерелаксированных состояний ( $S_2$  или высших триплетных), что соответствует данным о фотохимии низкомолекулярных ароматических амидов в растворах [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголин А. Л., Постников Л. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 1106.
2. Toy M. S., Stringham R. S. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 83.
3. Carlsson D. M., Gan L. H., Parnell R. D., Wiles D. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1973. V. 11. № 11. P. 683.
4. Барашков Н. Н., Высоцкий В. Н., Григорьева И. Н. // Хим. волокна. 1987. № 6. С. 38.
5. Ефремкин А. Ф. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1986. 196 с.
6. Carlsson D. M., Gan L. H., Wiles D. M. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. № 15. P. 2337.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
17.07.90

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Кarpova

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. И. Ш. Магафуров, В. А. Тополкаев, Э. Ф. Олейник  
**ПЛАСТИЧНОСТЬ ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ.  
РОЛЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

Изучено влияние двух типов остаточных изменений в структуре эпоксидного полимера, возникающих в результате предварительного пластического деформирования, на диаграмму деформирования σ-ε. Структурные изменения первого типа (так называемые сдвиговые трансформации), восстанавливающиеся при нагревании в пределах стеклообразного состояния полимера, приводят к затруднению в последующем развитии пластической деформации. Под остаточными изменениями второго типа понимаются крупномасштабные трансформации с конформационными перестройками в цепях макромолекул, восстанавливающиеся при нагревании только в интервале стеклования. Появление остаточных изменений второго типа в структуре материала вызывает рост пластичности эпоксидного полимера.

Природа деформационных процессов в аморфных твердых телах и стеклообразных полимерах вызывает большой интерес исследователей [1, 2]. Множество факторов оказывают заметное влияние на макрохарактеристики деформации таких объектов. Одним из них является предварительная деформация образцов.

Известно, что наличие остаточных пластических деформаций в кристаллических материалах, например в металлах, приводит к повышению предела текучести образца при его повторном деформировании. Это связано с торможением процессов зарождения, размножения и роста дислокаций в среде, подвергнутой предварительному деформированию [3, 4]. В полимерных материалах влияние остаточных деформаций на диаграмму