

© 1992 г. Т. С. Поправко

КИНЕТИКА НЕСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА: ИЗМЕНЕНИЯ УФ- И ИК-СПЕКТРОВ В ОБЛАСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ АМИДНЫХ ГРУПП

Изучено изменение ультрафиолетовых и инфракрасных спектров тонких пленок поликапроамида при облучении светом 254 нм на воздухе. Найдено, что в области собственного поглощения амидных групп (в УФ при $51\ 000\ \text{см}^{-1}$ и в ИК при $1640\ \text{см}^{-1}$) оптическая плотность падает линейно со временем облучения, причем относительная скорость ее изменения в ультрафиолете в 4,5 раза выше, чем в инфракрасной области. Анализ литературных данных, касающихся состава продуктов фотоокисления и их спектров поглощения, приводит к выводу, что наблюдаемые спектральные изменения должны в основном отражать убыль вторичных амидных групп и накопление первичных амидных групп вместе с разрывами полимерной цепи. Исходя из этих представлений, вычислен квантовый выход расходования вторичных амидных групп, который оказался близким к квантовому выходу разрывов, известному из литературы.

При фотоокислении алифатических полiamидов вторичные амидные группы $-\text{CONH}-$ расходуются. Поскольку эти группы имеют характерные полосы поглощения как в ультрафиолетовой, так и в инфракрасной области, за их расходованием можно было бы следить по изменению оптической плотности в области их собственного поглощения. Хотя фотоокислению полiamидов посвящено множество работ [1–7], измерения такого типа до сих пор не проводились. Еще в 1977 г. мы показали, что при фотолизе смешанного полiamида ПА-548 падает оптическая плотность в далеком ультрафиолете при $\lambda=200\ \text{нм}$ вблизи максимума поглощения амидных групп [8]. В настоящей работе прослежена кинетика изменения спектров поглощения тонких пленок поликапроамида (ПКА) под действием ультрафиолета $\lambda=254\ \text{нм}$ на воздухе в двух областях поглощения амидных групп: в далеком ультрафиолете и в инфракрасной области (полоса Амид I). Сделана попытка интерпретировать наблюдаемые спектральные изменения.

Образцы для облучения готовили в виде тонких ($0,1$ – $3,0\ \text{мкм}$) прозрачных пленок ПКА. Свободные пленки отливали на стекле из 10%-%ного раствора ПКА в 85%-%ной муравьиной кислоте с добавлением 20 об. % концентрированной HCl [9]. Пленки на подложке получали на пластинках из плавленого кварца марки КУ или на пластинках из NaCl. Для этого пластиинки вытягивали из 2–5%-%ного раствора ПКА во фторпропаноле, очищенном перегонкой.

Спектры поглощения пленок в инфракрасной области регистрировали на спектрофотометре «Specord IR-75» («Carl Zeiss», Jena) в диапазоне 1800 – $1300\ \text{см}^{-1}$ со спектральной шириной щели $1,5$ – $1\ \text{см}^{-1}$. Оптическую плотность в максимуме полосы Амид I ($1640\ \text{см}^{-1}$) вычисляли методом базисной линии. Способ проведения базисной линии показан на рис. 1, б.

Спектры поглощения пленок в ультрафиолетовой и видимой области получали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» («Carl Zeiss», Jena) в диапазоне $52\ 000$ – $14\ 000\ \text{см}^{-1}$. Уровень рассеянного света в далеком ультрафиолете измеряли с помощью 2 м. раствора Na_2CO_3 , [10]. Он составлял 0,5% при $50\ 000\ \text{см}^{-1}$ и 1,0% при $51\ 000\ \text{см}^{-1}$. Таким образом, рассеянный свет не мог заметно исказить измерения оптической плотности при $51\ 000\ \text{см}^{-1}$, которая не превышала 0,7.

Толщину свободных пленок измеряли тремя методами: на вертикальном оптиметре ИЗВ-2; методом взвешивания с использованием плотности

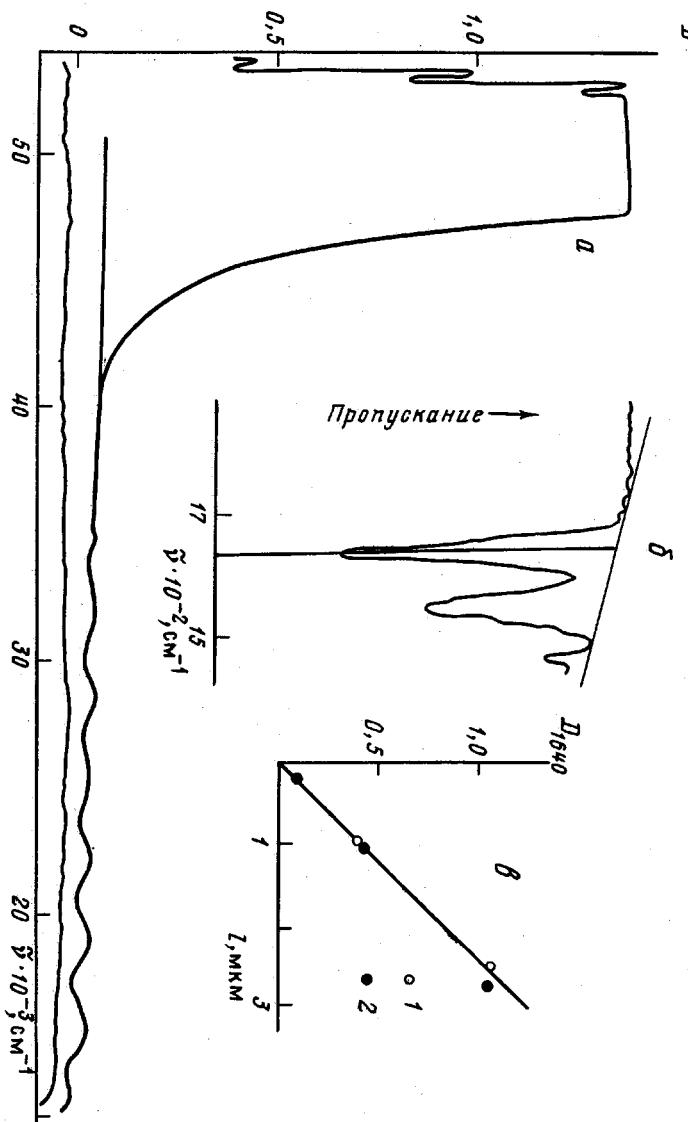


Рис. 1. Спектр поглощения свободной пленки поликарбамида толщиной 1 мкм в УФ и видимой области (a); ИК-спектр пленки ПКА на подложке NaCl в области полос Амид I – Амид II (b) (показан способ проходения близкой линии и измерения $D_{1840} \text{ см}^{-4}$); b – зависимость D_{1840} от толщины пленки t (измерена по интерференции в видимой области (1), другими методами (2)).

ПКА 1,13 г/см³; по картине интерференциальных волн в видимой области спектра (рис. 1, а), причем толщину l определяли по формуле $l = (2n\Delta\tilde{v})^{-1}$, где $n=1,53$ – показатель преломления ПКА [11], $\Delta\tilde{v}$ – расстояние в см⁻¹ между соседними максимумами или минимумами оптической плотности [12].

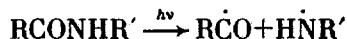
Для определения толщины пленок на подложке предварительно изменили молярные коэффициенты экстинкции ПКА. Для свободной пленки ПКА при 217 нм найдено значение $\epsilon_{217}=430$ л/моль·см. Использовав это значение для более тонких пленок на кварцевой подложке, определено $\epsilon_{196}=8000$ л/моль·см при 51 000 см⁻¹ (196 нм) вблизи максимума поглощения амидных групп. Этими значениями в пользовались затем для определения толщины пленок на кварцевой подложке. Значение ϵ_{217} было использовано также для пленок на подложке из NaCl для нахождения их толщины и коэффициента экстинкции в инфракрасной области в максимуме полосы Амид I (1640 см⁻¹). Было найдено, что $\epsilon_{1640}=400$ л/моль·см.

Оптическая плотность при 1640 см⁻¹ была пропорциональна толщине пленки (рис. 1, б). Коэффициент поглощения $K=0,400$ мкм⁻¹; полуширина полосы Амид I составляла 26 см⁻¹.

Облучение пленок проводили ртутью лампой низкого давления БУВ-60П, которая давала квазимонохроматическое излучение $\lambda=253,7$ нм с интенсивностью $I_0=2 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с. Интенсивность излучения изменили с помощью актинометра – пленки ПММА с известной толщиной (около 1 мкм), в которой под действием облучения образуются двойные связи с квантовым выходом 0,5; количество двойных связей определяли по их оптической плотности при 200 нм и $\epsilon_{200}=11\,500$ л/моль·см [13].

На рис. 2 показано изменение УФ-спектра поглощения пленки ПКА толщиной 0,075 мкм при облучении светом $\lambda=254$ нм, $I_0=2 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с. Видно, что падение оптической плотности полосы поглощения амидных групп во времени происходит линейно (рис. 3, а). В инфракрасном спектре оптическая плотность полосы Амид I (D_{1640}) также падает линейно со временем облучения (рис. 3, б). Однако относительные скорости изменения оптической плотности $\Delta D/D_0\Delta t$ в ультрафиолете и в полосе Амид I не одинаковы: в ультрафиолете значение $\Delta D/D_0\Delta t=1,587 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, что в 4,5 раза выше, чем в ИК, где $\Delta D/D_0\Delta t=0,38 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹.

Для интерпретации этих экспериментальных данных необходимо рассмотреть, как поглощают в УФ и ИК-области главные продукты фотокисления и каковы эти продукты. Как известно, фотоокисление алифатических полиамидов протекает посредством радикальных цепных реакций [1–7]. При коротковолновом облучении ($\lambda < 300$ нм) первичной инициирующей реакцией является прямой фотолиз амидной группы



В результате фотоокисления получается обширный набор продуктов, среди которых можно выделить относительно стабильные (первичные амиды, кислоты, вода, альдегиды) и довольно нестабильные по отношению к дальнейшему окислению, фотолизу или гидролизу – такие, как гидропроксиды, перокислоты, N-ациламиды (имида), N-формиламиды, N-гидроксиамиды. Фотоокисление приводит также к разрывам полимерных цепей. Эти разрывы можно разделить на первичные (разрывы в актах первичного фотоинициирования) и вторичные (разрывы в результате продолжения цепи). Новые концевые группы, возникающие в результате первичного разрыва, – это карбонильная группа (в виде карбоксила, альдегида или перокислоты) и первичная аминогруппа. В результате вторичного разрыва возникает первичная амидная группа и те же виды карбонилов. Число вторичных разрывов, по-видимому, больше, чем число первичных.

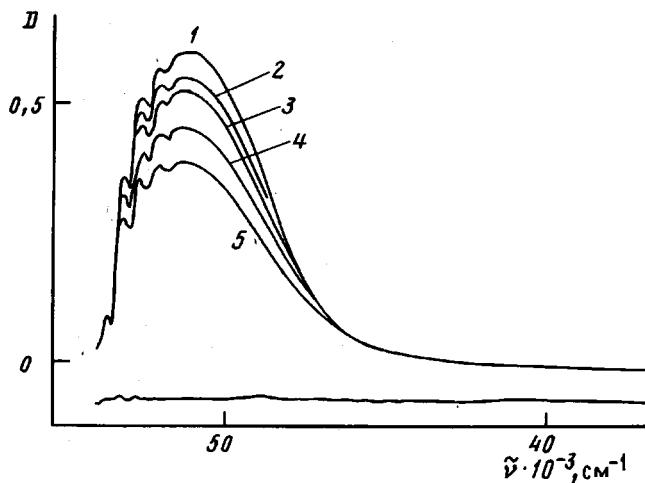


Рис. 2. Изменение УФ-спектра поглощения пленки ПКА толщиной 0,075 мкм на кварцевой подложке при облучении ультрафиолетом $\lambda=254$ нм, $I_0=2,0 \cdot 10^{15}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$. Продолжительность облучения 0 (1), 16 (2), 22 (3), 46 (4) и 65 ч (5)

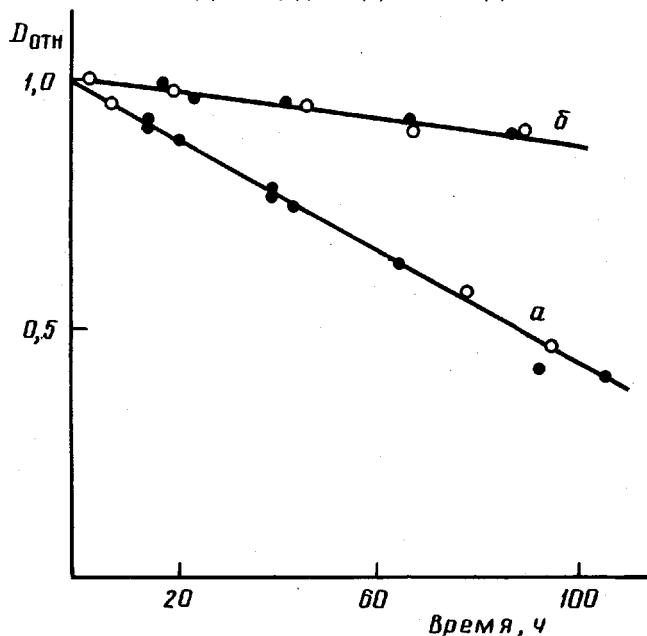
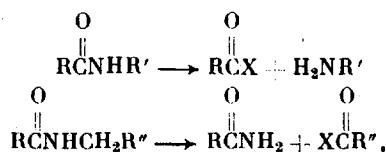


Рис. 3. Изменение оптической плотности D пленок ПКА в УФ-области при $\nu=51\,000$ см $^{-1}$, $\lambda=196$ нм (а) и в ИК-области при $\nu=1640$ см $^{-1}$ (б) в зависимости от продолжительности облучения ($\lambda=254$ нм, $I_0=2 \cdot 10^{15}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$). а – начальная толщина пленки на кварце 0,075 (темные точки) и 0,18 мкм (светлые); б – на графике отложены результаты двух кинетических опытов на разных образцах ПКА на NaCl практически одинаковой начальной толщины $l=1,21$ мкм: $D_0=0,485$ (темные точки) и $D_0=0,482$ при 1640 см $^{-1}$ (светлые)

На это указывает существенная длина цепи $n=6-9$ при фотоокислении ПКА светом 254 нм [3, с. 134; 14]. Общее количество разрывов цепей должно быть близко к количеству возникших первичных амидных групп [3, с. 223]. Первичные амидные группы, карбоксильные и альдегидные группы являются главными продуктами фотоокисления. Хотя для первич-

ных амидных групп не имеется метода прямого анализа, об их высоком содержании свидетельствует большое количество амиака, выделяющегося после кислотного гидролиза фотоскисления ПКА [15].

Итак, для интерпретации экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, необходимо прежде всего рассмотреть, какие спектральные изменения должны произойти в результате превращений



где R, R', R'' – алкильные группы, а X=H, OH или OOH.

Вторичные амиды имеют в УФ-спектре сильную полосу $\pi\pi^*$ -перехода с $\lambda_{\max}=184-188$ нм для мономерных амидов в растворе [16], а твердые полиамиды около 190 нм [17]. У первичных амидов эта полоса сдвинута в сторону коротких волн: в воде сдвиг относительно небольшой – для мономеров $\lambda_{\max}=182-184$ нм [16], в органических растворителях сдвиг больше – $\lambda_{\max}<180$ нм в циклогексане [16], и $\lambda_{\max}=175$ нм в μ -циклогексане с 2% пропионитрила [18]. В этой же области находится сильная полоса поглощения имидов ($\lambda_{\max}=191$ нм [18]), но имиды не накапливаются при фотоинициировании светом 254 нм [5, 6]. Здесь же поглощают первичные аминогруппы ($\epsilon_{190}=500$ [19]), но аминогруппы очень мало в ПКА [2, 3, 5, 6]. При 196 нм вряд ли можно заметить также поглощение гидропероксидных ($\epsilon_{200}=70$ [19]), карбоксильных, альдегидных и перкислотных групп.

Таким образом, при фотоокислении ПКА при облучении светом 254 нм уменьшение оптической плотности при 196 нм должно определяться в основном убылью вторичных амидных групп Δc и разностью коэффициентов экстинкции вторичных ϵ^{II} и первичных ϵ^{I} амидов при 196 нм:

$$\Delta D_{196} = (\epsilon_{196}^{\text{II}} - \epsilon_{196}^{\text{I}}) \Delta Cl$$

Хотя значение $\epsilon_{196}^{\text{I}}$ неизвестно, есть основания полагать [16], что $\epsilon_{196}^{\text{I}} \ll \epsilon_{196}^{\text{II}}$. В таком случае величину ΔD_{196} можно использовать для вычисления квантового выхода расходования исходных амидных групп.

В ИК-спектре у вторичных амидов в твердом состоянии полоса Амид I расположена при $1640-1648 \text{ см}^{-1}$ [20, 21]. У первичных амидов (твердых) она сдвигается в сторону коротких волн – до $1655-1650 \text{ см}^{-1}$ [20], в таблицах с KBr – до $1669 \pm 9 \text{ см}^{-1}$ [21]. Полоса Амид II у первичных амидов (твердых) занимает почти точно положение полосы Амид I вторичных амидов – ее $\tilde{\nu}_{\max}=1650-1620 \text{ см}^{-1}$ [22] или $1631 \pm 11 \text{ см}^{-1}$ [21]. Вблизи 1640 см^{-1} находятся также полосы деформационных колебаний воды, первичных аминов [23] и, по-видимому, имидов [24]. Полосы валентных колебаний карбонильной группы кислот, альдегидов и перкислот ($1700-1730 \text{ см}^{-1}$) выходят за пределы рассматриваемой области. Итак, в ходе фотоокисления ПКА на полосу Амид I исходных амидных групп должна накладываться лишь полоса первичных амидов. Возможно, что надо учитывать вклад воды, которая является продуктом фотоокисления. Вклады аминов и имидов вряд ли будут заметны в условиях наших опытов. Если пренебречь вкладом воды, то

$$\Delta D_{1640} = (\epsilon_{1640}^{\text{II}} - \epsilon_{1640}^{\text{I}}) \Delta Cl$$

В этом случае отношение относительных скоростей уменьшения оптической плотности в УФ- и ИК-областях будет равно

$$\frac{\Delta D_{196}}{D_0 \Delta t} : \frac{\Delta D_{1640}}{D_0 \Delta t} = \frac{\varepsilon_{196}^{\text{II}} - \varepsilon_{196}^{\text{I}}}{\varepsilon_{196}^{\text{II}}} : \frac{\varepsilon_{1640}^{\text{II}} - \varepsilon_{1640}^{\text{I}}}{\varepsilon_{1640}^{\text{II}}} = \frac{1 - \varepsilon_{196}^{\text{I}} / \varepsilon_{196}^{\text{II}}}{1 - \varepsilon_{1640}^{\text{I}} / \varepsilon_{1640}^{\text{II}}} = 4,5$$

Отсюда видно, что неравенство относительных скоростей может объясняться просто тем, что $(\varepsilon_{196}^{\text{I}} / \varepsilon_{196}^{\text{II}}) < (\varepsilon_{1640}^{\text{I}} / \varepsilon_{1640}^{\text{II}})$, т. е. тем, что наложение полос поглощения первичных и вторичных амидов в ИК-спектре выражено больше, чем в УФ-спектре.

Кинетика уменьшения оптической плотности в ультрафиолете была использована нами для оценки квантового выхода расходования исходных амидных групп ПКА (при допущении, что $\varepsilon_{196}^{\text{I}} \ll \varepsilon_{196}^{\text{II}}$)

$$\Phi_A = \frac{k}{2300 \varepsilon_{254}^{\text{ПКА}} I_0},$$

где $\varepsilon_{254}^{\text{ПКА}} = 7,44$ л/моль·см [25], $I_0 = 2 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с = $3,33 \cdot 10^{-9}$ Э/см²·с;

$$k = \frac{\Delta C}{C_0 \Delta t} = \frac{\Delta D}{D_0 \Delta t} = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$$

Отсюда $\Phi_A = 2,8 \cdot 10^{-2} \approx 0,03$. Это значение Φ_A близко к квантовому выходу разрывов Φ_s , который на воздухе составлял 0,015, а в кислороде — 0,03 [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпингох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. 344 с.
2. Марголин А. Л., Постников Л. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 1106.
3. Постников Л. М. // Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985. 275 с.
4. Allen N. S., McKellar J. P. // Macromolec. Revs. 1978. V. 13. P. 241.
5. Tang L., Sallet D., Lemaire J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1432.
6. Roger A., Sallet D., Lemaire J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 9. P. 1771.
7. Roger A., Sallet D., Lemaire J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 579.
8. Поправко Т. С., Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Парийский Г. Б., Постников Л. М., Гоптыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2690.
9. Марголин А. Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976. 146 с.
10. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., 1974. 295 с.
11. Коршак Б. Б., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полiamиды. М., 1962. С. 523.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.
13. Поправко Т. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986. 235 с.
14. Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпингох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1954.
15. Boasson E. H., Kamerbeek B., Algera A., Kroes G. H. // Rec. trav. chim. 1962. V. 81. № 7. P. 624.
16. Nielson E. B., Scheffman J. A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 7. P. 2297.
17. Onari S. // Japan. J. Appl. Phys. 1970. V. 9. № 2. P. 227.
18. Turner D. W. // J. Chem. Soc. 1957. P. 4555.
19. Калверт Дж., Нигтс Дж. Фотохимия. М., 1968. 671 с.
20. Richards P. E., Thompson H. W. // J. Chem. Soc. 1947. P. 1248.
21. Flett M. St. C. // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. № 12. 1537.
22. Джонс Н., Сандорфи К. // Применение спектроскопии в химии. М., 1959.
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
24. Hall Jr. H. K., Zbinden R. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 23. P. 6428.
25. Марголин А. Л., Постников Л. М., Пипан Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 617.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.07.91