

УДК 541(64+14):542.943

ОСТАНОВКА ФОТООКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

© 1994 г. Л. М. Постников, А. В. Дубовицкий

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 30.06.93 г.

В отличие от ограниченного защитного эффекта известных светостабилизаторов насыщенные алифатические нитрилы дают эффект полной остановки фотоокисления алифатических полiamидов под действием длинноволнового (в области солнечного спектра) света. Полученные результаты объясняются фотохимическим связыванием инициатора фотоокисления и подтверждают непротиворечивость предложенного ранее механизма фотоокисления алифатических полiamидов.

Предложенный недавно [1] механизм фотоокисления алифатических ПА, объясняющий все известные кинетические закономерности этого процесса, не предполагает принципиальных ограничений для его торможения добавками эффективных акцепторов свободных радикалов или веществ, связывающих инициаторы фотоокисления. На практике же весь богатый набор патентуемых светостабилизаторов характеризуется весьма ограниченной эффективностью, замедляя фотоокисление ПА в лучшем случае в несколько раз. Поэтому вопрос о возможности остановки фотоокисления, помимо его практического значения, важен также и как вопрос о непротиворечивости предложенного механизма.

Первый пример остановки фотоокисления описан в работе [2]. Достигнутый там результат был обеспечен добавкой к полимеру ДАК и интерпретирован ингибирующим действием тех продуктов распада ДАК, которые образуются только в твердой фазе. Поскольку известно [3, 4], что такими продуктами являются метакрилонитрил и изобутиронитрил, в настоящей работе была предпринята прямая проверка влияния этих веществ на фотоокисление ПА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки, полученные из полiamida-548 промышленного производства, толщиной 30 мкм, подвергали фотоокислению под действием света с длиной волны 360 - 440 нм и по методике [5] измеряли кинетику поглощения ими кислорода. После контрольного опыта по поглощению кислорода ту же пленку выдерживали длительное время (до 3 сут) в насыщенных парах добавляемого вещества и затем облучали светом той же интенсивности, снова измеряя кинетику поглощения кислорода. После завершения эксперимента масса пленок увеличилась до 3 - 4 мас. %, что соответствовало концентрации введенных добавок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние метакрилонитрила и изобутиронитрила на фотоокисление ПА показано на рис. 1. Видно, что метакрилонитрил является инертной добавкой, а изобутиронитрил уменьшает скорость фотоокисления почти в 3 раза. Это лишь отчасти согласуется с результатом, полученным в работе [2], где была достигнута полная остановка фотоокисления. Если предположить, что торможение в обоих случаях обусловлено изобутиронитрилом, то различие в величинах эффекта связано, видимо, с различием способов введения добавок в пленку ПА, т.е. вызвано негомогенностью распределения добавки в образце (по крайней мере в одном случае). Такая трактовка совместима с представлениями, развитыми в работе [6].

В совокупности полученные здесь и в работе [2] результаты не оставляют сомнений в тормозящем фотоокисление роли насыщенных алифатических нитрилов. Косвенно это подтверждается и известным замедлением [7] фотоокисления ПА в случае прививки к нему акрилонитрила, теряющего после прививки двойные связи (непривитый акрилонитрил ускоряет фотоокисление ПА). Отметим также, что в работе [2] аналогично добавкам ДАК действовали и два других алифатических азоинициатора, содержащих сильно электропротиводействующие нитрильные группы.

Что касается фактора негомогенности, то следует ожидать, что его роль снижается при уменьшении размеров (т.е. увеличении подвижности) молекул добавки, защитный эффект которой при этом должен возрастать. Поэтому в следующих опытах образцы ПА аналогичным образом обрабатывали парами ацетонитрила. На рис. 2а показано влияние ацетонитрила после того, как пленку ПА выдерживали в его парах в темноте 15 ч. Как видно, это влияние начинается не сразу, но постепенно фотоокисление останавливается. На рис. 2б приведен эффект действия ацетонитрила после того, как его пары воздействовали на ПА

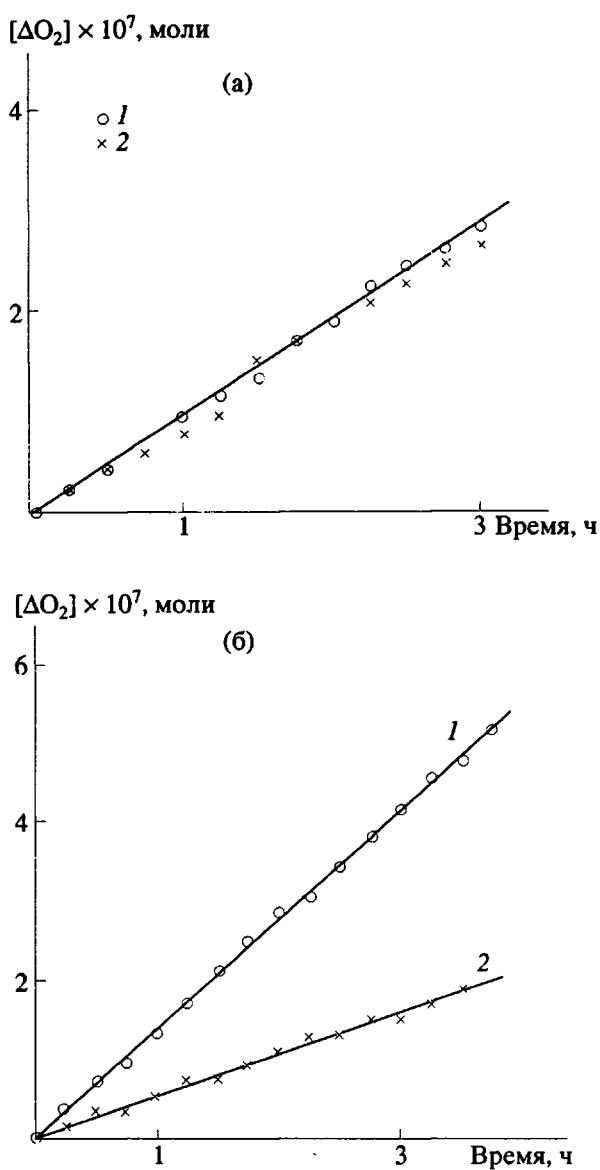


Рис. 1. Кинетика фотопоглощения кислорода ΔO_2 пленкой ПА-548 до (1) и после (2) обработки метакрилонитрилом (а) и изобутиронитрилом (б). Вес пленки 72 (а) и 48 мг (б).

3 сут при солнечном (комнатном) освещении. В таком случае остановка фотоокисления наблюдается с самого начала. Оценка данного результата представляется однозначной: достигнутый эффект обеспечивается предварительным фотопревращением содержащегося в пленке ПА фотоинициатора (по схеме предлагаемого механизма – кетоимида). Такое объяснение согласуется с известными [8] фактами фотовосстановления карбонильных соединений нитрилами, хотя механизм этой конкретной реакции остается пока неизвестным. Предварительное объяснение, данное в работе [2] наблюданной остановке фотоокисления как результату связывания ведущих

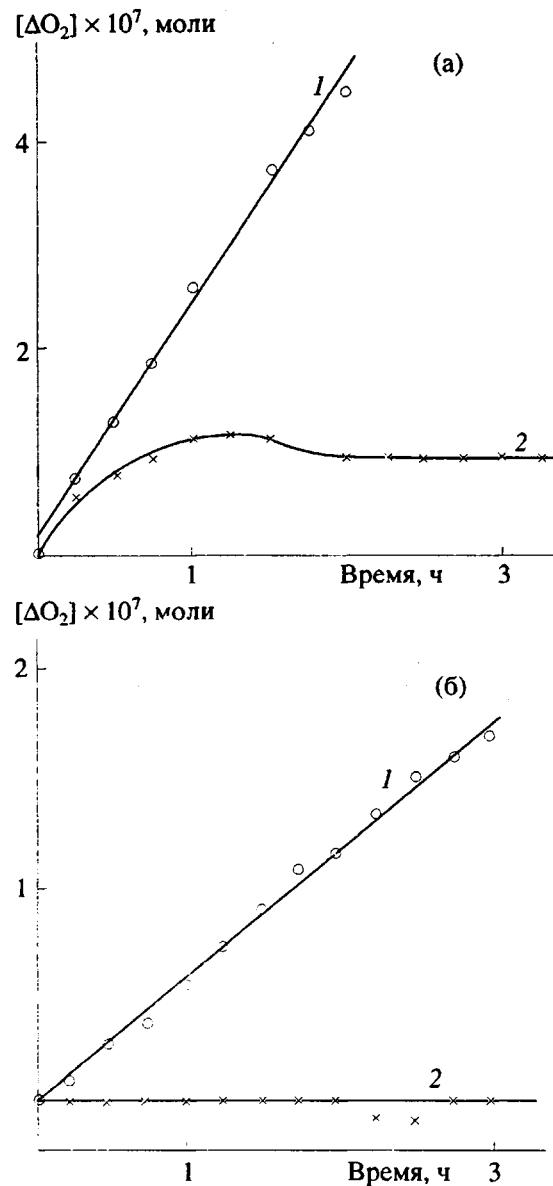


Рис. 2. Кинетика фотопоглощения кислорода ΔO_2 пленкой ПА-548 до (1) и после (2) обработки ацетонитрилом в темноте (а) и при дневном освещении (б). Вес пленки 45 (а) и 40 мг (б).

цепь радикалов, приходится, таким образом, отклонить. Однако по механизму связывания радикалов действует большинство традиционных светостабилизаторов. Стабилизация же на основе связывания фотоинициатора, возможность которой следует из предложенного механизма, обнаружена в настоящей работе впервые.

Что касается использования полученных эффектов (применение летучих добавок не технологично), то его перспективы связаны, по-видимому, с более подробным изучением тех особенностей кинетики фотоокисления ПА, которые обусловлены микрогетерогенностью полимера и неравномерным распределением в нем добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вичутинская Е.В., Лукомская И.С., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2602.
2. Лукомская И.С., Макаров Г.Г., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2064.
3. Jaffe A.B., Skinner K.J., McBride J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 24. P. 8510.
4. Johnston L.J., de Mayo P., King Wong S. // J. Organ. Chem. 1984. V. 49. № 1. P. 20.
5. Вичутинская Е.В., Марголин А.Л., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2765.
6. Лысун Н.В., Анисимов В.М., Анисимова О.М., Кричевский Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 39.
7. Марунов Р., Калонтаров И.Я., Мавлянов А., Асроров Я., Ниязи Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 341.
8. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.

Complete Inhibition of the Photooxidation of Aliphatic Polyamides

L. M. Postnikov and A. V. Dubovitskii

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Contrary to the limited protective effect offered by conventional light stabilizers, saturated aliphatic nitriles demonstrate complete inhibition of photooxidation of aliphatic polyamides induced by long-wave light (sunlight). The results obtained are accounted for by the photochemical coupling of the initiator of photooxidation; they also confirm the consistency of the previously suggested mechanism of photooxidation of aliphatic polyamides.