

УДК 541(14+64+127)

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОТООКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ¹

© 1995 г. Л. М. Постников

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

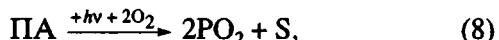
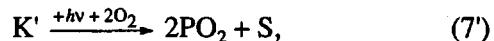
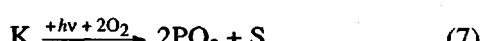
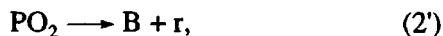
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.04.94 г.

В широком диапазоне условий облучения алифатических полиамидов все особенности кинетики их фотоокисления находят количественное объяснение в рамках предложенного ранее механизма, отличающегося важной ролью промежуточных продуктов, через которые идет продолжение кинетических цепей с разрывом макромолекул и которые одновременно являются фотоинициаторами этих цепей. Измерением констант скорости фотоинициирования завершена оценка всех кинетических параметров фотоокисления полиамидов.

В работе [1] нами была предложена обобщенная схема механизма фотоокисления алифатических ПА, аналогов которому пока не найдено при фотоокислении других полимеров. Кинетический анализ экспериментальных данных по длинноволновому (360 - 440 нм) фотоокислению ПА, выполненный в работе [2], не только показал непротиворечивость предложенной схемы, но и позволил получить значения параметров, подтвержденные независимой проверкой. Таким образом, гипотеза о новом механизме получила достаточно строгое обоснование. В настоящей работе преследуется цель показать, что этот механизм способен дать количественное описание кинетики фотоокисления ПА не только в частном случае действия длинноволнового света, но и в других представляющих практический интерес условиях облучения.

Рассмотрим общую схему механизма



где PO_2 – пероксидные макрорадикалы $\text{O}-\text{O}^{\cdot}$

$\sim \text{CH}_2\text{CONHCHCH}_2\sim$, r – низкомолекулярные радикалы (предположительно HO_2 или супероксид-анион); А, К и K' – промежуточные молекулярные продукты (их природа обсуждена в работе [2]), В – конечный продукт, S означает разрыв макромолекулы. Здесь имеется в виду, что вклад реакций фотоинициирования (7), (7'), (8) зависит от величины кванта света hv , и в разных режимах фотоокисления преобладает, как правило, одна из этих реакций; например, длинноволновый свет не поглощается полиамидом, и под его воздействием реакция (8) не идет. Различие режимов фотоокисления определяется реакциями фотоинициирования, а остальные реакции приведенной схемы являются общими для всех режимов.

В работе [2] рассмотрен важный частный случай воздействия на ПА наиболее "мягкого" излучения, способного фотолизовать лишь один из трех возможных инициаторов фотоокисления, т.е. случай, выражющийся условием $k_7' = k_8 = 0$ и $k_7 \neq 0$. Анализ данных, ограниченных этим условием, позволил определить не только величину k_7 , но и недостающие величины констант скорости всех тех реакций, входящих в данную схему, которые идут без участия света, а именно k_5 , k_5' и $k_4/(k_4 + k_4')$.

Таким образом, для количественного описания любого другого режима фотоокисления ПА остается найти только соответствующие используемой длине волны величины констант

¹Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант № Ch2-2168-0925.)

скорости фотоинициирования k_7 , k'_7 и k_8 . Соответствующие экспериментальные данные имеются еще для двух режимов фотоокисления. Это – зависимости стационарной скорости w поглощения кислорода от интенсивности света I_0 при действии на ПА света с длиной волны 254 и 313 нм [1, 3].

Действие света с длиной волны 254 нм [1, 3]

Из приведенной выше общей схемы механизма следует, что стационарному режиму соответствует система алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PO}_2]}{dt} &= -(k_2 + k'_2)[\text{PO}_2] + k_3[\text{r}] + \\ &+ [\text{r}]\{k_5[\text{K}] + k'_5[\text{K}']\} - k_6[\text{PO}_2][\text{r}] + \\ &+ 2k_7I_0[\text{K}] + 2k'_7I_0[\text{K}'] + 2k_8I_0 = 0, \\ \frac{d[\text{r}]}{dt} &= (k_2 + k'_2)[\text{PO}_2] - k_3[\text{r}] - \\ &- [\text{r}]\{k_5[\text{K}] + k'_5[\text{K}']\} - k_6[\text{PO}_2][\text{r}] = 0, \\ \frac{d[\text{K}]}{dt} &= \frac{k_4}{k_4 + k'_4}k_2[\text{PO}_2] - \\ &- k_5[\text{K}][\text{r}] - k_7I_0[\text{K}] = 0, \\ \frac{d[\text{K}']}{dt} &= \frac{k'_4}{k_4 + k'_4}k_2[\text{PO}_2] - \\ &- k'_5[\text{K}'][\text{r}] - k_7I_0[\text{K}'] = 0, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= (k_1 + 2k_2)[\text{PO}_2] + k_3[\text{r}] - \\ &- k_6[\text{PO}_2][\text{r}] + 2k_7I_0[\text{K}] + \\ &+ 2k'_7I_0[\text{K}'] + 2k_8I_0 = w, \end{aligned}$$

или в более компактном виде

$$\begin{aligned} (k_1 + 2k_2 + k'_2)[\text{PO}_2] + k_7I_0[\text{K}] + k'_7I_0[\text{K}'] &= w, \\ k_6[\text{PO}_2][\text{r}] &= k_8I_0 + k_7I_0[\text{K}] + k'_7I_0[\text{K}'], \\ k_3[\text{r}] &= k'_2[\text{PO}_2] - k_8I_0, \\ ak_2[\text{PO}_2] - k_5[\text{r}][\text{K}] - k_7I_0[\text{K}] &= 0, \\ (1 - \alpha)k_2[\text{PO}_2] - k'_5[\text{r}][\text{K}'] - k'_7I_0[\text{K}'] &= 0. \end{aligned}$$

Решение этой системы имеет вид

$$\begin{aligned} [\text{r}] &= \frac{k'_2[\text{PO}_2] - k_8I_0}{k_3}, \\ [\text{K}] &= \frac{\alpha k_2[\text{PO}_2]}{k_5 \frac{k'_2[\text{PO}_2] - k_8I_0}{k_3} + k_7I_0}, \\ [\text{K}'] &= \frac{(1 - \alpha)k_2[\text{PO}_2]}{k'_5 \frac{k'_2[\text{PO}_2] - k_8I_0}{k_3} + k'_7I_0}, \end{aligned}$$

где $\alpha = k_4/(k_4 + k'_4) = 0.5$ (см. работу [2]), а $[\text{PO}_2]$ определяется уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{w - (k_1 + 2k_2 + k'_2)[\text{PO}_2]}{I_0\alpha k_2 k_3 [\text{PO}_2]} &= \\ \frac{k_7}{k_5 k'_2 [\text{PO}_2] + I_0(k_3 k_7 - k_5 k_8)} &+ \\ \frac{k'_7}{k'_5 k'_2 [\text{PO}_2] + I_0(k_3 k'_7 - k'_5 k_8)} & \quad (1) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{k_7}{k'_2 k_5 [\text{PO}_2] + I_0(k_3 k_7 - k_5 k_8)} &+ \\ \frac{k'_7}{k'_2 k'_5 [\text{PO}_2] + I_0(k_3 k'_7 - k'_5 k_8)} &= \\ \frac{k_6[\text{PO}_2]\{k'_2[\text{PO}_2] - k_8I_0\} - k_3k_8I_0}{k^2_3 I_0 \alpha k_2 [\text{PO}_2]} & \quad (2) \end{aligned}$$

Таким образом, в общем случае стационарная концентрация $[\text{PO}_2]$ должна находиться из решения уравнения

$$\begin{aligned} k_3\{w - (k_1 + 2k_2 + k'_2)[\text{PO}_2]\} &= \\ = k_6[\text{PO}_2]\{k'_2[\text{PO}_2] - k_8I_0\} - k_3k_8I_0, & \end{aligned}$$

куда параметры k_7 и k'_7 входят неявно и которое удобно представить в виде

$$\begin{aligned} k_8 &= [(k'_2 k_6 [\text{PO}_2]^2 + \{(k_1 + 2k_2 + k'_2) \times \\ &\times [\text{PO}_2] - w\} k_3]/(I_0\{k_6[\text{PO}_2] + k_3\}). \quad (3) \end{aligned}$$

Однако при известных w и I_0 существует бесконечное множество решений этого уравнения относительно k_8 и $[\text{PO}_2]$. Искомые величины находятся, естественно, в границах некоторых интервалов,

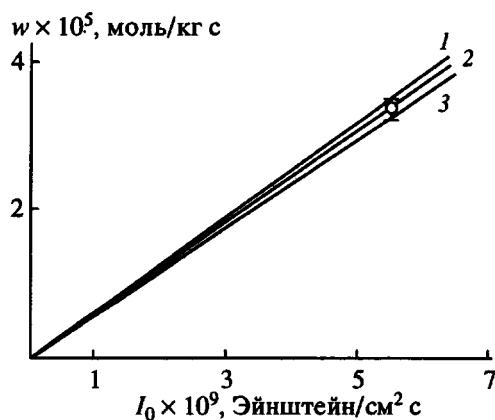


Рис. 1. Расчетные кривые зависимости w от I_0 при действии на ПА света с длиной волны 254 нм: 1 — $k_8 = 365$, $k_7 = 0$ или $k_8 = 337$, $k_7 = 16500$; 2 — $k_8 = 337$, $k_7 = 3800$; 3 — $k_8 = 337$, $k_7 = 0$. При $I_0 = 5.33 \times 10^{-9}$ показана область разброса экспериментальных данных.

размеры которых зависят от разброса экспериментальных данных. Чтобы найти эти границы, следует решить вспомогательное уравнение, описывающее случай, когда $k_7 = k'_7 = 0$.

При этом $w = (k_1 + 2k_2 + k'_2)[\text{PO}_2]$ и уравнение (3) сводится к

$$k_8 = \frac{k'_2 k_6 [\text{PO}_2]^2}{I_0 \{k_6 [\text{PO}_2] + k_3\}} \quad (4)$$

или

$$k_8 = \frac{k'_2 k_6}{I_0 (k_1 + 2k_2 + k'_2)^2} \frac{w^2}{k_3 + \frac{k_6}{k_1 + 2k_2 + k'_2} w}, \quad (5)$$

т.е. при $k_7 = k'_7 = 0$ и при известных I_0 и w величины k_8 и $[\text{PO}_2]$ определены однозначно и зависят только от разброса экспериментальных данных.

Для действия на ПА света 254 нм имеются [1, 3] надежные результаты для двух величин интенсивности света I_0 : при $I_0 = 5.00 \times 10^{-10}$ Эйнштейн/ см^2 с $w_1 = (3.43 \pm 0.13) \times 10^{-6}$ моль/ кг с , а при $I_0 = 5.33 \times 10^{-9}$ Эйнштейн/ см^2 с $w_2 = (3.40 \pm 0.13) \times 10^{-5}$ моль/ кг с .

Минимальным из этих значений соответствует $k_8 = 337$, а максимальным $k_8 = 365$ моль $\text{см}^2/\text{Эйнштейн кг}$. Учитывая структуру константы $2k_8 = \epsilon \Phi c_{\text{ПА}}$ (ϵ — коэффициент экстинкции амидных групп, $c_{\text{ПА}}$ — концентрация мономерных звеньев, Φ — квантовый выход фотоинициирования), при известных [4] $\epsilon \leq 74.4 \text{ см}^{-1}$ и $\Phi = 0.01$ моль/ Эйнштейн можно лишь утверждать, что $k_8 < 372$ моль $\text{см}^2/\text{Эйнштейн кг}$, и для предпочтения максимального или минимального из этих значений нет оснований.

Возвращаясь, однако, к основным уравнениям (1) — (3), нетрудно видеть, что при положительных, т.е. имеющих физический смысл, значениях k_7 и k'_7 величины w и $[\text{PO}_2]$ при заданном значении k_8 могут только увеличиваться. Но если минимальные из имеющихся величин w могут быть получены при $k_7 = k'_7 = 0$ и при $(k_8)_{\min} = 337$, то максимальная w при той же величине k_8 возможна лишь при $k'_7 = 16500 \text{ см}^2/\text{Эйнштейн}$ (если $k_7 = 0$). Придавая же k_8 значения больше минимального, мы были бы вынуждены описывать часть экспериментальных величин w отрицательными (не имеющими смысла) значениями k'_7 или k_7 .

Таким образом, можно считать правильным минимальное из полученных значений, а именно $k_8 = 337$ моль $\text{см}^2/\text{Эйнштейн кг}$. Если при этом взять для $I_0 = 5.33 \times 10^{-9}$ Эйнштейн/ см^2 с не максимальную, а среднюю величину $w = 3.40 \times 10^{-5}$ моль/ кг с , то получается (при $k_7 = 0$) $k'_7 = 3800 \text{ см}^2/\text{Эйнштейн}$. (Эта величина могла бы быть и меньшей при учете вклада k_7 , но для такого учета пока нет экспериментальных оснований. Суммарный вклад процессов, описываемых константами скорости k_7 и k'_7 не превышает 8% от измеряемой скорости w . Оценка такого вклада не имеет практического значения. Она лишь показывает, что обсуждаемые величины имеют вполне разумные значения и не могут противоречить предложенному механизму.)

Соответствующие найденным параметрам стационарные концентрации промежуточных продуктов и скорости фотоокисления представлены ниже (размерности концентраций — моль/ кг).

I_0 , Эйнштейн/ см^2 с	$[\text{PO}_2]$	$[r]$	$[\text{K}]$	$[\text{K}']$	w , моль/ кг с
5.00×10^{-10}	3.43×10^{-5}	2.12×10^{-9}	1.59×10^{-2}	1.06×10^{-2}	3.36×10^{-6}
5.33×10^{-9}	3.37×10^{-4}	3.29×10^{-9}	1.01×10^{-1}	5.38×10^{-2}	3.40×10^{-5}

В этом решении существенно, по сравнению с предварительными оценками [1], заметное уменьшение параметра k_8 (337 вместо 370 моль $\text{см}^2/\text{Эйнштейн кг}$). Это уменьшение представляется вполне естественным, так как прежнее значение оценивали на основе измеренной величины поглощения света пленкой ПА, содержащей неизбежные примеси.

В масштабе рис. 1 разброс экспериментальных данных можно наблюдать лишь при большой интенсивности света $I_0 = 5.33 \times 10^{-9}$ Эйнштейн/ см^2 с. Достаточно сложная зависимость w от I_0 здесь аппроксимируется прямой пропорциональностью и практически от нее не отличается — в полном соответствии с ранее описанными [1, 3] результатами.

Действие света с длиной волны 313 нм [1]

Этот свет не поглощается амидными группами полимера, т.е. $k_8 = 0$. Поскольку скорость фотоокисления w под таким светом гораздо выше, чем под светом 360 - 440 нм [1], то в первом приближении можно допустить, что значимой является лишь одна константа скорости фотоинициирования, а именно k'_7 . В данном случае имеющиеся экспериментальные данные по стационарной кинетике фотоокисления должны описываться схемой и уравнениями, вполне симметричными с теми, которые использовали в работе [2] при рассмотрении длинноволнового фотоокисления. Например, скорость фотоокисления w должна описываться уравнением

$$w = \frac{k_3 k'_7}{2k'_2 k'_5} I_0 \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2 k'_5 \alpha}{k_6 k'_7 I_0}} \right] \times \\ \times \left\{ (k_1 + 2k_2 + k'_2) + \frac{k_6}{2k'_5} k'_7 I_0 \times \right. \\ \left. \times \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2 k'_5 \alpha}{k_6 k'_7 I_0}} \right] \right\},$$

где известны все параметры, кроме k'_7 .

Поэтому k'_7 просто подбирается до наилучшего сближения расчетной и экспериментальной зависимостей w от $\sqrt{I_0}$ (рис. 2) и оказывается равной $k'_7 = 9000 \text{ см}^2/\text{Эйнштейн}$. Данная величина завышена, поскольку в ней неявно присутствует вклад процесса, описываемого константой скорости k_7 .

Чтобы получить точное решение, следует вернуться к уравнениям (1) - (3), которые при $k_8 = 0$ приобретают вид

$$\frac{w - (k_1 + 2k_2 + k'_2) [\text{PO}_2]}{I_0 \alpha k_2 k_3 [\text{PO}_2]} =$$

$$(6)$$

$$= \frac{k_7}{k_5 k'_2 [\text{PO}_2] + k_3 k'_7 I_0} + \frac{k'_7}{k'_5 k'_2 [\text{PO}_2] + k_3 k'_7 I_0},$$

$$\frac{k_7}{k'_2 k_5 [\text{PO}_2] + k_3 k'_7 I_0} + \frac{k'_7}{k'_2 k'_5 [\text{PO}_2] + k_3 k'_7 I_0} =$$

$$(7)$$

$$= \frac{k_6 k'_2 [\text{PO}_2]}{k_3^2 I_0 \alpha k_2},$$

$$k'_2 k_6 [\text{PO}_2]^2 + k_3 (k_1 + 2k_2 + k'_2) [\text{PO}_2] - k_3 w = 0. \quad (8)$$

При известных из эксперимента [1] значениях I_0 и w решение системы уравнений (6) - (8) позволяет определить константы скорости: $k'_7 = 7810$ и $k_7 = 375 \text{ см}^2/\text{Эйнштейн}$. Таким образом, точный рас-

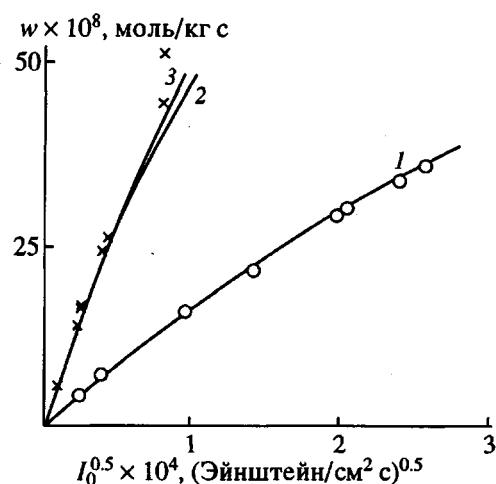


Рис. 2. Экспериментальные данные и расчетные кривые по зависимости w от $I_0^{0.5}$ при действии на ПА света с длиной волны 365 (1) и 313 нм (2, 3). 2 – приближенный расчет, 3 – точный расчет (уравнения (6) - (8)).

чет подтверждает, что при действии света 313 нм практически значимой является одна реакция фотоинициирования (с константой скорости k'_7).

На рис. 2 эти результаты сопоставлены с результатами, которые описаны в работе [2] для действия длинноволнового света. Ранее они аппроксимировались прямыми линиями [1], но проведенное здесь уточнение не лишает их качественного сходства (близости к корневой зависимости w от I_0) – в отличие от линейной зависимости при действии коротковолнового света (рис. 1).

Рассмотренные здесь и в работе [2] три режима фотоокисления ПА охватывают практически весь диапазон условий облучения этих полимеров при их естественном или искусственном светостарении. Проведенный здесь анализ показывает, что все найденные кинетические параметры имеют ясный физический смысл и по своей величине вполне совместимы с имеющимися представлениями [5] о фотохимических свойствах карбонильных фотоинициаторов. Известная структура измеряемых констант скорости позволяет непосредственно определять величину ϵ_f (произведение коэффициента экстинкции фотоинициатора на квантовый выход фотоинициирования) при любой длине волны действующего света.

Приведенные результаты завершают, на наш взгляд, обоснование новой схемы механизма фотоокисления алифатических полиамидов, хотя и требуют ее дальнейшей детализации, открывающей перспективу [6] полной защиты полиамидов от светостарения.

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. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 31.
3. Постников Л.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1152.
4. Марголин А.Л., Постников Л.М., Пипан Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 617.
5. Калверт Дж., Питтис Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
6. Постников Л.М., Дубовицкий А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 1. С. 160.

Kinetic Analysis of Photooxidation of Aliphatic Polyamides Under Various Irradiation Conditions

L. M. Postnikov

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

Abstract – All peculiarities of the photooxidation kinetics of aliphatic polyamides under a wide range of conditions of irradiation are quantitatively explained in terms of the previously suggested mechanism. This mechanism is characterized by an important role of the intermediate products taking part in the kinetic chain propagation accompanied by scission of macromolecules and at the same time functioning as photoinitiators of these chains. Determination of the photoinitiation rate constants completes estimation of all kinetic parameters of photooxidation of polyamides.