

УДК 541(14+64):542.954

## ПРЯМАЯ ПРОВЕРКА “КЕТОИМИДНОГО” МЕХАНИЗМА ФОТООКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

© 1997 г. Л. М. Постников\*, А. В. Дубовицкий\*, Я. Шебенда\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт макромолекулярной химии Чешской академии наук  
16900 Praha 6, Pordenska, 1

Поступила в редакцию 15.10.96 г.  
Принята в печать 11.12.96 г.

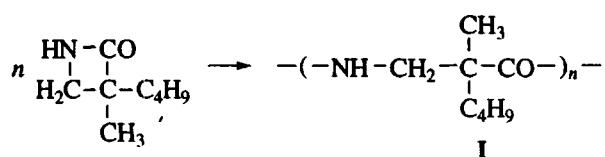
Сопоставлены кинетические закономерности фотоокисления обычных алифатических полиамидов промышленного производства и специально синтезированного полиамида, при окислении которого невозможно образование  $\alpha$ -кетоимидных групп ( $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-$ ). Резкое ослабление зависимости скорости фотоокисления от интенсивности света и сшивание макромолекул вместо их разрывов свидетельствуют о полной смене механизма фотоокисления и являются независимым и прямым подтверждением “кетоимидного” механизма фотоокисления обычных алифатических полиамидов промышленного производства.

Кинетические закономерности фотоокисления алифатических ПА, содержащих мономерные единицы типа  $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ , имеют весьма специфический характер, и для их объяснения была предложена [1–4] довольно экзотическая схема механизма этого процесса. Наиболее существенным элементом такого механизма является определяющая роль особого непероксидного промежуточного продукта с двойной функцией: фотоинициатора цепного окисления и активного участника передачи кинетической цепи с разрывом макромолекулы при чередовании радикалов двух типов (без участия света). Предложенная схема позволила количественно описать все известные особенности фотоокисления двух разных ПА (поликапролактама и ПА-548) в широком диапазоне условий их облучения. Например, при фотоокислении ПА под действием длинноволнового света, не поглощаемого их собственными хромофорными группами, только такой схемой удалось объяснить факт установления стационарной скорости фотоокисления и наблюдавшуюся только в ПА пропорциональность между этой скоростью и квадратным корнем из интенсивности света. Что касается природы необходимого и столь специфического промежуточного продукта, охарактеризовать ее однозначно до сих пор затруднительно из-за разнообразия продуктов окисления и трудности их идентификации.

Совокупность литературных данных заставляет предположить, что скорее всего таким продуктом является  $\alpha$ -кетоимидная структура в цепи макромолекулы ( $-\text{CONH}-\text{CO}-\text{CO}-$ ), для образования которой, независимо от деталей механизма,

должны окислиться две группы  $\text{CH}_2$  полиамида, примыкающие к атому азота. Известно, что подобные соединения способны быть и фотоинициаторами и переносчиками кинетических цепей [3]. И поскольку спектры флуоресценции окисляющихся ПА свидетельствуют [2, 5–7] о наличии в них кетоимидных структур, концентрация которых по ходу фотоокисления остается постоянной, предположению о том, что активный промежуточный продукт является  $\alpha$ -кетоимидом, все известные экспериментальные данные не противоречат. В то же время из-за трудностей детализации конкретных стадий предложенного механизма остается желательной независимая проверка предположения о центральной роли кетоимидных структур.

Одна из возможностей такой проверки состоит в сопоставлении особенностей кинетики фотоокисления обычных ПА промышленного производства и специально синтезированного ПА, при окислении которого образование кетоимидных структур исключено. Такой полиамид – поли(3-бутил-3-метил-2-азетидинон) (I) с молекулярной массой  $M_n = 1 \times 10^4$  был синтезирован методом активированной анионной полимеризации четырехчленного лактама [8]



Мономерное звено этого ПА содержит необходимую для получения измеримой скорости

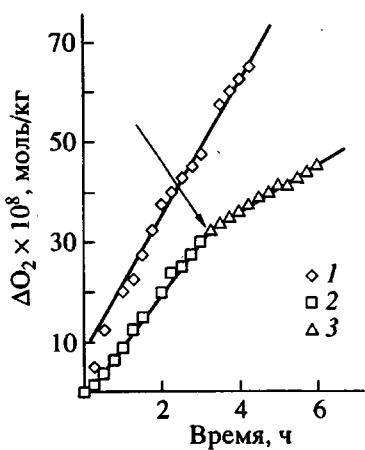


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода ПА-548 (1) и полиамидом I (2, 3). 1, 2 –  $I_0 = 2 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с; 3 –  $I = I_0/18.4$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с. Стрелкой обозначен момент уменьшения  $I_0$ .

фотоокисления группу  $\text{CH}_2$  при атоме азота, но отсутствие второй группы  $\text{CH}_2$  не допускает возможности образования  $\alpha$ -кетоимида. И если главное направление фотоокисления обычных ПА действительно проходит через стадию образования кетоимидов, то фотоокисление ПА I неизбежно будет идти по иному механизму. В свою очередь смена механизма не может не отразиться на кинетических закономерностях наблюдаемого процесса. В частности, при облучении длинноволновым светом смена механизма обязана привести к иной (не корневой) зависимости скорости фотоокисления от интенсивности света, и это легко поддается экспериментальной проверке, результаты которой изложены ниже.

Пленки ПА-548 и поли(3-бутил-3-метил-2-азетидиона) отливали из растворов в этиловом спирте, пленки ПА-6 (поликапролактама) – из растворов в муравьиной кислоте либо использовали пленки и ткань промышленного производства, но в этом случае их предварительно подвергали экстракции этиловым спиртом. Фотоокисление образцов толщиной до 60 мкм (т.е. при отсутствии диффузионных ограничений) проводили в атмосфере кислорода под действием света с  $\lambda = 365\text{--}440$  нм, выделяемого из спектра лампы ДРШ-1000. Интенсивность света меняли калиброванными сетками. Поглощение кислорода определяли по описанной ранее методике [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода при действии света с начальной интенсивностью  $I_0 = 2 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с полиамидом ПА-548 (кри-

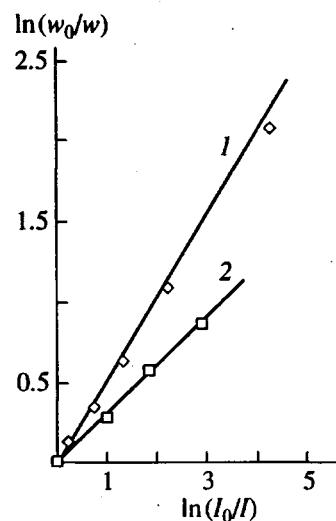


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости  $w$  фотоокисления ПА-548 (1) и полиамида I (2) от интенсивности света  $I$ .

вия I) и полимером I (прямая 2), затем, после ослабления света (в данном случае в 18.4 раза) (прямая 3). Следует отметить, что за исключением начального участка, не превышающего по времени 1 ч, все кинетические кривые могут быть представлены прямыми линиями с коэффициентом корреляции не менее 0.99. Существенно также, что кинетические кривые, получаемые при фотоокислении ПА-548 и ПА-6, практически не различаются, т.е. что кинетика фотоокисления не зависит от количества групп  $\text{CH}_2$  (по крайней мере от 4 до 8), разделяющих амидные группы в разных ПА.

Определенные из линейных участков таких кинетических кривых значения скоростей фотоокисления  $w$  представлены на рис. 2 в их зависимости от интенсивности действующего света  $I$ . В отличие от уже известной (прямая 1) для ПА-548 (и ПА-6) корневой зависимости  $w$  от  $I$ , прямая 2, полученная при  $\alpha,\alpha$ -замещенного полиг-2-азетидиона, свидетельствует о значительном ослаблении этой зависимости. Такое ослабление невозможно [1–4] ни в одном из режимов действия "кетоимидного" механизма, при котором в уравнении  $w = I^n$  допустима вариация  $n$  в интервале  $1/2 \leq n \leq 1$ . Таким образом, ожидаемая в данном случае смена механизма фотоокисления ПА не вызывает сомнений. Строго говоря, данная независимая проверка тоже еще не является доказательством центральной роли именно кетоимидных структур в фотоокислении обычных синтетических ПА, но однозначная связь предложенного в работах [1–4] механизма с самой возможностью образования таких структур теперь, по-видимому, доказана.

Итак, условием смены механизма фотоокисления алифатических ПА является наличие или отсутствие в их мономерных фрагментах двух групп  $\text{CH}_2$ , непосредственно примыкающих к атому азота. В первом случае речь идет о предложенном в работах [1–4] механизме, который можно условно по-прежнему называть “кетоимидным” и который все еще нуждается в детализации. Во втором случае механизм фотоокисления вообще не известен, но он заведомо не является простым. Стационарная скорость при усложненной зависимости от интенсивности света может быть обусловлена только стационарной концентрацией фотоинициирующего промежуточного продукта. В этом состоит, но этим и исчерпывается общность обоих механизмов. Различаются же они прежде всего природой промежуточного фотоинициатора, что формально следует уже из разной зависимости стационарной скорости от интенсивности света, а непосредственно об этом свидетельствует ярко выраженное (потеря растворимости) сшивание макромолекул поли(3-бутил-3-метил-2-азетидиона), отсутствующее в тех же условиях облучения у обычных ПА. Последнее обстоятельство является, кстати, особенно весомым аргументом в пользу кетоимида, как главного промежуточного продукта в первом ме-

ханизме, поскольку передача кинетический цепи с разрывом естественна на кетоимидных фрагментах макромолекулы и совсем не обязательна в общем случае. Для более подробного обсуждения обнаруженного здесь альтернативного механизма пока нет реальных оснований, так как он требует специальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников Л.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1152.
2. Постников Л.М., Вичутинская Е.В., Лукомская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2175.
3. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 25.
4. Постников Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 381.
5. Scharf H.D., Diers C.G., Leiman H. // Angew. Makromol. Chem. 1979. В. 79. С. 193.
6. Allen N.S. // Polym. Photochem. 1981. V. 1. Р. 43.
7. Смирнова Е.И., Вечканов Г.Н., Алексеева Л.И., Кремер Е.Б. // Хим. волокна. 1982. № 5. С. 39.
8. Sebenda J., Hauer J. // Polym. Bull. 1981. V. 5. Р. 529.
9. Вичутинская Е.В., Марголин А.Л., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2765.

### Direct Verification of the Ketoimide Mechanism of Photooxidation of Aliphatic Polyamides

L. M. Postnikov\*, A. B. Dubovitskii\*, and J. Sebenda\*\*

\* Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences, ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Podzemska 1, Praha 6, 16900

**Abstract**—The photooxidation kinetics of the ordinary commercial aliphatic polyamides (PA) was compared with that for a specially synthesized polyamide whose oxidation cannot result in the formation of ( $\alpha$ -ketoimide groups ( $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-$ ). A sharp decrease of the sensitivity of photooxidation rate to the light intensity, and the cross-linking of molecules instead of their rupture indicate a total change of the photooxidation mechanism and constitute an independent and direct confirmation of the ketoimide mechanism of photooxidation of the ordinary commercial aliphatic polyamides.