

УДК 547.921

ФОТОСТАРЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ***А. Л. Марголин, Л. М. Постников***

Рассмотрены первичные фотофизические и фотохимические процессы в амидной группе полиамидов и некоторых индивидуальных амидов. Проведен анализ механизмов фотолиза и фотоокисления полиамидов в зависимости от условий облучения. Обсуждены вопросы прогнозирования светостойкости полиамидов, а также механизмы светостабилизации и сенсбилизации фотостарения полиамидов.

Библиография — 224 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение
II. Первичные фотопроцессы
III. Образование радикалов в полиамидах и в модельных соединениях
IV. Механизм фотостарения
V. Вопросы контролируемого фотостарения

I. ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации в естественных условиях полиамиды (ПА) разрушаются под действием солнечного света за время от полугода до года¹. Поскольку производство ПА исчисляется миллионами тонн, проблема фотостарения ПА имеет важное практическое значение. Эта проблема включает широкий круг вопросов о природе первичных и вторичных фотопроцессов, вызывающих фотостарение, о механизмах химических и структурных изменений ПА, об их связи с изменениями механо-прочностных характеристик, о механизмах светостабилизации и сенсбилизации фотостарения ПА.

В данном обзоре предпринята попытка систематизировать экспериментальный материал по перечисленным вопросам. По отдельным аспектам проблемы старения ПА имеются обзоры²⁻⁷.

II. ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**1. Первичные фотофизические процессы**

В отличие от полимеров (например, полиолефинов), в которых фотостарение может быть вызвано только поглощением света хромофорными группами примесей или продуктов окисления⁸, и от ароматических ПА, обладающих интенсивным собственным УФ-поглощением⁹, алифатические ПА имеют весьма слабое поглощение¹⁰⁻¹³ в области перекрывания спектра поглощения хромофорной амидной группы ПА со спектром солнечного света у поверхности земли (рис. 1). Поэтому при исследовании фотопревращений амидов приходится учитывать как поглощение света примесями, так и собственное поглощение амидов.

Амидная группа $-\text{CO}-\text{N}<$ различных соединений в жидких и твердых растворах имеет две полосы поглощения, отвечающие переходам ${}^1\Gamma_{\pi\pi^*} \leftarrow {}^1\Gamma_1$ и ${}^1\Gamma_{\pi\pi^*} \leftarrow {}^1\Gamma_1$ ¹⁴⁻¹⁷. Коротковолновую полосу поглощения переход ${}^1\Gamma_{\pi\pi^*} \leftarrow {}^1\Gamma_1$ можно отнести к переносу заряда с атома азота на карбонильную группу ¹⁸⁻²⁰. Введение электронодонорных заместителей к атому азота смещает максимум $\pi\pi^*$ -поглощения в длинноволновую область, а электронодонорных заместителей к атому углерода карбонильной группы — в коротковолновую область. Так, уровни энергии состояния ${}^1\Gamma_{\pi\pi^*}$ для N-диметилформамида $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, формамида HCONH_2 и ацетамида CH_3CONH_2 равны 6,22; 7,16; 7,48 эв соответственно ²⁰. При увеличении

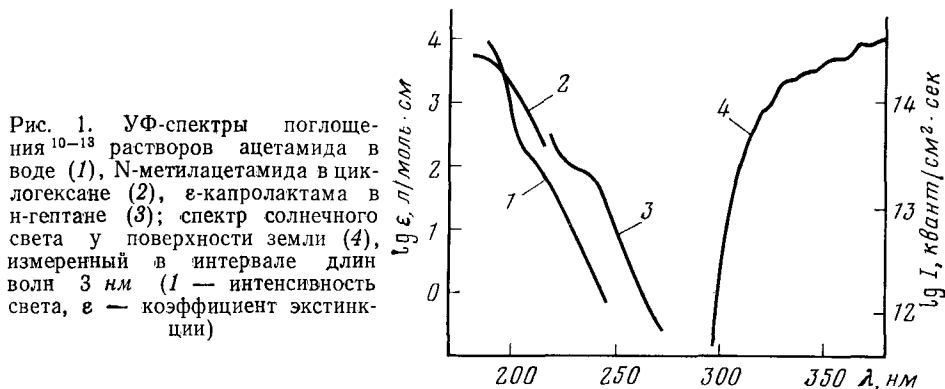


Рис. 1. УФ-спектры поглощения ¹⁰⁻¹⁸ растворов ацетамида в воде (1), N-метилацетамида в циклогексане (2), ε-капролактама в н-гептане (3); спектр солнечного света у поверхности земли (4), измеренный в интервале длин волн 3 нм (1 — интенсивность света, ε — коэффициент экстинкции)

полярности растворителя $\pi\pi^*$ -поглощение смещается в длинноволновую область ²¹. Полиамиды ПА-3, ПА-4, ПА-6, ПА-6,6, ПА-6,10* и полиглицин в твердом состоянии имеют максимум $\pi\pi^*$ -поглощения при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 190$ нм ^{22, 23}, тогда как раствор сополимера ПА-548 в метаноле — при 205 нм.

Длинноволновое поглощение амидной группы (переход ${}^1L_{\pi\pi^*} \rightarrow {}^1\Gamma_1$, обладает малыми коэффициентами экстинкции $\epsilon < 100$ л/моль·см ¹⁷. Есть оценки ²⁴, что для особо чистых амидов $\epsilon \sim 0,02$ л/моль·см при ~ 300 нм. Максимум $\pi\pi^*$ -поглощения лежит в области 210—240 нм; так, для ${}^1\Gamma_{\pi\pi^*} \leftarrow {}^1\Gamma_1$ -перехода ацетамида в воде $\lambda_{\text{макс}} = 208$ нм. Уменьшение полярности растворителя увеличивает $\lambda_{\text{макс}}$ (см. рис. 1). В твердых ПА, характеризующихся низкой диэлектрической проницаемостью, $\pi\pi^*$ -поглощение амидной группы должно быть сходно с поглощением растворов N-алкиламидов в углеводородах. Обычно в ПА наблюдают более сильное, чем в модельных соединениях, поглощение в длинноволновой области, что, очевидно, обусловлено поглощением примесей.

Показано, что изолированная амидная группа не имеет флуоресценции при возбуждении светом с длинами волн $250 \leq \lambda \leq 300$ нм ²⁴⁻²⁶ в отличие от амидной группы, сопряженной с ароматическим кольцом ²⁷.

Возможность фосфоресценции соединений с амидными группами является дискуссионной ²⁴⁻²⁶. Авторы работы ²⁵ исследовали большой ряд алифатических амидов и показали, что фосфоресценция у этих соедине-

* Цифры указывают числа атомов углерода между NH-группами в повторяющемся элементе цепи в случае гомополимера. Например, ПА-6,6 и ПА-6 — это полигексаметиленадипамид $\sim (\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH} \sim$ и поликапроамид $\sim (\text{CH}_2)_6\text{CO} \cdot \text{NH} \sim$. Из двух цифр, разделенных запятой, первая характеризует аминную, а вторая — кислотную часть повторяющегося звена. В наименовании смешанных ПА цифры, разделенные косой чертой, характеризуют компоненты, из которых состоит полимер.

Например, ПА-6,6/6,10/6 — это сополимер ε-капролактама $(\text{CH}_2)_5\text{CONH}$, адипината гексаметилендиамина $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и себагината гексаметилендиамина $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, известный как ПА-548.

ний (если она наблюдается после тщательной очистки соединений) очень слабая, характеризуется низкими квантовыми выходами ($\Phi_p < 10^{-4}$ — 10^{-3}), большими временами жизни ($\tau_p > 0,1$ сек), спектр фосфоресценции зависит от длины волны возбуждения, что указывает на возможность фосфоресценции микрокристаллов или иных дефектов застеклованных растворов (в качестве растворителей авторы²⁵ использовали в основном ЭПА — смеси эфира, пентана и спирта). В работе²⁸ фосфоресценции амидов не обнаружено.

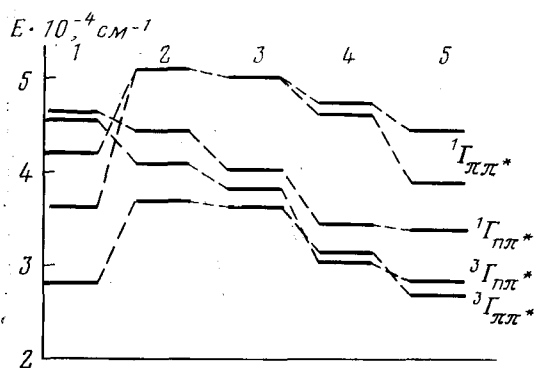


Рис. 2. Уровни энергии (E) первых электронно-возбужденных состояний амидов: 1 — ацетанилид ($\tau_p \sim 3$ сек), 2 — ацетамид ($\tau_p > 0,1$ сек, $\Phi_p < 10^{-4}$), 3 — тетраметилоксамид ($\tau_p > 0,1$ сек, $\Phi_p < 10^{-4}$), 4 — диметилоксамид ($\tau_p = 0,1$ сек, $10^{-4} \leq \Phi_p < 10^{-3}$), 5 — 5,5-диметил-1-изопропил-2,3-дикетопиперазин ($\tau_p = 0,1$ сек, $10^{-4} \leq \Phi_p < 10^{-3}$)

В работе²⁴ сделан вывод, что за наблюдаемую слабую фосфоресценцию застеклованных спиртовых растворов α , ω -полиметилбен-бис-гексан-амидов общей формулы $C_5H_{11}CONH(CH_2)_nNHCOC_5H_{11}$, где $n=3, 4, 5, 6, 7, 8, 12$, ответственна амидная группа. Синтез амидов проводили в особых условиях, чтобы избежать загрязнений; последующая очистка вещества не влияла на фосфоресценцию, а спектр фосфоресценции не зависел от длины волны возбуждения. В зависимости от n максимум спектра возбуждения наблюдался в области от 280 до 294 нм, т. е. в той области, где амиды практически не поглощают свет. По аналогии с фосфоресценцией изолированной группы $—CO—O—$ (в карбоновых кислотах и их солях, например, $HCOONa$), которая также не имеет синглет-синглетного поглощения в той области, где существует возбуждение²⁹, авторы²⁴ предположили, что происходит непосредственное возбуждение амидной группы в триплетное состояние в результате $^3G_{\pi\pi^*} \leftarrow ^1G_1$ -перехода. Из спектров возбуждения и фосфоресценции они определили энергию нижнего триплетного состояния амидной группы: $3,35 \leq E_T \leq 3,44$ эв.

Авторы работ^{25, 30, 31} исследовали изменение УФ-спектров поглощения и люминесцентных свойств молекул, содержащих амидные группы, в зависимости от характера сопряжения амидной группы с другим хромофором, в частности с одной или двумя амидными группами. В результате им удалось приближенно оценить порядок расположения энергетических уровней для изолированной амидной группы (на примере ацетамида) (рис. 2). Найдено, что самым нижним возбужденным состоянием является триплет $^3G_{\pi\pi^*}$. Состояние $^3G_{\pi\pi^*}$ характеризуются большими временами жизни ($\tau_p > 0,01$ сек) по отношению к излучению³², что позволяет объяснить низкие значения Φ_p . Фосфоресценцию простых молекул удастся наблюдать, если имеется смешение колебательных уровней $^3G_{\pi\pi^*}$ - и $^3G_{\pi\pi^*}$ -состояний, которое приводит к уменьшению τ_p (например, оксамиды, рис. 2).

В²² сделан вывод, что люминесценция ароматических амидов обусловлена влиянием ароматического кольца, уменьшающего вероятность

ТАБЛИЦА 1

Характеристики флюоресценции, наблюдаемой в полиамидах и модельных соединениях (77 К)

Соединение	Возбужде- ние λ , нм	Испускание $\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{0,0}$, нм	τ_p , сек	Ссылки
N-Гексилгексанами́д	300*	440	360	0,6	26
N, N-бис-Гексил-адипа́мид	265*	415	360	0,2	26
1,6-Гексаметилен-бис-гексана́мид	285*	460	370	0,2	26
1,5-Пентаметилен-бис-гексана́мид	295*	440	360	0,4	24
1,3-Триметилен-бис-гексана́мид	294*	443	360	0,6	24
Адипина́т гексаметилендиамина	280*	430	—	1,0	41
ПА-6,6	280	410	—	2,2	41
ПА-6,6	290*	410	—	2,0	42
ПА-6,6	295*	400	~365	2,0	28
ПА-6,6	280*	420	~370	2,1	37
ПА-6	280*	435	—	1,4	37
ПА-11	270*	445	—	0,9	37
ПА-12	270	450	—	1,0	37

* Значение λ в максимуме спектра возбуждения.

безызлучательных переходов; нижний триплетный уровень ацетамида был оценен ³¹ величиной $E_{T_1} = 4,6$ эв. Электронодонорные заместители при азоте, как отмечено выше ²⁰, снижают энергию уровня $^1G_{\pi\pi^*}$ на ~ 1 эв. При условии сохранения ST-расщепления можно ожидать, что уровень $^3G_{\pi\pi^*}$ N-алкиламидов (моделирующих цепь ПА) имеют энергию $E_{T_1} \simeq \simeq 3,6$ эв, что лучше согласуется с оценкой $E_{T_1} \approx 3,4$ эв ^{24, 30, 33}. Интересно отметить, что близкие значения $E_{T_1} = 3,2-4,0$ эв найдены для нижнего $^3G_{\pi\pi^*}$ -уровня группы $-\text{CO}-\text{O}-$, которая имеет равное с группой $-\text{CO}-\text{NH}-$ количество электронов ³⁰.

В табл. 1 приведены для сравнения параметры спектров флюоресценции ПА ^{28, 34-44} и модельных соединений ^{24, 26}. Авторы всех работ отмечают, что наблюдаемая в ПА флюоресценция может быть вызвана какими-то примесями. Предполагают ⁴⁴, что флюоресценция в ПА-6,6 обусловлена образующимися в условиях полимеризации продуктами окисления полимера, поскольку по мере увеличения глубины полимеризации интенсивность флюоресценции возрастает, а ее максимум сдвигается в коротковолновую область с одновременным увеличением времени жизни флюоресценции. Однако при термоокислении ПА-6 при 180°С наблюдается сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ флюоресценции в длинноволновую область с одновременным уменьшением интенсивности флюоресценции ⁴³.

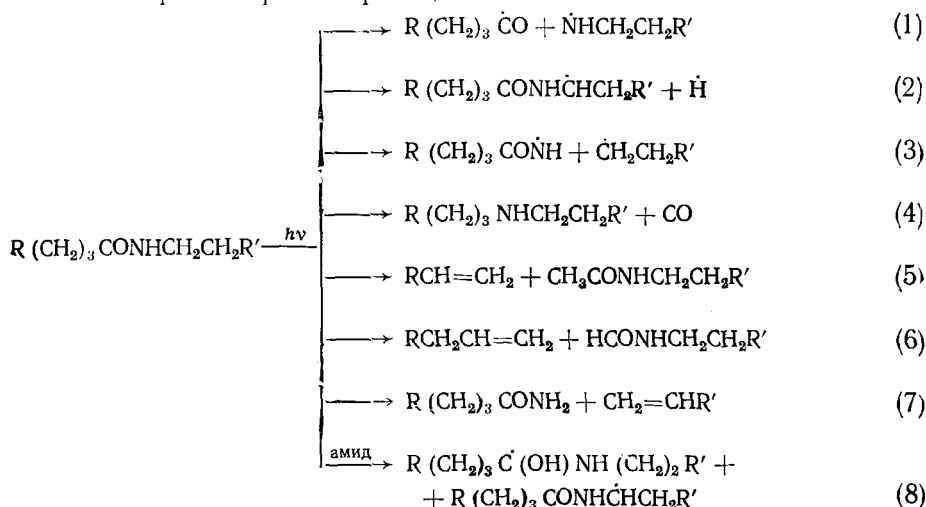
Изменение характеристик флюоресценции при переходе от амидов к ПА можно объяснить существованием собственной флюоресценции ПА. Известно ²¹, что агрегатное состояние вещества практически не влияет на энергию триплетного уровня. Поэтому близкие значения $\lambda_{0,0}$ для амидов и ПА показывают, что энергия люминесцентного состояния в ПА равна энергии уровня $^3G_{\pi\pi^*}$ амидной группы. Полярные растворители увеличивают интенсивность флюоресценции, поскольку они уменьшают ассоциацию молекул ароматических амидов ²⁷ или молекул, содержащих группу $-\text{CO}-\text{O}-$ ²⁹, что приводит к уменьшению вероятности безызлучательных процессов. С уменьшением вероятности безызлучательной дезактивации время жизни возбужденного состояния τ_p приближается к предельному времени жизни τ_p^0 , относящемуся к излучению в отсутствие безызлучательной дезактивации. В аморфных областях образца ПА ассоциация входящих в цепь макромолекулы амидных групп менее эффективна, чем в случае растворов модельных амидов. Это обуславливает

появление неассоциированных амидных групп, для которых значение времени жизни возбужденных состояний τ_p близко к τ_p^0 . Действительно, в модельных соединениях $\tau_p = 0,2-0,6$ сек, тогда как в ПА $\tau_p \sim 2$ сек; с этим связано и увеличение фосфоресценции при переходе от амидов к ПА. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные не исключают как наличия собственной фосфоресценции ПА, так и возможности «наложения» на нее фосфоресценции примесей и продуктов окисления.

В ПА часто наблюдается флюоресценция^{37, 39, 41, 45}, которая характеризуется значениями $\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах возбуждения и флюоресценции 365 и 445 нм соответственно. Очевидно, что флюоресценция ПА обусловлена примесями. В качестве наиболее вероятных примесей могут быть продукты окисления ПА и исходных мономеров³⁹.

2. Первичные фотохимические процессы

В ранних работах по фотохимии ПА и модельных соединений в качестве возможных первичных фотохимических процессов в амидах предполагали самые разнообразные реакции:



(\dot{R} и \dot{R}' — алкильные радикалы или концевые алкильные макрорадикалы).

Реакции (5) — (8) были предположены^{46, 47} по аналогии с реакциями Норриша типа II и III, т. е. реакциями внутри- и межмолекулярного отрыва атома водорода атомом кислорода карбонильной группы кетонов в электронно-возбужденном состоянии¹⁰. Данные о природе возбужденных состояний амидной группы позволяют думать, что реакции (5) — (8) маловероятны из-за различий в характере возбуждения карбонильной и амидной групп. Так, в формальдегиде $\pi\pi^*$ -возбуждение сопровождается переносом заряда величиной 0,64 e от атома кислорода к углероду³². Уменьшение электронной плотности на атоме O способствует протеканию реакции отрыва атома H. В формамиде $\pi\pi^*$ -возбуждение сопровождается переносом заряда величиной 0,7 e от атома N к атому C, тогда как электронная плотность у атома O остается практически неизменной¹⁷. Поэтому атом кислорода амидной группы в состоянии ${}^3G_{\pi\pi^*}$ не обладает повышенной реакционной способностью по отношению к реакциям отрыва. (Имеются указания⁴⁸, что и при $\pi\pi^*$ -возбуждении основной вклад в поглощение дает переход несвязывающего электрона с атомной орбитали азота на π -орбиталь амидной группы).

В работе ⁴⁹ экспериментально показано, что процессы Норриша типа II и III при фотолизе N-алкилпирролидонов и N-алкиламидов ⁵⁰ не идут. В весьма небольших количествах продукты реакций (5) — (7) обнаружены при облучении N-алкиламидов ⁴⁶, ПА-6,6 и ПА-6 ⁵¹.

Реакции (2) и (3) предположили авторы работ по фотоокислению амидов ⁴¹ и ПА ^{3, 51} для объяснения образования продуктов с концевыми амидными группами и водорода. Как показывают оценки ⁵², квантовый выход водорода, образующегося по реакции (2), весьма мал ($\Phi_2 < 7 \cdot 10^{-5}$). Большие выходы водорода, наблюдающиеся обычно при фотолизе амидов и ПА, объясняют фотолизом продуктов, поскольку по мере увеличения степени фотопревращения скорость накопления H_2 существенно увеличивается ^{52, 53}. Вероятность реакции (3) определить трудно, так как при фотолизе N-алкиламидов незамещенные амиды не обнаружены ⁵³, а при фотоокислении, как будет показано ниже, основной путь образования незамещенных амидов — процессы окисления.

Исходя из того, что при возбуждении амидной группы происходит частичное разделение электронов, образующих амидную связь, можно предполагать, что наиболее вероятной реакцией амидной группы в электронно-возбужденном состоянии является разрыв амидной связи (реакция (1)). Реакцию (4) можно рассматривать как результат реакции (1), за которой следует отщепление CO от ацильного радикала и рекомбинация в клетке аминного и алкильного радикалов.

В ароматических амидах фотодиссоциация амидной связи является основным первичным процессом, который идет с большим квантовым выходом ($\Phi_1 = 0,25$) ^{54, 55}. В результате обратной реакции ацильного и аминного радикалов квантовый выход фотопревращения уменьшается до 0,13 при облучении ацетанилида в циклогексане. В алифатических амидах также наблюдают большие значения Φ_1 : при облучении N-алкилпирролидонов в спиртовых растворах $\Phi_1 = 0,02—0,1$ в зависимости от заместителя ^{49, 50}, при фотолизе N,N-диалкиламидов в циклогексане и диоксане $\Phi_1 = 0,1—0,15$ ⁵⁶. При фотолизе ПА-6 в твердом состоянии ⁷ квантовый выход радикалов, вышедших из клетки в результате реакции (1), равен 0,01.

По-видимому, как в ароматических, так и в алифатических амидах основным первичным фотохимическим процессом является фотодиссоциация пептидной связи. Этот вывод не исключает существования множества других реакций, которые идут с существенно меньшими скоростями и дают набор разнообразных второстепенных продуктов. Так, анализ продуктов фотолиза ПА ^{46, 51, 57—61} указывает на примерно одинаковую вероятность разрыва всех C—C-связей ПА и на возможность безрадикального распада по реакции (5). При фотолизе наблюдают также выделение небольших количеств (менее 1% от основных летучих продуктов — H_2 и CO) углеводородов: этана, этилена, пропана и пропилена.

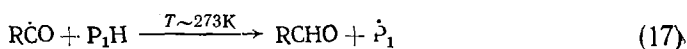
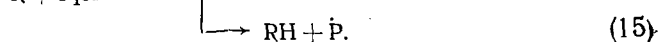
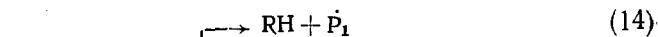
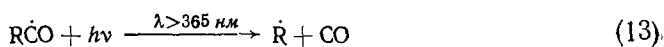
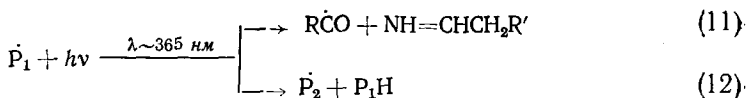
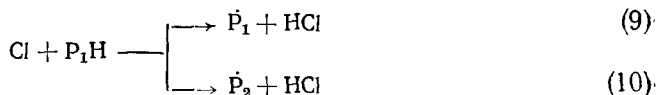
Образование продуктов фотоокисления ПА ^{2, 7, 62—66} объясняют темновыми реакциями радикалов и вторичными фотохимическими процессами.

III. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В ПОЛИАМИДАХ И В МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Результаты исследований Рафикова и сотр. ⁵⁸, впервые наблюдавших спектр ЭПР ПА-6, облученного УФ-светом, указывают на радикальную природу фотостарения ПА. В γ -облученном ПА-6 наблюдается ⁶⁷ спектр ЭПР одного радикала $RCONH\dot{C}HR'$, который мы будем обозначать \dot{R}_1 . Однако наблюдаемые при УФ-облучении ПА спектры ЭПР отличаются сложностью и плохо разрешены, что затрудняет их интерпретацию. По-

ложение осложняется возможными фотореакциями свободных радикалов⁶⁸, которые весьма сильно поглощают свет. Так, УФ-спектр радикала \dot{P}_1 имеет два максимума поглощения^{69, 70} в области 245—248 и 350—380 нм с коэффициентами экстинкции 7000 и 2000 л/моль·см соответственно⁷¹. Под действием света в этих областях радикалы \dot{P}_1 легко вступают во вторичные фотореакции⁷². Поэтому радикалы \dot{P}_1 удобнее всего наблюдать либо в присутствии фотоинициирующих добавок^{73—76}, реагирующих под действием света с $\lambda > 380$ —400 нм, либо, в отсутствие света, при воздействии на ПА излучений высоких энергий^{72, 77—79} или при механодеструкции^{80, 81}. Так, при γ -облучении ПА-6 при 30° С концентрация \dot{P}_1 может достигать 0,04 моль/кг⁸².

Исследовано^{73—76} фотопревращение радикалов в пленках ПА-6 с добавками хлорного железа. Инициирование радикалов происходило за счет реакций (9), (10) отрыва атомом хлора атома водорода от молекулы ПА-6 (P_1H) с образованием либо радикала \dot{P}_1 , либо радикала $RCONHCH_2\dot{C}HR'$ (\dot{P}_2). Были идентифицированы почти все наблюдаемые радикалы и найдена последовательность их образования:



Концентрация \dot{P}_1 весьма низка даже в условиях сенсibilизированного фотолиза из-за интенсивно идущих реакций (11), (12); накопление \dot{P}_1 становится заметным лишь при облучении светом в области 313 нм, которой соответствует минимальное поглощение. Измерения устойчивости радикалов \dot{R} , \dot{P}_2 , $R\dot{C}O$ и \dot{P}_1 показали, что эти радикалы начинают исчезать с заметными скоростями при температурах 117, 150, 273 и 300 К соответственно. Таким образом, радикал \dot{P}_1 оказывается наиболее термостойчивым из идентифицированных радикалов ПА; при повышении температуры наблюдали количественный переход различных радикалов в радикал \dot{P}_1 по реакциям (14)—(17)^{73—76}.

При несенсibilизированном фотолизе ПА наблюдают спектры ЭПР радикалов $R\dot{C}O$ или \dot{R} , что указывает на существование реакции (1) фотолиза амидной связи, хотя возможность протекания вторичного фотолиза затрудняет трактовку наблюдаемых спектров ЭПР^{58, 77, 78, 83—85}.

В присутствии кислорода происходит переход радикалов \dot{P}_1 , накопленных при механодеструкции ПА, в соответствующие перекисные ради-

калы $P_1\dot{O}_2$ ⁸⁰. В γ -облученных волокнах ПА-6 аналогичного превращения при выдерживании волокон на воздухе не обнаружено⁷⁸. Выдерживание γ -облученных тонких (2—5 мкм) пленок ПА-6 в атмосфере O_2 при комнатной температуре приводит к быстрому исчезновению \dot{P}_1 , хотя перекисные радикалы при этом не детектируются⁸⁶. Предположено, что время диффузии O_2 в образец ПА больше, чем время жизни перекисных радикалов, так что $P_1\dot{O}_2$ не образуются в заметных концентрациях. При механодеструкции радикалы образуются на поверхности образца, где диффузионные ограничения незначительны.

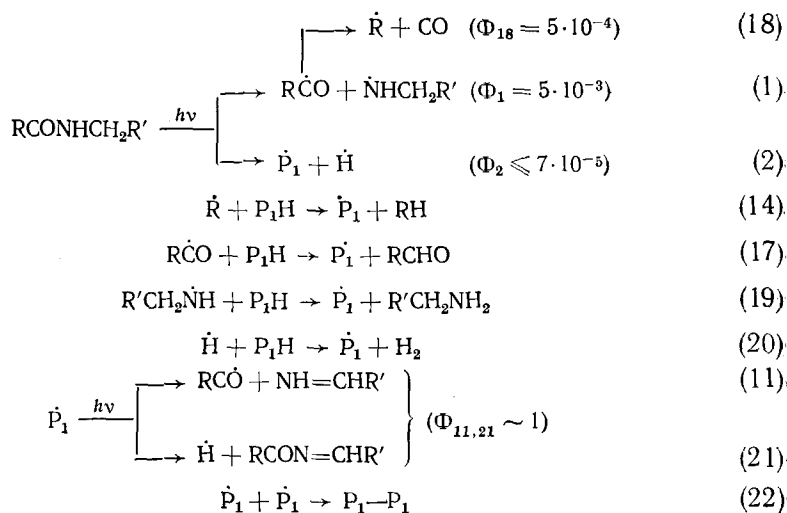
При УФ-облучении ПА-6 на воздухе при комнатной температуре обнаружены⁸⁷ радикалы двух типов: \dot{P}_1 и радикал, ответственный за неидентифицированный синглет. Поскольку для облучения использовались пленки толщиной 80 мкм, не исключена возможность наличия \dot{P}_1 из-за диффузионных ограничений фотоокисления.

Спектры ЭПР радикалов в ПА обсуждены также в работах⁸⁸⁻⁹⁰.

IV. МЕХАНИЗМ ФОТОСТАРЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

1. Механизм фотолиза полиамидов

При УФ-облучении ПА при комнатной температуре в отсутствие O_2 могут быть существенными следующие реакции⁷:



Здесь \dot{P}_1 обозначает серединный макрорадикал $RCONH\dot{C}HR'$, \dot{R} и \dot{R}' — концевые альтильные макрорадикалы.

Реакции (1), (2) и (18) уже обсуждены выше. Реакции (14), (17), (19) и (20) отражают тот факт, что различные радикалы в ПА легко превращаются в более устойчивый радикал \dot{P}_1 . Реакция (20) протекает очень эффективно (минимальное значение $k_{20} = 2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек⁹¹), так что с ней не могут конкурировать какие-либо иные реакции атомарного водорода, например рекомбинация атомов \dot{H} . Реакцию (11) наблюдали⁷⁸ методом ЭПР. Реакцию (21) наблюдать методом ЭПР не удастся, так как исчезновение \dot{P}_1 по реакции (21) приводит к его регенерации по реакции (20). Тем не менее доказательства протекания реакции (21) получены путем сравнения продуктов фотолиза дейтерированных и недеитерированных аланинпептидов⁹². Скорость образования H_2

при фотолизе ПА имеет промежуточный между первым и вторым порядком по интенсивности света, что также указывает на образование водорода при фотолизе радикалов⁵². Как правило, фотолиз радикалов идет с большими квантовыми выходами ($\Phi \sim 1$)⁶⁸.

Сшивание ПА при фотолизе объясняет реакция (22), протекание которой предположил Циммерман⁷⁰, основываясь на том, что радикал \dot{P}_1 является наиболее стабильным из всех имеющихся радикалов. Рекомбинация \dot{P}_1 с образованием связи С—С стерически невозможна, когда свободные валентности оказываются у атомов соседних цепей, связанных водородными связями амидных групп⁹³. Поэтому вероятность сшивания должна быть больше в аморфных областях полимера, где водородные связи частично нарушены и где радикалы могут мигрировать в результате сегментальной диффузии или последовательного протекания реакций отрыва атома Н. Действительно, сополимеры ПА, имеющие меньшую, чем у ПА-6,6, степень кристалличности, сшиваются намного легче, чем ПА-6,6⁹³. Отмечают, что ПА сшиваются меньше, чем другие полимеры, например полиэтилен^{94–96}. Прямые доказательства протекания реакции (22) получены в работе⁹⁷, где наблюдали образование связи С—С между α -метиленовыми группами, соседними с атомом азота. Отметим, что методом ЯМР при термодеструкции ПА обнаружено сшивание, которое происходит за счет образования С—N-связей⁹⁸.

2. Модельные реакции фотоокисления ПА

В присутствии кислорода состав продуктов фотопревращения ПА и низкомолекулярных N-алкиламидов, лучше всего моделирующих полиамидную цепь, отличается от продуктов, характерных для фотолиза. Анализ состава продуктов фотоокисления (как и термоокисления⁹⁹) указывает на важную роль окислительных реакций одного свободного радикала, а именно радикала \dot{P}_1 .

В первой работе по фотоокислению модельных соединений⁴⁷ исследованы продукты длительного (285 час) несенсибилизированного фотоокисления N-амилкапроамида при 38°С и измерено поглощение кислорода; различные положения в амиде $C_4H_9-\overset{a}{CH_2}-\overset{b}{CO}-NH-\overset{c}{CH_2}-C_4H_9$ были мечены с помощью ¹⁴С. Обнаружено, что СО выделяется от α -метиленовой группы, расположенной рядом с азотом (положение *в*). Когда с помощью ¹⁴С метили положение *а*, радиоактивным продуктом была только капроновая кислота, положение *б* — капроновая кислота и СО₂, положение *в* — *n*-валериановый альдегид, валериановая кислота, СО и СО₂. Замещение атомов водорода α -метиленовой группы, расположенной рядом с азотом, на метильные группы подавляло фотоокисление. Эти факты позволили сделать вывод, что окисление амидов идет через стадию отрыва атома Н от α -метиленовой группы с образованием радикала \dot{P}_1 . Для объяснения состава конечных продуктов авторы⁴⁷ постулировали (по аналогии с окислением углеводов) схему, в которой после реакции (1) и выменивания первичных радикалов в темновых процессах на радикал \dot{P}_1 идут следующие реакции:

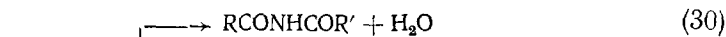
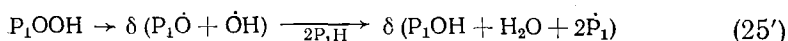


Образующиеся в реакции радикального распада гидроперекиси (25) радикалы $P_1\dot{O}$ и $\dot{O}H$ снова приводят к образованию радикала \dot{P}_1 , давая

при этом N-(1-оксисалкил)амид (P_1OH), который является предшественником обнаруженных продуктов — незамещенного амида, альдегидов и кислот.

Впоследствии оказалось, что вероятность радикального распада P_1OOH мала. Впервые амидную гидроперекись выделили¹⁰⁰ при окислении расплавленного ϵ -капролактама. Образование продуктов разложения ϵ -гидроперексикапролактама, адипинимида и воды, указывало на безрадикальный распад: $(CH_2)_4-CO-NH-C(OOH)H \rightarrow (CH_2)_4-CO-NH-CO + H_2O$. Добавки ϵ -гидропероксикапролактама не ускоряли окисление капролактама^{101, 102}. Гидроперекисями N-алкиламидами не удается инициировать полимеризацию диаллилфталата при 131°С за 6 час, тогда как добавки ди-трет-бутилперекиси или дибензоилперекиси в тех же условиях вызывают образование полимера за 40 и 5 мин соответственно¹⁰³. Ингибиторным методом определено, что более 97% P_1OOH при 131°С распадается по безрадикальному механизму¹⁰⁴.

На основе анализа продуктов термо- и фотосенсибилизированного окисления 89 различных N-алкиламидами в работах¹⁰³⁻¹⁰⁶ предложен механизм модельного окисления ПА, в котором после стадии инициирования P_1 и реакций (23), (24) идут также реакции:



При низких температурах (ниже 100°С) реакция продолжения цепи (24) незначительна: основные продукты образуются в реакциях гибели перекисных радикалов (26) — (28). При фотоокислении при 0°С гидроперекись P_1OOH не обнаружена. Большая величина энергии активации реакции (24) $E_p > 13$ ккал/моль также указывает на трудность протекания реакции продолжения цепи при низких температурах. При термоокислении длина цепи увеличивается в условиях опытов от трех звеньев при 70°С до 20—30 при 130°С, когда основным продуктом становится гидроперекись; распад последней по реакциям (30) — (33) дает окончательный набор стабильных продуктов. Значение вероятности (δ) выхода радикалов из клетки при распаде P_1OOH весьма мало (при 130°С $\delta < 0,015$). При понижении температуры и при переходе от растворов к твердому полимеру следует ожидать значительного уменьшения δ в результате уменьшения подвижности молекул.

Сходный механизм фотосенсибилизированного нецепного окисления N-алкиламидами при 30°С предлагают авторы работы¹⁰⁷, объясняя образование основных продуктов реакциями рекомбинации перекисных радикалов $P_1\dot{O}_2$.

Определив все продукты длительного (685 час) несенсибилизированного фотоокисления N-бутилкапроамида и их долю по отношению к количеству поглощенного кислорода, авторы работы¹¹ показали, что основными продуктами являются имид, незамещенные амиды, вода, CO и CO₂, углеводороды и карбоновые кислоты. В существенно меньших количествах образуются перекиси, альдегиды, бутиламин и H₂. Производные пиррола присутствовали в виде следов; других продуктов обнаружено не было.

3. Влияние на фотоокисление условий эксперимента

Различия в условиях фотохимического эксперимента приводят к различиям в составе продуктов фотоокисления N-алкиламидов и ПА. Так, при несенсибилизированном фотоокислении основными продуктами являются кислоты, незамещенные амиды RCONH₂ и R'CONH₂, летучие продукты CO, CO₂ и т. д., но не обнаружен N-формиламид RCONHCHO. В случае сенсибилизированного фотоокисления наряду с основными продуктами—имидами и незамещенными амидами—обнаружен N-формиламид, но не найдены кислоты и летучие продукты. Объяснить указанные различия несовершенством аналитических методик не удается¹¹.

Зависимость состава продуктов от способа фотониицирования может быть объяснена, на наш взгляд, различиями первичных фотореакций, конкуренцией фото- и темновых процессов, а также конкуренцией первичных и вторичных фотохимических реакций. Если в несенсибилизированном процессе более вероятно фотониицирование в результате разрыва амидной связи, ведущее к образованию ацильного радикала, при окислении которого получаются кислоты, то при сенсибилизированном фотоокислении более вероятны реакции отрыва атома H от расположенной рядом с азотом α-метиленовой группы, приводящие к образованию R₁. В отсутствие цепей окисления состав продуктов будет определяться механизмом фотониицирования.

Образующиеся продукты окисления могут быть весьма нестойкими. Так, авторы работы¹⁰⁵ наблюдали медленное образование ацетона при хранении в темноте предварительно облученных N-изопропиламидов даже при 0°С; выделение ацетона прекращалось только через 26 час. Поэтому можно предположить, что при очень продолжительном облучении (в случае несенсибилизированного фотоокисления длительность облучения составляет сотни часов, тогда как при сенсибилизированном—1—3 час) темновые процессы в некоторых случаях будут конкурировать с фотопроцессами, что изменит соотношение продуктов.

Наконец, крайне важную роль должна играть конкуренция поглощения света иницирующей хромофорной группой и продуктами окисления, так как в обычно применяемом диапазоне длин волн падающего на амид света ($\lambda > 250\text{--}260\text{ нм}$) амиды имеют весьма слабое поглощение $\epsilon_{\text{ПА}} < 1\text{--}3\text{ л/моль}\cdot\text{см}$, а продукты могут иметь коэффициенты экстинкции $\epsilon_{\text{П}}$ на 3—4 порядка больше, чем амиды. Облучая толстые слои амида (как правило, $> 1\text{ см}$), можно увеличить роль вторичного фотолиза, так как образующиеся продукты, экранируя амид от света, будут уменьшать количество поглощаемого им света. Использование фотониицирующих добавок позволяет уменьшить роль реакций вторичного фотолиза.

Для оценки роли реакций вторичного фотолиза при несенсибилизированном фотоокислении ПА можно⁷ использовать уравнение:

$$[\text{П}]_{\text{мин}} = \Phi_{\text{обр}} K_{\text{ПА}} / \epsilon_{\text{П}}, \quad (34)$$

где $[\text{П}]_{\text{мин}}$ — минимальная концентрация продукта, при которой скорости его образования и расходования за счет вторичного фотолиза рав-

ны; $\Phi_{\text{обр}}$ — квантовый выход образования продукта, $\epsilon_{\text{П}}$ — коэффициент экстинкции продукта, $K_{\text{ПА}} = \epsilon_{\text{ПА}} \cdot [\text{ПА}]$ — коэффициент поглощения ПА. При 254 нм $K_{\text{ПА}} = 32 \text{ см}^{-1} \cdot 10^3$, квантовый выход образования радикалов $\Phi_{\text{обр}} = 0,01$. Принимая коэффициент экстинкции радикалов R_1 и R_1O_2 равным $\epsilon_{\text{П}} \sim 7 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^{68, 71}$, из уравнения (34) находим, что фотоллиз радикалов под действием света с $\lambda = 254 \text{ нм}$ может стать заметным при концентрациях радикалов $\sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}$. Такие концентрации радикалов действительно наблюдают, например, при облучении ПА-6¹⁰⁹. Аналогично можно определить, при каких концентрациях становится существенным фотоллиз перекисей, альдегидов и т. д.

В случае сенсibilизированного добавкой Д фотостарения ПА уравнение (34) можно записать в виде:

$$[\text{П}(\text{сене})]_{\text{мин}} = \Phi_{\text{обр}} \epsilon_{\text{Д}} [\text{Д}] / \epsilon_{\text{П}}. \quad (35)$$

Обычно в качестве иницирующих добавок используют соединения, коэффициенты экстинкции которых $\epsilon_{\text{Д}} \sim 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, а квантовые выходы иницирования радикалов весьма высокие: $\Phi_{\text{обр}} \sim 0,1-1$. Видно, что выбором подходящего сенсibilизатора и его концентрации можно свети на нет роль реакций вторичного фотоллиза. В этом случае фотостарение будет определяться только иницированием и темновыми реакциями.

При фотоокислении ПА появляется дополнительный фактор, влияющий на фотоокисление — диффузионные ограничения. Уже в жидкофазном окислении диффузионные ограничения могут играть существенную роль¹¹⁰. В твердых полимерах коэффициенты диффузии O_2 на несколько порядков меньше, чем в жидкой фазе. Поэтому область допустимых скоростей окисления полимера, в которой диффузия O_2 не лимитирует реакцию, ограничена более жесткими условиями. Найдено⁷, что окисление протекает заведомо в кинетической области, если

$$\omega < 10^{11} (P/L^2) p_{O_2}, \quad (36)$$

где ω — скорость поглощения кислорода, $\text{моль/л} \cdot \text{час}$; P — постоянная проницаемости O_2 в полимере*; L — толщина пленки или диаметр волокна, мкм ; p_{O_2} — парциальное давление кислорода, атм . Значения P для различных полимеров приведены в¹¹¹; для ПА-6 при 30°С $P = 3,8 \cdot 10^{-11}$.

Примеры влияния диффузионных ограничений на фотоокисление ПА приведены в работах¹¹²⁻¹¹⁴ и обсуждены в⁷.

4. Последовательность образования продуктов фотоокисления

В цепном жидкофазном окислении углеводородов первичным продуктом, как правило, является гидроперекись, реакции которой определяют и иницирование, и состав основных продуктов¹¹⁰. Такая же ситуация наблюдается, как было показано выше, и при окислении N-алкиламидами при температурах $> 100^\circ \text{C}$, однако при понижении температуры процесс окисления N-алкиламидами становится нецепным, и первичными продуктами оказываются продукты рекомбинации перекисных радикалов. В полимерах реакция рекомбинации перекисных радикалов затруднена из-за ограничения молекулярной подвижности; поэтому радикалы могут вступать в иные реакции, приводящие к увеличению длины цепи окисле-

* Постоянная проницаемости P выражается¹¹¹ в кубических сантиметрах, приведенных к стандартным температуре и давлению газа, проходящего за 1 сек через 1 см^2 площади мембраны толщиной 1 мм, если перепад давления равен 1 см рт. ст.

ния¹¹⁵. В связи с этим вопрос о последовательности продуктов фотоокисления ПА требует специального рассмотрения.

Первая работа по изучению накопления перекисей при фотоокислении ПА выполнена Энтоном⁶⁴. При облучении на воздухе волокон ПА-6,6 светом с $\lambda > 270$ нм концентрация перекисей увеличивается за 60 час с $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; при этом полимер разрушается почти полностью задолго до установления стационарной концентрации перекисей. Под действием света с $\lambda > 300$ нм, а также с $\lambda > 340$ нм падение прочности идет с меньшими скоростями, однако перекиси накапливаются почти

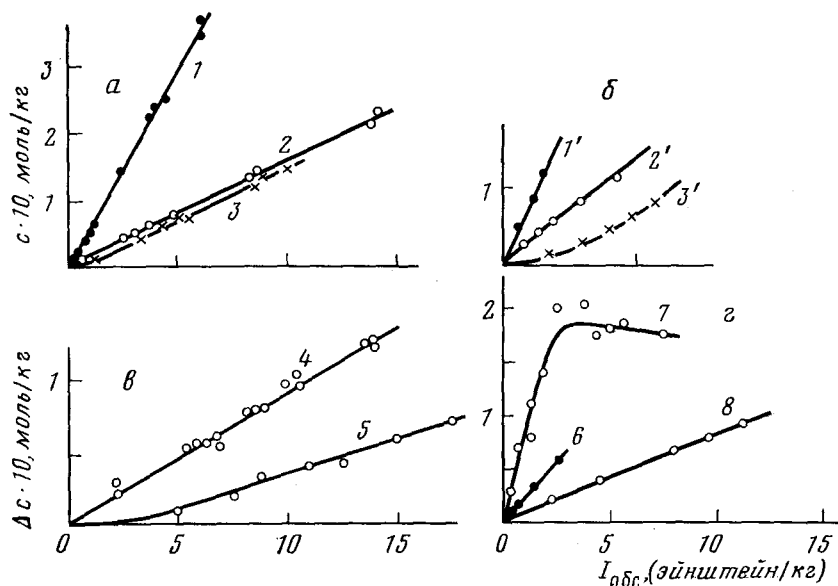


Рис. 3. Фотоокисление пленок ПА-6 и ПА-548 толщиной 3—6 мкм под действием света с $\lambda = 254$ нм в зависимости от дозы облучения $I_{абс}$ при 25—30°; а — кинетические кривые поглощения кислорода (1), накопления разрывов (2) и выделения СО (3) при облучении ПА-6 (1—3) и ПА-548 (1) на воздухе; б — кинетические кривые поглощения кислорода (1'), накопления разрывов (2'), выделения СО (3') при облучении ПА-6 (1') и ПА-548 (1') в атмосфере O_2 ; в — кинетические кривые накопления альдегидов (4) и карбоновых кислот (5) при облучении ПА-6 и ПА-548 на воздухе; г — кинетические кривые накопления перекисных соединений на воздухе (6) и в атмосфере кислорода (7) при облучении ПА-548 и накопления производных пиррола (8) при облучении ПА-6 на воздухе

так же, как и под действием света с $\lambda > 270$ нм. При освещении светом с $\lambda > 415$ нм падение прочности полиамида не сопровождается заметным изменением концентрации перекисей. Полученные результаты, на наш взгляд, указывают, что основной путь фоторазрушения ПА не связан с реакцией образования перекисей в данных условиях опытов.

Интересно отметить, что при радиационном окислении ПА-6^{65, 116} и модельных N-алкиламинов⁸² перекисные радикалы параллельными путями превращаются в перекисные, карбонильные и карбоксильные соединения, что было объяснено нецепным процессом окисления ПА-6 при температурах $< 100^\circ C$.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены результаты исследования^{108, 112—114, 117—120} кинетики накопления продуктов несенсибилизированного фотостарения ПА под действием света с $\lambda = 254$ нм. Как видно из табл. 2, основной вклад в фоторазрушение ПА вносят процессы окисления. Так, увеличение квантового выхода процесса разрыва цепи при

ТАБЛИЦА 2

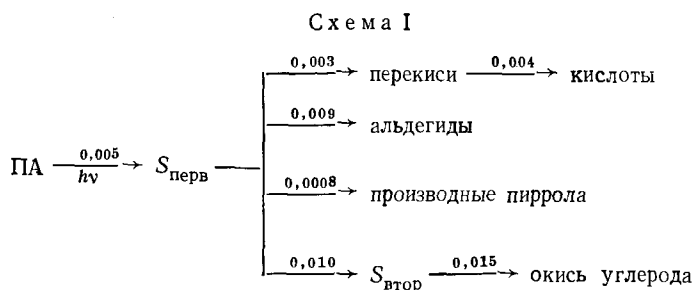
Квантовые выходы химических процессов фотолиза и фотоокисления
в кинетической области при облучении ПА-6 ($\lambda=254$ нм; $25-30^\circ\text{C}$)

Химический процесс	Квантовый выход процесса ⁷		
	фотолиз	фотоокисление	
		воздух	кислород
Образование радикалов	0,01 ^а	—	—
Образование окиси углерода	$5 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,030 ^в
Образование водорода	$7 \cdot 10^{-5}$	0,000 ^в	0,000 ^в
Разрывы основной цепи ПА	$5 \cdot 10^{-3}$ ^б	0,015 ^в	0,030 ^в
Поглощение кислорода	—	0,060 ^в	0,090 ^в
Образование карбоновых кислот	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,004 ^в	—
Образование альдегидов	—	0,009 ^в	—
Расходование аминогрупп	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,001 ^г	—
Накопление перекисей	—	0,003 ^д	0,007 ^д
Накопление производных пиррола	$2 \cdot 10^{-4}$ ^а	0,0008	—

Примечание: ^а — оценка, ^б — оценено в предположении, что первичный процесс — разрыв амидной связи; ^в — такое же значение в пределах ошибки опыта (10%), полученное при облучении ПА-548; ^г — определено по начальной скорости расходования аминогрупп; ^д — определено при облучении ПА-548.

увеличении парциального давления O_2 показывает, что помимо первичных разрывов, $S_{\text{перв}}$, обусловленных реакцией фотолиза амидной связи (1), возникают вторичные разрывы, $S_{\text{втор}}$, обусловленные окислительными процессами. При этом процесс образования перекисей не является единственным направлением фотоокисления. Специальные опыты показали¹²¹, что перекиси при концентрациях 0—0,02 моль/кг не инициируют фотоокисления ПА. Значения квантовых выходов ряда процессов в ПА-6 одинаковы со значениями выходов соответствующих процессов в ПА-548. Это объясняется тем, что как в ПА-6, так и в ПА-548 фотостарение обусловлено поглощением света амидной группой.

На основе сопоставления кинетических кривых, приведенных на рис. 3, предложена⁷ схема последовательности образования продуктов (числа над стрелками — значения квантовых выходов соответствующих процессов при фотоокислении ПА на воздухе) (схема I):



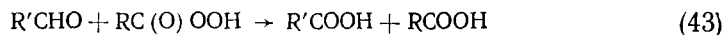
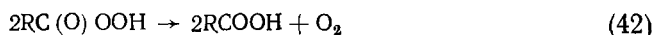
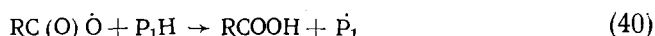
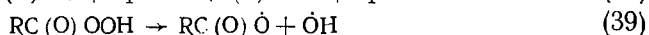
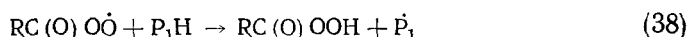
5. Механизмы образования продуктов фотоокисления ПА

Фотостарение ПА характеризуется большим количеством реакций, соотношения между скоростями которых зависят от условий эксперимента. Поскольку при фотостарении ПА образование одного и того же продукта может идти в различных реакциях, возникает необходимость рассмотреть возможные механизмы образования наиболее важных продуктов: карбоновых кислот, альдегидов, производных пиррола и пиридина,

перекисей и окиси углерода. Помимо состава продуктов, при изучении фотостарения ПА определяют количество разрывов макромолекул и падение прочности, которые так же, как и химические продукты, характеризуют процесс. Поэтому ниже будут рассмотрены также процессы, приводящие к разрывам макромолекул ПА и падению прочности ПА.

Образование карбоновых кислот. Образование кислот связывают либо с окислением ацильного радикала $\text{RCO}\cdot$, возникающего при разрыве амидной связи⁶², либо с окислением (на глубоких стадиях процесса) альдегидов (схема II)⁴⁷:

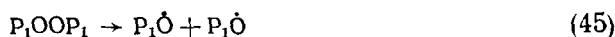
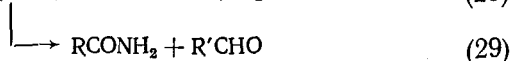
Схема II

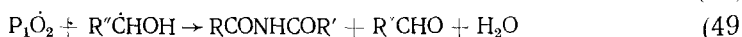
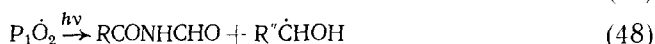
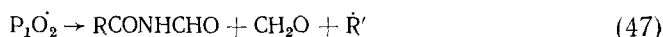


Радикальный распад надкислоты по реакции (39), как и при окислении углеводов¹²², практически не приводит к образованию кислот из-за протекания быстрой реакции распада радикала $RC(O)O$ (41), с которой не может конкурировать реакция (40) ($k_{41}/k_{40} \sim 100$ при $85^\circ C$). Поэтому основной вклад в образование кислот дают реакции (42), (43) безрадикального превращения надкислоты, объясняющие близкие значения квантовых выходов образования перекисей и кислот в схеме I. Реакция (39) особенно эффективно должна идти под действием света, приводя к выделению CO_2 , как это наблюдается, например, при облучении N-алкиламинов светом с $\lambda > 300$ нм. Однако при $\lambda = 254$ нм фотолиз надкислоты, согласно уравнению (34) и данным рис. 3, не может конкурировать с темновыми реакциями превращения надкислоты; это согласуется с отсутствием CO_2 среди продуктов и периода индукции по поглощению кислорода (прямая 1, рис. 3). На глубоких стадиях фотоокисления дополнительные пути образования кислот представляют собой фото- и темновые реакции альдегидов и других продуктов окисления¹¹.

Образование альдегидов. Предполагается^{7, 11, 123, 124} возможным образование альдегидов в параллельных процессах, которые включают темновые реакции радикалов $\text{RCO}\cdot$, $\text{P}_1\dot{\text{O}}_2$ и $\text{P}_1\dot{\text{O}}$ и фотореакции $\text{P}_1\dot{\text{O}}_2$ (схема III).

Схема III





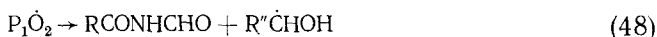
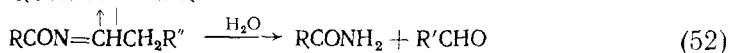
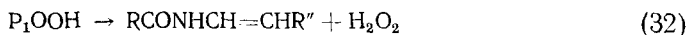
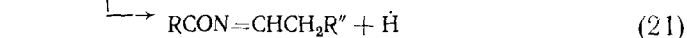
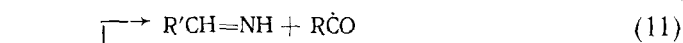
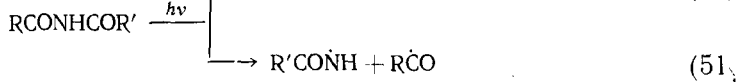
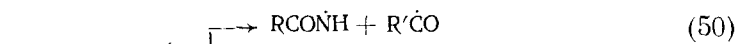
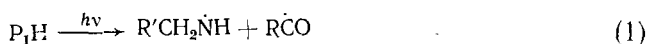
Реакция изомеризации P_1O_2 (47) существенна лишь при высоких температурах¹²³. Предполагают⁷, что фотолиз радикалов по реакции (48) может приводить к образованию альдегидов в реакции (49)¹²⁴. То обстоятельство, что под действием света с $\lambda=254$ нм альдегиды образуются независимо от перекисных соединений, позволяет исключить в условиях опытов работы⁷ существенный вклад в образование альдегидов реакций (25), (45), (46). Однако в других условиях облучения эти реакции могут оказаться весьма важными.

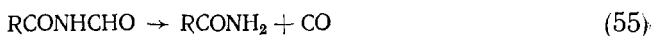
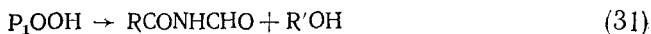
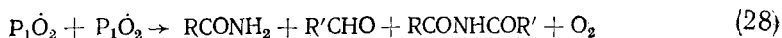
Образование производных пиррола и пиридина. В работе⁶⁵ сделано предположение об образовании пирролов при фотоокислении ПА-6,6 в результате конденсации дикарбонильных соединений с первичными аминами. Авторы работы⁶⁶ объясняют образование производных пиридина при старении ПА-6,6 и ПА-10,6 реакциями конденсации карбонильных соединений с концевыми амидными группами и последующей циклизацией. В ПА-6 аналогичные реакции из-за структурной особенности молекулы будут приводить к производным пиррола. Предполагаемая многостадийность и сложность получения производных пиррола в некоторой степени объясняют весьма низкое значение квантового выхода их образования (схема I).

Образование перекисных соединений. Предполагают^{2, 7, 11, 47, 100, 101, 103–107} возможным образование пяти перекисных соединений. Это — надкислоты (реакция (38)), гидроперекись P_1OOH (реакция (24)), перекись водорода (реакции (26), (32)), перекись P_1OOP_1 (реакция (27)) и концевая алкильная гидроперекись типа RCH_2OOH , которая образуется при окислении концевого алкильного радикала. Перечисленные реакции являются результатом процессов, идущих с участием различных радикалов и функциональных групп, что объясняет зависимость состава перекисных продуктов от способа фотоинициирования и от температуры.

Разрывы основной цепи ПА и образование окиси углерода могут происходить в следующих реакциях (схема IV)^{7, 11}:

Схема IV





Вторичные разрывы могут идти при фотолизе имидов (реакции (50), (51)), алкильных радикалов (реакции (11), (21)) и перекисных радикалов (реакция (48)), в результате распада перекисных соединений (реакции (31)—(33), (54)): и радикалов $P_1\dot{O}$ (реакция (53)), а также при рекомбинации перекисных радикалов (реакция (28)). Разрывы макромолекул ПА сопровождаются выделением CO либо при распаде ацильных радикалов (реакция (18)), либо при фотолизе альдегидов (реакция (56)), либо при распаде неустойчивого N-формиламида (реакция (55))^{107, 123}. При пониженных температурах более вероятно протекание реакции (55) под действием света. В этом случае она аналогична реакции фотолиза альдегидов¹⁰.

Из схемы IV легко видеть, что при окислении все реакции разрыва основной цепи ПА приводят в конечном итоге к образованию незамещенных амидов; они получают либо непосредственно в реакции разрыва, либо при дальнейших реакциях радикалов и неустойчивых продуктов, образующихся при разрыве цепи. Поэтому при окислении количество разрывов ПА должно быть близко к количеству получившихся концевых амидных групп. Вторым продуктом большинства реакций разрыва является альдегид или продукты окисления ацильного радикала — надкислоты и кислоты.

Фотолиз имидов, существенный на глубоких стадиях окисления, приводит к разрыву цепи ПА с образованием в дальнейших реакциях незамещенного амида и альдегида или кислоты. Неустойчивые продукты реакций (21) и (32), енамиды или их таутомеры, ведут к разрывам через образование промежуточного продукта P_1OH , распад которого также дает незамещенный амид и альдегид (реакция (52)). Наиболее вероятным продуктом окисления аминорадикала, образующегося в реакции (1), является незамещенный амид.

Схема реакции (53) распада радикала $P_1\dot{O}$ записана по аналогии с реакцией распада вторичных алкоксильных радикалов, которая обычно представляет собой основной путь их превращения при окислении углеводородов¹¹⁰. Нет оснований полагать, что радикалы $P_1\dot{O}$ имеют меньшую реакционную способность в реакциях распада. С другой стороны, реакционная способность радикалов $P_1\dot{O}$ в реакциях отрыва атома H должна быть меньше, чем в случае алкоксильных радикалов из-за влияния атома азота, которое увеличивает электронную плотность около атома кислорода. Аналогичное влияние атома азота приводит к значительному уменьшению реакционной способности радикала \dot{P}_1 по сравнению с алкильными радикалами. Наиболее вероятно образование $P_1\dot{O}$ при фотолизе перекисей.

Многообразие альтернативных реакций, приводящих различными путями к образованию одних и тех же продуктов, дает представление о

сложности механизма фотоокисления ПА, в котором в зависимости от условий эксперимента реализуются те или иные реакции, а соотношения между конечными продуктами весьма сильно различаются. При фотоокислении, когда практически все алкильные радикалы превращаются в перекисные, реакции (11) и (21) несут существенны. При пониженных температурах, когда процесс фотоокисления ПА является нецепным, можно пренебречь вкладом, который дают в процессы разрыва цепи реакции распада гидроперекиси (31) — (33). Однако остается возможность образования перекисей P_1OOR_1 , фотолиз которых будет приводить к разрывам либо через образование радикала $P_1\dot{O}$, либо по реакции (54).

При сенсibilизированном фотоокислении можно пренебречь фотолизом перекисных радикалов $P_1\dot{O}_2$ по реакции (48), так что основные разрывы при пониженных температурах будут происходить при рекомбинации $P_1\dot{O}_2$, как это наблюдали Лок и Сагар¹⁰⁵. При несенсibilизированном фотоокислении ПА-6 под действием света с $\lambda=254$ нм при малых степенях окисления (см. рис. 3 и табл. 2), когда можно пренебречь фотолизом альдегидов, но нельзя пренебрегать фотолизом перекисных радикалов, квантовые выходы процессов вторичных разрывов, образования альдегидов и СО имеют близкие значения. Из возможных реакций разрыва такое соотношение продуктов объясняет реакция фотолиза перекисных радикалов (18), за которой следует выделение СО при распаде N-формиламида по реакции (55) и образование альдегида при рекомбинации радикалов (49).

При несенсibilизированном фотоокислении под действием полного света лампы ПРК-2 на глубоких стадиях окисления идет интенсивный фотолиз альдегидов, так что выход альдегидов весьма мал, а выход СО несколько меньше, чем выход незамещенных амидов¹¹. При этом идет фотолиз имидов по реакциям (50) и (51), дающий дополнительный вклад в количество разрывов, причем окисление ацильных радикалов до надкислот и их последующий фотолиз ведет к выделению CO_2 . При сенсibilизированном фотоокислении при пониженных температурах, несмотря на образование разрывов, N-формиламида и альдегидов, выделения СО не происходит из-за экранирующего влияния сенсibilизатора на протекание реакций фотолиза N-формиламида и альдегида (55) и (56).

6. Падение прочности полиамидов

Ухудшение механо-прочностных характеристик ПА при фотостарении связано с химическими процессами⁴⁶. Так, например, при фотостарении ПА-6,6 наблюдают⁴⁶ симбатное падение разрывной прочности полимера и его молекулярного веса (рис. 4).

Для выяснения природы прочности ПА изучают зависимость их долговечности τ от приложенной нагрузки σ , которая описывается уравнением Журкова¹²⁶:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{(U_0 - \gamma \sigma)}{kT} \right]. \quad (57)$$

В случае ПА эмпирические параметры τ_0 и U_0 равны 10^{-12} сек и 45 ккал/моль соответственно. Влияние изменения молекулярного веса ПА на параметры τ_0 , U_0 и γ исследовано в работе¹²⁷. Облучая ПА-6 различными дозами УФ-света, авторы получали образцы с разным молекулярным весом; затем в темноте измеряли долговечность этих образцов. Предварительное облучение повлияло только на параметр γ . В работе¹²⁷ обнаружена линейная зависимость $1/\gamma$ от молекулярного веса и показана ее теоретическая обоснованность¹²⁸. Таким образом, можно за-

ключить, что разрывы основной цепи ПА приводят к увеличению γ и тем самым к уменьшению прочности полимера.

На прочность ПА влияет не только молекулярный вес полимера, но и характер надмолекулярной структуры. Например, разрывная прочность высокоориентированного ПА-6 в 12 раз больше, чем неориентированного¹²⁹. Как следует из теории¹³⁰⁻¹³³ и подтверждается опытом¹³⁴, значение $1/\gamma$ прямо пропорционально степени вытяжки. При фотостарении ПА структурные изменения наблюдают в виде увеличения плотности и степени кристалличности, микрорельефа поверхности; их объяс-

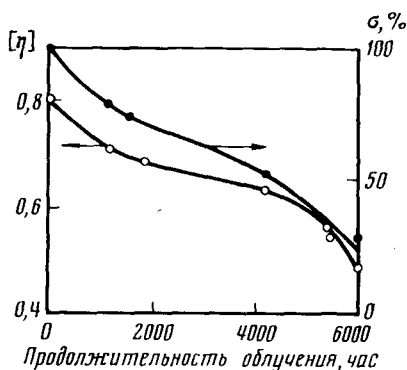


Рис. 4. Фотостарение волокон ПА-6,6 в естественных условиях (изменение характеристической вязкости $[\eta]$ и потери прочности σ в зависимости от времени облучения солнечным светом с $\lambda > 300$ нм)

няют тем, что разрывы основной цепи ПА облегчают движение макромолекул, приводящее к более упорядоченным структурам¹³⁵⁻¹³⁹. Таким образом, и в этом случае разрывы основной цепи ПА приводят в конечном итоге к изменению механо-прочностных характеристик полимера.

При эксплуатации изделия из ПА могут испытывать различные нагрузки. Совместное влияние интенсивности света I и нагрузки σ на уменьшение долговечности ПА τ_i изучено в работах¹⁴⁰⁻¹⁴³. Показано, что при некоторой нагрузке $\sigma_{гр}$ наблюдается характерный излом экспериментальных прямых, построенных в координатах $\lg \tau - \sigma$:

$$\tau_i = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma)/kT] \text{ при } \sigma > \sigma_{гр}; \quad (58)$$

$$\tau_i = B(T)/IK\Phi_{0,s} \exp (m\gamma\sigma) \text{ при } \sigma < \sigma_{гр}, \quad (59)$$

где K — коэффициент поглощения света ПА, m — постоянный коэффициент, $\Phi_{0,s}$ — квантовый выход разрывов основной цепи ПА в ненагруженном образце, $B(T)$ — функция, слабо зависящая от температуры.

При $\sigma > \sigma_{гр}$ действие света мало по сравнению с действием нагрузки, и им можно пренебречь, так что долговечность образца описывается уравнением Журкова (57). Величину $\Phi_{0,s} \exp (m\gamma\sigma)$ рассматривают как квантовый выход разрывов молекул, несущих нагрузку. Считают, что увеличение квантового выхода разрывов под действием нагрузки происходит в основном из-за подавления клеточной рекомбинации радикалов, образующихся при разрыве макромолекулы, которая подвергается действию растягивающих усилий¹⁴⁴⁻¹⁵⁰. Легко видеть, что выражение $IK\Phi_{0,s} \exp (m\gamma\sigma)$ в уравнении (59) представляет собой число разрывов основной цепи ПА. Таким образом, при $\sigma < \sigma_{гр}$ долговечность ПА при облучении в нагруженном состоянии обратно пропорциональна числу разрывов.

Изучено влияние на долговечность нагруженных образцов ПА УФ-облучения и кислорода^{142, 143}, а также действия двуокиси азота¹⁵¹. Во всех работах отмечают связь между количеством разрывов основной цепи ПА и падением их прочности. Наличие такой связи позволяет рас-

смаатривать изменения механо-прочностных характеристик как результат химических изменений, обусловленных механизмом фотостарения ПА.

7. Кинетика фотоокисления ПА

Кинетика гибели макрорадикалов в ПА различного строения изучена в работах ^{70, 77, 152, 153}. Установлено, что реакция гибели макрорадикалов R_1 имеет второй порядок по концентрации. Квадратичный обрыв макрорадикалов, в том числе перекисных, наблюдают в различных полимерах ¹⁵⁴. Можно ожидать, что и перекисные радикалы $R_1\dot{O}_2$ в ПА гибнут по реакции второго порядка, как это происходит при окислении модельных N-алкиламинов ¹⁵⁵⁻¹⁵⁹.

Скорость фотоокисления ПА с квадратичным обрывом можно представить в виде

$$\omega = \frac{1}{2} \omega_{ин} + (k_p/\sqrt{k_t}) [P_1H] \sqrt{\omega_{ин}}, \quad (60)$$

где $\omega_{ин} \sim I$ — скорость фотоиницирования, k_p и k_t — константы скоростей продолжения и обрыва цепи соответственно.

Как показывает опыт ⁷, скорости поглощения O_2 и накопления продуктов фотоокисления ПА под действием света с $\lambda = 254$ нм пропорциональны интенсивности света I при 20—30°, причем при повышении температуры порядок реакции по скорости инициирования уменьшается. Так, при 100° скорость фотоокисления ПА-6 пропорциональна $I^{1/2}$. Такие результаты можно объяснить отсутствием цепей окисления при низкотемпературном окислении из-за слишком больших скоростей фотоиницирования в таких условиях опыта, при которых можно пренебречь вторым членом суммы в правой части уравнения (60). При повышении температуры фотоокисление при тех же скоростях фотоиницирования становится цепным в результате увеличения $k_p/\sqrt{k_t}$.

Можно было бы предположить, что первый порядок реакции по интенсивности света обусловлен протеканием цепного процесса окисления с линейным обрывом, а понижение порядка реакции при повышении температуры обусловлено сменой механизмов обрыва. При длинных цепях окисления скорость поглощения O_2 определяется концентрацией радикалов. Известно ⁷⁰, что эффективность гибели макрорадикалов в ПА весьма сильно зависит от надмолекулярной структуры полимера. Зависимость гибели радикалов от надмолекулярной структуры должна влиять и на скорость окисления, как это наблюдается, например, при термоокислении различных ПА ¹⁶⁰ и других полимеров ¹⁶¹. Однако, как оказалось, скорость фотоокисления ПА-6 не зависит от степени ориентации и степени кристалличности образца ^{162, 163}, что противоречит предположению о цепном окислении с линейным обрывом.

Вместе с тем при низкотемпературном нессенсибилизированном фотоокислении ПА скорость фотоокисления в девять раз превышает скорость первичного фотоиницирования (см. табл. 2). По-видимому, в условиях опыта идет дополнительное инициирование в результате вторичного фотоллиза. Действительно, в реакции фотоокисления ПА, сенсибилизированной бензофеноном в условиях, когда, согласно уравнению (35), можно пренебречь вторичным фотоллизом ⁷, наблюдается иное соотношение между скоростями фотоокисления и фотоиницирования:

$$\omega \simeq \omega_{ин} \simeq 0,11 \text{ моль/кг} \cdot \text{час.} \quad (61)$$

Из соотношений (60) и (61) можно оценить значение параметра $k_p/\sqrt{k_t}$, которое равно $2,7 \cdot 10^{-4}$ л/моль \cdot сек^{1/2} при 30°; его интересно сопоставить

ТАБЛИЦА 3

Кинетические параметры окисления ряда соединений при 30° *

Соединение	k_p , л/моль·сек	$k_t \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек	$(k_p/\sqrt{k_t}) \cdot 10^4$ (л/моль·сек) ^{1/2}	Ссылки
N,N-Диметилацетамид	1,44	14	1,2	155
N-Изопропилацетамид	0,05	0,9	0,16	155
N-Изопропилацетамид	—	—	0,38	104
N-н-Бутилацетамид	0,22	2,3	0,47	155
N-н-Пропилпропионамид	—	—	0,62	104
ПА-548**	—	—	2,7	—
Полипропилен (60°)	0,015	$5,7 \cdot 10^{-5}$	6,3	154
2,4-Диметилпентан (60°)	0,014	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,9	154

* Определены экстраполяцией температурных зависимостей k_p и k_t к 30°.

** Оценено из соотношений (60) и (61).

с кинетическими параметрами окисления модельных N-алкиламидов и других соединений (табл. 3).

Значения $k_n/\sqrt{k_t}$ для различных амидов в пересчете на одну реакционноспособную связь α -C—H близки между собой и равны $(0,2-0,3) \cdot 10^{-4}$. При переходе от низкомолекулярных амидов к твердому ПА параметра $k_n/\sqrt{k_t}$ увеличивается в ~ 6 раз. Аналогичная ситуация наблюдается и для полипропилена и его низкомолекулярного аналога 2,4-диметилпентана, в основном из-за значительного уменьшения константы скорости обрыва k_t в результате ограничения молекулярной подвижности при переходе от жидкой фазы к твердому полимеру.

V. ВОПРОСЫ КОНТРОЛИРУЕМОГО ФОТОСТАРЕНИЯ

1. Прогнозирование светостойкости

Прогнозирование светостойкости позволяет достаточно обоснованно подойти к выбору материала для эксплуатации в конкретных условиях. Прямой путь прогнозирования основан на натурных испытаниях, которые позволяют оценить время сохранения полезных свойств полимера при эксплуатации его в естественных условиях. Главным эксплуатационным свойством ПА является прочность. Поэтому при натурных испытаниях светостойкости ПА изучают изменение механо-прочностных характеристик. На рис. 5 приведены данные¹ об изменениях относительного удлинения при разрыве и предела прочности при растяжении в условиях естественного фотостарения образцов различных полимеров. Из рис. 5 видно, что ПА обладают низкой светостойкостью: все алифатические ПА в любой климатической зоне теряют свои полезные эксплуатационные качества за время менее одного года. Существенное ухудшение свойств может произойти уже за 1—2 месяца^{4, 164-166}.

Фотостарение полимеров при их эксплуатации (и при натурных испытаниях) происходит в условиях, для которых характерны существенные изменения действующих факторов: интенсивности и спектрального состава света, температуры, влажности, содержания в атмосфере агрессивных примесей и т. д. Из рис. 5 видно, что влажность оказывает существенное влияние на некоторые полимеры. Найдено, что влажность несколько замедляет выделение СО при фотолизе ПА-669¹⁶⁷, практически не влияет на прочность при облучении волокон ПА светом с $\lambda > 340$ нм и незначительно замедляет потерю прочности ПА при более коротковолновом облучении при комнатной температуре; следует, одна-

ко, отметить, что при более высоких температурах (100°) и в присутствии двуокиси титана влажность значительно ускоряет процессы фотостарения ПА^{4, 46, 168, 169}. Падение при фотостарении прочности ПА вблизи городов идет с большими скоростями, чем в сельской местности⁴, что указывает на возможность влияния находящихся в атмосфере агрессивных примесей. Двуокись азота и озон также ускоряют фотостарение ПА-6,6¹⁷⁰. Однако наиболее существенным фактором, влияющим на фотостарение ПА, является, очевидно, интенсивность и спектральный состав солнечного света.

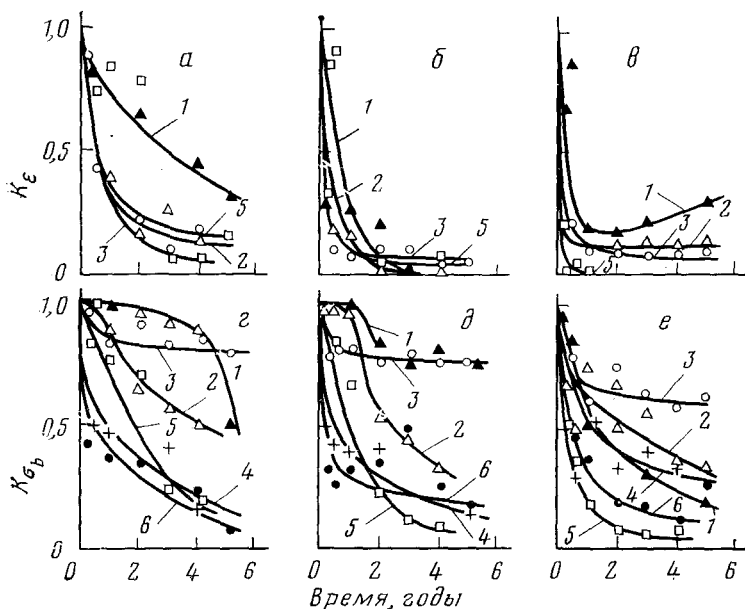


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения (K_{ϵ}) при разрыве (а, б, в) и предела прочности ($K_{\sigma в}$) при растяжении (г, д, е), от времени старения в умеренно холодной (а, г), теплой влажной (б, д) и сухой жаркой (в, е) климатических зонах образцов сополимера триоксана с диоксоланом (1), сополимера формальдегида с диоксоланом (2), поликарбоната (3), ПА-6 (4), ПА-12 (5), ПА-6, 10 (6)

Второй путь прогнозирования фотостарения — это прогнозирование на основе результатов ускоренных испытаний. Большую помощь при этом оказывают эмпирические соотношения, которые с большей или меньшей степенью приближения описывают результаты как натуральных, так и ускоренных испытаний^{4, 171}. Для того, чтобы результаты ускоренных испытаний можно было экстраполировать для случая фотостарения ПА в естественных условиях, при ускоренных испытаниях учитывают те же факторы, которые существенны и при натуральных испытаниях. Учет влияния температуры, влажности воздуха и содержания в нем озона достигается путем моделирования. Необходимым условием корреляции результатов натуральных и ускоренных испытаний считают также полную идентичность спектрального состава солнечного и искусственного света^{139, 172–176}. Найдено¹⁷⁶, что фотохимически активной является не вся спектральная область, а лишь коротковолновая часть спектра с $\lambda < 315$ нм; поэтому наиболее существенна идентичность спектрального состава света при $\lambda < 315$ нм.

Интенсивность солнечного света в области поглощения ПА, т. е. при $\lambda < 290\text{--}300\text{ нм}$, весьма мала ($I < 3,6 \cdot 10^{12}\text{ квант/см}^2 \cdot \text{сек}$)¹². Это позволяет считать, что большой вклад в инициирование фотостарения ПА в естественных условиях дает вторичный фотолиз. В реакциях вторичного фотолиза могут участвовать разнообразные продукты фотоокисления — альдегиды, перекисные соединения, азотсодержащие соединения, например имиды или производные пиррола, спектры поглощения которых различаются. Это также в свою очередь объясняет необходимость соблюдения идентичности спектрального состава света как условия корреляции результатов натурных и ускоренных испытаний.

Вместе с тем необходимо отметить, что использование высоких интенсивностей света при ускоренных испытаниях при условии сохранения остальных действующих факторов неизменными нарушает пропорции химического процесса и меняет относительную роль различных реакций. Так, при достаточно больших интенсивностях света I процесс окисления ПА является неценным и определяется только реакциями инициирования и гибели радикалов. При очень малых I может оказаться существенной стадия продолжения цепи. Поэтому более обоснованным подходом к решению проблемы корреляции ускоренных и натурных испытаний является изучение влияния интенсивности света на фотостарение ПА.

Количественный учет рассмотренных факторов позволяет более обоснованно подойти к поиску корреляции между результатами натурных и ускоренных испытаний. Точность такой корреляции, однако, неизбежно ограничена неопределенностью погодных условий (облачность, влажность и т. д.). Наибольший интерес представляет изучение светостойкости ПА в присутствии разнообразных добавок. Однако добавки могут повлиять на механизм фотостарения ПА, что также ограничивает возможность корреляции и теоретического прогнозирования.

2. Влияние добавок на фотостарение ПА

Активным фотосенсибилизатором окисления ПА является двуокись титана^{46, 51, 62, 65, 177, 178}, которая используется для матирования волокон. В работе⁴² показано, что спектр действия света на ПА-6,6 в присутствии двуокиси титана идентичен спектру поглощения двуокиси титана, а также обсужден ряд возможных механизмов фотосенсибилизации окисления ПА двуокисью титана.

Наиболее сильными фотосенсибилизаторами окисления ПА считают производные антрахинона¹⁷⁹. Атрахинон-2-сульфонат натрия при концентрациях 0,02—0,04 моль/кг увеличивает скорость фотоокисления N-алкиламида на три порядка¹⁰⁷. Инициирование в N-алкиламидах идет за счет отрыва возбужденной молекулой сенсибилизатора атома H от молекулы амида и последующего окисления радикала семихинона молекулярным кислородом.

Такие красители, как β -оксиэтилсульфоновые красный и желтый и монохлортриазиновые красный и желтый, увеличивают скорость образования радикалов при облучении ПА-6 на воздухе светом с $\lambda = 254\text{ нм}$ ⁸⁷, причем увеличение выхода радикалов прямо пропорционально увеличению выхода карбоксильных групп^{109, 180, 181}. Примеси, присутствующие в исходных мономерях и образующиеся при синтезе ПА, также могут ускорять фотостарение¹⁸². В целях контролируемого ускорения фотостарения ПА можно использовать разнообразные инициаторы радикалов, например хлорное железо, перекиси и т. д.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по светостабилизации ПА, приведенный в обзорах^{3, 4, 6, 183}. Сущест-

вуют буквально тысячи веществ и композиций, которые в 2—5 раз замедляют фотостарение ПА. Помимо большого класса УФ-экранов и УФ-абсорберов, действие которых заключается в простом экранировании полимера от света, среди наиболее распространенных светостабилизаторов ПА можно отметить соединения меди и марганца³. Есть указания на эффективность защитного действия солей хрома^{2,6}, никеля и кобальта¹⁸⁴, галогенидов натрия и калия¹⁸⁵, а также фосфорсодержащих соединений³. В последние годы много внимания уделяется соединениям марганца и фосфора^{186–190}, которые предотвращают фотосенсибилизирующее действие двуокиси титана, а также соединениям меди и иода^{191–195}.

Следует отметить, что многие из указанных соединений являются и термостабилизаторами ПА. Например, бромид натрия эффективен как при термоокислении, так и при фотоокислении ПА¹⁹⁶. Обнаружена качественная корреляция между термо- и фотоэффективностями ряда медьсодержащих комплексов *цикло*-1,3-фенилентионизоиндолининов, использованных в качестве стабилизаторов ПА-6^{197,198}. Имеются и противоположные указания: нафтенат меди, являющийся сильнейшим ингибитором термоокисления ПА¹⁹⁹, не влияет на фотоокисление N-алкиламинов в атмосфере кислорода¹⁰⁷, что, по-видимому, связано с отсутствием цепей окисления в этом случае.

В ряде работ предприняты попытки выяснить механизм действия наиболее эффективных светостабилизаторов ПА — соединений меди. В работе²⁰⁰ изучали изменение надмолекулярной структуры ПА-6 в зависимости от введения медьсодержащих стабилизаторов — стабилитов. Найдено, что введение стабилитов способствует упрочнению кордных нитей, которое может уменьшать диффузию кислорода в ПА. Такой эффект в диффузионной области фотоокисления приводит к замедлению окисления. Однако при естественном фотостарении ПА, которое длится месяцами, вряд ли можно ожидать влияния диффузионных ограничений. Кроме того, светостабилизирующее действие солей меди наблюдают и при фотоокислении ПА-6 в кинетической области¹¹².

Исследование газовыделения при облучении ПА-6 полным светом ртутной лампы среднего давления в вакууме показывает²⁰¹, что хлориды меди, хрома, цинка и кадмия не влияют на газовыделение, а при облучении светом с $\lambda > 300$ нм хлорид меди ускоряет выделение H_2 . При этом указанные стабилизаторы замедляют падение механо-прочностных характеристик ПА-6. Авторы²⁰¹ предположили, что действие исследованных соединений обусловлено их экранирующими свойствами. Это объяснение является, по-видимому, недостаточным, поскольку эффект экранирования должен приводить только к уменьшению скорости газовыделения. Как было показано в дальнейшем с учетом эффектов экранирования, защитное действие солей меди и некоторых других металлов не удается свести целиком к эффекту экранирования¹¹².

При облучении пленок ПА-6 в вакууме добавки ацетилацетоната меди (0,001—0,01 моль/кг) не влияют на выделение CO и незначительно увеличивают скорость выделения H_2 , что объяснено отсутствием влияния ацетилацетоната меди на первичные фотохимические процессы в ПА²⁰². Однако при тех же концентрациях ацетилацетонат меди уменьшает в несколько раз квантовые выходы процессов деструкции, поглощения кислорода и других процессов фотоокисления ПА-6. Ацетилацетонат меди замедляет фотоокисление ПА, сенсибилизированное бензофеноном, но не влиял на люминесценцию и кинетику расходования бензофенона. Это позволяет сделать вывод, что соединения меди способны ингибировать темновые процессы фотостарения ПА.

Поскольку в стабилизированных солями меди волокнах ПА-6 не были обнаружены гидроперекиси, было высказано предположение, что добавки подавляют окисление в результате образования неактивного комплекса с перекисными радикалами или в результате разрушения или связывания гидроперекисей с образованием неактивных соединений^{197, 200}. Аналогичный эффект — отсутствие гидроперекисей — наблюдали ранее в работе⁶⁵ при фотоокислении модельных амидов с добавками солей марганца, что позволило авторам этой работы сделать такой же вывод в отношении солей марганца. Строго говоря, уменьшение содержания перекисных соединений может являться и следствием других процессов, препятствующих образованию перекисей.

В работах^{120, 202} обнаружена качественная аналогия в действии солей меди и акцептора алкильных радикалов — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила; эффективность акцептора алкильных радикалов, как и ацетилацетоната меди, увеличивается при уменьшении парциального давления кислорода в соответствии с увеличением относительной роли участвующих в фотоокислении ПА алкильных радикалов. Таким образом, соединения меди способны конкурировать с кислородом в реакции окисления алкильных радикалов. Способность соединений Cu^{2+} окислять алкильные радикалы показана в работах^{203, 204}. На наш взгляд, защитное действие солей Cu^{2+} в результате их взаимодействия с алкильными радикалами представляется наиболее вероятным, хотя не исключены и другие механизмы защиты.

* * *

В заключение отметим, что механизм фотостарения ПА продолжает оставаться предметом многочисленных исследований.

Для выяснения механизмов первичных фото процессов, ответственных за иницирование фотостарения ПА, представляют интерес недавние работы^{205–214}. Продолжает оставаться дискуссионной^{205, 213} природа люминесцентных центров в ПА. Получены дополнительные данные²¹⁶ о том, что основная первичная реакция в амидах при прямом фотоллизе — распад амидной связи. Показано^{214, 215}, что при сенсibilизации процесса фотостарения ПА соединениями различных классов основной первичной реакцией иницирования является отрыв атома водорода с образованием макрорадикала $\text{RCONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}'$ (P_1). В связи с этим возможность участия синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ в актах иницирования представляется маловероятной. Аналогичный вывод получен в работах^{209, 210} по фотоокислению ПА-6,6 и в работе²¹⁷ по фотоокислению низкомолекулярных амидов.

В области исследований механизма фотоокисления ПА выполнены работы^{218, 219}. Впервые экспериментально показано²¹⁸, что фотоокисление ПА-6 и ПА-548 идет с участием перекисных радикалов P_1O_2 ; измерены кинетика и константы скорости гибели k_t перекисных макрорадикалов ($k_t = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-16\,000/RT)$ $\text{кг/моль} \cdot \text{сек}$ как в ПА-6, так и в ПА-548). В работе²¹⁹ измерено значение $k_p/k_t^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ кг}^{1/2} (\text{моль} \cdot \text{сек})^{-1/2}$ для фотоокисления ПА-548 при 25° С. В той же работе²¹⁹ показано, что цепное окисление становится существенным при весьма низких скоростях окисления, сравнимых со скоростями фотоокисления ПА-6 в естественных условиях.

Обсуждавшиеся выше представления о роли реакций вторичного фотоллиза в ПА находят дальнейшее подтверждение в работах^{212, 218, 220}. Показана²¹² возможность фотопревращения аминокислотных радикалов, обнаружена²¹⁸ протекающая с очень большими скоростями фоторекомбинация перекисных радикалов ПА.

Исследованию механизма светостабилизации ПА посвящены новые работы^{207, 221, 222}. Показано²²¹, что прививка к ПА-6 ингибитора радикальных процессов винилгидрохинона защищает ПА от действия света. В работе²²² методом ЭИР показано, что соли меди реагируют с макрорадикалами R_1 , и измерена константа скорости этой реакции.

Можно считать установленным, что фотостарение ПА представляет собой радикально-цепной процесс, с квадратичным обрывом цепей окисления, причем основной вклад в фоторазрушение вносят процессы окислительной деструкции. Таким образом, процесс фотостарения ПА сходен с процессами фотостарения некоторых карбоцепных полимеров (например, полиолефинов, в отношении которых сделан аналогичный вывод⁸).

Если в карбоцепных полимерах фотоокисление инициируют гидроперекисные и карбонильные группы, то природа фотоиницирующих групп в ПА при облучении длинноволновым светом продолжает оставаться дискуссионной. Механизм фотоиницированного окисления ПА может отличаться от механизма фотоиницированного окисления других полимеров. Причина такого различия может быть связана с большим количеством разнообразных азотсодержащих продуктов (пирролы, имиды, имины), обладающих интенсивным УФ-поглощением.

Хотя природа хромофорной группы, ответственной за инициирование фотостарения ПА, остается дискуссионной, исследования показывают, что эффективной светостабилизации ПА (как и других полимеров) можно добиться введением в ПА ингибиторов радикальных процессов.

Фотостарение ПА характеризуется сложным составом продуктов и большим числом реакций, соотношение между скоростями которых зависит от условий эксперимента. Существенный вклад в процесс фотостарения вносят процессы вторичного фотолиза, в частности, заслуживают внимания исследования реакций фотопревращения макрорадикалов ПА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Павлов, А. И. Кротова, Пласт. массы, 1976, № 2, 56.
2. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Тр. ин-та хим. наук АН КазССР, 29, 3 (1970).
3. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Там же, 31, 208 (1971).
4. B. S. Stove, R. E. Fornes, R. D. Gilbert, Polym. Plast. Technol. Eng., 3, 159 (1974).
5. И. И. Левантовская, в сб. Старение и стабилизация полимеров, ред. М. Б. Нейман, «Наука», М., 1964, стр. 197.
6. Ю. А. Востелев, Н. Д. Каторжнов, Химич. волокна, 1960, № 3, 3.
7. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолекул. соед., 19А, 1954 (1977).
8. О. Н. Карпунин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391 (1973).
9. D. J. Carlsson, R. D. Parnell, D. M. Wiles, J. Polym. Sci., B, 11, 149 (1973).
10. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
11. B. Lánska, J. Sebens, Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 1911 (1969).
12. M. R. Kamal, R. Saxon, Appl. Polym. Symp., 4, 1 (1967).
13. R. C. Hirt, N. Z. Searle, Там же, 4, 61 (1967).
14. W. B. Gratzner, Poly- α -amino Acids, ed G. Fasman, Marsel Dekker, N. Y., 1969.
15. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, N. Y., 1970.
16. E. B. Nielsen, J. A. Schellman, J. Phys. Chem., 71, 2297 (1967).
17. J. Zabicky, Ed., The Chemistry, of Amides, Wiley, N. Y., 1970.
18. D. I. Peterson, W. T. Simpson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2375 (1957).
19. S. Nagakura, Molec. Phys., 3, 105 (1960).
20. K. Kaya, S. Nagakura, Theor. Chim. Acta, 7, 117 (1967).
21. Н. Турпо, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967, стр. 114.
22. S. Onari, Japan. J. Appl. Phys., 9, 227 (1970).
23. S. Onari, J. Phys. Soc. Japan, 27, 269 (1969).
24. J. A. Dellinger, C. W. Roberts, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 14, 167 (1976).
25. D. B. Larson, J. F. Arnett, C. J. Seliskar, S. P. McGlinn, J. Am. Chem. Soc., 96, 3370 (1974).
26. H. S. Koenig, C. W. Roberts, J. Appl. Polym. Sci., 19, 1847 (1975).

27. H. Shizuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 52 (1969).
28. H. H. Dearman, F. T. Long, W. C. Neely, J. Polym. Sci., A2, 7, 497 (1969).
29. L. W. Johnson, H. J. Maria, S. P. McGlinn, J. Chem. Phys., 54, 3823 (1971).
30. H. J. Maria, D. B. Larson, M. E. McCarville, S. P. McGlinn, Acc. Chem. Res., 3, 369 (1970).
31. D. B. Larson, S. P. McGlinn, J. Molec. Spectrosc., 47, 496 (1973).
32. С. Мак-Глинн, Т. Адзума, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., 1972.
33. M. A. J. Rogers, H. A. Sokol, W. M. Garrison, Biochem. Biophys. Res. Commun., 40, 622 (1970).
34. N. S. Allen, J. E. McKellar, G. O. Phillips, D. G. M. Wood, J. Polym. Sci., B12, 241 (1974).
35. N. S. Allen, J. F. McKellar, G. O. Phillips, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 12, 477 (1974).
36. N. S. Allen, J. F. McKellar, G. O. Phillips, C. B. Chapman, Там же, 12, 727 (1974).
37. N. S. Allen, J. F. McKellar, G. O. Phillips, Там же, 12, 1233 (1974).
38. N. S. Allen, J. F. McKellar, G. O. Phillips, Там же, 12, 2623 (1974).
39. N. S. Allen, J. Homer, J. F. McKellar, J. O. Phillips, Brit. Polym. J., 7, 11 (1975).
40. N. S. Allen, J. F. McKellar, D. Wilson, J. Photochem., 6, 73 (1976).
41. N. S. Allen, J. F. McKellar, C. B. Chapman, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1717 (1976).
42. H. A. Taylor, W. C. Tincher, W. E. Hammer, Там же, 14, 141 (1970).
43. Л. В. Бондарева, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Высокомол. соед., 15Б, 96 (1973).
44. N. S. Allen, J. F. McKellar, D. Wilson, J. Photochem., 6, 337 (1976/1977).
45. Т. С. Мельник, Н. И. Петросюк, Ю. П. Третьяков, химич. волокна, 1968, № 3, 8.
46. R. F. Moor, Polymer, 4, 493 (1963).
47. W. H. Sharkey, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., 89, 3000 (1959).
48. J. A. Schellman, E. B. Nielsen, J. Phys. Chem., 71, 3914 (1967).
49. P. H. Mazzocchi, F. Danisi, J. J. Thomas, J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 13, 737 (1975).
50. P. H. Mazzocchi, F. Bowen, J. Org. Chem., 47, 1279 (1976).
51. E. H. Boasson, B. Kamerbeck, A. Algera, Rec. trav. chim., 81, 624 (1962).
52. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Высокомол. соед., 17Б, 59 (1975).
53. N. S. Guzman, Dissertation, The Catholic University of America, Washington, 1971.
54. H. Shizuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 57 (1969).
55. H. Shizuka, I. Tanaka, Там же, 41, 2243 (1968).
56. C. H. Nicolls, P. A. Leermakers, J. Org. Chem., 35, 2754 (1961).
57. C. V. Stephenson, J. C. Lacay, W. C. Wilcox, J. Polym. Sci., 55, 451 (1961).
58. С. Р. Рафигов, Сюй Цзи Пин, Высокомол. соед., 3, 56 (1961).
59. А. А. Високинскас, А. П. Паулаускас, Там же, 9Б, 604 (1967).
60. B. M. Kowarskaja, W. W. Gurjanowa, E. E. Said-Galiew, W. W. Korschak, Die Natürliche und Künstliche Alterung von Kunststoffen, Fakultas-Verlag, Wien, 1975, S. 94.
61. B. G. Achhammer, R. W. Reinhart, G. M. Kline, J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, 46, 391 (1951).
62. C. N. Kroes, Rec. trav. chim., 82, 391 (1963).
63. В. В. Гурьянова, А. Б. Блюменфельд, Э. Е. Саид-Галиев, Т. А. Перцова, Б. М. Коварская, Высокомол. соед., 16А, 909 (1974).
64. A. Anton, J. Appl. Polym. Sci., 9, 1631 (1965).
65. B. Marek, E. Lerch, J. Soc. Dyers Colour., 81, 481 (1965).
66. I. H. Peebles, M. W. Hoffman, J. Polym. Sci., A1, 9, 1807 (1971).
67. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Высокомол. соед., 7, 116 (1965).
68. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Обзоры по отдельным производствам химич. промышленности, Изд. НИИТЭХИМ, 1976, вып. 5, стр. 46.
69. M. Nakashima, E. Hayon, J. Phys. Chem., 75, 1910 (1971).
70. J. Zimmerman, J. Appl. Polym. Sci., 2, 181 (1959).
71. E. Hayon, T. Ibata, N. N. Lichtin, M. Simic, J. Am. Chem. Soc., 92, 3898 (1970).
72. В. П. Курюхин, В. К. Милинчук, Хим. высок. энергий, 3, 451 (1969).
73. Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1054.
74. G. B. Pariiskii, L. M. Postnikov, D. Ya. Toptygin, E. Ya. Davydov, IUPAC Int. Symp. on Macromolecules (Helsinki, 1972) v. 5, 1972, p. 233.
75. Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Д. Я. Топтыгин, Е. Я. Давыдов, J. Polym. Sci., Polym. Sym., C42, 1287 (1973).
76. Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., A16, 482 (1974).
77. F. Szöcs, J. Becht, H. Fischer, Europ. Polym. J., 7, 173 (1971).
78. G. S. Verma, A. Peterlin, Kolloid-Z., 236, 111 (1970).
79. M. Kashiwagi, J. Polym. Sci., A1, 189 (1963).

80. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593 (1969).
81. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физ. тверд. тела, 10, 1699 (1968).
82. Е. Г. Фурман, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. П. Дарьева, И. А. Спирина, Высокомол. соед., 11А, 836 (1969).
83. F. G. Golemba, J. E. Guillet, J. Paint Technol., 41, 315 (1969).
84. H. M. Heuvel, K. C. J. Lind, J. Polym. Sci., A2, 8, 401 (1970).
85. В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонг, Хим. высок. энергий, 1, 352 (1967).
86. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. П. Дарьева, А. А. Белодед, Е. Г. Фурман, А. И. Бродский, Высокомол. соед., 10А, 507 (1968).
87. В. А. Рогинский, Е. В. Довбий, Ю. А. Ершов, ДАН СССР, 205, 130 (1972).
88. D. Campbell, J. Polym. Sci., D4, 91 (1970).
89. H. Hefter, H. Fischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 493 (1970).
90. Y. Nazaawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 657 (1970).
91. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2095.
92. R. B. Johns, M. G. Seuret, Photochem. Photobiol., 16, 413 (1972).
93. J. Zimmerman, J. Polym. Sci., 46, 151 (1960).
94. C. W. Deeley, A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Appl. Phys., 28, 1124 (1957).
95. В. Л. Карпов, В. Г. Юркевич, Л. М. Кавалерова, Н. Л. Петрова, Ю. В. Глазковский, Е. Л. Егорова, Химич. волокна, 1969, № 1, 30.
96. T. G. Majury, S. H. Pinner, J. Appl. Chem. (London), 8, 168 (1958).
97. G. Reinisch, W. Jaeger, K. Ulbert, J. Polym. Sci., C16, 4453 (1969).
98. Y. Yoshizawa, H. Saito, K. Nukada, J. Polym. Sci., B10, 145 (1972).
99. G. Valk, G. Heidemann, S. Dugal, H. Kruessmann, Angew. Macromol. Chem., 10, 135 (1970).
100. A. Rieche, Kunststoffe, 54, 429 (1964).
101. A. Rieche, W. Schön, Chem. Ber., 99, 3238 (1966).
102. A. Rieche, W. Schön, Kunststoffe, 57, 49 (1967).
103. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B, 1967, 428.
104. B. F. Sagar, Там же, B, 1967, 1047.
105. M. V. Lock, B. F. Sagar, Там же, B, 1966, 690.
106. M. V. Lock, B. F. Sagar, Proc. Chem. Soc., 1960, 358.
107. G. M. Burnett, K. M. Riches, J. Chem. Soc., B, 1966, 1229.
108. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Л. М. Пипан, Высокомол. соед., A17, 617 (1975).
109. Yu. A. Jerschow, Je. W. Dowbii, Die Natürliche und Künstliche Alterung von Kunststoffen, Fakultas-Verlag, Wien, 1975, S. 110.
110. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
111. К. Роджерс, в сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», М., 1968, стр. 245.
112. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, И. В. Семенова, Высокомол. соед., 16А, 1037 (1974).
113. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Е. В. Вичутинская, Там же, 14Б, 57 (1972).
114. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, Там же, 14А, 1586 (1972).
115. C. Thomassin, J. Marchal, Makromol. Chem., 178, 1313 (1977).
116. Е. Г. Фурман, Канд. дисс., ИФХ АН УССР, Киев, 1972.
117. А. Л. Margolin, L. M. Postnikov, V. S. Bordakov, E. K. Vichutinskaya, IUPAC Int. Conf. Chemical Transformations of Polymers (Bratislava), v. 2, 1971, p. 31.
118. L. M. Postnikov, A. L. Margolin, V. Ya. Shlyapintokh, E. V. Vichutinskaya, J. Polym. Sci., Polymer Symp., C42(3), 1275 (1973).
119. А. Л. Margolin, L. M. Postnikov, V. Ya. Shlyapintoch, Die Natürliche und Künstliche Alterung von Kunststoffen, Fakultas-Verlag, Wien, 1975, S. 100.
120. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомол. соед., 18А, 1094 (1976).
121. Е. В. Вичутинская, Г. Г. Макаров, А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Там же, 19Б, 441 (1977).
122. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Окисление циклогексана, Изд. МГУ, М., 1962.
123. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Высокомол. соед., 6, 1885 (1964).
124. Н. А. Бах, Н. И. Попов, Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 145.
125. H. Howard, Canad. J. Chem., 51, 870 (1973).
126. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, в сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд. АН СССР, М., 1959.
127. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Физ. тверд. тела, 4, 2184 (1962).
128. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Там же, 4, 928 (1962).

129. Л. Трилор. Введение в науку о полимерах, «Мир», М., 1973, стр. 177.
130. А. Д. Чевычелов, Механика полимеров, 1967, № 1, 8.
131. А. Д. Чевычелов, Канд. дисс., ФТИ, Л., 1966.
132. А. И. Губанов, Высокомол. соед., 7, 1192 (1965).
133. В. А. Берестенев, Р. В. Торнер, В. А. Каргин, Механика полимеров, 1970, № 5, 848.
134. Б. А. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Там же, 1967, № 4, 591.
135. B. S. Stove, V. S. Salvin, R. E. Fornes, R. D. Gilbert, Text. Res. J., 43, 704 (1973).
136. R. D. Fornes, R. D. Gilbert, B. S. Stove, G. P. Cheek, Там же, 43, 714 (1973).
137. G. Fujiwara, T. Yasuda, Sen-i-Gakkaishi, 29, 274 (1973).
138. G. Fujiwara, T. Yasuda, Sen-i-Gakkaishi, 30, 434 (1974).
139. L. M. Lock, G. C. Frank, Text. Res. J., 43, 502 (1973).
140. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Химич. волокна, 1965, № 6, 50.
141. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1969, № 4, 636.
142. Т. Б. Бобоев, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Н. Н. Черный, Там же, 1968; № 4, 661.
143. Т. Б. Бобоев, В. Р. Регель, Н. Н. Черный. Там же, 1969, № 3, 559.
144. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», М., 1974.
145. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физ. тверд. тела, 10, 1729 (1968).
146. Г. Г. Самойлов, Канд. дисс., ТГУ, Душанбе, 1970.
147. Т. Б. Бобоев, Г. Г. Самойлов, С. Табаров, Механика полимеров, 1975, № 2, 348.
148. М. Х. Холов, Г. Г. Самойлов, ДАН ТаджССР, 17, № 8, 27 (1974).
149. М. Х. Холов, Г. Г. Самойлов, Б. Н. Нарзуллаев, Прочность и разрушение твердых тел, ТГУ, Душанбе, 1975, вып. 1, стр. 15.
150. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физ. тверд. тела, 10, 1094 (1968).
151. В. Р. Регель, Т. Б. Бобоев, М. П. Вершинина, Физ.-хим. механика материалов, 6, 70 (1970).
152. J. Tiño, J. Plaček, F. Szöcs, Europ. Polym. J., 13, 19 (1977).
153. J. Tiño, J. Plaček, F. Szöcs, Там же, 11, 609 (1975).
154. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., 18А, 1160 (1976).
155. Н. Н. Поздеева, Т. И. Сапачева, А. Л. Александров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1738.
156. Т. И. Сапачева, Г. Г. Аглиуллина, А. Л. Александров, Нефтехимия, 14, 450 (1974).
157. Т. И. Сапачева, Г. Г. Аглиуллина, А. А. Александров, Е. Т. Денисов, Там же, 14, 623 (1974).
158. Т. И. Сапачева, Э. А. Джавадян, А. Л. Александров, Ж. физ. химии, 49, 331 (1975).
159. J. Sebenda, L. M. Postnikov, B. Lanská, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 1877 (1975).
160. А. Н. Мачулис, Э. Э. Торнау, Диффузионная стабилизация полимеров, «Минтис», Вильнюс, 1974.
161. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 227, 911 (1976).
162. Е. В. Вичутинская, Л. М. Постников, М. Я. Кушнерев, Высокомол. соед., 17А, 621 (1975).
163. Е. В. Вичутинская, Л. М. Постников, Там же, 18Б, 279 (1976).
164. R. V. Subramanian, T. V. Talele, Text. Res. J., 42, 207 (1972).
165. Л. Н. Смирнов, Т. И. Тихонова, В. М. Харитонов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 669 (1972).
166. Л. Н. Смирнов, Е. В. Меркурьева, В. М. Харитонов, в сб. препринтов Междунар. симп. по химическим волокнам, секц. 5, Калинин, 1974, стр. 173.
167. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи Лин, Высокомол. соед., 4, 851 (1962).
168. G. S. Egerton, K. M. Shah, Text. Res. J., 38, 130 (1968).
169. G. S. Egerton, Faserforsch. Textiltechnik, 22, 86 (1971).
170. H. H. G. Jellinek, A. K. Chaudhuri, J. Polym. Sci., A1, 10, 1773 (1972).
171. А. В. Проворников, Л. Н. Смирнов, Химич. волокна, 1976, № 5, 60.
172. R. W. Singleton, P. A. C. Cook, Text. Res. J., 39, 43 (1969).
173. R. W. Singleton, R. K. Kunkel, R. S. Sprague, Там же, 35, 228 (1965).
174. M. J. Wall, G. C. Frank, Там же, 41, 32 (1971).
175. M. J. Wall, G. C. Frank, Там же, 41, 38 (1971).
176. L. M. Lock, G. C. Frank, J. R. Stevens, Там же, 43, 483 (1973).
177. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Греббе, Синтетические полиамидные волокна, «Мир», М., 1966.
178. G. S. Egerton, A. G. Morgan, J. Soc. Dyers Colour, 87, 268 (1971).
179. M. R. Benedict, H. L. Needles, Canad. Text. J., 1972, 91.
180. Е. В. Довбий, Г. Е. Кричевский, Ю. А. Ершов, Изв. вузов, технол. текстильн. пром., 1971, № 6, 87.
181. E. V. Dovbij, Yu. A. Ershov, J. Appl. Polym. Sci., 21, 1511 (1976).

182. Л. Е. Никулина, В. Р. Королева, Л. Н. Мизеровский, Изв. вузов, химия и химич. технол., 17, 778 (1974).
183. E. Martens, Plaste und Kautschuk, 1965, № 12, 26.
184. Яп. пат. 9747 (1972); РЖХим, 1973, 7С622.
185. В. Н. Кочетков, Н. В. Морозова, В. А. Пономарев, Пласт. массы, 1963, № 9, 15.
186. Яп. пат. 10533 (1972); РЖХим, 1973, 13С1048.
187. Яп. пат. 29382 (1972); РЖХим, 1973, 21С515.
188. Яп. пат. 28088 (1972); РЖХим, 1973, 13С1050.
189. Яп. пат. 39573 (1972); РЖХим, 1973, 17С1034.
190. Яп. пат. 39211 (1972); РЖХим, 1973, 18С916.
191. Яп. пат. 19612 (1972); РЖХим, 1973, 12С240.
192. Яп. пат. 48-7698 (1973); РЖХим, 1973, 4С1128.
193. Яп. пат. 48-7697 (1973); РЖХим, 1973, 4С1127.
194. Л. Н. Смирнов, В. М. Харитонов, Г. П. Смирнов, Е. В. Меркурьева, Р. П. Смирнов, В. А. Гнедина, И. С. Тихомирова, Авт. свид. СССР № 352917 (1972), Бюлл. изобр., 1972, № 29.
195. Яп. пат. 45585 (1972); РЖХим, 1973, 21С654.
196. В. Н. Кочетков, Пласт. массы, 1965, № 3, 12.
197. В. Н. Ключев, Л. Н. Смирнов, Ф. П. Снегирева, Е. В. Меркурьева, И. С. Тихомирова, В. М. Харитонов, Изв. вузов, химия и химич. технол., 17, 1209 (1974).
198. Л. Н. Смирнов, В. М. Харитонов, Р. П. Смирнов, в сб. препринтов Междунар. сим. по химическим волокнам, секц. 5, Калинин, 1974, стр. 180.
199. И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, Б. М. Коварская, К. Н. Власова, Пласт. массы, 1963, № 3, 19.
200. Л. Н. Смирнов, В. М. Харитонов, В. В. Коршак, в сб. Синтетические волокна, «Химия», М., 1969, стр. 77.
201. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи Пин, в сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», М., 1964, стр. 131.
202. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпнотх, Высокомолек. соед., 18Б, 378 (1976).
203. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, J. Org. Chem., 36, 3095 (1971).
204. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, Там же, 36, 3103 (1971).
205. N. S. Allen, J. F. McKellar, D. Wilson, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2793 (1977).
206. N. S. Allen, J. F. McKellar, D. Wilson, J. Photochem., 7, 405 (1977).
207. N. S. Allen, J. F. McKellar, D. Wilson, 7, 319 (1977).
208. M. Terashima, K. Seki, K. Ito, Y. Kanaoka, Heterocycles, 8, 421 (1977).
209. N. S. Allen, J. F. McKellar, Macromol. Chem., 179 (1), 269 (1978).
210. N. S. Allen, J. F. McKellar, J. Appl. Chem. Biotechnol., 27, 269 (1977).
211. H. Aoyama, T. Hasewaga, M. Watabe, H. Shiraishi, Y. Omote, J. Org. Chem., 43, 419 (1978).
212. H. Neubacher, G. H. Schnepel, Radiation Res., 72, 48 (1977).
213. J. A. Dellinger, C. W. Roberts, J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 16, 357 (1978).
214. Е. В. Вичутинская, А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. Я. Шляпнотх, Высокомолек. соед., 21А, 1284 (1979).
215. А. В. Сорокина, Е. В. Вичутинская, А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Н. М. Носалевиц, Тезисы докл. I Всесоюз. конф. «Светостабилизация окрашенных волокон и пленок», М., 1979, Ротапринт Московского текстильного ин-та, стр. 39.
216. P. H. Mazzocchi, F. Bowen, J. Org. Chem., 44, 50 (1979).
217. J. C. Gratain, R. Repusen, Y. Troin, Chem. Commun., 1976, 194.
218. Е. Я. Давыдов, А. Л. Марголин, Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Д. Я. Топтыгин, ДАН СССР, 243, 1475 (1978).
219. А. Л. Марголин, А. В. Сорокина, Л. М. Постников, Высокомолек. соед., 21Б, 472 (1979).
220. Т. С. Поправко, Г. Г. Макаров, Ю. А. Михеев, Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Д. Я. Топтыгин, Там же, 19А, 2690 (1977).
221. П. А. Матусевич, Л. Ю. Бражникова, Вещи АН БССР, сер. хим. нав., 1977, № 5, 62.
222. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., 19Б, 853 (1977).
223. N. S. Allen, J. F. McKellar, J. Polym. Sci., Macromolec. Rev., 13, 241 (1978).
224. В. Я. Шляпнотх, Фотохимические превращения и стабилизация полимеров, «Химия», М., 1979.