

УДК 539.4.019.3 : 539.1.04

© 1990

## ФОТОДЕСТРУКЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО КАПРОНА

*Г. Б. Бобоев, Х. Д. Дадоматов, Т. Ф. Абдуназарова,  
М. П. Вершинина, Н. Г. Квачадзе, Э. Е. Томашевский*

Исследовано влияние растягивающих напряжений на процесс фотодеструкции ориентированного капрона в условиях облучения полимера УФ светом с длинами волн 254, 313 и 365 нм. Установлено соотношение между накоплением свободных радикалов, разрушением связей и уменьшением прочности вследствие облучения напряженных образцов. Определен квантовый выход фоторазрывов макромолекул и установлена его зависимость от величины напряжения и энергии квантов возбуждающего УФ света. Получены данные об уменьшении прочности капроновых нитей вследствие их облучения под нагрузкой при температурах 20—140 °С.

Изучение кинетики разрушения напряженных полимеров в условиях облучения ближним УФ светом показало, что растягивающие нагрузки ускоряют процесс фотохимической деструкции в тех случаях, когда электронное возбуждение хромофорных групп в полимере вызывает разрывы скелета макромолекул по  $\alpha$ -связи (реакция Норриша типа I) [1, 2]. Наибольший эффект наблюдался в случае капрона. Ускорение под нагрузкой фоторазрушения капрона было зарегистрировано по увеличению выхода свободных радикалов при облучении [3-5], падению молекулярной массы [6], уменьшению прочности и радиационно-механической долговечности [1, 2].

Радиационно-механическая долговечность связана с кинетическими характеристиками как фотохимического, так и термоактивационного процессов разрушения [1, 2]. Теоретически кинетика гомогенного разрушения полимеров при радиационном воздействии исследовалась в [7]. С помощью ЭВМ численно решены уравнения кинетики процесса разрушения системы неравномерно нагруженных цепей при различных предположениях о форме силовой зависимости вероятности элементарного акта разрыва.

Были предложены различные физические механизмы ускорения фотодеструкции и увеличения квантового выхода этого процесса в нагруженном полимере. Особая роль отводилась перенапряженным фрагментам макромолекул, распад которых является энергетически выгодным, а квантовый выход может достигать предельного значения порядка единицы [4, 5]. Сравнительный анализ возможных механизмов ускорения фотораспада напряженных связей выполнен в [8].

В настоящей работе проведено исследование влияния растягивающих напряжений на процесс фотодеструкции капрона в условиях облучения полимера УФ светом разных длин волн. Объектами исследования были взяты образцы в виде ориентированных моноволокон (лески), пленок и нитей. О кинетике деструкции судили по образованию свободных радикалов и падению молекулярной массы (ММ). Концентрации радикалов определяли методом ЭПР. ММ измеряли вискозиметрическим способом [9]. Количество разрывов после облучения определяли по изменению ММ в предположении, что молекулярно-массовое распределение (ММР) близко

к наиболее вероятному, разрывы носят случайный характер и значение среднечисленной ММ вдвое меньше, чем измеряемой средневязкостной ММ. Механические испытания облученных образцов проводили при комнатной температуре в фиксированном режиме нагружения с постоянной скоростью. Длительность нагружения до разрыва составляла несколько минут.

### 1. Образование макрорадикалов, разрушение связей и падение прочности при УФ облучении

Чтобы затормозить процесс гибели макрорадикалов, образующихся при облучении из-за взаимодействия с кислородом воздуха, были взяты достаточно толстые моноволокна диаметром около 0.3 мм. Облучение осуществлялось лампами БУВ ( $\lambda = 254$  нм) при комнатной температуре.

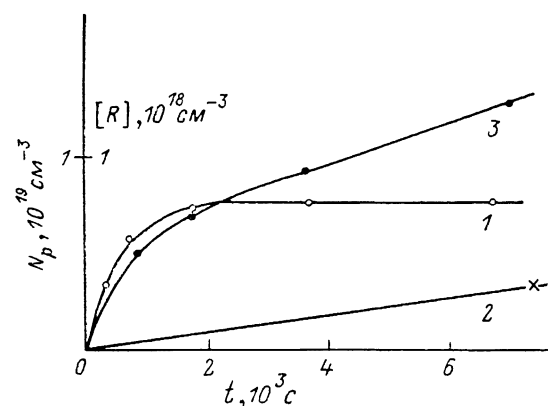


Рис. 1. Нарастание концентрации свободных радикалов  $[R]$  (1) и разорванных связей  $N_p$  (2, 3) по мере облучения моноволокна капрона.  $\sigma = 0$  (2) и 450 МПа (1, 3).

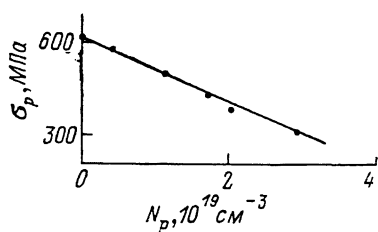


Рис. 2. Уменьшение прочности из-за фоторазрушения напряженных образцов.

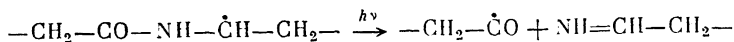
Результаты подтвердили, что напряженное состояние полимера влияет на кинетику фотодеструкции, увеличивая выход радикалов и количество разрывов, и позволили установить соотношение между накоплением радикалов, разрушением связей и уменьшением прочности вследствие облучения нагруженных образцов.

На рис. 1 представлена зависимость концентраций макрорадикалов  $[R]$  и разорванных светом связей  $N_p$  от длительности облучения моноволокна под нагрузкой 450 МПа. Для сравнения здесь же приведена зависимость  $N_p(t)$  для ненагруженных образцов. Как видно, скорость фотодеструкции напряженного полимера примерно в 10 раз больше, чем ненагруженного.

Накопление разорванных связей в напряженном образце происходит нелинейно со временем облучения. Отступление от линейности  $N_p(t)$  наблюдается при концентрации разрывов порядка  $10^{19}$  см $^{-3}$ , что намного меньше концентрации хромофорных амидных групп ( $6 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ ). Поэтому можно полагать, что ускорение фоторазрушения полимера имело место в весьма малом числе наиболее напряженных центров, убыль которых по мере разрушения привела к уменьшению скорости деструкции. Последняя, однако, всегда остается больше скорости деструкции ненапряженного полимера.

Накопление макрорадикалов, являющихся при комнатной температуре продуктами вторичных свободнорадикальных реакций [4], происходит с уменьшающейся до нуля скоростью. Спустя некоторое время концентрация радикалов достигает стационарного значения, когда скорости образования и гибели радикалов под облучением становятся равными.

Сопоставление начальных скоростей накопления разрывов и радикалов показывает, что скорость разрушения превосходит скорость радикалообразования примерно в 10 раз. Можно полагать, что это обусловлено протеканием фоторадикальных реакций [10] цепного характера и в данном случае связано с фотораспадом радикалов срединного типа



Тогда кинетическая длина цепной реакции распада  $N_p : 0.5 [R]$  будет достигать 20. Отметим, что и в случае чисто механического разрыва ориентированных волокон капрона наблюдалось примерно десятикратное различие между числом разорванных связей, определенных вискозиметрическим способом, и числом радикалов, определенных методом ЭПР [11]. Чтобы проверить заключение о цепном характере фотодеструкции, необходимо измерить ММР полимера до и после облучения. Можно допустить, что фоторазрывы не носят случайного характера, а разрушение более длинных молекул в напряженном состоянии представляется более вероятным, чем в случае коротких цепочек.

Были проведены также измерения ММ образцов, облучавшихся вплоть до разрыва при разных значениях нагрузки. При всех взятых нагрузках (300—570 МПа) количество разорванных светом связей в напряженных образцах было больше, чем в ненапряженных. При этом сохранялся и нелинейный характер зависимости  $N_p(t)$ . Несмотря на эту особенность, зависимость разрывного напряжения от числа разрушенных светом связей оказалась линейной (рис. 2). Полученные данные находятся в качественном согласии с результатами [12], полученными при облучении волокон капрона в ненапряженном состоянии. Зависимость прочности от числа фоторазрывов при облучении напряженных образцов УФ светом с  $\lambda = 254$  нм подчиняется уравнению

$$\sigma_p = \sigma_{p0} (1 - aN_p),$$

где  $a \approx 2 \cdot 10^{-20}$  см<sup>3</sup>.

После длительного облучения капроновых лесок в нагруженном и ненагруженном состояниях наблюдалось возникновение нерастворимой гельфракции, что свидетельствует об образовании сшивок в полимере. При этом нерастворимая фракция возникла при значительно меньшем изменении ММ в случае облучения полимера в ненагруженном состоянии. Отсюда следует, что облучение полимера под нагрузкой не только ускоряет фоторазрушение, но и подавляет процесс сшивания при облучении. Причиной этого может быть ускорение диффузии кислорода в напряженном полимере, приводящее к дополнительному фотоокислению полимера. Возможна также интенсификация под напряжением реакции фотораспада свободных макрорадикалов срединного типа.

## 2. Зависимость квантового выхода разрыва связей от напряжения и энергии электронного возбуждения

Вискозиметрический метод определения числа разорванных связей был использован для изучения закономерностей фотодеструкции напряженного капрона при облучении УФ светом разных длин волн. Опыты проводились на ориентированных пленках толщиной около 50 мкм. Образцы облучали при комнатной температуре монохроматизированным светом лампы ПРК на длинах волн  $\lambda_1 = 254$ ,  $\lambda_2 = 313$  и  $\lambda_3 = 365$  нм. Условия облучения подбирались такими, чтобы интенсивность поглощенного пучка света на разных длинах волн оставалась постоянной и равнялась  $1.7 \times 10^{-3}$  Дж·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>. Нагрузку варьировали в пределах 0—250 МПа.

Найдено, что нарастание числа разрывов в облучаемых пленках происходит практически линейно со временем в избранном диапазоне нагрузок. Скорость фоторазрушения увеличивается с увеличением приложенной

нагрузки, а также растет при уменьшении длины волны возбуждающего света.

На основании полученных данных было определено отношение числа разорванных связей к числу поглощенных квантов света и установлена зависимость квантового выхода  $\varphi$  разрывов связей от величины растягивающего напряжения для разных длин волн. Значения  $\varphi_0$  для ненагруженной пленки при облучении светом с  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  оказались соответственно равными  $3.4 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}$  и  $1.5 \cdot 10^{-4}$ . Во всех трех случаях квантовый выход растет с увеличением напряжения  $\sigma$  по нелинейному закону (рис. 3). Нелинейный характер зависимости  $\varphi(\sigma)$  для диапазона напряжений 0—250 МПа формально можно описать уравнениями экспоненциального или степенного видов.

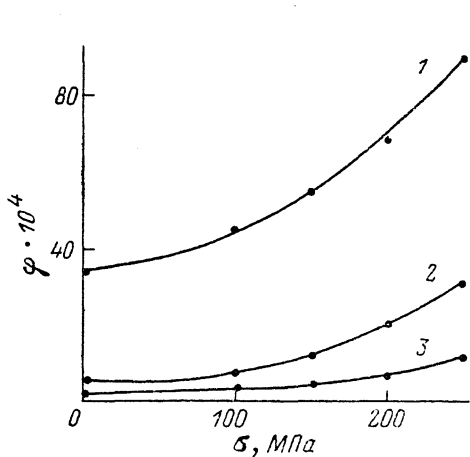


Рис. 3. Зависимость квантового выхода фоторазрывов от напряжения для  $\lambda=254$  (1), 313 (2) и 365 нм (3).

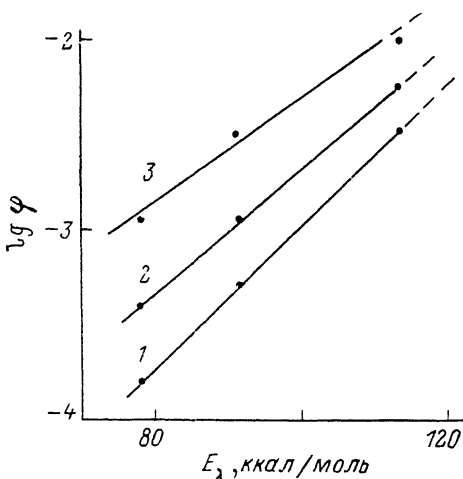


Рис. 4. Зависимость квантового выхода фоторазрывов от энергии квантов УФ света при  $\sigma=0$  (1), 150 (2), 250 МПа (3).

Квантовый выход фотодеструкции резко возрастает с увеличением энергии электронного возбуждения  $E_\lambda$ . На рис. 4 представлены зависимости  $\lg \varphi(E_\lambda)$  для пленок капрона, облучавшихся в свободном и нагруженном состояниях. Из рис. 4 следует, что зависимость  $\varphi_0(E_\lambda)$  удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением. Для нагруженных образцов характер зависимости  $\varphi_0(E_\lambda)$  сохраняется, но показатель экспоненты уменьшается по величине с увеличением напряжения. При экстраполяции полулогарифмические прямые пересекаются в области энергии  $E^*=160 \div 170$  ккал·моль $^{-1}$ , а величина квантового выхода достигает значения  $\varphi^*$ , примерно равного 0.3. В целом силовую и энергетическую зависимости квантового выхода фотодеструкции пленок капрона при 20 °С можно описать уравнением

$$\varphi(\sigma, E_\lambda) = \varphi^* \exp[-(E^* - E_\lambda)(b - c\sigma)],$$

где  $\varphi^* \approx 0.3$ ,  $E^* = 160 \div 170$  ккал·моль $^{-1}$ ,  $b = 0.09$  моль·ккал $^{-1}$ ,  $c = 9 \times 10^{-5}$  моль·ккал $^{-1}$ ·МПа $^{-1}$ .

Установленная зависимость  $\varphi(\sigma, E_\lambda)$  может быть обусловлена действием нескольких причин, связанных с особенностями элементарной реакции фотораспада [13] и влиянием на этот процесс напряженного состояния связей в макромолекулах [8], а также с вторичными фоторадикальными реакциями [10]. Для разрыва скелетной связи в полимере требуется энергия, равная энергии диссоциации (70—80 ккал·моль $^{-1}$ ). Кроме этого необходима добавочная затрата энергии, чтобы удалить друг от друга первичные свободные радикалы и предотвратить их рекомбинацию в «клетке». Преодолению эффекта клетки должна способствовать избыточ-

ная над энергией диссоциации колебательная энергия, запасенная при поглощении коротковолновых квантов света. Против эффекта клетки действуют и растягивающие механические напряжения. В этом смысле энергия упругих деформаций и избыточная колебательная энергия являются общей причиной увеличения квантового выхода фотохимического разрушения полимера.

Процесс фотодеструкции полиамидов представляет собою довольно сложную последовательность различных химических реакций [14]. В условиях фотоокисления полиамидов кинетика валового процесса зависит от длины волны УФ света и, согласно [15], изменения происходят на стадии фотоиницирования. Это обстоятельство также может быть источником зависимости  $\dot{\sigma}_p(\sigma, E_\lambda)$ , однако оно представляется менее существенным по сравнению с процессом первичной рекомбинации фоторадикалов.

### 3. Уменьшение прочности при УФ облучении напряженного полимера

Ускорение фотодеструкции под нагрузкой приводит к ускоренному падению прочности. На рис. 5 приведены данные об уменьшении прочности нитей капрона вследствие облучения УФ светом с  $\lambda = 254$  нм нагружен-

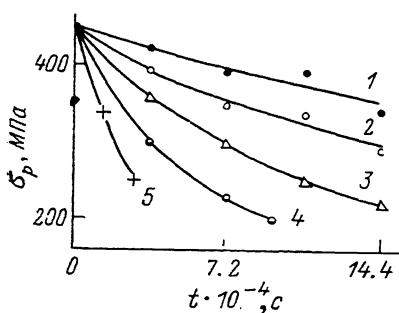


Рис. 5. Падение прочности по мере облучения нагруженных нитей капрона.

Растягивающее напряжение (МПа): 1 — 0, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250.

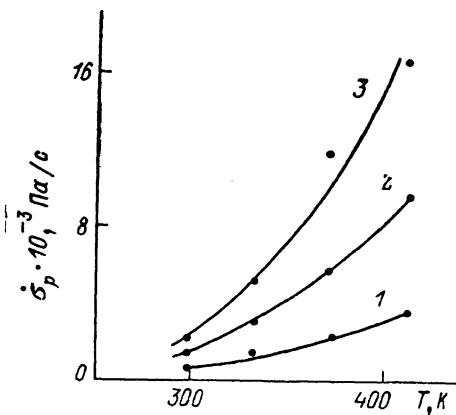


Рис. 6. Температурная зависимость начальной скорости падения прочности капроновых нитей при УФ облучении.

Растягивающее напряжение (МПа): 1 — 0, 2 — 100, 3 — 150.

ных и ненагруженных образцов при комнатной температуре. Как видно, чем больше нагрузка, тем быстрее падает прочность облучаемой нити. Падение прочности происходит нелинейно от времени облучения. В качестве характеристики разупрочнения полимера была взята начальная скорость падения прочности  $\dot{\sigma}_p$ . Абсолютное значение скорости падения прочности возрастает с увеличением внешней нагрузки по закону, близкому к экспоненциальному.

Механические испытания образцов, облучавшихся при разных температурах, показали, что повышение температуры приводит к увеличению абсолютных скоростей падения прочности нитей (рис. 6). При этом сохраняется эффект ускоряющего действия нагрузки. Силовую зависимость деградации прочностных свойств капроновых нитей в диапазоне температур 20—140 °С при  $\lambda = 254$  нм можно описать уравнением

$$|\dot{\sigma}_p| = |\dot{\sigma}_{p0}(T)| \exp[\beta(\sigma - \sigma^*)],$$

$\dot{\sigma}_{p0}$  — скорость падения прочности при облучении ненагруженного образца;  $\sigma^*$  — величина напряжения, до достижения которого фотодеструкция не происходит.

струкция не ускоряется. При  $20^\circ$  величина  $\sigma^* = 60$  МПа, при повышении температуры  $\sigma^*$  уменьшается и при  $140^\circ\text{C}$  становится равной нулю. Коэффициент  $\beta = 1 \cdot 10^{-2}$  (МПа) $^{-1}$ , и его значение практически не изменяется с температурой. При повышении температуры от  $20$  до  $140^\circ\text{C}$  значение  $|\dot{\epsilon}_{p0}|$  возросло примерно в 5 раз. Поскольку облучение нитей осуществлялось на воздухе, то основной причиной температурной зависимости  $\dot{\epsilon}_{p0}(T)$  можно считать интенсификацию реакции фотоокисления полимера. Зависимость скорости падения прочности от внешней нагрузки обусловлена силовой зависимостью квантового выхода процесса фотодеструкции.

Была проведена также серия опытов, в которых облучение нитей капрона производилось УФ светом с  $\lambda = 365$  нм при разных температурах. Полученные данные показали, что длинноволновое облучение приводит к меньшей потере прочности, чем коротковолновое, как в случае ненагруженных (что согласуется с результатами работ [16, 17]), так и нагруженных образцов. Оказалось, что это различие, которое должно быть связано с особенностями в кинетике фотодеструкции и зависимостью квантового выхода фоторазрывов макромолекул от энергии возбуждающего УФ света, уменьшается с повышением температуры облучения.

#### Список литературы

- [1] Вершинина М. П., Квачадзе Н. Г., Томашевский Э. Е. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 8. С. 1357—1360, 1361—1364.
- [2] Вершинина М. П. // Автореф. канд. дис. Л., 1983.
- [3] Томашевский Э. Е., Павлова П. Н., Савостян А. Я. // ФТТ. 1965. Т. 8. № 2. С. 485—488.
- [4] Самойлов Г. Г., Томашевский Э. Е. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 4. С. 1094—1097; № 6. С. 1729—1734; № 10. С. 3039—3045.
- [5] Самойлов Г. Г., Томашевский Э. Е. // Прочность и разрушение твердых тел. Душанбе, 1975. В. 2. С. 30—33.
- [6] Холов М. Х., Самойлов Г. Г. // ДАН ТаджССР. 1974. Т. 17. № 8. С. 27—30.
- [7] Зайцев М. Г., Разумовская И. В. // Высокомол. соед. 1984. Т. А26. № 6. С. 1246—1252.
- [8] Плотников В. Г. // ДАН СССР. 1988. Т. 30. № 2. С. 376—379.
- [9] Марголин А. Л. и др. // Высокомол. соед. 1972. Т. А14. № 7. С. 1586—1590.
- [10] Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 264 с.
- [11] Stoeckel T. M., Blasius J., Crist B. // J. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed. 1978. V. 16. N 3. P. 485—500.
- [12] Журков С. Н., Абасов С. А. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 8. С. 2185—2192.
- [13] Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М., 1988. 435 с.
- [14] Марголин А. Л., Постников Л. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 1106—1135.
- [15] Вичугинская Е. В. и др. // Высокомол. соед. 1988. Т. А30. № 12. С. 2602—2607.
- [16] Stephenson C. V., Moses B. S., Wilcox W. S. // J. Pol. Sci. 1961. V. 55. N 12. P. 457—464.
- [17] Бобоев Т. Б., Нарзуллаев Б. Н., Дадоматов Х. Д. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 913—915.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
18 октября 1989 г.