

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

V. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА В ВАКУУМЕ
ПОД ВЛИЯНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА*C. P. Рафиков, Сюй Цзи-пин*

Как известно, полиамидные волокна и пленки очень быстро теряют свои ценные свойства в атмосферных условиях при совместном воздействии света (главным образом ультрафиолетовой области спектра), воздуха и влаги. Опубликовано большое количество работ о световом старении полиамидов в природных или искусственных условиях; в этих работах приводятся в основном данные об изменении прочностных характеристик полиамидов [1—4]. Были исследованы также вопросы подавления процессов старения полиамидов путем введения различных красителей [2, 3] и люминофоров [4]. Подбор стабилизаторов для продления срока службы различных полиамидов, выпускаемых промышленностью, производится обычно эмпирическим путем, исходя из общих соображений. Так, например, в качестве стабилизаторов рекомендуются соли меди [5], оловоорганические соединения [6], антиоксиданты обычного типа и т. п. [7]. Механизм фотохимических превращений полиамидов под действием ультрафиолетовых излучений исследован очень мало.

До сих пор фотохимические процессы, происходящие при облучении полиамидов УФ-светом, рассматривались в основном как деструктивные, приводящие к резкому снижению молекулярного веса. Так, например, Ачхамер и сотрудники нашли [8], что при действии УФ-излучения на полиамиды вязкость растворов полимера падает во времени и при этом выделяются летучие продукты: вода, спирт, CO, CO₂ и углеводороды. Авторы предполагают, что УФ-лучи вызывают гомолитический распад амидной связи с дальнейшим образованием циклогексанона и отщеплением CO. Хасимото [9] также обнаружил падение вязкости растворов полиамидов под действием УФ-света. Он полагает, что разрыв основной цепи полиамида происходит хаотически. Форд [10] указал на образование свободных радикалов. Винеа [11] отметил, что в атмосферных условиях свет вызывает гидролиз амидной связи с образованием новых амино- и карбоксильных групп, а также образование перекисных групп и появление иенасыщенности. В работе Швеммера [12] указывается, что при действии УФ-света длиной волны 2537 Å в полимере образуется нерастворимая гель-фракция, а при действии УФ-света с длиной волны 3650—63 Å деструкция происходит только в присутствии кислорода.

С целью детального выяснения молекулярного механизма химических превращений, протекающих в полиамидах под действием УФ-излучения, мы считали целесообразным изучить изолированно действие того или иного фактора на световое старение. В настоящей работе нами приводятся данные об исследовании фотохимических превращений поликаапронамида в глубоком вакууме в отсутствие кислорода при облучении полным спектром ртутно-кварцевой лампы, а также ближним УФ-светом. Происходящие при этом химические превращения полиамидов прослеживались как путем анализа летучих продуктов реакции (газовая хроматография), так

и по изменению растворимости, набухаемости, вязкости раствора, по изменению концевых групп и изменению некоторых механических свойств полимера. Были сняты также спектры в ИК- и УФ-областях и спектр ЭПР.

На основе проведенной работы можно заключить, что при облучении полiamида полным спектром ртутно-кварцевой лампы (в отсутствие кислорода) протекает гомолитический разрыв связей C — H, C — N, а также и связи C — C с образованием свободных радикалов различного типа, в результате рекомбинации и вторичных реакций которых происходит выделение молекулярного водорода, CO, углеводородов C₂ — C₄, а также разветвление и спшивание цепей с образованием нерастворимой фракции. Следует отметить, что при действии дальнего ультрафиолета процесс выделения молекулярного водорода и спшивание цепей происходят со значительной скоростью. Это указывает на то, что процессы деструкции и структурирования полiamидов под действием дальнего ультрафиолета аналогичны по своему характеру тем изменениям, которые вызываются действием ионизирующих излучений [13]. В случае ближнего ультрафиолета преобладает процесс деструкции основной цепи полiamида за счет гомолитического разрыва C — N-связей.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была взята капроновая пленка ПК-4, полученная путем непрерывной полимеризации капролактама в присутствии 2% соли АГ. Пленка ориентирована в одном направлении; толщина пленки 0,06 — 0,08 мм. Молекулярный вес по вязкости 13 000, эквивалент нейтрализации аминогрупп 14 300, эквивалент нейтрализации карбоксильных групп 12 000.

Источником ультрафиолетовых излучений служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2 (мощность которой контролировали ваттметром и регулировали автотрансформатором). Лампа 4 помещалась в центре облучателя (рис. 1), который имел водяную рубашку 1 из прозрачного кварца в случае облучения полным спектром УФ-лучей и из стекла пирекс в случае ближнего УФ-излучения. Пленку 3 размешали на рубашке вокруг самой лампы и затем надевали кожух из

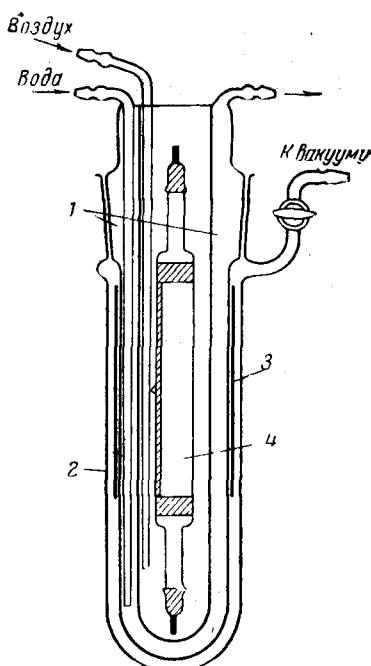


Рис. 1. Облучатель:

1 — водяная рубашка из прозрачного кварца или пирекса; 2 — кожух из молибденового стекла; 3 — облучаемая пленка; 4 — ртутно-кварцевая лампа ПРК-2

молибденового стекла 2. Расстояние от пленки до центра лампы 32 мм. Облучатель присоединяли к высоковакуумной установке и откачивали до остаточного давления 10^{-5} — 10^{-6} мм в течение 24 часов и более при температуре в водяной рубашке 70—80° и при охлаждении ловушки жидким азотом. При таких условиях пленка практически освобождалась от адсорбированных газов и влаги. После этого облучатель отсоединяли от вакуумной установки и помещали в ультратермостат. Облучение проводили при

$30 \pm 2^\circ$. Охлаждение осуществлялось продуванием воздуха и циркуляцией дистиллированной воды из ультратермостата. Продолжительность опытов колебалась от 2 до 140 час.

Анализ летучих продуктов. После облучения летучие продукты переводили в измерительную бюретку при помощи насоса Топ-плера [14] и анализировали хроматографически. Горючие компоненты газа определяли при помощи хроматометра ХТ-2М, работающего на принципе определения теплоты сгорания. В качестве адсорбента брался силикагель марки МСМ, проявителем служил воздух. Для анализа несгораемых компонентов газа был использован принцип определения теплопроводности, причем адсорбентом служил активированный уголь, а проявителем — гелий.

Вязкость. Вязкость раствора полимера в трикрезоле определяли в вискозиметре с висячим уровнем [15]. Во избежание ошибок определения из-за поглощения крезолом влаги из воздуха к свежеперегненному трикрезолу задолго до определения добавляли 0,1% (по объему) дистиллированной воды и выдерживали до постоянного значения времени истечения растворителя в вискозиметре. Молекулярный вес вычисляли по формуле [16]

$$[\eta] = 6,75 \cdot 10^{-3} M^{0.52}.$$

Концевые группы определяли методом кондуктометрического титрования [17]. Примерно 0,3 г полимера растворяли в 20 мл бензилового спирта при 175° , охлаждали до комнатной температуры, добавляли 5 мл смеси метanol — вода (2 : 1) и титровали кондуктометрически стандартными растворами HCl и KOH в смеси метанол-вода (2 : 1). Титр растворов устанавливали по ω -аминогенантовой кислоте. Эквивалент нейтрализации вычисляли по формуле $\mathcal{E} = a/(N \cdot b)$, где a — навеска полиамида в мг; N — нормальность кислоты или щелочи; b — объем израсходованной кислоты или щелочи в мл.

Растворимость и набухаемость. Навеску полимера подвергали набуханию в трикрезоле. Нерастворенную гель-фракцию промывали несколько раз крезолом и набухший гель взвешивали. Затем гель отмывали этанолом и сушили до постоянного веса. Растворимость вычисляли по формуле $P = 100 (a - b)/a \%$, а набухаемость по формуле $H = 100 b/a \%$, где a — навеска полимера; b — вес набухшего геля; a — вес сухого остатка после экстрагирования.

Кроме того, были сняты термомеханические кривые на сжатие [18] и кривые растяжения на приборе Поляни.

Для некоторых образцов были сняты спектры в УФ- и ИК-областях и спектр ЭПР непосредственно при облучении полимера в кварцевом сосуде Дьюара под жидким азотом.

Результаты опытов и их обсуждение

Первая серия опытов по облучению поликаапроламида в вакууме проводилась с целью выяснения общей эффективности действия полного спектра УФ-света на полиамид при мощности лампы ПРК-2, равной 360—380 вт. При этом было выяснено, что процесс облучения, в особенности в первый период, сопровождается значительным выделением газов (табл. 1).

Выделившийся газ, по данным хроматографического анализа, состоит в основном из водорода и CO. Кроме того, в нем содержатся небольшие количества низших углеводородов (C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , $\alpha\text{-}C_4H_8$), о чем можно судить по типичной хроматограмме, приведенной на рис. 2, где CO и водород сняты в масштабе $1/25$ по отношению к остальным газам. Если подсчитать количество выделившегося водорода и CO, приходящегося на 1000 звеньев цепи поликаапроламида, что соответствует полимеру

со средним мол. весом 16 100, то видно, что за 120 час. облучения протекает менее двух разрывов основной цепи по связи С — N с последующим отщеплением CO и ~ 18 разрывов связи C — H с выделением водорода. Таким образом, если даже только часть радикалов, образовавшихся вслед-

Таблица 1
Количество образовавшегося газа и соотношение основных компонентов газа в зависимости от продолжительности облучения при 30°

Продолжительность облучения, часы	Общий объем образовавшегося газа, мл	Из них, %		Выделилось молекул газа на 1000 звеньев цепи полиамида	
		H ₂	CO	H ₂	CO
2	2,27	46	10	0,5	0,11
5	5,73	69	12	1,9	0,33
10	12,2	73	13	4,3	0,76
120	26,2	72	14	9,0	1,74

ствие разрыва С — Н-связей, будет подвергаться последующей рекомбинации, то и тогда процессы структурирования полиамида при изученных условиях должны преобладать над деструкцией основной цепи.

Такое предположение подтверждается данными о растворимости, набухании и характеристической вязкости растворов облученного полимера в трикрезоле (табл. 2 и рис. 3).

Как видно из этих данных, при облучении поликарбамида полным спектром ртутной лампы ПРК-2 вначале происходит повышение вязкости раствора и возрастание константы Хаггинса, что указывает на образование разветвленных структур и повышение среднего весового значения молекулярного веса. Действительно, уже через 5 час. в полимере появляется нерастворимая, но сильно набухающая гель-фракция, количество которой возрастает по мере увеличения продолжительности облучения. Таким образом, скорость образования поперечных связей происходит более интенсивно, чем фотолиз основной цепи, хотя количество образующихся щипок незначительно. Необходимо здесь же указать, что при облучении полиамида через стекло пирекс, т. е. при фильтрации дальнего (до 3000 Å) УФ-излучения происходит лишь понижение вязкости растворов (значение падает с 0,930 до 0,78 и 0,79 через 50 и 140 час. соответственно). Образования щитых структур при этом не наблюдается даже через 140 час., а газовыделение незначительно. Так, например, в процессе 50-часового облучения выделилось всего 0,15 мл газообразных продуктов с примерно эквимолярным соотношением CO и водорода и следами этана и этилена. Следовательно, более мягкие излучения вызывают преимущественный разрыв более слабых С — N-связей основной цепи, что ведет к снижению молекулярного веса и отщеплению CO.

На рис. 4 приведены термомеханические кривые облученного различное время полиамида. Они также показывают, что облучение полным

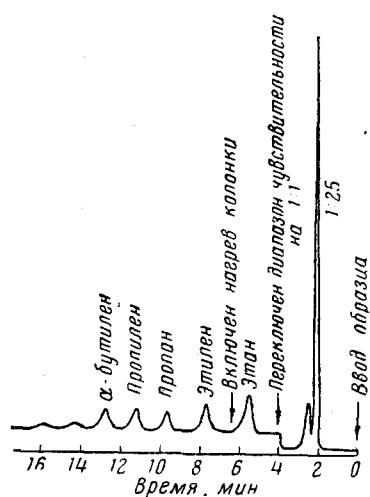


Рис. 2. Типичная хроматограмма летучих продуктов, выделившихся при облучении поликарбамида УФ-лучами

УФ-спектром вызывает появление редкой межмолекулярной сетки, чем обусловлено некоторое повышение температуры течения образцов.

Таблица 2

Свойства облученного полимера

Продолжительность облучения, часы	Растворимость, %	Набухание, %	$[\eta]$	Константа Хаггинса K
0	100	—	0,930	0,34
2	100	—	0,957	0,61
5	98	—	1,160 ¹	0,45 ¹
10	87	4600	1,178 ¹	0,51 ¹
120	69	5700		

¹ Данные относятся к растворимой части полимера.

Облучение ближним УФ-светом не вызывает изменения хода термомеханических кривых, что указывает на отсутствие существенных изменений в структуре полиамида.

Из прочностных характеристик исходного и облученного полимера при комнатной и повышенной температурах (рис. 5) видно, что в результате действия УФ-света пленка теряет способность к переориентации и прочность падает примерно на 30 %. Это связано, по-видимому, с наруше-

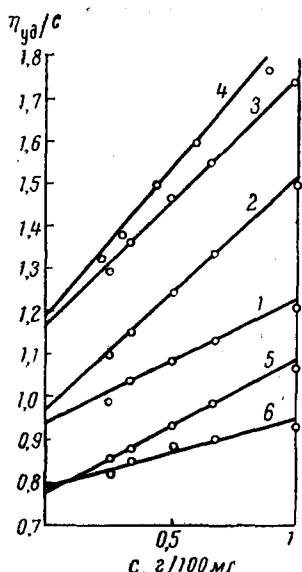


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости растворов исходного и облученных УФ-светом поликарбонатов

1 — исходная пленка; 2 — облученная 2 часа через кварц; 3 — облученная 5 час. через кварц;
4 — облученная 10 час. через кварц; 5 — облученная 50 час. через пирекс; 6 — облученная 140 час. через пирекс

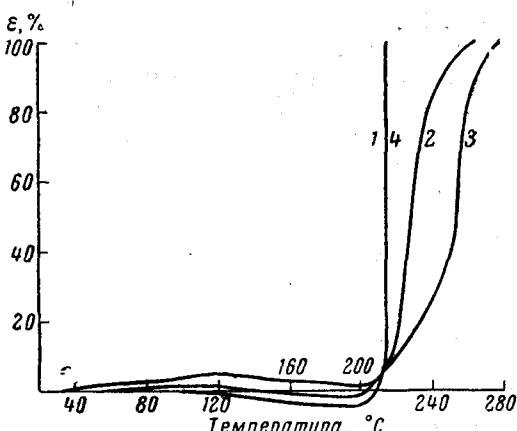


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые исходной и облученных УФ-лучами пленок:

1 — исходная пленка; 2 — облученная 10 час. через кварц; 3 — облученная 120 час. через кварц;
4 — облученная 140 час. через пирекс

нием ориентации полимерных цепей вследствие спшивания и появлением дефекта в образце вследствие газовыделения.

Из УФ-спектров исходного и облученного поликарбоната (рис. 6) видно, что по мере облучения сначала образуется пик поглощения в области 2870 Å, который быстро растет, и пленка становится непрозрачной к дальнему УФ-свету. Можно полагать, что при облучении поликарбоната

в пленке возникает новое вещество или группировка, действующие как поглотитель УФ-лучей.

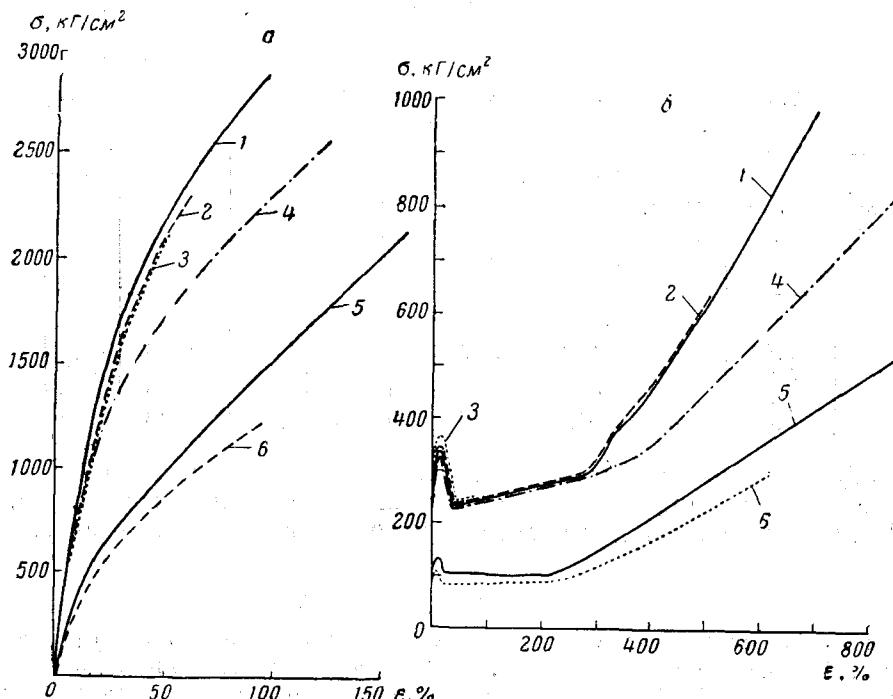


Рис. 5. Кривые растяжения (сняты при 20 и 105°) исходной и облученных УФ-лучами пленок: а — растяжение по направлению ориентации; б — растяжение поперек направления ориентации

1 — исходная пленка при 20°; 2 — облученная 10 час. через кварц при 20°; 3 — облученная 120 час. через кварц при 20°; 4 — облученная 140 час. через пирекс при 20°; 5 — исходная пленка при 105°; 6 — облученная 120 час. через кварц при 105°

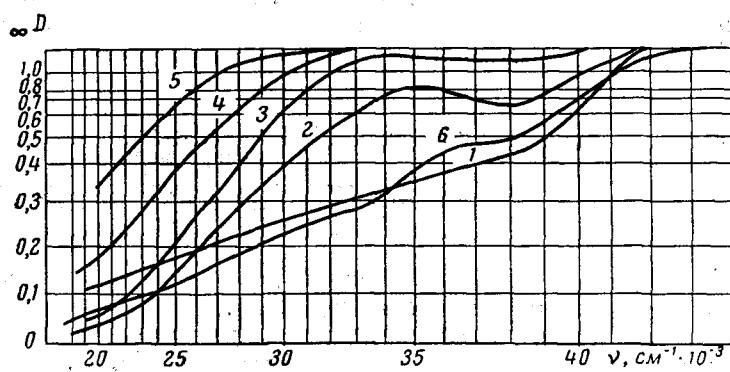


Рис. 6. УФ-спектры исходного и облученных поликарбонатов

1 — исходная пленка; 2 — облученная 2 часа через кварц; 3 — облученная 5 час. через кварц; 4 — облученная 10 час. через кварц; 5 — облученная 120 час. через кварц; 6 — облученная 140 час. через пирекс

Вторая серия опытов была поставлена с целью выяснения кинетики выделения газа. При этом лампу ПРК-2 включили через электромагнитный стабилизатор СНЭ-220-0,5 и мощность лампы снизилась до 225 вт. Выделяющийся газ собирали и анализировали через определенные промежутки времени облучения одного и того же образца пленки (табл. 3).

Как видно из этих данных, скорость выделения газа монотонно падает во времени, хотя соотношение основных его компонентов остается почти неизменным. По-видимому, наблюдаемое падение скорости выделения

Таблица 3

Скорость выделения и соотношение основных компонентов газа при облучении поликарбамида

Продолжительность облучения, часы	Объем газа, мл	$\Delta V/\Delta t$, мл/час	Состав газа, %		Продолжительность облучения, часы	Объем газа, мл	$\Delta V/\Delta t$, мл/час	Состав газа, %	
			H ₂	CO				H ₂	CO
4	1,42	0,35	46,2	17,4	36	9,94	0,23	66,7	15,5
12	4,08	0,33	69,0	17,3	44	11,4	0,18	69,2	16,6
20	6,31	0,28	66,5	17,1	60	13,24	0,12	72,9	18,6
28	8,08	0,22	66,8	17,3	76	15,26	0,13	75,4	16,1

газа обусловлено, главным образом, вышеописанным явлением понижения прозрачности пленки, в особенности к дальнему УФ-излучению (см. рис. 6).

ИК-спектры пленок до и после облучения друг от друга не отличаются.

Исследование спектра ЭПР

Спектр электронно-парамагнитного резонанса полиамидов при облучении УФ-лучами не был известен. В литературе имеются лишь данные об изучении спектра ЭПР полиамидов при облучении жесткими излучениями. Так, Абрахам и др. [19] наблюдали спектр ЭПР в виде квадруплета с расщеплением между линиями 26 э. Авторы отнесли его к радикалу — CH₂—CH₂—NH, где каждая из трех одинаковых линий азота дополнительно расщепляется на две протоном при азоте, в результате чего получаются четыре линии с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1. В работе Сун-ичи и др. [20] были описаны спектры ЭПР облученного полиамида и дейтерированного при азоте полиамида, причем сам полиамид

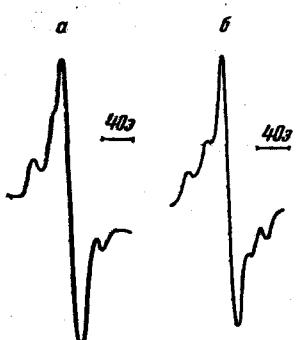


Рис. 7. Спектры ЭПР облученного УФ-излучениями поликарбамида:

а — спектр ЭПР при температуре жидкого азота; б — спектр ЭПР при размораживании облученной пленки

дает триплет, а дейтерированный полиамид дает квинтет, но не дано объяснения структуры образовавшегося радикала.

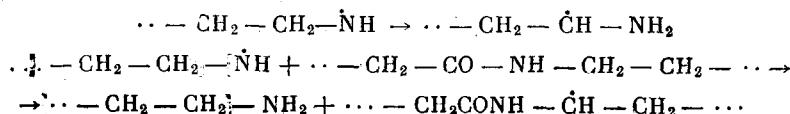
Нами был снят спектр ЭПР поликарбамида при облучении УФ-лучами на специально разработанной в лаборатории В. В. Воеводского (ИХФ АН СССР) установке магнитного радиоспектрометра ЭПР-2 с приставкой, позволяющей снимать спектр ЭПР при одновременном облучении ртутно-кварцевой лампой сверхвысокого давления СВДШ-250. Спектр был снят при температуре жидкого азота в прозрачном кварцевом сосуде Дьюара; прослежена также кинетика изменения спектра при постепенном повышении температуры, вплоть до комнатной.

Первоначальный спектр имеет форму триплета с общим расщеплением 68 э, но соотношение интенсивности примерно 1 : 6 : 1. Исследование кинетики затухания радикала показало, что этот спектр является суммой двух спектров, т. е. триплетом с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1,

наложенным на синглет (рис. 7, а). При повышении температуры спектр вдруг расширяется и превращается в квинтет с общим расщеплением 88 σ и с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1, наложенный на синглет (рис. 7, б). Далее квинтет быстро тухнет и остается синглет, который затухает до определенной величины и далее живет довольно долго — не менее двух недель.

Сопоставляя спектр ЭПР с вышеупомянутыми данными других исследований, а также с данными анализа летучих продуктов деструкции и изучения облученного полиамида, мы предполагаем, что триплет соответствует образовавшемуся при фотолизе амидной связи радикалу $\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}$; превращение тройлета в квинтет соответствует процессу отщепления CO от этого радикала с образованием радикала $\cdots - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$, который затем быстро исчезает вследствие рекомбинации или других вторичных реакций.

Другой, образовавшийся при фотолизе амидной связи, радикал $\dot{\text{N}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \cdots$ не нашел отражения в спектре. Вполне вероятно, что такой радикал малостоек, поэтому при сравнительно слабом источнике облучения он не накапливается в уловимых методом ЭПР количествах и превращается в амин за счет изомеризации или взаимодействия с соседними цепями:

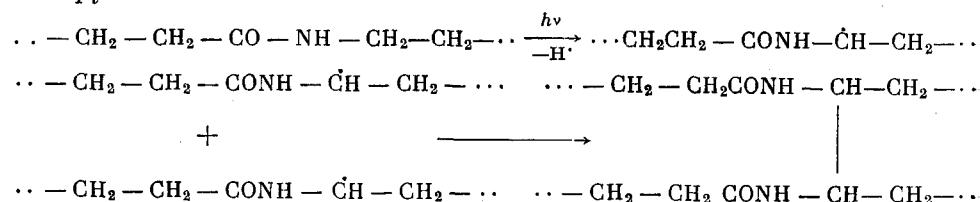


Такое предположение подтверждается повышением концентрации аминогрупп в полимере (табл. 4).

Мощный синглет отражает, по-видимому, радикал, образовавшийся при отщеплении H в α -положении к NH-группе, так как если при снятии ЭПР пропускать УФ-лучи через фильтр-пирекс, величина синглета заметно уменьшается. Это находится также в соответствии с тем, что соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в летучих продуктах тоже уменьшается при отрезании дальнего УФ-излучения пирексом.

Вышеупомянутые данные, полученные различными методами, позволяют предложить следующий механизм химических превращений поликапроамида при облучении УФ-лучами в отсутствие кислорода:

1. Отщепление атомарного водорода с образованием макрорадикалов и их рекомбинация. По аналогии с данными, полученными при фотоокислении простейших амидов [21], можно предположить, что водород наиболее легко отщепляется из α -положения к NH-группе:

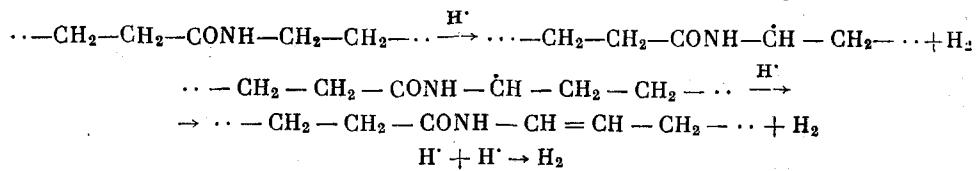


Атомарный водород может превратиться в молекулярный за счет дегидрирования любых участков цепей с образованием новых макрора-

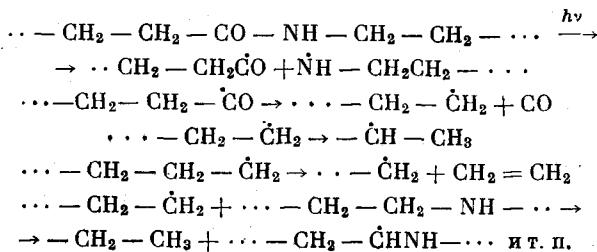
Таблица 4
Содержание NH_2 - и COOH -групп в полимере

Продолжительность облучения, часы	Эквивалент нейтрализации по	
	NH_2 -группам	COOH -группам
Исходный	14 300	12 000
2	12 400	11 800
5	11 500	14 000
10	10 900	15 600

дикалов или непредельных соединений, а также вследствие рекомбинации:



2. Деструкция основных цепей полиамида, за счет гомолитического разрыва наиболее слабых C—N-связей, с последующим выделением CO и вторичными превращениями радикалов



В случае облучения ближним УФ-светом преобладает второе направление, вследствие чего увеличивается содержание CO в газах, понижается молекулярный вес, а структурирование не наблюдается.

3. Присутствие в газах небольших количеств углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_4$ может быть объяснено вторичными превращениями макрорадикалов, а также тем, что при фотолизе имеет место непосредственный разрыв C—C-связей, хотя и в меньшей степени, чем связей C—H и C—N. Падения вязкости за счет гидролиза амидной связи, как указывалось в литературе [11], в нашем случае не наблюдалось. Как указывалось выше, в процессе облучения имеет место повышение концентрации аминогрупп полиамида, обусловленное радикально-цепными процессами при одновременном понижении количества карбоксильных групп (табл. 4). Однако в газах после облучения не удалось обнаружить следов CO_2 , так как его содержание в газах, по данным табл. 4, не может превышать 1 %, что находится за пределом чувствительности метода.

Считаем своим долгом выразить глубокую благодарность В. В. Водоводскому за предоставленную возможность проведения исследования спектров ЭПР, а также И. В. Обреимову, в лаборатории которого были сняты спектры в ИК- и УФ-областях.

Выводы

1. Исследовано действие полного спектра ультрафиолетовых излучений и области ближнего УФ-излучения на поликапроамид в глубоком вакууме при 30° .

2. Показано, что под действием ультрафиолетовых излучений в поликапроамиде одновременно протекают процессы структурирования и деструкции, причем структурирование преобладает при облучении полным УФ-спектром, а деструкция — при облучении ближним УФ-светом. Деструкция протекает за счет гомолитического фотолиза амидной связи с последующим отщеплением CO и вторичными превращениями радикалов. При этом происходит также частичный разрыв C—C-связи в основной цепи с образованием низших углеводородов (от C_2 до C_4) как предельных, так и непредельных.

3. Фотосшивание поликапроамида происходит, главным образом, за счет отщепления атомов водорода и рекомбинации макрорадикалов, т. е. по схеме, подобной фотосшиванию полиэтилена или радиационному спшиванию полимеров вообще.

4. В отсутствие кислорода воздуха действие УФ-света на поликапро-

амид снижает механическую прочность его менее чем на 30% даже при больших дозах, причем хрупкость не проявляется.

На основании изучения газообразных продуктов фотолиза, изменения физико-химических свойств полиамида и изучения спектров ЭПР при облучении поликарбоната предложен механизм химических превращений поликарбоната под действием УФ-лучей в отсутствие кислорода.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Agster, O. Holzinger, *Textil Praxis*, **11**, 825, 1956.
2. E. Vinea, *Industria Textila (Bucharest)*, **7**, 22, 1956.
3. Г. Б. Маркова, Диссертация, МТИ, Москва, 1952.
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, В. П. Лаврищев, Высокомолек. соед., **1**, 990, 1159, 1164, 1959.
5. Англ. пат. 722724, 1955; Chem. Abstrs., **49**, 9937, 1955; пат. США 2790732, 1957; Chem. Abstrs., **51**, 12501, 1957.
6. V. W. Fox, J. G. Hendricks, H. J. Ratti, *Industr. and Engng. Chem.*, **41**, 1774, 1949.
7. Пат. США 2740761, 1956; Chem. Abstrs., **50**, 13338, 1956.
8. B. G. Achhammeyer, F. W. Reinhart, G. M. Kleine, J. Research, NBS, **46**, 5, 391, 1951; *J. Applied Chem.*, **1**, 304, 1951; *Polymer Degradation Mechanisms*, NBS Circular, 525, p. 253, Nov., 1953.
9. T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 950, 1957.
10. R. A. Ford, *Nature*, **176**, 1023, 1955; *Colloid Sci.*, **12**, 271, 1957.
11. E. Vinea, *Industria textila (Bucharest)*, **8**, 64, 1957.
12. M. Schwemmer, Eidgenoss. Materialprüf. und Versuchsanstalt Ind. Bau und Gewerbe, Zurich, Ber., № 180, 39 PP, (1955); *Textil — Rundschau*, **11**, 1, 70, 131, 1956.
13. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, **123**, 127, 1958.
14. R. M. Roberts, J. J. Madison, *Analyt. Chem.*, **29**, 1555, 1957.
15. С. Р. Рафиков, Высокомолекул. соед., **1**, 1558, 1959.
16. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., **1**, 387, 1959.
17. Ван Ю-хуэй и др., *Acta Chimica Sinica*, **22**, 305, 1956.
18. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лабор., **22**, 352, 1956.
19. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1291, 1958.
20. O. Shunichi, K. Michie, T. Yuichi, N. Isamu, *Electron spin Resonance study of Radiation Chemistry of High Polymers* (Доклад на Варшавской конференции по применению больших радиационных источников в промышленности и, в частности, к химическим процессам, сентябрь, 1959 г.)
21. W. H. Sharkey, W. C. Moche, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3000, 1959.

CHEMICAL CONVERSIONS OF POLYMERS. V. ULTRAVIOLET INITIATED PHOTOCHEMICAL REACTION OF POLYCAPROAMIDE IN VACUUM

S. R. Rafikov, Syui Tsi-pin

Summary

Data have been presented on the chemical conversions of polycaproamide initiated by ultraviolet light at 30° in the absence of oxygen and moisture. Investigation of the composition of the gaseous products and of the kinetics of their evolution, as well as determinations of the physico-chemical properties and ESR spectra showed that under the influence of ultraviolet light both crosslinking and degradation take place. Crosslinking predominates when irradiation is carried out by the integral UV spectrum and degradation when irradiating with near UV light. Branching and crosslinking take place as a result of the elimination of hydrogen atoms and subsequent recombination of the macroradicals. Degradation is due to the homolytic rupture of the C—N bond followed by liberation of CO and secondary reactions of the radicals formed. C—C bond cleavage takes place to a small extent, resulting in the formation of C₂—C₄ hydrocarbons. The mechanism of the radical chain degradative and crosslinking processes taking place is discussed in light of the data obtained by the various methods.