

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

VII. СКОРОСТЬ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И КВАНТОВЫЙ ВЫХОД
ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПОЛИКАПРОАМИДА*Сюй Цзи-пин, С. Р. Рафиков*

В предыдущих работах [1, 2] были приведены результаты изучения механизма фотохимических процессов, протекающих при действии УФ-излучений на полиамиды в различных условиях. Было показано, что световое старение полиамидов протекает по радикально-цепному механизму, начальной стадией которого является гомолитический разрыв связи C—H и амидной связи с образованием свободных радикалов разного строения. Дальнейшие превращения этих радикалов, их взаимодействие с макромолекулой или рекомбинация приводят, с одной стороны, к образованию газообразных продуктов, а с другой стороны — к изменению строения полиамида. Общее направление изменения строения зависит как от длины волны света, так и от других условий; они могут привести как к понижению молекулярного веса, так и к образованию разветвленных и трехмерных структур.

В настоящей работе была проведена оценка квантового выхода фотолиза полиамидов с целью выяснения влияния строения полимера на эффективность фотолитических процессов путем сопоставления полученных данных с величинами, найденными для других классов полимеров [3—6]. Представлялось также интересным сопоставить эффективность фотолиза и действия ионизирующих излучений на полиамиды.

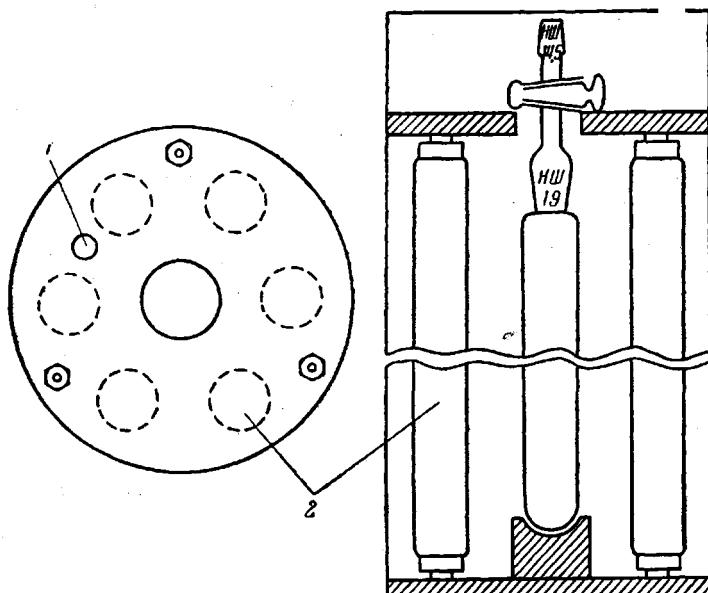
Различные авторы по-разному определяли квантовый выход фотолиза полимеров [3—6]: по изменению молекулярного веса или коэффициента полимеризации, вычисляемых из вискозиметрических данных, по газовыделению и т. д. В работах по действию жестких излучений на полиамиды [7, 8] определяли радиационный выход образования новых аминогрупп или выход сшивания, что составляло соответственно 0,6 и 1,55 на 100 эв.

Изучение механизма фотолитических процессов показало [1], что при фотолизе или фотоокислении полиамидов одновременно протекают как деструктивные реакции, так и процессы образования разветвленных и спицых сверхмолекулярных структур. Следовательно, изменение вязкости растворов, густота сшивки и количество концевых групп не могут количественно отразить число элементарных актов сложных процессов, протекающих в полимерах при их облучении.

Поэтому в данной работе квантовый выход оценивали по суммарному газовыделению, считая на основные компоненты газа (водород и окись углерода). Для повышения точности учета поглощенной энергии и подсчета квантового выхода проводили специальную серию опытов облучения поликапроамида монохроматическим излучением (2537 Å) в вакууме. Результаты проведенной работы показали, что квантовый выход фотолиза поликапроамида равен $6 - 7 \cdot 10^{-4}$, т. е. величине того же порядка, что и для полиэтилентерефталата, натурального каучука, полиметилметакрилата и других полимеров. Эффективность УФ-света на два порядка ниже по сравнению с действием ионизирующих излучений.

Экспериментальная часть

Опыты по исследованию скорости газовыделения поликарбоната проводили на полиамидной пленке ПК-4 толщиной около 0,04 мм. В качестве источника монохроматического УФ-света использовали бактерицидные лампы БУВ-15, изготовленные из увиолевого стекла, пропускающего в основном (до 80%) свет с длиной волны 2537 Å. С целью увеличения интенсивности облучения образец облучали шестью лампами, расположеными параллельно друг другу на одинаковом расстоянии от облучателя, как это показано на рисунке. Расстояние между осями ламп составляло 50 мм. Суммарная мощность ламп составляла 90 вт.



Установка для облучения лампами БУВ-15:

1 — термометр; 2 — лампы БУВ-15

Облучаемую пленку размером 70 × 300 мм помещали в ампулу, изготовленную также из увиолевого стекла. Ампулу с пленкой присоединяли к высоковакуумной установке и откачивали (при попаременном подогреве горячей водой (до 70°) и замораживании ловушки жидким азотом) до остаточного давления порядка 10⁻⁶ мм. Откачку продолжали более суток для полного удаления адсорбированных на пленке газов и влаги. Установка (во время облучения) находилась в воздушном терmostате при 30 + 5°.

После определенного времени облучения ампулу присоединяли к насосу Топлера [1], измеряли объем выделившегося газа и газ анализировали хроматографически на приборе ХТ-2М. Затем ампулу снова ставили на облучение. Количество энергии, поглощенной пленкой, определяли уранилоксалатным актинометром [9]. Для этого актинометрический раствор заливали в ампулу и облучали в течение часа в таких же условиях, как в случае облучения полиамидной пленки.

Такой же опыт повторяли с полиамидной пленкой, намотанной вокруг ампулы в один слой. Количество поглощенных пленкой квантов определяли как разность между концентрацией раствора щавелевой кислоты в актинометре при облучении через пленку и без пленки.

Результаты исследования кинетики газовыделения и состав выделившегося газа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетика газовыделения

Продолжительность облучения, часы	Интервал между отборами проб	Объем газа, мл	Скорость выделения газа, $\text{мл}/\text{час} \cdot 10^3$	Состав газа, %		Выделение водорода		Выделение CO	
				H ₂	CO	всего, мл	за час, $\text{мл} \cdot 10^3$	всего, мл	за час, $\text{мл} \cdot 10^3$
4	4	0,215	53,8	28,4	33,7	0,071	17,8	0,084	21,0
6	10	0,285	47,8	49,2	24,4	0,140	23,3	0,069	11,6
10	20	0,445	44,5	49,0	17,1	0,217	21,7	0,076	7,6
20	40	0,690	34,5	57,1	13,7	0,394	19,7	0,095	4,7
20	60	0,705	35,3	61,5	12,6	0,433	21,7	0,089	4,4
20	80	0,725	36,3	61,4	11,6	0,445	22,2	0,084	4,2
20	100	0,740	37,0	61,3	11,0	0,46	23,1	0,082	4,1

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, водород выделяется практически с постоянной скоростью, а скорость выделения CO сначала быстро падает, а через 20 час. приобретает более или менее постоянную величину. Большая скорость выделения CO в начальный период объясняется склонностью полиамидов к окислению, вследствие чего в процессе хранения пленки появляются окисленные участки, что было обнаружено нами по положительной реакции на перекиси и по наличию полос поглощения карбонильных групп на ИК-спектрах [2]. По-видимому, эти окисленные карбонилсодержащие участки разрушаются под действием УФ-света с выделением CO преимущественно в начальный период, а после 20-часового облучения выделение CO протекает с постоянной скоростью в результате фотолиза амидной связи с последующим отщеплением CO от образовавшегося макрорадикала [1].

Линейный характер выделения водорода и CO показывает, что радиально-цепные процессы деструкции и структурирования протекают без разветвления и фотолитические процессы идут с постоянной скоростью.

Поглощенная в условиях опыта энергия, выраженная числом миллиэквивалентов израсходованной щавелевой кислоты, равна 1,63 мэке/час.

Скорость выделения газа в начальный период составляет $2,4 \cdot 10^{-3}$ мэке/час, а при постоянной скорости — $1,56 \cdot 10^{-3}$ мэке/час. Выделение водорода равно $9,55 \cdot 10^{-4}$ мэке/час, выделение CO в начальный период составляет $9,4 \cdot 10^{-4}$ мэке/час, а при постоянной скорости — $2 \cdot 10^{-4}$ мэке/час. Отсюда квантовый выход газовыделения в начальный период равен $9,4 \cdot 10^{-4}$, а при постоянной скорости — $6,1 \cdot 10^{-4}$. Квантовый выход выделения H₂ составляет $3,8 \cdot 10^{-4}$; выделения CO в начальный период $3,7 \cdot 10^{-4}$, а при постоянной скорости — $8 \cdot 10^{-5}$.

Для сравнения приводим данные о газовыделении из поликапроамида при облучении полным спектром лампы ПРК-2, взятые из предыдущей работы [1]: газовыделение — $3,3 \cdot 10^{19}$ мол/час; выделение H₂ за час — $2,4 \cdot 10^{19}$ молекул/час; выделение CO — $0,43 \cdot 10^{19}$ молекул/час. При этом поглощенная пленкой энергия УФ-света была измерена с помощью уфиметра-1, разработанного в лаборатории Соколова [10], и составляла 4,8 эн или $10,8 \cdot 10^{22}$ эв/час. Отсюда G газовыделения 0,0305; G выделения H₂ 0,022; G выделения CO 0,004. Поскольку излучение лампы ПРК-2 не является монохроматическим, вычислить точное значение квантового выхода для этого случая не представляется возможным. Однако можно произвести приближенную оценку квантового выхода газообразных продуктов, считая условно, что основная часть спектра соответствует излу-

чению с длиной волны 2537 Å. Тогда квантовый выход выделения газов $1,5 \cdot 10^{-3}$, выделения $\text{H}_2 1,1 \cdot 10^{-3}$, выделения $\text{CO} 2 \cdot 10^{-4}$.

Завышенные значения квантовых выходов (в особенности по водороду), определенных уфиметром, по сравнению с химической антинометрией можно объяснить тем, что спектр УФ-излучений лампы ПРК-2 содержит определенную долю более коротковолновых, чем 2537 Å, лучей, которые являются более эффективными.

В табл. 2 приводятся литературные данные о квантовых выходах фотолиза различных классов полимеров. Из данных таблицы видно, что как для гетероцепных, так и для карбоцепных полимеров квантовые выходы фотолиза примерно одного порядка.

Таблица 2
Фотолиз полимеров

Полимер	Длина волны УФ-света, Å	Квантовый выход	Литература
Поликацапроамид	2537	$6,1 \times 10^{-4}$	—
Полиэтилентерефталат	2800—3600	$5,0 \times 10^{-4}$	[3]
Полиметилметакрилат		$2,3 \times 10^{-4}$	[4]
Натуральный каучук	2500—4000	$4,0 \times 10^{-4}$	[5]
Целлюлоза	2540	10^{-3}	[6]
Полиэтилен	2540	0,04	[5]

Если принять, что появление в полиамидах новых аминогрупп связано с разрывом амидной связи и выделением CO [1], то и выделения CO можно принять равными радиационному выходу аминогрупп. Условно можно принять также, что рекомбинация макрорадикалов, образовавшихся при разрыве СН-связей, происходит только межмолекулярно с образованием разветвленных структур и, следовательно, радиационный выход водорода равен выходу сшивания. Сравнение вычисленных таким образом данных, полученных при фотолизе, с литературными данными о радиационном выходе радиолиза полиамидов (G сшивания = 1,55, G аминогрупп = 0,6) показывает, что для достижения одинакового эффекта модификации при одинаковой поглощенной энергии использование жестких излучений на два порядка эффективнее, чем УФ-излучений.

Выходы

1. Изучена скорость газовыделения и состав газа при фотолизе поликацапроамида под действием монохроматического УФ-света с длиной волны 2537 Å и вычислен квантовый выход фотолиза по выделению водорода и окси углерода. Найденные значения близки к литературным данным для других классов полимеров.

2. Найдено, что радиационный выход при фотолизе поликацапроамида на два порядка ниже, чем при использовании жестких излучений.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

- С. Р. Рафикова, Сюй Цзи-пинь, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
- С. Р. Рафикова, Сюй Цзи-пинь, Высокомолек. соед., 4, 851, 1962.
- K. L. Osborg, J. Polymer Sci., 38, 357, 1959.
- М. И. Фролова, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., 1, 1953, 1959.
- L. Bateman, J. Polymer Sci., 2, 1, 1947.
- H. F. Lanier, W. K. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 958, 1949.
- T. G. Majigur, S. H. Pinner, J. Appl. Chem., 8, 168, 1958.
- R. Kawai, S. Kawamatzu и др., Kobunshi Kagaku, 15, 293, 1958.
- G. S. Forbes, W. G. Leighton, J. Amer. Chem. Soc., 52, 3139, 1930.
- В. А. Ильинок, М. В. Соколов, Уфиметр-1, Передовой научно-технический и производственный опыт, тема 37, серия П-59-40/1, 1957 г.

**CHEMICAL CHANGES OF POLYMERS. VII. RATE OF GAS EVOLUTION
AND QUANTUM YIELD IN THE PHOTOLYSIS OF POLYCAPROAMIDE***Syui Tzi-pin, S. R. Rafikov***S u m m a r y**

The kinetics of hydrogen and carbon monoxide evolution on irradiation of polycaproamide with monochromatic UV light (2537 \AA) has been investigated and the quantum and radiation yields of the photolysis have been calculated. The quantum yield was found to be close to that for other classes of polymers. Close values were also obtained on utilizing the total spectrum of the lamp PRK-2. The radiation yield in the photolysis of polycaproamide is by two orders of magnitude lower than on radiolysis.