

УДК 541(64+14):547.57

**ПРИМЕНЕНИЕ *o*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДА В КАЧЕСТВЕ
ВНУТРЕННЕГО АКТИНОМЕТРА ПРИ ИЗУЧЕНИИ
ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТОНКИХ
НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИКАПРОАМИДА**

E. B. Вичутинская, Л. М. Постников, М. Я. Кушнерев

Предложена методика определения поглощения УФ-света тонкими мутными пленками поликаапроламида с использованием *o*-нитробензальдегида в качестве внутреннего актинометра. Измерены квантовые выходы разрыва полимерной цепи при фотоокислительной деструкции пленок поликаапроламида различной надмолекулярной структуры.

Количественная оценка фотопревращения полимера предполагает определение истинного поглощения света образцом. Такое определение часто затруднено, так как образцы различной формы и надмолекулярной структуры неодинаково рассеивают и отражают свет. В последние годы успешно разрабатываются приборы для измерений рассеяния УФ-света с использованием интегрирующей сферы [1]. Однако прямых методов для измерений малых поглощений УФ-света в условиях его сильного рассеяния не существует. В данной работе для определения количества УФ-света, поглощенного образцами поликаапроламида (ПКА) различной структуры, сильно рассеивающими свет, предложена методика с использованием внутреннего актинометра — *o*-нитробензальдегида (ОНБА), изомеризующегося под действием света в *o*-нитробензойную кислоту (ОНБК). По степени фотоизомеризации ОНБА, введенного в полимер, предполагая его равномерное распределение в полимере, рассчитывали количество света, поглощенного ОНБА и полимером при данной интенсивности падающего света I_0 , определяемой ферриоксалатным актинометром.

Реакция фотоизомеризации ОНБА в ОНБК хорошо изучена, и известно, что величина квантового выхода изомеризации Φ , равная 0,5, сохраняется в различных органических растворителях и в твердой матрице в интервале длин волн 260–410 nm [2]. Нами была измерена величина $\Phi_{\text{ОНБА}}$ в ПКА (прозрачные пленки) на длине волны 253,7 nm , также оказавшаяся равной $0,5 \pm 0,1$. Предлагалось использовать ОНБА в качестве внутреннего актинометра в полиметилметакрилате и полистироле [3].

В данной работе изучали фотоокислительную деструкцию неориентированных пленок ПКА толщиной 2–5 μm , различной структуры под действием света с длиной волны 253,7 nm . Скорость деструкции характеризовали значением квантового выхода разрывов полимерной цепи Φ_s . Ранее [4] для тонких, прозрачных ($D_{253,7 \text{ nm}} \approx 0,01$) пленок ПКА было установлено, что квантовый выход разрывов в процессе фотоокислительной деструкции под действием света с $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ сохраняется постоянным в широком интервале условий; при этом отражение и рассеяние образцами было незначительно. Пленки изготавливали по стандартной методике, и они не могли заметно различаться надмолекулярной структурой.

Облучение пленок проводили при комнатной температуре на воздухе лампой ДБ-60, 80% излучения которой составлял свет с $\lambda = 253,7 \text{ nm}$, по методике [4]. Для приготовления пленок использовали порошок ПКА, полученный переосаждением про-

мыщленной пленки ПК-4. Пленки различной структуры формовали на стеклянной подложке из растворов в 85%-ной муравьиной кислоте. Путем изменения условий испарения и состава растворителя (добавки соляной кислоты) было получено четыре серии пленок различной структуры. Для двух образцов пленок (мутной и прозрачной) был проведен рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50-М с железной рентгеновской трубкой при вращении счетчика импульсов 1 и 0,25 об/мин и дублировали фотографическим методом на плоскую пленку. За уменьшением концентрации ОНБА при фотоизомеризации следили спектрофотометрически. На рис. 1 приведен спектр поглощения ОНБА в гептане ($c=2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), имеющий два максимума (при 220 и 250 нм), для которых были определены мольные коэффициенты поглощения, равные 18 000 и 7 060 л/моль·см соответственно.

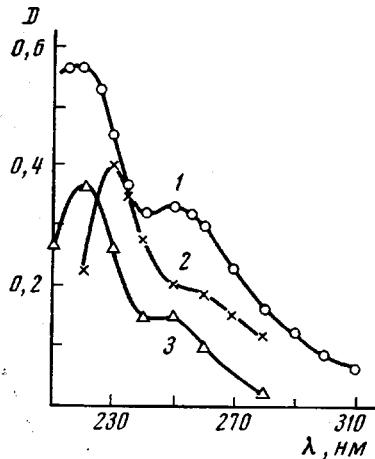


Рис. 1

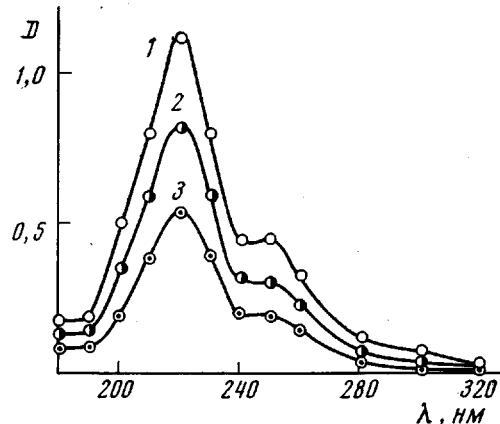


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры поглощения ОНБА в этаполе (1); ПКА (2) и в гептане (3) при $c_0 \cdot 10^5 = 6,2$ (1); 3,0 (2) и $2,1$ моль/л (3)

Рис. 2. Изменения спектра поглощения гептанового экстракта (3,1 мг пленки ПКА с ОНБА+4 мл гептана+0,5 мл 40%-ной H_2SO_4) при облучении пленки ПКА в течение 0 (1); 20 (2) и 60 сек. (3) с ОНБА светом 253,7 нм; $I_0 = 1,2 \cdot 10^{15}$ квант/см²·сек; $c_0 = 0,11$ моль/л

Так как ОНБА хорошо растворим в гептане в отличие от ОНБК, навеску пленки ПКА (3–40 мг) с введенным ОНБА, после облучения растворяли в 0,5 мл 40%-ной H_2SO_4 и ОНБА экстрагировали 4 мл гептана. На рис. 2 показано, как изменяются спектры поглощения гептанового экстракта при облучении пленки с ОНБА светом с длиной волны 253,7 нм. Спектры снимали относительно гептанового экстракта холостого опыта – растворяли аналогичную навеску пленки ПКА без ОНБА. Сравнение спектра поглощения в гептане (рис. 1) со спектром поглощения гептанового экстракта (рис. 2) показывает, что на спектр ОНБА из гептанового экстракта не накладывается поглощение продукта фотоизомеризации – ОНБК. Количество ОНБА в пленке определяли по поглощению гептанового экстракта при $\lambda=220$ нм с помощью калибровочного графика, учитывающего распределение ОНБА между гептаном и серной кислотой. Для этого к серии растворов ОНБА в гептане (по 4 мл) различной концентрации было добавлено по 0,5 мл 40%-ной H_2SO_4 и по 10 мг пленки ПКА и, после тщательного перемешивания, сняты спектры поглощения гептанового экстракта относительно гептанового экстракта холостого опыта. Была получена линейная зависимость оптической плотности гептанового экстракта при $\lambda=220$ нм от концентрации ОНБА, использовавшаяся нами для расчета концентрации ОНБА в пленке.

ОНБА очищали трехкратной перекристаллизацией из гептана и чистоту проверяли по ИК-спектрам. Гептан, использованный во всех опытах, очищали по обычной методике, принятой для углеводородов. Степень очистки контролировали по УФ-спектрам. ОНБА вводили в пленки диффузией из растворов в гептане до насыщения.

Для определения квантового выхода фотоизомеризации ОНБА в ПКА, ОНБА вводили в прозрачную пленку и в процессе облучения определяли его концентрацию в пленке. Так как реакция фотоизомеризации описывается уравнением первого порядка, из полулогарифмической прямой зависимости оптической плотности D от времени облучения (рис. 3) может быть вычислен квантовый выход фотоизомеризации Фонба по формуле

$$\Phi_{\text{ОНБА}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot N_A}{\varepsilon \cdot I_0 \cdot 10^3}, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона в координатах $\lg D$ – время, ε – мольный коэффициент поглощения ОНБА в ПКА, определенный для $\lambda=253,7 \text{ нм}$ в прозрачной пленке ПКА и равный $6600 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$.

Облучая мутные пленки с ОНБА и спектрофотометрически определяя степень фотоизомеризации ОНБА, по формуле (2) рассчитывали количество света, поглощённого ОНБА в пленке $I_{\text{ОНБА}}$

$$I_{\text{ОНБА}} = \frac{c_0 \cdot 2,3 \operatorname{tg} \alpha}{\Phi_{\text{ОНБА}}}, \quad (2)$$

а по формуле (3) – свет, поглощенный полимером $I_{\text{ПКА}}$

$$I_{\text{ПКА}} = \frac{I_{\text{ОНБА}} \cdot K}{\varepsilon \cdot c_0}, \quad (3)$$

где c_0 – концентрация ОНБА в пленке ПКА до облучения, моль/л ПКА, K – коэффициент поглощения полимера на длине волны $253,7 \text{ нм}$, измеренный для пленки ПК-4 с учетом отражения и рассеяния, равный $74,4 \text{ см}^{-1}$.

Для определения квантового выхода разрывов полимерной цепи использовали вискозиметрическую методику. Измерение характеристической вязкости проводили

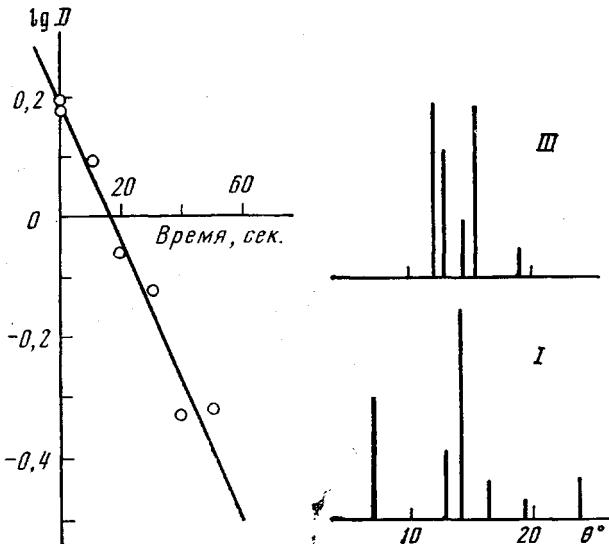


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg D$ ($\lambda=220 \text{ нм}$) гептанового экстракта (пленка с ОНБА+гептан+40%-ная H_2SO_4) от времени облучения пленки

Рис. 4. Схема рентгенограмм ПКА для образцов серий I и III

в растворителе Саундерса (85%-ная муравьиная кислота с $1,88 \text{ моль/л}$ KCl). В работе [4] было показано, что из измерений характеристической вязкости в этом растворителе по ходу деструкции, квантовый выход разрывов полимерной цепи Φ_s может быть рассчитан по формуле

$$\Phi_s = \frac{S \cdot d \cdot N_A}{I_{\text{ПКА}} \cdot \bar{M}_{n_0} \cdot t}, \quad (4)$$

где S – число разрывов полимерной цепи за время t , d – удельная плотность полимера, \bar{M}_{n_0} – среднечисленный молекулярный вес, равный 13 000.

Каждая из четырех серий образцов с различной структурой была разделена пополам. Одну половину подвергали фотоокислительной деструкции и определяли квантовый выход разрывов, в другую вводили ОНБА и измеряли поглощение света.

Из представленных в табл. 1 величин $\Phi_{\text{ОНБА}}$ видно, что и в ПКА квантовый выход фотоизомеризации ОНБА сохраняет значение $0,5 \pm 0,1$ также и под действием света $253,7 \text{ нм}$. Независимость величины $\Phi_{\text{ОНБА}}$ от концентрации ОНБА указывает на выполнение закона Ламберта – Бера в этой области концентраций, т. е. на равномерность распределения ОНБА в полимере, что допускает использование ОНБА в качестве внутреннего

Таблица 1

Измерение квантового выхода фотоизомеризации ОНБА в прозрачной пленке
ПКА под действием света 253,7 нм

$c_0 \cdot 10^3$, моль/л	$I_0 \cdot 10^{-14}$, квант/см ² сек	$\operatorname{tg} \alpha \cdot 10^2$, сек ⁻¹	$\Phi_{\text{ОНБА}}$	$c_0 \cdot 10^3$, моль/л	$I_0 \cdot 10^{-14}$, квант/см ² сек	$\operatorname{tg} \alpha \cdot 10^2$, сек ⁻¹	$\Phi_{\text{ОНБА}}$
110,0	12,3	0,60	0,44	15,2	4,8	0,24	0,46
100,0	12,3	0,70	0,52	12,0	7,3	0,46	0,58
64,0	12,3	0,70	0,52	9,5	9,8	0,48	0,47
28,8	7,3	0,48	0,59	6,4	7,8	0,50	0,58
20,4	7,0	0,26	0,37				

Таблица 2

Измерение квантовых выходов разрывов полимерной цепи при фотоокислительной деструкции пленок ПКА различной степени мутности

Серия * образцов	$c_0 \cdot 10^2$, моль/л	$I_0 \cdot 10^{-14}$, квант/ см ² ·сек	$I_{\text{ОНБА}} \cdot 10^{-17}$	$I_{\text{ПКА}} \cdot 10^{-17}$	$\Phi_S \cdot 10^2$
			$\text{квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$		
I	—	6,0	—	0,4	1,5
II	0,63	6,0	1,6	1,3	2,2
II	1,58	6,0	5,6	1,7	1,7
III	4,25	7,0	7,8	0,9	—
III	1,15	7,7	3,5	1,5	1,3
III	0,20	6,5	0,5	1,3	1,5
IV	0,82	7,8	2,0	1,2	1,5

* Образцы серии I прозрачные, серии II—IV — мутные.

актинометра в ПКА. Однако выбор интервала рабочих концентраций ОНБА для определения поглощения света полимером в мутных образцах должен производиться дополнительно, так как в больших концентрациях ОНБА может экранировать полимер и, кроме того, в мутных образцах более вероятно неравномерное распределение ОНБА, которое может привести к отклонениям от закона Ламберта — Бера. Только при экспериментально полученной независимости поглощения света полимером от концентрации введенного ОНБА, можно гарантировать правильность определения поглощения света полимером с помощью ОНБА.

В табл. 2 представлены результаты по определению квантовых выходов разрывов полимерной цепи ПКА в мутных неориентированных пленках толщиной 2–5 мкм под действием света 253,7 нм. Для определения поглощения света полимером использовали ОНБА.

В однотипных пленках серии III концентрацию ОНБА меняли в 20 раз, при этом была получена пропорциональность между количеством света поглощенного ОНБА и его концентрацией в пленке. Однако при $c_0 = 4,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л ОНБА экранировал полимер ($0,9 \cdot 10^{17}$ вместо $1,3 - 1,5 \cdot 10^{17}$ квант/см²·сек) и величина Φ_s оказывалась заниженной.

Полученные величины Φ_s для всех образцов пленок практически совпадают, хотя пленки различались по внешнему виду, поглощению ими света и надмолекулярной структуре. Для образцов серий I и III был проведен рентгеноструктурный анализ. На рис. 4 представлены схемы полученных рентгенограмм. Сравнением экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний с литературными и проверкой методом проб и ошибок, непрозрачный образец был отнесен к моноклинной α -форме ПКА с параметрами ячейки: $a=9,6$ и $c=8,0$ Å; $\beta=67,5^\circ$, а прозрачный — к гексагональной γ -форме с параметрами ячейки $a=4,9$; $c=16,3$ Å; $c/a=3,33$, удовлетворительно совпадающими с литературными данными. По ширине

максимумов отражения от плоскости (004) прозрачного образца и (040) непрозрачного образца были рассчитаны средние размеры кристаллических блоков, а по отношению интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния степень кристалличности образцов. Размер блока прозрачного образца в направлении параметра c составлял 200–400 Å, а непрозрачного 1000–2000 Å в направлении параметра b . Степень кристалличности образцов серий I и III составляла 20 и 40% соответственно.

Роль структурного фактора при фотоокислении полиамидов практически неизвестна, хотя по аналогии с термоокислением [5] предполагается, что фотоокисление должно протекать в основном в аморфной части полимера. Возможно, что полученная нами независимость квантовых выходов разрывов от степени кристалличности обусловлена малым изменением доли аморфной части полимера в наших образцах (60–80%). Сильнее изменить долю аморфной части, по-видимому, очень трудно, так как максимальная степень кристалличности для образцов полиамидов не превышает 60%.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Рвачев, М. Ю. Сакновский, Оптика и спектроскопия, 18, 486, 1965.
2. P. A. Leighton, F. A. Lucy, J. Chem. Phys., 2, 756, 1934.
3. G. W. Cowell, J. N. Pitts, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1106, 1968.
4. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. С. Бордаков, Е. В. Вичутинская, Высокомолек. соед., A14, 1586, 1972.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, В. А. Воротникова, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., A13, 1779, 1971.