

ЛИТЕРАТУРА

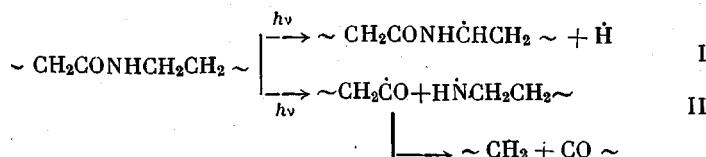
1. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
 2. Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A16, 1274, 1974.
 3. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
 4. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.

УДК 541(64+451):546.11

ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

А. Л. Марголин, Л. М. Постников

Было установлено, что деструкция исследованных нами образцов поликарбоната (ПКА) под действием света 253,7 нм является несепсилизированной и определяется поглощением света хромофорной амидной группой [1]. В связи с этим возникает вопрос об относительной значимости двух наиболее вероятных первичных актов фотохимического инициирования, которые обсуждаются в литературе [2-5].



В большом количестве работ по идентификации продуктов фотоокисления различных амидов (см. например, ссылку [1] в работе [2]) однозначно показано, что основное фотоокисление идет с участием радикала $\sim\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$, однако возможность его образования как по реакции I, так и во вторичных темновых реакциях затрудняет оценку роли реакции I на основе анализа состава конечных продуктов фотоокисления.

С фотопроцессами I и II связано образование водорода и окиси углерода, однако данных по газовыделению пока мало. Известно [3], что при облучении ПКА полным светом лампы ПРК-2 в течение 120 час. отношение $H_2 : CO = 9 : 1$, тогда как при облучении светом с $\lambda > 300 \text{ нм}$ отношение $H_2 : CO = 1 : 1$. В работе [4] при фотолизе нейлона-66 окись углерода обнаружена в весьма малых количествах, а в работе [5] по фотолизу пленок полиамида Г-669 наблюдали сравнимые количества H_2 и CO . При фотолизе светом 253,7 нм различных аланинпептидов, моделирующих полипептидную цепь, окись углерода выделяется в два - четыре раза больше, чем водорода [6].

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о квантовых выходах водорода и окиси углерода при фотолизе полиамидов. Наибольший интерес представляют начальные стадии накопления H_2 и CO , на которые еще не влияют продукты реакции, однако о них ничего неизвестно, так как обычно анализ газов проводили на глубоких стадиях реакции, когда количества H_2 и CO составляют 0,05–0,3 моль/кг полимера.

Цель настоящей работы — исследование газовыделения на малых глубинах превращения, когда количества газов составляют от 10^{-4} до 10^{-2} моль/кг.

Облучение пленок ПКА толщиной 1—7 и 60 мкм (пленка ПК-4) проводили в цилиндрических пробирках из увиоливного стекла в вакууме и инертной атмосфере (300 тор аргона). При использовании пленок ПК-4 навеска полимера для опыта составляла 0,4—0,5 г. В качестве источников света использовали бактерицидные лампы ДБ-30П (80% излучения составляла линия 253,7 нм) или ртутную лампу ДРШ-1000. Пленки ПК-4 использовали только для определения H_2 , так как время диффузии CO из пленки толщиной 60 мкм составляло 10 час., что не давало гарантии полного определения образовавшегося CO.

Для облучения пробирку с пленкой помещали в термостатированную при 20° ячейку с прорезами, так что свет падал перпендикулярно поверхности пленки. Во время облучения пробирку врашали со скоростью 2 об./мин. Измерение света проводили с помощью ферриоксалатного актинометра; H_2 и CO определяли хроматографически.

Было найдено, что под действием света 253,7 нм накопление H_2 и CO идет линейно вплоть до 0,01 моль/кг с квантовыми выходами $7 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Давление инертного газа не влияло на газовыделение. Квантовый выход водорода оказался одинаковым на толстых и тонких пленках.

При облучении светом лампы ДРШ-1000 накопление CO остается линейным, тогда как кинетика накопления водорода оказывается более сложной. Из рис. 1 видно, что отношение CO:H₂ по мере облучения поли-

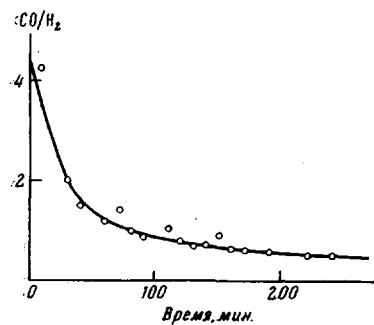


Рис. 1

Рис. 1. Изменение отношения CO : H₂ при облучении пленок ПКА в вакууме светом лампы ДРШ-1000

Рис. 2. Кинетика выделения H₂ при малых степенях превращения при облучении пленки ПК-4 в вакууме светом лампы ДРШ-1000. Пленку предварительно облучали тем же светом при максимальной интенсивности (16I₀) в течение 10 час.:

1 — I₀, 2 — 4I₀, 3 — 8I₀, 4 — 16I₀

мера постоянно уменьшается. За время опытов скорость выделения H₂ возрастила в восемь раз.

Наблюдаемое ускорение выделения H₂ может быть связано либо с фотолизом радикалов [6], либо с накоплением продукта, который заметно не поглощает свет 253,7 нм. Известно [7], что фотораспад хлорного железа приводит к образованию атомов хлора, которые инициируют образование свободных радикалов в ПКА. Мы обнаружили, что облучение толстых пленок ПКА с добавкой 0,2 моль/кг FeCl₃ светом лампы накаливания действительно приводит к выделению H₂, которое замедляется по мере расходования FeCl₃. Общее количество выделившегося H₂ составило 10⁻³ моль/кг. В тех же условиях без добавок FeCl₃ газовыделения не было. Таким образом, предположение об образовании H₂ при фотолизе радикалов не лишено оснований.

Однако фотолиз радикалов не объясняет ускорение выхода H₂ при фотолизе чистых пленок ПКА. Подтверждением этому служат следующие опыты. Предварительно облученную лампой ДРШ-1000 пленку, из которой выделилось 0,01 моль/кг H₂, облучали далее в течение небольших отрезков времени с тем, чтобы суммарный прирост H₂ не превышал 10% от уже накопленного H₂. Прирост ΔH₂ в одном опыте составлял $5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг в зависимости от времени облучения. Перерывы в облучении до 9 суток не влияли на скорость выделения H₂. Изменение интенсивности облучения в 16 раз (калиброванными сетками) показывает, что скорость образования H₂ имеет первый порядок по интенсивности света (рис. 2). Такой результат указывает, что источником дополнительного H₂ (сверх реакции I) в наших условиях является относительно стабильный продукт фотодеструкции ПКА. Возможно, именно этому продукту соот-

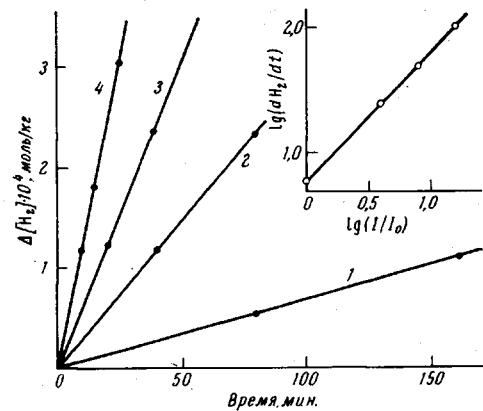


Рис. 2

зветствует рост поглощения [1] в области 290 нм при облучении полиамидов.

Как видно из полученных результатов, Н₂ может получаться и во вторичных процессах фотодеструкции ПКА. Квантовый выход Н₂ в результате первичного фотохимического акта (менее 7·10⁻⁵) крайне мал, так что реакция I вряд ли может иметь существенное значение при фотоокислительной деструкции ПКА, где квантовый выход разрывов составляет 0,015 [1].

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Л. Марголин, Л. М. Постников, Л. М. Пипан, Высокомолек. соед., A17, № 3, 1975.
2. B. Lanska, J. Šebenda, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 1911, 1969.
3. C. P. Рафиков, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
4. C. V. Stefenson, J. C. Gacay, W. S. Wilox, J. Polymer Sci., 55, 465, 1961.
5. C. P. Рафиков, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., 4, 851, 1962.
6. R. B. Johns, M. G. Seuret, Photochem., Photobiol., 16, 413, 1972.
7. Г. В. Парицкий, Л. М. Постников, Д. Я. Топтыгин, Е. Я. Давыдов, Международный симпозиум по макромолекулам, Хельсинки, 1972, т. 5, стр. 233.

УДК 620.181

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Тагер, Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский,
Л. А. Пломадил

Известно, что в определенных условиях гомогенные однофазные растворы как низко-, так и высокомолекулярных жидкостей расслаиваются с образованием двух фаз. Этот процесс может происходить при охлаждении и при нагревании, т. е. существуют верхние и нижние критические температуры смешения (ВКТС и НКТС) [1, 2]. Термодинамические исследования таких систем [3, 4], а также данные по рассеянию ими света [5, 6] показали, что фазовому расслоению предшествуют процессы ассоциации или сольватации, происходящие при температурах, часто намного удаленных от температур фазового расслоения $T_{\text{Ф.р.}}$. Для систем с ВКТС наличие ассоциатов было доказано нами спектроскопически [7].

В данной работе впервые сделана попытка применить метод ИК-спектроскопии для выяснения природы надмолекулярных образований, возникающих в однофазных системах, обладающих НКТС, принимая во внимание высокую чувствительность функциональных групп к межмолекулярным взаимодействиям, обусловленным водородными связями.

В качестве объектов исследования были выбраны хорошо известная низкомолекулярная система триэтиламин (ТЭА) — вода и система поликапропилендиол (ПОПД) с молекулярным весом 500 — вода. Диаграммы состояния изученных систем, полученные по точкам помутнения, приведены на рис. 1.

Спектры регистрировали с помощью спектрофотометра UR-20 при щелевой программе 4 и скорости сканирования 64 см⁻¹/мин. Температурные измерения в интервале 0—60° проводили в специальной кювете с крышками из кристаллов KRS-5.

Межмолекулярное взаимодействие воды с ТЭА оценивали по положению полосы поглощения деформационных колебаний воды. Результаты измерений частоты δH₂O растворов ТЭА — вода в зависимости от темпе-