

6. Цванкина А. Л., Неверов А. Н., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 298.
7. Clark D. T., Thomas H. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 4, p. 791.
8. Peeling J., Clark D. T. Polymer Degrad. and Stability, 1981, v. 185, № 3, p. 177.
9. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, N 8, p. 1671.
10. Вичутинская Е. В., Постников Л. М., Кушнерев М. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 621.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
20.X.1983

УДК 541(64+14)

О КВАНТОВОМ ВЫХОДЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

Кузина С. И., Михайлов А. И.

Величины квантовых выходов Φ_{O_2} фотоокисления ПС, измеренные по скорости поглощения кислорода, обычно сильно занижены из-за неполного поглощения продуктов фотоокислительной деструкции (H_2O и CO_2) твердыми абсорбентами. Так, при давлении кислорода $P_{\text{O}_2}=80$ кПа в работах [1, 2] было получено значение $\Phi_{\text{O}_2}=10^{-4}-10^{-2}$. Поэтому в работе [3] для более полного удаления продуктов деструкции был применен метод вымощивания их в ловушку, охлаждаемую до 77 К. При этом уже для $P_{\text{O}_2} \approx 13$ кПа получено значение $\Phi_{\text{O}_2} \approx 0,35$ ($\lambda=253,7$ нм, интенсивность света $I=2 \cdot 10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$).

В настоящей работе исследована зависимость квантового выхода фотоокисления ПС от давления кислорода ($\lambda=253,7$ нм, $I=10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$, 300 K).

При $P_{\text{O}_2}=3-50$ кПа температура ловушки составляла 77–130 К. Расход O_2 и количество выделившихся H_2O и CO_2 измеряли после облучения образца через $\sim 1,5$ ч (время, необходимое для десорбции продуктов окисления из полимерного образца и установления равновесных условий). Малый объем рабочей системы ($\sim 5 \text{ см}^3$) позволял размещать образец в резонаторе спектрометра ЭПР и параллельно с поглощением кислорода регистрировать свободные радикалы. Подробно методика эксперимента описана в работе [3].

Результаты эксперимента представлены на рисунке. Видно, что при давлениях $P_{\text{O}_2} < 25$ кПа квантовый выход Φ_{O_2} практически линейно растет с увеличением давления, а при $P_{\text{O}_2}=25-50$ кПа достигает значения, примерно равного единице. Накопление газообразных продуктов деструкции ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) происходит со скоростью, близкой к скорости поглощения кислорода ($\Phi_{\text{O}_2} \approx \Phi_{\text{gas}} = 1$).

Как показано в работах [3, 4], перекисные макрорадикалы ПС являются фоточувствительными центрами, вследствие этого фотоокисление полимера происходит по так называемому фотоцепочечному механизму. В отличие от обычного фото- или термоинициированного окисления при фотоцепном процессе кванты света $h\nu$ не только инициируют цепь, но и непосредственно участвуют в каждом акте ее продолжения. При этом воз-

никает вопрос о том, каким образом кванты света, поглощенные макрорадикалами, участвуют в продолжении цепи.

На рисунке приведены результаты измерений квантового выхода Φ_{O_2} и коэффициента поглощения кислорода δ в зависимости от давления кислорода P_{O_2} при фотоокислении ПС (а) и зависимость квантового выхода фотоокисления от давления кислорода (б) ($\lambda=253,7$ нм, $I=10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$, $P_{\text{O}_2} \approx 50$ кПа, температура вымощивания летучих продуктов 130 К).

На рисунке приведены результаты измерений квантового выхода Φ_{O_2} и коэффициента поглощения кислорода δ в зависимости от давления кислорода P_{O_2} при фотоокислении ПС (а) и зависимость квантового выхода фотоокисления от давления кислорода (б) ($\lambda=253,7$ нм, $I=10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$, $P_{\text{O}_2} \approx 50$ кПа, температура вымощивания летучих продуктов 130 К).

На рисунке приведены результаты измерений квантового выхода Φ_{O_2} и коэффициента поглощения кислорода δ в зависимости от давления кислорода P_{O_2} при фотоокислении ПС (а) и зависимость квантового выхода фотоокисления от давления кислорода (б) ($\lambda=253,7$ нм, $I=10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$, $P_{\text{O}_2} \approx 50$ кПа, температура вымощивания летучих продуктов 130 К).

буждение RO_2^{\cdot} происходит в результате прямого поглощения $h\nu$ или за счет передачи энергии от других хромофоров. Возбужденные перекисные радикалы фотодиссоциируют с разрушением макромолекулы до H_2O и CO_2 и с регенерацией алкильного радикала, который вновь окисляется и продолжает кинетическую цепь [3]



В результате такого процесса, несмотря на малые скорости инициирования ($\Phi_R \approx 5 \cdot 10^{-4}$), квантовый выход фотоокисления ПС Φ_0 , и $\Phi_{\text{раz}}$ достигает большой величины (порядка единицы при $P_{\text{O}_2} = 25 - 50$ кПа) за счет длинной кинетической цепи. Длину цепи l можно оценить из отношения квантовых выходов фотоокисления и инициирования $l = \Phi_0 / \Phi_R \approx 10^3 - 10^4$ звеньев. Столь эффективное фотоокисление приводит к значительному изменению даже макрохарактеристик полимерного образца. Так, за 100 ч экспозиции вес и толщина пленки ПС (25 мкм) уменьшаются на $\sim 30\%$.

Таким образом, впервые при фотоокислении ПС получено высокое значение квантового выхода Φ_0 , равное единице. При этом эффективно используется практически весь падающий свет и в среднем каждый поглощенный квант разрушает перекисный радикал с образованием продуктов глубокой деструкции полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grassie N., Weir N. A. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 3, p. 987.
2. Geuskens G., Baeyens-Volant D., Delaunais G., Lu-Vinh Q., Piter W., David C. Европ. Polymer J., 1978, v. 14, № 4, p. 291.
3. Кузина С. И., Михайлов А. И. Докл. АН ССР, 1980, т. 253, № 3, с. 1150.
4. Kuzina S. I., Mikhaylov A. I., Gol'danskii V. I. Internat. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, № 1, p. 503.

Отделение Института химической
физики АН ССР

Поступила в редакцию
21.X.1983

УДК 541.64:542.954:547.1.128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛНА

*Копылов В. М., Воронков А. В., Киреев В. В.,
Цейтлин Г. М., Зинович С. К., Костылев И. М.*

Ранее [1] было изучено диспропорционирование этоксисилоксанов на модельных соединениях (низкомолекулярных продуктах гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) — гексаэтоксидисилоксане (L_2) и октаэтокситрисилоксане (L_3) — в присутствии нуклеофильных катализаторов. Наиболее активным из рассмотренных катализаторов является Me_4NOH . Определение состава продуктов диспропорционирования показало, что они состоят в основном из линейных этоксисилоксанов с числом атомов кремния от двух до пяти; их содержание соответствует статистическому для поликонденсации тетрафункционального мономера.