

Вследствие наличия вблизи реакционного центра способных к ионизации групп постулированные Цукером и Гамметом прямолинейность и единичный наклон графика зависимости $\lg k = f(H_0)$ для мономолекулярных реакций при гидролизе гликозидов не соблюдаются.

Поступило в редакцию
12 VIII 1968

Я. В. Витол, П. Н. Одинцов

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Одинцов, Я. В. Витол, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1966, 375.
2. M. L. Nelson, J. Polymer Sci., 43, 351, 1960.
3. J. Sejtly. Stärke, 18, 274, 1966.

УДК 678.01:54

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ОЗОНОМ

Глубокоуважаемый редактор!

В последнее время было обнаружено, что окисление молекулярным кислородом некоторых полимеров, например полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, сопровождается хемилюминесценцией [1]. Свечение обычно удается наблюдать при температурах выше 100–120° и только в присут-

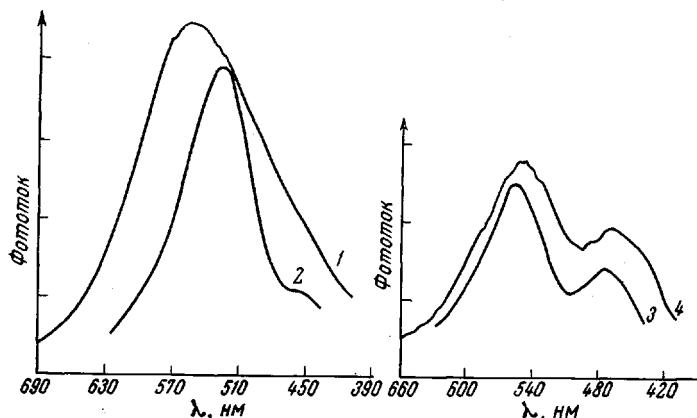


Рис. 1. Спектры хемилюминесценции, полученные при окислении озоном полимеров:
1 — поликарбоната; 2 — полипропилена; 3 — полиметилметакрилата;
4 — полистирола

ствии кислорода. После его удаления хемилюминесценция исчезает. Поскольку озон способен окислять полимеры при комнатной и более низких температурах [2], можно было предположить, что реакция озона с полимером также будет хемилюминесцентной. Проверка этого предположения и является целью данной работы.

Для исследования хемилюминесценции использовали высокочувствительную фотометрическую установку с охлаждением до температуры сухого льда с фотоумножителем типа ФЭУ-38 в качестве приемника света [3]. Спектры хемилюминесценции снимали с помощью светосильного спектрометра с репликой [4]. Во время опыта через стеклянный сосуд с порошком полимера, установленный перед окном фотоумножителя или входной

щелью спектрометра, продували смесь кислорода с озоном со скоростью 2—4 л в час при 20°. Опыты проводили с полиметилметакрилатом, поликарбонатом, полипропиленом и полистиролом *. Первые три полимера специальной очистке не подвергали. Полистирол очищали переосаждением спиртом. Удалось наблюдать свечение этих полимеров под действием озона (концентрация озона $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Спектр свечения приведен на рис. 1.

Из рисунка видно, что для всех полимеров наблюдается длинноволновой максимум $\lambda = 530$ — 580 нм. Для полиметилметакрилата и полистирола отчетливо виден второй максимум при $\lambda = 480$ нм. У полимеров поликарбоната, полипропилена свечение второго максимума выражено не явно. Наиболее подробно исследовано свечение поликарбоната (рис. 2). В этом случае концентрация озона в газовой смеси была значительно ниже порядка 10^{-4} моль/л. Видно, что максимум при $\lambda = 480$ нм быстро падает во времени по интенсивности и в пределе наблюдается свечение только в области 580 нм.

Таким образом, в начальной стадии при взаимодействии озона с полимером одновременно идут, по крайней мере, две хемилюминесцентные реакции. Работа по исследованию механизма этих реакций продолжается.

Поступило в редакцию
12 VIII 1968

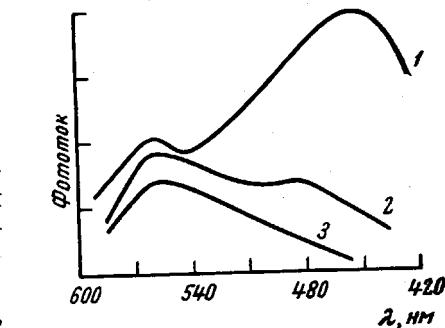


Рис. 2. Изменение спектров хемилюминесценции поликарбоната во времени:

1 — спектр снят непосредственно после пуска озона; 2 — спектр снят через 15 мин.; 3 — спектр снят через 30 мин. после пуска озона

*B. И. Гольденберг, А. А. Кефели,
С. Д. Разумовский*

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Ashby, J. Polymer Sci, 50, 99, 1961.
2. H. Alter, Chem. Abstrs, 57, 4866, 1962.
3. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.
4. Р. Ф. Васильев, С. П. Петухов, Н. Н. Жучкова, Оптико-мех. пром-сть, 3, 2, 1963.

* Полиметилметакрилат ЛСОМ М-90 000; поликарбонат-дифлон М-20—30 000 Дзержинского завода «Заря»; полипропилен получен на катализаторе; полистирол — блочный, Кусковского химзавода, переосажденный из бензола метанолом три раза.