

лов по поглощению на нескольких длинах волн позволяет избежать случайных ошибок и дает возможность контролировать сохранение структуры звеньев в процессе реакции соополимеризации. При нарушении их строения меняется отношение интенсивностей указанных полос и общая картина спектра. Так, при исследовании продуктов щелочного гидролиза сополимера ВБИ с ДЭМК было показано, что гидролиз звеньев ДЭМК протекает с образованием соответствующей натриевой соли и сопровождается частичным раскрытием азольных циклов.

Таким образом, разработанная методика обладает рядом преимуществ – высокой точностью ($S_{отн}=1,5\%$) и быстрой (~20 мин), для анализа требуется незначительное количество вещества. Метод дает возможность анализировать сополимеры, мономерные звенья которых содержат близкое процентное количество азота, и позволяет контролировать изменение структуры мономерных звеньев, в процессе синтеза или переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. П. А. с. 379254 СССР // Б. И. 1973. № 20. С. 103.
2. Голдобина В. А., Писаренко Л. А., Гришина О. Н. А. с. 771128 СССР // Б. И. 1980. № 32. С. 145.
3. Кунио К. К. Пат. 4412011 США // РЖХим. 1984. 12095П.
4. Скворцова Г. Г., Скушникова А. И., Домнина Е. С. // Хим.-фарм. журн. 1984. Т. 18. № 6. С. 679.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений, 2-е изд. доп. М., 1975. С. 21.
6. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. И. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., 1972. С. 190.
7. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. // Химия гетероциклических соединений. 1969. № 6. С. 1070.
8. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. // Химия гетероциклических соединений. 1970. № 9. С. 1289.
9. Вайсбергер А. А. Органические растворители. М., 1958. С. 224.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15.VII.1986

UV-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF COMPOSITION OF VINYZOL COPOLYMERS

Ratovskii G. V., Shiyernovskaya O. A., Biryukova Ye. I.,
Smirnov A. I., Izkenova G. A., Kalabina A. V.

Summary

The new method of determination of composition of copolymers of vinylbenzimidazol and vinyltriazol with N-vinylpyrrolidone, diethyl ester of maleic acid and vinyl-n-butyl ether is proposed using UV-spectroscopy and permitting to control the structural changes of side substituents in repeating units during analysis.

УДК 541.64:543.422.6:535.37

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ПОСТЭФФЕКТЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

Постников Л. М., Лукомская И. С.

После облучения алифатических ПА достаточной дозой света с длиной волны 360–430 нм устанавливается независимая от предыстории образцов и одинаковая для двух разных ПА (ПА-6 и ПА-548) количественная связь между интенсивностью хемилюминесценции и концентрацией радикалов, ведущих цепь окисления в постэффекте УФ-облучения. Высокая чувствительность хемилюминесцентной методики позволяет использовать ее для измерения кинетики гибели радикалов, концентрация которых недоступна прямому наблюдению.

Хемилюминесцентные методы исследования благодаря их высокой чувствительности давно и с успехом применяют для изучения механизмов радикальных реакций окисления в газовой и жидкой фазах [1]. Гораздо менее успешны попытки использования с той же целью хемилюминесценции, сопровождающей окисление твердых

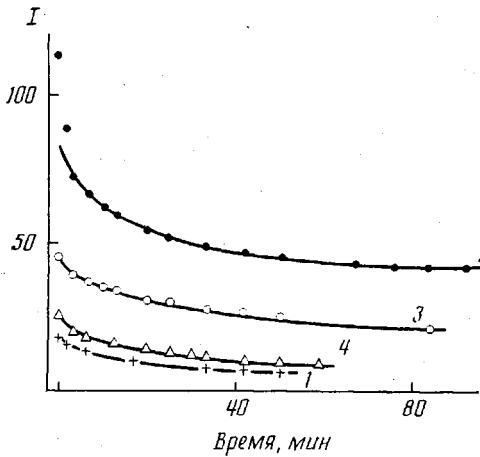


Рис. 1

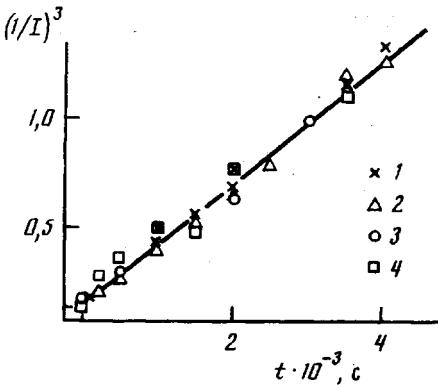


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые хемилюминесценции ПА-548 после облучения светом $360 < \lambda < 430$ нм 2 ч (1) и затем полным светом ртутной лампы 1 ч (2); светом $360 < \lambda < 430$ нм 6,5 ч (3); светом $360 < \lambda < 430$ нм 22 ч (4)

Рис. 2. Кинетика затухания хемилюминесценции в координатах уравнения (1) после облучения светом $360 < \lambda < 430$ нм: 1 — ПА-6 после 5,5 ч облучения, образец предварительно облучали полным светом лампы ДРШ-100 в течение 1 ч; 2, 3 — ПА-548 после 2 (2) и 3 ч облучения (3); 4 — ПА-548 после 26,5 ч облучения, образец предварительно окисляли 1 ч при 140°

полимеров. Наиболее существенные в этой области работы [2—4] по окислительной хемилюминесценции ПП и алифатических ПА показывают хорошую корреляцию между скоростью термоокисления и интенсивностью хемилюминесценции полимеров, но не могут объяснить кинетику изменения хемилюминесценции, вызываемой механическим или фотохимическим инициированием радикального окисления. Настоящая работа посвящена изучению хемилюминесценции в постэффекте УФ-облучения алифатических ПА.

Прозрачные пленки из полiamидов ПА-6 и ПА-548 промышленного производства без специальных добавок облучали в атмосфере воздуха светом разной интенсивности и разных длин волн, используя полный или фильтрованный свет ртутной лампы ДРШ-1000. Облученные образцы помещали в камеру хемилюминесцентной установки СНК-7 [1] и регистрировали кинетику падения интенсивности их остаточного свечения при 25° (регистрацию начинали спустя 30 с после окончания облучения).

Было обнаружено, что интенсивность наблюдаемой хемилюминесценции сильно зависит от предистории образцов ПА и от условий облучения. Так, например, облучение предварительно термоокисленных образцов позволяет наблюдать хемилюминесценцию значительно большей интенсивности при прочих равных условиях. Поэтому для анализа закономерностей хемилюминесценции был выбран определенный режим облучения ПА: воздействие на них различных доз света с длинами волн в интервале $360\text{--}430$ нм и суммарной интенсивностью $\sim 8 \cdot 10^{-8}$ Эйнштейн/ $\text{см}^2\cdot\text{с}$. Характерные кинетические кривые хемилюминесценции приведены на рис. 1.

Обращают на себя внимание следующие особенности полученных кинетических кривых. Во-первых, интенсивность хемилюминесценции I значительно выше (рис. 1, кривая 2) при облучении светом, поглощаемым хромофорными группами ПА ($\lambda < 300$ нм); последующее длительное облучение этих образцов длинноволновым светом ($360 < \lambda < 430$ нм) приводит к восстановлению более низкого уровня I (кривые 3 и 4), характерного для облучения длинноволновым светом (кривая 1). Во-вторых, характеристическое время хемилюминесценции составляет десятки минут и соизмеримо с характеристическим временем процесса поглощения кислорода в постэффекте УФ-облучения ПА [5]. Учитывая также, что хемилюминесценцию ПА не удается наблюдать в инертной атмосфере [4], естественно искать причину хемилюминесценции в радикально-цепном окислении ПА. В-третьих, при больших различиях абсолютной интенсивности хемилюминесценции в опытах с различными образцами ПА ее относительные изменения в течение произвольно взятых отрезков времени меняются мало. Это позволяет описать (рис. 2) всю совокупность получаемых кинетических кривых хемилюминесценции эмпирическим уравнением

$$\frac{1}{I^3} - \frac{1}{I_0^3} = kt, \quad (1)$$

где текущие I и начальные I_0 величины интенсивностей нормированы к значениям интенсивностей, достигаемым к произвольно взятому, но постоянному моменту наблюдения, в данном случае (рис. 2) к моменту времени $t=50$ мин.

Наличие столь ярко выраженных особенностей хемилюминесценции позволяет предположить существование однозначной количественной связи между скоростью

гибели радикалов в окислении ПА и кинетикой затухания наблюдаемой при этом хемилюминесценции. Это предположение может быть легко проверено. Как известно [6], гибель пероксидных радикалов в ПА хорошо описывается законом второго порядка

$$1/[r] - 1/[r]_0 = k_r t, \quad (2)$$

где $k_r = 4300$ кг/моль·с. Исключая время из соотношений (1) и (2), получаем

$$1/I^3 - 1/I_0^3 = (k/k_r) (1/[r] - 1/[r]_0) \quad (3)$$

Конечно, это выражение справедливо только в случае рекомбинационной природы хемилюминесценции. В этом случае из выражения

$$[r]_0 = (k/k_r) I_0^3 \quad (4)$$

должны получиться (с точностью до порядка величины из-за дальнейшей экстраполяции к нулевому моменту времени при имеющемся разбросе экспериментальных данных) известную [6] стационарную концентрацию $[r]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг пероксидных радикалов в ПА, окисляющуюся под действием света $360 < \lambda < 430$ нм заданной интенсивности. Поскольку подстановка в формулу (4) экспериментальных значений I_0 и k дает практически эту же величину $[r]_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг, рекомбинационная природа хемилюминесценции очевидна.

Интерпретация большинства наблюдаемых закономерностей не представляет затруднений, если иметь в виду те особенности механизма фотоокисления ПА, которые наиболее четко проявляются при действии света 360–430 нм [6]. Если бы эмитор хемилюминесценции возникал непосредственно в рекомбинационном процессе (диспропорционирования радикалов), то закон затухания хемилюминесценции имел бы вид

$$1/\sqrt{I} - 1/\sqrt{I}_0 = k_{\text{хл}} t, \quad (5)$$

как это часто наблюдается в газовой и жидкой фазах. Все иные закономерности рекомбинационной хемилюминесценции неизбежно связаны со свечением некоего продукта (эмитора) после передачи на него энергии первично образовавшихся возбужденных молекул. В ПА вероятным эмитором хемилюминесценции является 1,2-кетоимид, уже известный в качестве источника флуоресценции этих полимеров [6, 7].

Как показано в работе [6], фотоокисление ПА приводит к установлению стационарной концентрации кетоимида, величина которой мала в условиях длинноволнового облучения, но сильно возрастает при коротковолновом облучении или при термоокислении [7], что соответствует наблюдаемым изменениям абсолютной интенсивности хемилюминесценции. Затруднение представляет лишь объяснение конкретного вида зависимости (3), демонстрирующей пропорциональность между интенсивностью хемилюминесценции и кубическим корнем из концентрации радикалов. Эта зависимость связана, по-видимому, наряду со спецификой процессов в твердой фазе с природой эмитора и поэтому вряд ли может иметь сколь-нибудь универсальный характер. Тем не менее выявленная в данной работе количественная связь между интенсивностью хемилюминесценции и недоступной прямому измерению концентрацией радикалов, ведущих цепь окисления ПА, позволяет уже сейчас сделать хемилюминесценцию полезным инструментом исследования механизма этого сложного процесса, еще не раскрытоего во многих важных деталях.

ЛИТЕРАТУРА

- Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., 1986. 300 с.
- George G. A., Riddell S. Z. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 2. P. 161.
- George G. A., Egglestone G. T., Riddell S. Z. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 10. P. 3999.
- George G. A., Egglestone G. T., Riddell S. Z. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 7. P. 412.
- Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 3. С. 669.
- Постников Л. М., Вичутинская Е. В., Лукомская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2175.
- Смирнова Е. И., Вечканов Г. Н., Алексеева Л. Н., Кремер Е. Б. // Хим. волокна. 1982. № 5. С. 39.

**REGULARITIES OF CHEMILUMINESCENCE OF ALIPHATIC
POLYAMIDES IN POST-EFFECT OF UV-IRRADIATION**

Postnikov L. M., Lukomskaya I. S.

S u m m a r y

After irradiation of aliphatic polyamides with sufficient dose of light of the 360-430 nm wave length the quantitative relation between intensity of chemiluminescence and concentration of radicals propagating the oxidation chain in post-effect becomes valid independent on the samples prehistory and being the same for two various polyamides (PA-6 and PA-548). The high sensitivity of chemiluminescence technique permits to use it for measuring of kinetics of disappearance of radicals being in the concentration too small for the direct observation.