

УДК 541.(64+14) : 535.37

© 1991 г. Ю. Ю. Яковлев, Н. Н. Барашков, В. Б. Иванов,  
Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Клименко, К. Г. Хабарова,  
Н. И. Кузьмин, В. В. Селихов

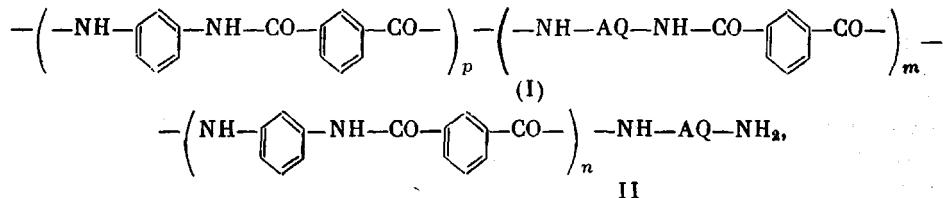
**СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
СТРУКТУРНО-ОКРАШЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИАМИДОВ**

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции растворов и пленок полиметафениленизофтalamida с фрагментами диаминоантрахинонов в цепи, а также аминобензоиламиноизофтalamидных и дубензоилиаминоизофтalamидных, моделирующих хромофорные звенья полимерной цепи. На основе сравнительного анализа спектрально-люминесцентных свойств указанных объектов установлен характер чередования хромофорных групп в макромолекулах. Для полифталамида, модифицированного звеньями 4,8-диамино-1,5-диоксиантрахинона, изучены особенности фотоокисления и накопления свободных радикалов. Показано, что квантовые выходы поглощения кислорода и образования карбоксильных групп пленками этого полимера, облучаемых светом с  $\lambda=240-280$  нм, в 1,63 и соответственно 1,24 раза ниже, чем пленками немодифицированного полифталамида.

Ранее сообщалось [1] об особенностях синтеза и исследования физико-химических свойств структурно-окрашенного полиметафениленизофтalamida (ПМФИА). В качестве модифицирующих звеньев использовали фрагменты 1,4-, 1,5-, 2,6-диаминоантрахинонов (1,4-ДААХ, 1,5-ДААХ, 2,6-ДААХ соответственно) или 4,8-диамино-1,5-диоксиантрахинона (4,8-ДАДОАХ). При этом изучены молекулярно-массовые характеристики, физико-механические и термомеханические свойства структурно-окрашенных полиамидов и сделан вывод о том, что введение хромофорных групп в полиамидную цепь в концентрации 0,5–1,0 мол. % практически не влияет на надмолекулярную структуру ПМФИА.

Одним из основных вопросов колористики окрашенных полимерных материалов, плохо разработанных для структурно-окрашенных полимеров [2], является выяснение того, какая форма красителя (молекулярная или агрегированная) определяет цвет полимера. При структурно-химическом модифицировании [3] окраска образующихся полимеров, по-видимому, должна зависеть от расположения и последовательности чередования хромофорных звеньев в макромолекулах.

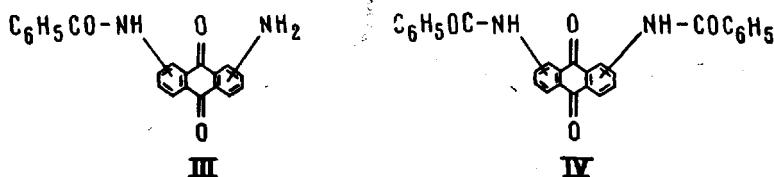
Настоящая работа посвящена установлению связи между строением и оптическими свойствами антрахинонсодержащих сополиамидов, полученных двустадийным методом [1]



где AQ – остаток, 1,4-; 1,5-; 2,6-ДААХ или 4,8-ДАДОАХ.

Природа окраски в сополиамидах I и II устанавливалась путем сравнительного исследования спектрально-люминесцентных характеристик

растгров и пленок I и II и низкомолекулярных соединений, моделирующих хромофорные фрагменты полимерной цепи, типа аминобензоиламиноантрахинонов (АБААХ) (III) и дibenзоиламиноантрахинонов (ББААХ) (IV):



В связи с отмеченным ранее [1] светостабилизирующим действием фрагментов 1,5-ДААХ и 4,8-ДАДОАХ, вводимых в полимерную цепь ПМФИА, представляло интерес также исследование особенностей фотоокисления структурно-окрашенных полиамидов.

Синтез модельных соединений III и IV проводили из соответствующих диаминоантрахинонов и бензоилхлорида по методике [4] и очищали многократной перекристаллизацией из этанола. Строение соединений III и IV подтверждали данными ИК-спектроскопии, их частоту контролировали люминесцентным методом. Синтез и очистку сополиамидов I и II проводили по методике [1]. Спектры поглощения и флуоресценции сополимеров I и II, а также молекулярной формы АБААХ и ББААХ исследовали в растворе N,N-диметилацетамида (ДМАА), спектры агрегированных форм модельных соединений – в растворе дистиллированной воды. Полимерные пленки для проведения спектральных измерений и изучения скорости фотоокисления готовили из 8%-ного раствора сополиамидов в ДМАА+5% LiCl. Скорость фотоокисления полиамидов оценивали по кинетике поглощения кислорода пленками толщиной 1–10 мкм по разработанной в ИХФ АН СССР методике [5] с использованием манометрической установки с чувствительностью  $3 \cdot 10^{-8}$  моль. За накоплением карбоксильных групп следили методом ИК-спектроскопии, определяя изменение оптической плотности при  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , проявляющееся в виде плача у интенсивной полосы поглощения амидной группы ( $\epsilon_{1710} = 500 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ ). Фотоокисление исследовали при облучении пленок светом ртутных ламп ДРШ-1000 (кинетика поглощения кислорода) или ДРШ-120 (кинетика накопления COOH-групп) с выделением спектральной области  $240 < \lambda < 280 \text{ nm}$ . Интенсивность падающего на образец света определяли термоэлектрическим актинометром АТ-50 и химическими актинометрами.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Radiopan SE/X-254». Количество парамагнитных центров рассчитывали, используя в качестве эталона ампулу с дифенилпикрилгидразилом. При этом облучение пленок осуществляли светом лампы ДБ-60 ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) в вакууме 0,13 Па. Спектры поглощения образцов в ИК-области записывали с помощью спектрофотометра «Specord IR-75». Спектры поглощения в УФ- и видимой областях спектра регистрировали на спектрофотометрах «Specord UV-VIS» и «Перкин – Эльмер 554», спектры отражения – на спектрофотометре «Перкин – Эльмер λ-9», спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре «Перкин – Эльмер MPF-44».

Исследование спектрально-люминесцентных свойств структурно-окрашенных полиамидов предшествовало изучение абсорбционных и люминесцентных характеристик немодифицированного ПМФИА. Спектры поглощения тонких пленок и растворов этого полиамида в ДМАА близки и содержат интенсивную полосу с  $\lambda_{\max}=310 \text{ nm}$ , длинноволновый край которой простирается до 390 nm. Для пленок ПМФИА характерна голубая флуоресценция с  $\lambda_{\max}=440 \text{ nm}$ , обусловленная, по-видимому, присутствием дефектных звеньев [6].

В табл. 1 представлены данные о положении максимумов полос в спектрах поглощения и флуоресценции антрахинонсодержащих сополиамидов (СПА). Видно, что введение в цепь ПМФИА диаминоантрахиноновых фрагментов коренным образом влияет на его спектральные свойства.

Это следует из рис. 1–4, где приведены длинноволновые полосы поглощения и флуоресценции растворов и пленок сополиамидов 1,4-, 1,5-, 2,6- и 4,8-СПА (получены на основе 1,4-, 1,5-, 2,6-ДААХ и 4,8-ДАДОАХ соответственно), а также растворов соответствующих модельных соединений АБААХ и ББААХ. В большинстве случаев наблюдается существенная разница в спектральных свойствах растворов и пленок сополимеров,

Таблица 1

**Положение максимумов длинноволновых полос поглощения  
и флуоресценции растворов (1) и пленок (2) структурно-окрашенных  
полиамидов**

Полиамид	Образец	Поглощение $\lambda_{\max}$ , нм	Флуоресценция $\lambda_{\max}$ , нм
1,4-СПА	1	510, 536, 576 *	580, *, 612
	2	578 *, 536	625
1,5-СПА	1	408 *, 496	608
	2	408 *, 496	608
2,6-СПА	1	430–580 **	508, 580 **
	2	450–560 **	582
4,8-СПА	1	580, 628	642
	2	536, 586 *, 630	Отсутствует

\* Плечо на спектральной кривой.

\*\* Малоинтенсивная полоса в виде «хвоста».

которую следует объяснить прежде всего межцепной ассоциацией хромофорных звеньев в пленках. Известно [7], что такая ассоциация качественно аналогична процессам агрегации низкомолекулярных красителей в обычных растворах. Ассоциация хромофорных фрагментов может быть связана как с их значительным с точки зрения колористики содержанием в полимере ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/кг), так и с тем, что макромолекулы в пленках и концентрированных растворах свернуты в статистические клубки. Средняя концентрация звеньев внутри таких клубков велика [8, 9], поэтому вероятность взаимодействия между хромофорными звеньями весьма значительна. Сильное разбавление растворов полимеров приводит к появлению изолированных макромолекул, находящихся в свернутых или спиральных конформациях. При этом для уменьшения межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами использовали LiCl [10].

На основании изложенного целесообразно сопоставить абсорбционные и люминесцентные характеристики пленок сополиамидов I и II и агрегированные формы соответствующих модельных соединений, а характеристики разбавленных растворов сополиамидов — с характеристиками молекулярных форм соответствующих АБААХ и ББААХ. Результаты исследования последних соединений методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии представлены в табл. 2, а также на рис. 1–4. Видно, в частности, что длинноволновая полоса поглощения и полоса флуоресценции пленки и раствора 1,4-СПА сходна с соответствующими полосами агрегированной и молекулярной форм 1-А-4-БААХ. Это наблюдение дает основание полагать, что хромофорный фрагмент преимущественно локализован по концам полимерных цепей. Кроме того, по-видимому, часть хромофорных групп встраивается и в основную полимерную цепь, на что указывает наличие перегиба при 508 нм на спектральной кривой флуоресценции раствора 1,4-СПА, подобного полосе испускания молекулярной формы 1,4-ББААХ (рис. 1, табл. 1, 2).

Несколько иная картина наблюдается в случае сополиамидов с другим типом хромофорных групп в цепи. Так, для 1,5-СПА характерно сходство спектров поглощения и флуоресценции пленки и раствора между собой и агрегированной формой 1,5-ББААХ и резкие различия со спектральными характеристиками молекулярной формы этого соединения и 1-А-5-БААХ (рис. 2). Отмеченные спектральные изменения свидетельствуют о внутримолекулярной ассоциации хромофорных фрагментов, точнее об образовании в процессе синтеза перегулярного блок-сополиамида. Дополнительным подтверждением справедливости сделанного вывода служит идентичность спектров поглощения и флуоресценции растворов 1,5-СПА и сополиамида, полученного трехстадийной сополиконденсацией на осно-

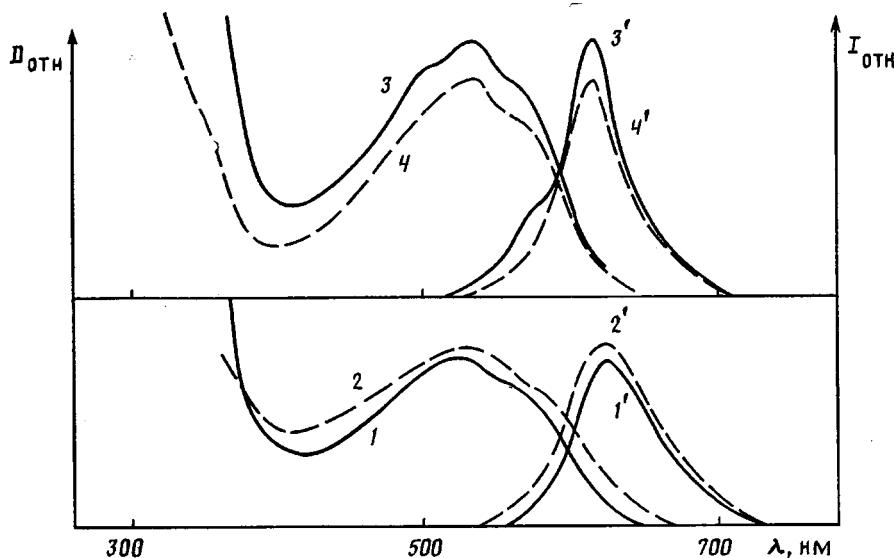


Рис. 1. Спектры поглощения ( $1-4$ ) и флуоресценции ( $1'-4'$ ) раствора ( $3, 3'$ ) и пленки сополиамида 1,4-СПА, растворов модельного соединения 1-А-4-БААХ в агрегированной ( $2, 2'$ ) и молекулярной формах ( $4, 4'$ )

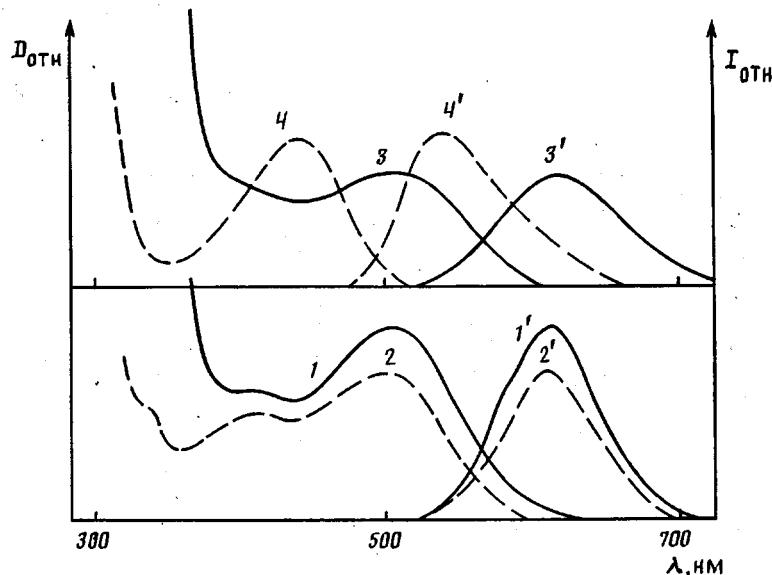


Рис. 2. Спектры поглощения ( $1-4$ ) и флуоресценции ( $1'-4'$ ) раствора ( $3, 3'$ ) и пленки ( $1, 1'$ ) сополиамида 1,5-СПА, растворов модельного соединения 1,5-БААХ в агрегированной ( $2, 2'$ ) и молекулярной формах ( $4, 4'$ )

ве 1,5-ДААХ, т. е. способом, обеспечивающим получение блок-сополимеров [1, 11].

Основную информацию о структуре 2,6-СПА несут спектры флуоресценции соответствующих объектов (рис. 3, табл. 1, 2), из которых следует, что полосы испускания спектров пленок и растворов сополиамида сходны с полосами агрегированной и молекулярной форм 2,6-ББААХ. Кроме того, установлено, что растворы 2,6-СПА при 77 К обладают яркой желто-зеленой фосфоресценцией с  $\lambda_{\text{макс}}=545$  нм, также характерной для 2,6-ББААХ [4]. Из приведенных спектральных данных можно сделать вывод о том, что хромофорный фрагмент преимущественно встраивается в основную цепь макромолекулы. Наряду с этим наличие перегиба при 580 нм на спектральной кривой флуоресценции раствора 2,6-СПА (рис. 3),

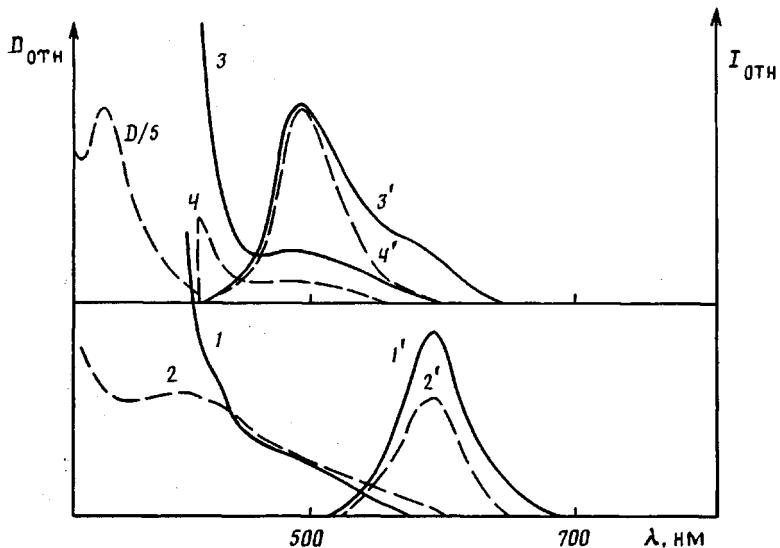


Рис. 3. Спектры поглощения (1–4) и флуоресценции (1'–4') раствора (3, 3') и пленки (1, 1') сополиамида 2,6-СПА, растворов модельного соединения 2,6-ББААХ в агрегированной (2, 2') и молекулярной формах (4, 4')

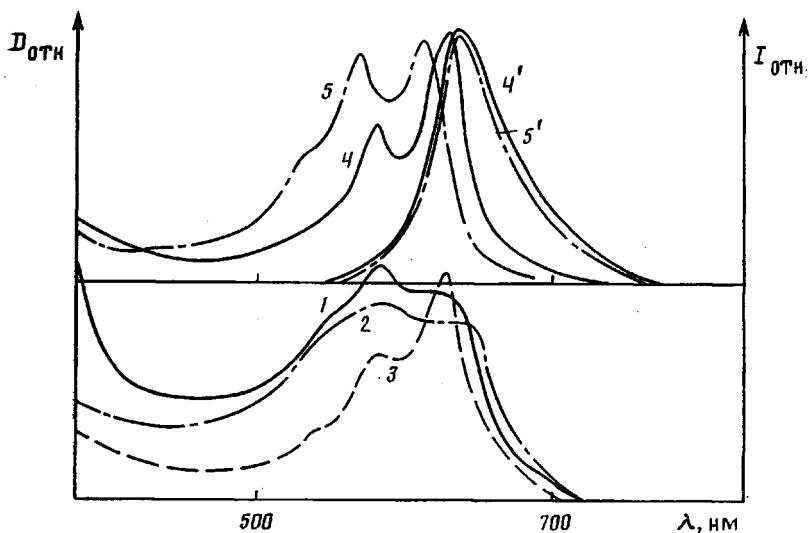


Рис. 4. Спектры поглощения (1–5) и флуоресценции (4', 5') раствора (4, 4') и пленки (1) сополиамида 4,8-СПА, растворов модельного соединения 4-А-8-БАДОАХ в молекулярной (5, 5') и агрегированной (2) формах, а также раствора модельного соединения 4,8-БАДОАХ в агрегированной форме (3)

подобного полосе испускания агрегированной форм 2,6-ББААХ, указывает на блочную структуру, характерную для части хромофорных групп.

В случае 4,8-СПА интерпретация спектральных данных осложняется тем, что ни пленка, ни агрегированная форма 4-А-8-БАДОАХ и 4,8-БАДОАХ не люминесцируют (рис. 4), раствор же этого СПА обладает флуоресценцией с  $\lambda_{\max}=642$  нм. Полоса флуоресценции раствора данного полимера сходна с аналогичной полосой молекулярной формы 4-А-8-БАДОАХ. В то же время длинноволновая полоса поглощения пленки удовлетворительно моделируется суперпозицией полос поглощения агрегированных форм 4-А-8-БАДОАХ и 4,8-БАДОАХ (табл. 1, 2 и рис. 4).

Длинноволновая полоса поглощения пленки 4,8-СПА также представляет собой суперпозицию полос поглощения молекулярной формы 4-А-8-БАДОАХ и агрегированной формы 4,8-БАДОАХ. Совокупность

Таблица 2

**Положение максимумов длинноволновых полос поглощения  
и флуоресценции модельных соединений III и IV**

Соединение	Растворитель	Поглощение $\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Флуоресценция $\lambda_{\text{макс}}$ , нм
1,4-БВААХ	ДМАА Вода	488 500, 515 *, 575 *	588 605
1-А-4-БААХ	ДМАА Вода	510, 538, 576 * 536, 578	612 625
1,5-БВААХ	ДМАА Вода	436 408 *, 496	536 608
1-А-5-БААХ	ДМАА Вода	484 496	570 600
4,8-ББАДОАХ	ДМАА Вода	545, 572 * 590, 636	613, 662 * Отсутствует
4-А-8-БАДОАХ	ДМАА Вода	536, 575, 619 590, 640	642 Отсутствует
2,6-БВААХ	ДМАА Вода	356, 430-520 * 408, 465 *	508 582
2-А-6-БААХ	ДМАА Вода	380, 460 420-520 **	565 595

\* Плечо на спектральной кривой.  
\*\* Малоинтенсивная полоса в виде «хвоста».

Таблица 3

**Связь между структурой модифицированных полиамидов и реакционной способностью диаминов, используемых при синтезе**

Полиамид	Относительная реакционная способность			Структура сополимера ***
	$\Delta pK_{\text{ср}}^*$	$\Delta pK^{**}$	$k_1/k_2$	
1,4-СПА	5,34	3,39	38,9	-Ф-Ф-Ф-...-АХ
4,8-СПА	5,20	3,21	36,7	-Ф-Ф-Ф-...АХ...-АХ
1,5-СПА	5,23	1,34	1,4	-Ф-Ф-Ф-...АХ...АХ-Ф-Ф-Ф-
2,6-СПА	4,47	1,70	3,9	-Ф-Ф-АХ-Ф-АХ...АХ-Ф-АХ-Ф-Ф-Ф

\*  $\Delta pK_{\text{ср}} = pK_{\text{ср}}^{\text{ДФДА}} - pK_{\text{ср}}^{\text{ДААХ}}$  (исходные значения средних констант ионизации для ДАА и *m*-фенилендиамина (МФДА) взяты из работы [1]).

\*\*  $\Delta pK = pK_1 - pK_2$  (разность между константами ионизации первой и второй аминогруппы ДААХ и отношение констант скорости реакций ацилирования  $k_1/k_2$ , взяты из работы [1]).

\*\*\* Ф — звено *m*-фениленизофталамида; АХ — антрахиноновое звено.

приведенных данных свидетельствует в пользу того, что хромофорные фрагменты в составе этого сополиамида встраиваются в цепь макромолекулы в виде блока, локализованного по концам цепи.

Выяснив строение синтезированных сополиамидов, рассмотрим причины, способствующие образованию той или иной структуры сополимеров. Как следует из табл. 3, где приведены данные по структуре СПА в сравнении с реакционной способностью диаминов, используемых при синтезе, расположение и последовательность чередования хромофорных звеньев в макромолекулах связаны с основностью традиционного (*m*-фенилендиамин) и хромофорного (ДААХ) диаминов, а также с различием в реакционных способностях первой и второй аминогрупп соответствующего ДААХ. Низкая реакционная способность большинства из ДААХ, характеризуемая величинами констант ионизации или констант скорости аци-

лирования, способствует образованию в процессе синтеза блочной структуры сополиамидов. При этом более высокая реакционная способность 2,6-ДААХ приводит к тому, что часть хромофорных фрагментов располагается в цепи полимеров статистическим образом.

Полученные нами данные по структуре ароматических сополиамидов хорошо согласуются с литературными данными. В частности, Коршаком и сотр. [12] на примере сополиэфиров, синтезированных неравновесной сополиконденсацией, установлены аналогичные зависимости между реакционной способностью диолов и структурой сополимера. Влияние разницы в реакционной способности аминогрупп ДААХ, как уже сообщалось нами [1], сводится к способности хромофорных олигомеров с концевыми аминогруппами к продолжению цепи. Так, при встраивании в полиамидную цепь 1,4-ДААХ — диамина, характеризующегося наибольшим значением  $\Delta pK$  по сравнению с другими соединениями, хромофорный фрагмент локализуется по концам макромолекул (табл. 3), что подтверждает высказанное предположение.

Знание структуры сополимеров 1,5- и 4,8-СПА позволяет высказать предположение, касающееся повышения светостойкости их волокон в сравнении с волокнами на основе немодифицированного ПМФИА. Как отметили авторы работы [13], красители, находящиеся в полимере в агрегированной форме, являются фотохимически неактивными. По-видимому, за светостабилизирующую действие в случае названных сополиамидов ответственны хромофорные блоки, качественно аналогичные агрегатам красителей.

На примере 4,8-СПА и немодифицированного ПМФИА было выяснено влияние хромофорных фрагментов на фотоокислительную устойчивость пленок полиамидов (табл. 4). Видно, что скорость поглощения кислорода и скорость образования карбоксильных групп для пленок антрахинонсодержащего СПА заметно ниже, чем для пленок ПМФИА. Параллельно со снижением скорости фотоокисления введение звеньев 4,8-ДАДОАХ в полиамидную цепь приводит к уменьшению значений квантовых выходов фотоокисления  $\Phi_{O_2}$  и образования COOH-групп  $\Phi_{COOH}$ . При этом между значениями  $\Phi_{O_2}$  и  $\Phi_{COOH}$  отмечается качественная корреляция. Отсутствие количественной корреляции следует объяснить тем, что накопление карбоксильных групп является мерой окисления лишь на относительно глубоких стадиях.

Для пленок 4,8-СПА спектрофотометрическим методом определены значения скорости и квантового выхода расходования антрахиноновых групп в процессе фотоокисления, равные  $7 \cdot 10^{-12}$  и  $2,6 \cdot 10^{-6}$  моль/см соответственно. При этом последняя величина существенно ниже, чем  $\Phi_{O_2}$  и  $\Phi_{COOH}$ , что свидетельствует о высокой устойчивости хромофорных звеньев, точнее их агрегированных форм.

Исследование пленок ПМФИА и 4,8-СПА методом ЭПР показывает, что в них еще до облучения присутствует достаточно высокая концентрация свободных радикалов, обусловленная примесью парамагнитных ионов или фотохимической генерацией радикалов при хранении пленок (рис. 5). Облучение пленок в вакууме вызывает в обоих случаях увеличе-

Таблица 4

Значения скоростей  $v_{O_2}$  и  $v_{COOH}$ , квантовых выходов  $\Phi_{O_2}$  и  $\Phi_{COOH}$ , измеренные при облучении на воздухе, а также концентраций радикалов, измеренные при облучении в вакууме для пленок ПМФИА и 4,8-СПА

Полимер	$v_{O_2}^* \cdot 10^9$ , моль/см <sup>2</sup> ·мин	$\Phi_{O_2}^* \cdot 10^4$	$v_{COOH}^* \cdot 10^9$ , моль/см <sup>2</sup> ·мин	$\Phi_{COOH}^* \cdot 10^4$	$\text{c} \cdot 10^{-13}$ , спин/см <sup>2</sup>	
					начальная	стационарная
ПМФИА	3,1	3,9	6,0	2,1	0,1	1,1
4,8-СПА	1,9	2,4	5,0	1,7	0,1	—

\* Интенсивность света  $8,0 \cdot 10^{-6}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·мин.

\*\* Интенсивность света  $2,8 \cdot 10^{-7}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·мин.

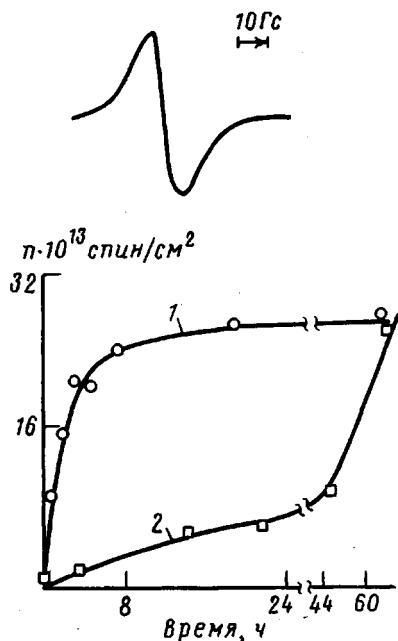


Рис. 5. Вид спектра ЭПР образца пленки сополимера 4,8-СПА после облучения в вакууме в течение 67 ч и зависимость содержания парамагнитных центров в пленках ПМФИА (1) и 4,8-СПА (2) от времени облучения

ние концентрации радикалов, имеющих синглетный спектр, причем до экспозиции 24 ч скорость накопления радикалов в случае 4,8-СПА существенно ниже, чем в случае немодифицированного ПМФИА. Малая интенсивность сигнала и большая ширина, характерная для твердой фазы, затрудняют его интерпретацию с целью установления структуры радикала.

Применительно к ПМФИА изменение концентрации радикалов при длительном облучении носит сложный характер, свидетельствующий о стационарном протекании процесса. Низкая стационарная концентрация радикалов обусловлена, по-видимому, тем, что гибель их определяется фотопревращением.

Для оценки квантового выхода фотопревращения радикалов  $\Phi$  и квантового выхода их накопления  $\Phi_n$  использовали известные соотношения

$$v_n = c \int_{\lambda} \phi \epsilon I \quad (1)$$

$$\Phi_n = v_n / I, \quad (2)$$

где  $v_n$  — скорость инициирования,  $c$  — концентрация радикалов,  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции,  $I$  — интенсивность света.

Принимая  $\epsilon$  для радикалов  $\sim 10^4$  л/моль·см,  $I = 4 \cdot 10^7$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·мин, и определив из экспериментальных данных для немодифицированного ПМФИА (рис. 5)  $v_n = 4,4 \cdot 10^{-12}$  моль/см<sup>2</sup>·мин, получим  $\Phi = 0,01$  и  $\Phi_n = 1,1 \cdot 10^{-5}$ .

С учетом того, что значение  $v_n$  для пленок ПМФИА и 4,8-СПА, определенные по начальным участкам зависимостей содержания парамагнитных центров от продолжительности облучения (рис. 5), различаются более чем в 10 раз, величина  $\Phi_n$  (при допущении близости  $\epsilon$ ) для 4,8-СПА на порядок уступает этой величине, рассчитанной для ПМФИА.

Как вытекает из полученных результатов, квантовый выход накопления радикалов в условиях вакуума существенно ниже, чем квантовый выход фотоокисления. Такая закономерность, известная для других твердых полимеров, объясняется тем, что на воздухе квантовый выход фотоинициирования повышается вследствие увеличения выхода радикалов из клетки в присутствии кислорода [14].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барашков Н. Н. // Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1990. 68 с.
2. Барашков Н. Н. Структурно-окрашенные полимеры и материалы на их основе. М., 1987. 80 с.
3. Барашков Н. Н., Рыжакова Н. В., Нурмухаметов Р. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 356.
4. Яковлев Ю. Ю., Нурмухаметов Р. Н., Клименко В. Г., Барашков Н. Н. // Журн. прикладной спектроскопии. 1990. Т. 53. № 3. С. 396.
5. Ефремкин А. Ф. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1986. 196 с.
6. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизации полимеров. М., 1979. 344 с.
7. Козел С. И. // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ГОИ, 1987. 21 с.
8. Рафиков С. Р., Будгов Б. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
9. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М., 1988. 435 с.
10. Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л., 1983. 272 с.
11. Васнев В. А., Кучанов С. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В., Окулевич П. О. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 3. № 7. С. 1629.
13. Мильхикер П. Д., Нурмухаметов Р. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 640.
14. Иванов В. Б., Бутягин Г. П., Шляпинтох В. Я. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 3. С. 645.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
20.06.90

Yu. Yu. Yakovlev, N. N. Barashkov, V. B. Ivanov,  
R. N. Nurmukhametov, V. G. Klimenko, K. G. Khabarov,  
N. I. Kuz'min, V. V. Selikhov

### STRUCTURE, SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES AND PHOTOOXIDATIVE STABILITY OF STRUCTURE-COLORED AROMATIC POLYAMIDES

#### Summary

Absorption spectra and fluorescence of solutions and films of polymethaphenylene isophthalamide having diaminoanthraquinone fragments in the backbone and of amino-benzoylamino- and dibenzoylamino-derivatives simulating the chromophoric units of the polymer chain have been studied. On the basis of the comparative analysis of the spectral-luminescent properties of these objects the character of the distribution of chromophoric groups in macromolecules was determined. For polyphthalimide modified with 4,8-diamino-1,5-dioxyanthraquinone units the features of photooxidation and accumulation of free radicals were studied. The quantum yields of oxygen absorption and carboxyl groups formation for films of this polymer irradiated with the light of  $\lambda = 240-280$  nm are lesser by 1,63 and correspondently by 1,24 fold, than for nonmodified polyphthalimide films.