

УДК 541(64+127+14):535.37

## НЕЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ СПАДА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОСЛЕДЕЙСТВИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИАМИДА ОТ ПРИСУТСТВИЯ БЕНЗОФЕНОНА КАК ФОТОИНИЦИATORA<sup>1</sup>

© 2000 г. Л. М. Постников\*, А. В. Виноградов\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт кристаллографии Российской академии наук  
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 01.07.99 г.

Принята в печать 31.08.99 г.

Прямой проверкой установлено отсутствие влияния бензофенона как фотоинициатора окисления полиамидов на кинетику их хемилюминесценции после облучения. Определено условие такой независимости. Этим существенно расширяются возможности применения хемилюминесцентных методов для изучения закономерностей рекомбинации пероксильных макрорадикалов в широком диапазоне их концентраций, когда становятся отчетливыми проявления неклассической кинетики процесса рекомбинации.

Проведенный нами ранее анализ кинетики различных режимов фотоокисления алифатических ПА показал [1], что в случае инициирования этого процесса бензофеноном можно сильно увеличивать скорость окисления, не влияя на концентрацию промежуточного продукта – кетоамида, являющегося главным переносчиком кинетических цепей при несенсибилизированном фотоокислении. Такая особенность бензофенона свидетельствует о его практически полной химической инертности во всех стадиях цепного окисления ПА, кроме фотохимического инициирования.

В свою очередь это позволяет рассчитывать, что бензофенон может быть использован для создания в ПА повышенных концентраций свободных радикалов и изучения их дальнейшего поведения без опасности осложнения наблюдаемой кинетики побочными реакциями.

Возможность такого применения бензофенона представляет, в частности, значительный интерес в связи с развитыми в последнее время хемилюминесцентными методами исследования постэф-

фекта фотоокисления ПА [2, 3]. Высокая чувствительность этих методов позволяет следить за малыми концентрациями пероксильных макрорадикалов РО<sub>2</sub>, ведущих цепь окисления, когда становятся отчетливыми проявления негомогенного характера кинетики процесса.

Однако для возможности его использования в хемилюминесцентных методах бензофенон должен быть инертным не только в "темновых" реакциях. В достаточно сложной системе нельзя, например, заранее исключить какую-либо из форм его участия в процессах переноса энергии возбуждения, которое могло бы повлиять на наблюдавшую хемилюминесценцию (ХЛ). Поэтому требуется непосредственная проверка влияния бензофенона на ХЛ полиамида, облученного именно в тех условиях, где кинетические закономерности ХЛ без бензофенона уже известны. Такая проверка была целью настоящей работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали экстрагированные в гептане пленки поликапролактама промышленного производства (**ПК-4**) толщиной 50 мкм и очищенный перекристаллизацией бензофенона. Полимер до

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32013).

введения бензофенона подвергали предварительному фотоокислению под действием света с длиной волны 360–440 нм, не поглощаемого его собственными хромофорными группами, в режиме, обеспечивающем установление стационарных концентраций промежуточных продуктов окисления (см., например, работу [2]). Затем методом диффузии из раствора в этаноле в пленки ПА вводили бензофенон в концентрации 0.02 моль/л, контролируя его концентрацию спектрофотометрически. Высушенные образцы вновь подвергали облучению различной длительности тем же светом, а затем измеряли затухание их ХЛ на установке СНК-7 [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображены кинетические кривые спада интенсивности ХЛ образцов ПА после облучения их светом с интенсивностью  $I_0 = 5.6 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с. Кривые относятся соответственно к образцам без бензофенона, 75 мин облучения; после добавления бензофенона, 5 и 45 мин облучения.

Началом отсчета времени везде является момент регистрации первой экспериментальной точки без учета не вполне определенного времени задержки  $t_1$  после прекращения облучения. Характер наблюдаемого спада, очевидно, не соответствует кинетическим кривым второго порядка. Параметры этих кривых оценивали методом нелинейной регрессии с позиций фрактальной модели, которая уже дала удовлетворительные результаты при изучении постэффекта в других режимах фотоокисления ПА [3].

В основе модели лежит представление, что “константа скорости”  $k_t$ , рекомбинации радикалов, вызывающей ХЛ, изменяется во времени  $t$ , причем изменение  $k_t$  определяется величиной  $d_s$  “спектральной размерности” [4] пространства случайных блужданий этих радикалов

$$k_t = k_0 t^{\frac{d_s}{2} - 1}, \quad (1)$$

где  $k_0$  – константа,  $t > 1$  или  $\sim 1$ .

Этой моделью задается кинетическое уравнение спада интенсивности ХЛ (зависимость  $I_{\text{хл}}$  от  $t$ ), содержащее четыре параметра, определяемых с

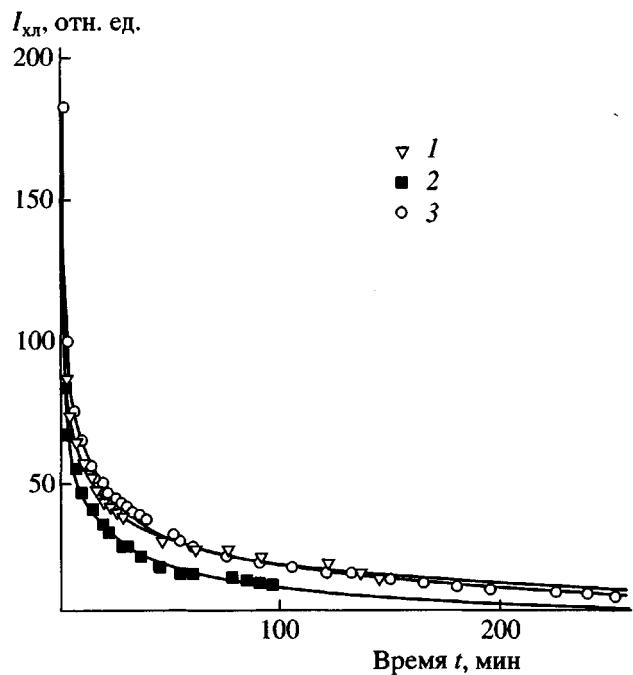


Рис. 1. Кинетические кривые спада хемилюминесценции  $I_{\text{хл}}$  в постэффекте облучения ПА светом с длиной волны 360–440 нм без добавок бензофенона (1) и после добавления бензофенона (2, 3). Время облучения 75 (1), 5 (2) и 45 мин (3).

хорошей точностью [3] из всей совокупности экспериментальных данных

$$I_{\text{хл}} = I_1 \left( 1 + \frac{t}{t_1} \right)^{\frac{d_s}{2} - 1} \times \left\{ 1 + \frac{\beta 4k_0 [\text{PO}_2]_1}{d_s} \left[ \left( \frac{t_1 + t}{2} \right)^{\frac{d_s}{2}} - t_1^{\frac{d_s}{2}} \right] \right\}^{-2}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{хл}}$  – интенсивность ХЛ в относительных единицах (в данном случае – в мм шкалы самописца);  $I_1$ ,  $t_1$ ,  $d_s$ ,  $\beta 4k_0 [\text{PO}_2]_1$  – параметры. Здесь  $I_1$  – интенсивность ХЛ в момент  $t_1$  (при  $t = 0$ ) первого отсчета;  $[\text{PO}_2]_1$  – концентрация радикалов в этот же момент времени;  $\beta$  – коэффициент порядка 0.01, означающий, что в ПА источником ХЛ является рекомбинация одинаковых макрорадикалов  $\text{PO}_2$ , а не главный процесс обрыва кинетических цепей, определяемый рекомбинацией макро- и микрорадикалов [3]. Значения найденных параметров представлены в таблице. Как видно, параметр  $I_1$

## Значения найденных параметров

Номер кривой	$I_1$	$t_1, \text{мин}$	$d_s$	$\beta 4k_0[\text{PO}_2]_1$
1	85.25	3.38	1.352	0.0094
2	82.37	2.48	1.342	0.0236
3	179.13	0.62	1.349	0.0170

практически совпадает с экспериментальными значениями первых точек регистрации ХЛ, характеризуя тем самым точность метода регрессии. Убедительно и постоянство величины  $d_s$ .

После подстановки найденных параметров в уравнение (2) и перехода к реальному масштабу времени постэффекта  $t + t_1$  (вместо  $t$ ) можно получить более наглядное представление данных рис. 1. Для этого умножим обе части уравнения (2) на множитель

$$\left\{ 1 + \frac{\beta 4k_0[\text{PO}_2]_1}{d_s} \left[ (t_1 + t)^{\frac{d_s}{2}} - t_1^{\frac{d_s}{2}} \right] \right\}^2 = \\ = ([\text{PO}_2]_1 / [\text{PO}_2])_{\text{хл}}^2,$$

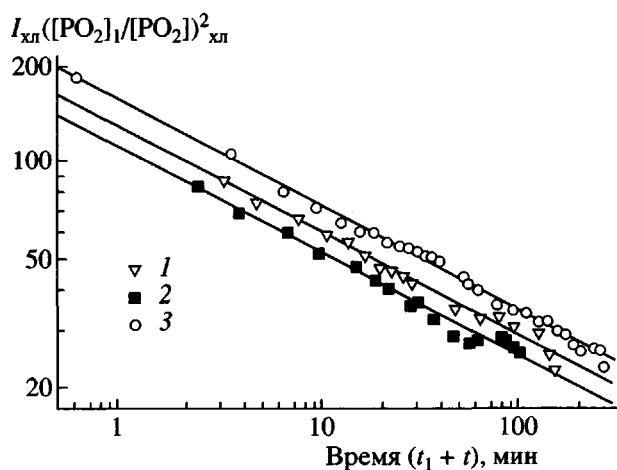


Рис. 2. Представление данных рис. 1 в координатах уравнения (3) в двойной логарифмической шкале. Обозначения те же, что и на рис. 1.

описывающий часть спада ХЛ, зависящую непосредственно [3] от убыли концентрации радикалов. Тогда в полученном уравнении

$$I_{\text{хл}} \left( \frac{[\text{PO}_2]_1}{[\text{PO}_2]} \right)_{\text{хл}}^2 = I_1 \left( \frac{t_1 + t}{t_1} \right)^{\frac{d_s}{2} - 1} \quad (3)$$

остается только прямая характеристика зависимости эффективной "константы скорости"  $k_t$  от времени  $t_1 + t$ . В двойных логарифмических координатах эта зависимость должна быть линейной с уже известным наклоном  $d_s/2 - 1 \approx -1/3$ , что и видно из рис. 2.

Чтобы оценить долю бензофенона, израсходованную на образование радикалов  $\text{PO}_2$ , воспользуемся известным выражением [5]

$$\frac{c}{c_0} = 10^{-I_0 \Phi \varepsilon t}, \quad (4)$$

где  $c_0$  и  $c$  – начальная и текущая концентрации бензофенона соответственно;  $\Phi$  – квантовый выход его расходования;  $I_0$  – интенсивность поглощаемого им света;  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции (в десятичной шкале);  $t$  – время облучения. Величины  $\Phi$  и  $\varepsilon$  известны из литературы [5, 6] и составляют соответственно  $\Phi = 0.4$  моль/Эйнштейн и  $\varepsilon = 40$  л/моль см (для длины волны света 365 нм). В используемом нами свете 360–440 нм бензофеноном поглощается практически только ртутная линия 365 нм, на которую приходится [7] ~40% энергии источника света, т.е.  $I_0 \approx 0.4 \times 5.6 \times 10^{-8} = 2.24 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с. Подставляя эти множители в уравнение (4) (соблюдая единую систему размерностей), получаем

$$c = c_0 \times 10^{-0.00036t} \quad (5)$$

( $t$  – в секундах). Отсюда следует, что через 5 мин облучения (кривая 2) расходуется 22% бензофенона, а через 45 мин (кривая 3) – 90%. Этим показано, что как присутствие, так и расходование бензофенона в ПА не оказывают влияния на кинетику ХЛ в постэффекте облучения, т.е. хемилюминесцентные методы можно (в определенных условиях) использовать для изучения механизмов не только прямого, но и сенсибилизированного фотоокисления ПА.

Вместе с тем получением данного результата завершается сопоставление кинетики ХЛ с более ранними результатами [1, 8, 9] по поглощению кислорода в различных стационарных режимах фотоокисления ПА, охватывающих все практически значимые условия протекания этого процесса. Проведенное сопоставление показывает полную совместимость данных, полученных в независимых экспериментах, а, следовательно, и подтверждает предложенный в работе [1] механизм фотоокисления ПА. Одновременно использование ХЛ создает возможность и для необходимой детализации этого механизма.

Имея здесь еще одно подтверждение некоторой "универсальности" параметра  $d_s \approx 4/3$ , который ранее был получен нами в постэффектах различных режимов неинициированного фотоокисления ПА [2, 3] и радиационного окисления ПП [10], очевидно, можно исключить случайность полученного экспериментального факта. Эта величина спектральной размерности известна для многих объектов различной физической природы и, в частности, считается теоретически обоснованной [4] для элементарных реакций бимолекулярной рекомбинации частиц одного сорта ( $A + A \rightarrow$  продукты). Однако экспериментальное подтверждение теории до наших работ известно только для простейших и достаточно экзотических реакций, таких как рекомбинация экситонов и триплетного нафталина при очень низких температурах [4].

Вначале теория связывала величину  $d_s = 4/3$  только с одной моделью – перколяционным кластером [11], но затем выяснилось, что она присуща целому классу случайных фракталов [12]. Для выбора между ними пока нет серьезных оснований, но путь к нему должен определяться изучением кинетики формирования этих фракталов. Известно [3], что в отсутствие добавленных фотонициаторов необходимым условием получения стабильных результатов по кинетике ХЛ (характеризуемых величиной  $d_s \approx 4/3$ ) является достаточно длительное облучение полимера. Воспроизводимость кинетики ХЛ обеспечивается предварительным достижением стационарного состояния, т.е. установлением стационарных концентраций промежуточных продуктов фотоокисления и образованием из них ограниченного диффузий агрегата (кластера), определяющего возможные пути сближения радикалов перед их рекомбинацией. (Достигнутое распределение

концентраций радикалов является в общем случае непуассоновским.)

Как видно, добавление в такую систему бензофенона не изменяет кинетику наблюдаемой ХЛ даже после кратковременного облучения. По-видимому, это означает, что сформированный предварительным облучением (и определяющий кинетику ХЛ) кластер является сравнительно устойчивым образованием (не меняющимся при добавлении бензофенона). Для более подробного изучения его свойств наиболее чувствительным инструментом остается ХЛ, которую теперь следует применить к рассмотрению фотоокисления ПА в настационарных режимах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников Л.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1152.
2. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 950.
3. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 706.
4. Kopelman R. // Science. 1988. V. 241. P. 1620.
5. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
6. Вичутинская Е.В., Марголин А.Л., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1284.
7. Зайцев В.А., Николаев С.Н. Краткий справочник по электровакуумным приборам. М.: Энергия, 1965.
8. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 31.
9. Постников Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 584.
10. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 643.
11. Alexander S., Orbach R. // J. Phys. Lett. (Paris) 1982. Т. 43. Р. L625.
12. Leyvraz F., Stanley H.E. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. № 22. Р. 2048.

# The Kinetics of Chemiluminescence Decay in the Post Photooxidation of a Polyamide. Independence on the Presence of Benzophenone Used as Photoinitiator

L. M. Postnikov\* and A. V. Vinogradov\*\*

\**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

\*\**Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia*

**Abstract**—Direct investigation showed that benzophenone used as a photoinitiator of oxidation of polyamides shows no effect on the kinetics of their chemiluminescence upon irradiation. The condition for the occurrence of this phenomenon was established. This makes it possible to significantly widen the possibility for the application of chemiluminescence methods to study the recombination of peroxy macroradicals within a wide concentration range, when manifestation of the nonclassical kinetics of the recombination process becomes distinct.