

УДК 678.01:53

**О ПРОЗРАЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ
ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Л. В. Сергеев

Спектры поглощения органических соединений свидетельствуют [1—4], что существует очень мало веществ, прозрачных во всей видимой части спектра и имеющих предел пропускания при длине волн короче 3000 Å. В то же время необходимы высокомолекулярные клеи, прозрачные в УФ-области спектра до 2350 Å. Они нужны для склеивания оптических деталей ультрафиолетовой и люминесцентной микроскопии. Существующие оптические клеи прозрачны, начиная, примерно, с длины волн порядка 3000 Å.

Нами был предпринят анализ литературных данных по спектрам поглощения многочисленных органических соединений. Было показано, что границей пропускания от 2100 Å до 2250 Å, при полной прозрачности в видимой области, обладают представители алифатического ряда C_nH_{2n+2} , если n не превышает 5, спирты ряда $C_nH_{2n+1}OH$ или $C_nH_{2n}(OH)_2$, если n не превышает 2, альдегиды ряда $C_nH_{2n+1}COH$, если n равно 1 и соответствующие соединения с несопряженными двойными связями. Эти соединения условно отнесены нами к соединениям первой группы. К этой же группе были отнесены циклические соединения типа $C_nH_{2n+2}C$ 4 и 5 звеньями; у них атомы водорода могут быть замещены на группы OH. Как видно из последующего, в этой же области спектра могут быть прозрачны и другие группы соединений, здесь не упомянутые.

Ко второй группе соединений мы отнесли вещества с границей поглощения от 2300 Å до 2500 Å; таким пропусканием обладают представители алифатического ряда C_nH_{2n+2} , если n не превышает 6, спирты (см. выше) с n до 3, альдегиды с n до 2, эфиры ряда $C_nH_{2n+1}OCOC_mH_{2m+1}$ с $n+m$ до 4, галоидозамещенные ряды $C_nH_{2n+1}gal$ с n до 3. К этой же группе относятся соответствующие соединения с несопряженными двойными связями и циклические соединения с 6 членами в кольце типа C_nH_{2n+2} , у которых атомы водорода могут быть замещены на группы OH.

На основании этих данных был осуществлен синтез высыхающего клея—раствора поливинилацетата, с молекулярным весом около 20 000, в циклогексаноле. Винилацетат $CH_3OCOCH-CH_2$ и циклогексанол $C_6H_{11}OH$ относятся ко второй группе упомянутых выше соединений и должны были дать клей с границей пропускания от 2300 до 2500 Å.

На рис. 1 приведены кривые пропускания компонентов клея (кривые 2, 3, 4) и 50%-ного раствора поливинилацетата в циклогексаноле (кривая 1, a), при толщине слоя равной 3 мм. Пропускание склеивающего слоя, толщиною около 20 мк, между пластинами кварца, после удаления растворителя показано на кривой 1. Граница пропускания клея лежит около 2500 Å для слоя в 3 мм, а слой в 20 мк пропускает 60% света при 2350 Å. Таким образом, был получен клей со степенью прозрачности в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, отвечающей соединениям второй группы.

Обращает на себя внимание тот факт, что границы пропускания винилакетата и 50%-ного раствора полимера в циклогексаноле мало отличаются друг от друга, хотя молекулярный вес после полимеризации увеличивается почти в 290 раз и число атомов углерода в основной цепи достигает 580, вместо 4 в исходном мономере. В то же время мономерный эфир типа ви-

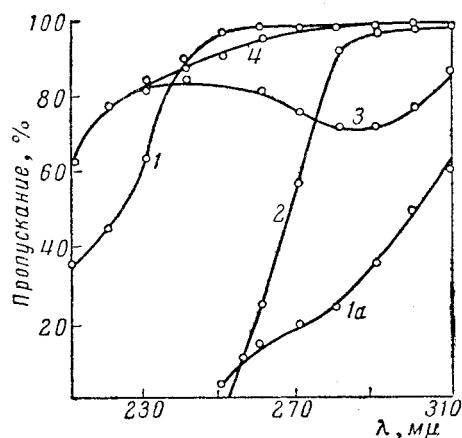
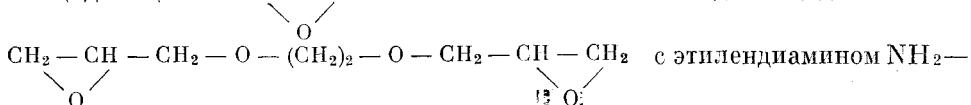


Рис. 1. Кривые пропускания слоев клея из винилакетата и его компонентов между пластинами кварца:

1 — клей из винилакетата, слой толщиной 20 мкм; 1a — то же, толщина слоев для кривых 1a, 2, 3, 4 — 4 мкм; 2 — моновинилакетат; 3 — циклогексанол; 4 — этиловый спирт

нилацетата, но с $n + m$, большим 4 (вместо 4), имеет границу пропускания в области длин волн, значительно больших 2500 Å.

В качестве исходных материалов для синтеза kleев, отвердевающих за счет полимеризации, были выбраны продукты взаимодействия глицидилацетата $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{OC} - \text{O} - \text{CIS}_3$ или диглицидилгликоля



— $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$. Последнее соединение по своим оптическим свойствам относится ко второй группе. К этой же группе могут быть причислены и первые два, хотя эпоксидные соединения при нашем анализе не

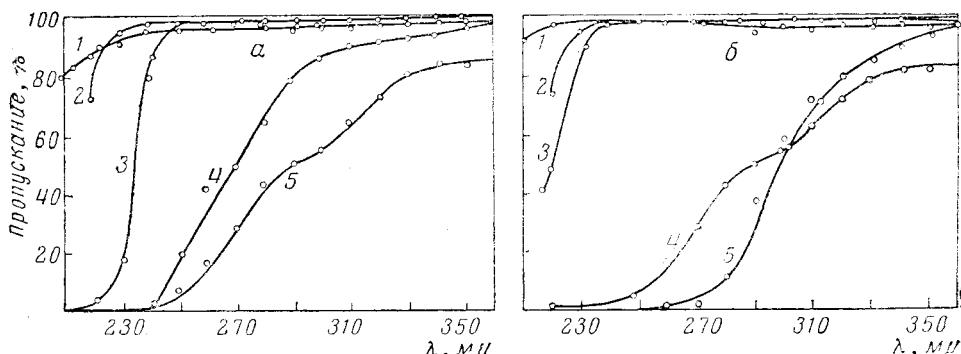


Рис. 2, a, б. Кривые пропускания слоев kleев из диглицидилгликоля и глицидилацетата и их компонентов между пластинами кварца:

1 — диглицидилгликоль (a) и глицидилацетат (b); 2 — этилендиамин (a) и (b); 3 — продукты сочетания диглицидилгликоля (a) и глицидилацетата (b); толщина слоев для кривых 1a и 1b, 2, 3a и 3b — около 20 мкм; 4 — диглицидилгликоль (a) и глицидилацетат (b); 5 — этилендиамин (a) и (b); толщина слоев для кривых 4 и 5 (a) и (b) 2 мкм

рассматривались. Кривые пропускания диглицидилгликоля ст. кип. 112—118°, этилендиамина и продуктов их отверждения при толщине слоя около 20 мкм приведены на рис. 2, a (см. кривые 1, 2, 3). Пропускание исходных веществ в слое 2 мкм показано на кривых 4 и 5. Аналогичные характеристики исходных соединений и kleя из глицидилацетата (с температурой кипения 45—47° при 7—9 мкм) даны на рис. 2, б. Как и в случае высыхающего kleя, полимеризующиеся kleи также оказались прозрачными при

толщине склеивающего слоя в области 2350 Å на 60% (рис. 2,а) и на 75% (рис. 2,б). В этом случае еще более убедительно показано, что продукты отверждения (с высокой степенью полимеризации) обладают прозрачностью, близкой к таковой у исходных мономеров.

Экспериментальная часть

Раствор винилацетата с пропусканием согласно кривой 4 (рис. 1) в этиловом спирте в соотношении 4 : 1 полимеризовали при температуре кипения в кварцевой колбе под воздействием УФ лучей лампы ПРК-2. Полимеризацию вели до прекращения увеличения вязкости. Спирт заменяли циклогексанолом под вакуумом. Полученный раствор использовали в качестве клея.

Уксусноглицидиловый эфир синтезировали по методике [5] и отверждение вели этилендиамином.

Диглицидиловый эфир синтезировали по методике [6] и отверждение вели также этилендиамином.

Выводы

1. Приведены общие формулы органических соединений с границей пропускания около 2100—2250 Å и около 2350—2500 Å и одновременно прозрачных в видимой области спектра.

2. Показано, что граница пропускания указанных соединений меняется мало при переходе из мономерного в полимерное состояние, т. е. при увеличении молекулярного веса в сотни раз.

3. Установлено в то же время, что граница пропускания значительно передвигается к видимой области, если число атомов С в мономерном звене возрастает всего лишь на 1—2, против предусмотренного в общих формулах, согласно изложенных выше выводов.

4. Выбраны мономеры и получены высыхающий и полимеризующиеся клеи, обладающие прозрачностью на 60—75% в слое, толщиной около 20 мк при длине волны 2350 Å.

Поступила в редакцию
22 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ramart-Lucas, Traite de chimie Organique, II Fasc., 1, 59, 1936.
2. J. Martinet, Traite de chimie Organique, II Fasc., 11, 653, 1936.
3. R. A. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet spectra of aromatic compounds. N. Y. Wiley; London, Chapman, 1951.
4. H. M. Herzchenson, Ultraviolet and visible adsorption spectra, N. Y. Acad. press., 1956.
5. M. H. Gegerfeldt, Ber., 8, 186, 1875; Bull. Soc. chimiq., Paris, XXIII, 160, 1875; M. Breslauer, J. f. prakt. Chem., 2, 190, 1879.
6. G. Cohen, H. C. Haas, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1733, 1953.

TRANSPARENCY OF POLYMERS IN THE ULTRAVIOLET REGION

L. V. Sergeev

Summary

General formulas are presented for organic compounds transparent in the ultraviolet and without absorption bands in the visible region of the spectrum. It has been shown that if the number of C atoms in the monomer are by 1 or two units more than that provided for in the general formulas the transparency boundaries are considerably shifted towards the visible region, whereas polymerization, that is increase in molecular weight by several hundredfold, has little effect on the transmission region.