

перекрывания π-электронами винильной группы образующейся связи нуклеофил — углерод и разрывающейся — углерод — уходящая группа в случае прохождения реакции по S_N2 -механизму [1, 2]. Возможно, что влияние оказывает и плоскостное строение аллильного карбкатиона. Для этилового, бутилового и изопропилового эфиров точки перегибов прямых сдвинуты в сторону наиболее низких степеней замещения соответственно увеличению их объема и положительного индуктивного эффекта. Раньше всего наблюдается перегиб прямой, показывающей зависимость $\lg k$ от α для бензилового эфира, т. е. в том случае, когда присоединяемый к цепи полимера радикал имеет наибольший объем и более резкое отличие по своей природе от природы функциональных групп исходного полимера.

Выводы

1. Установлено, что наблюдаемое по мере образования простых эфиров полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта изменение скорости реакции в каждом отдельном случае определяется не только природой алкильной группы, но и составом исходного полимера.

2. Процесс эфиризации сополимера виниленгликоля и винилового спирта идет с ускорением до более глубоких степеней превращения по сравнению с реакциями эфиризации гомополимеров — поливинилового спирта и поливиниленгликоля.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
2 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волкова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б11, 95, 1969.
2. М. В. Волкова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б12, 62, 1970.

УДК 541.74:547.97:541.18

О ПРИРОДЕ СТУДНЕОБРАЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Л. Г. Дубина, Н. Л. Кузнецова, Л. И. Хомутов,
Е. П. Корчагина*

Изучение взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами и ионами касается вопросов, являющихся коренными одновременно в двух проблемах — проблеме комплексообразования низкомолекулярных веществ с высокомолекулярными и проблеме механизма студнеобразования малоизученного типа студней «спицовых» низкомолекулярным компонентом.

Большинство авторов концентрирует все внимание на изменениях, происходящих только с красителями, игнорируя роль полимера и его структурных особенностей. Восполнить этот пробел мы пытались при спектрофотометрическом изучении взаимосвязи комплексообразования и студнеобразования в системе поливиниловый спирт (ПВС) — конго красный — вода [1]. В данном исследовании различные красители играли роль не только спивающих агентов и зондов для оценки структуры узла, но и явились носителями типичных функциональных групп, определяющих природу связи в узлах каркаса студня. Наряду с полимерами, которые не способны без введения красителей давать студни в обычных условиях

(ПВС), были изучены полимеры, которые давали студни и без введения добавок низкомолекулярного компонента (триацетат и диацетат целлюлозы, желатина, агар, агароид).

Характеристика используемых образцов ПВС (А, В, С и Д) дана в работе [1]. Желатина — марки «Пищевая», диацетат целлюлозы содержал 56, триацетат целлюлозы — 61% связанной уксусной кислоты. Концентрация студня ПВС — 10, желатины — 5, ди- и триацетата целлюлозы — 2, агара — 0,6, агароида — 3,5%; концентрация вводимых красителей — 1%. Дифференциальные спектры растворов и студней снимали на спектрофотометре СФ-4. Для получения спектров студней кюветы толщиной от 0,01 до 1 мм заполняли горячими фильтрованными растворами, которые застудневали в кювете. Определение модуля упругости студней проводили на вторые сутки после их приготовления с помощью прибора Вайлера — Ребиндера.

Изучение этих систем проводили с учетом степени кристалличности полимера, а метод спектрофотометрии позволял решить вопрос о природе узлов каркаса студня по характеру комплексообразования студнеобразующих ингредиентов. То удивительное обстоятельство, что комплексы одного и того же красителя с полимерами различного химического происхождения имеют либо одинаковые, либо очень близкие по значению $\lambda_{\text{макс}}$, свидетельствует, по нашему мнению, о том, что большую роль в процессе комплексообразования играют определенные структурные участки макромолекул, чем химический «скелет» полимера (табл. 1).

Роль степени кристалличности ПВС в процессе его студнеобразования с двумя азокрасителями (конго красным и хризоидином) видна из данных табл. 2. Концентрированные растворы, содержащие аморфный ПВС,

Таблица 1
Комплексуемость красителей с полимерами различной степени кристалличности
(по данным разных авторов)

Полимер	Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{красите-ля, } \text{мм}}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ком-}} \text{plexов, } \text{мм}$	
			λ_1	λ_2
Целлюлоза [2]	Конго красный	497	510	—
Метилцеллюлоза [3]		497	520	—
NaKМЦ *		497	—	542
ПВС *		497	510	540
ПВС (аморфный) *		497	—	540
Крахмал *		497	520	—
КМЦ [4]	Толуидиновый голубой	600; 630	—	550
Агар [4]		600; 630	—	540
Na—сульфированный ПВС [4]		600; 630	—	540
Агар *	Метиленовый голубой	610; 665	—	550
Агароид *		610; 665	—	550
Желатина [4]	Толуидиновый голубой	600; 630	—	560

* Собственные данные.

Таблица 2
Влияние степени кристалличности образцов ПВС на студнеобразование
в присутствии азокрасителей ($c_{\text{ПВС}} = 10\%$, $c_{\text{красителя}} = 1\%$)

Образцы ПВС	Содержание ацетатных групп, %	Относительная степень кристалличности $I = \frac{D_{1141} \text{ см}^{-1}}{D_{2940} \text{ см}^{-1}}$	Жесткость студней $E \cdot 10^{-8}$, дин/см ²	
			конго красный	хризоидин
А	13,3	0,00	0	0
Д	1,7	0,60	330	2000
С	0,4	0,66	450	3900

имеющий группы, стерически препятствующие сближению макромолекул (13,3% ацетильных групп), не застуживаются в присутствии указанных красителей. Чем больше степень кристалличности образца, тем больше и модуль упругости E_1 студня, спитого красителем. В то же время, чем меньше молекула азокрасителя, тем легче, очевидно, она диффундирует в наиболее упорядоченные участки макромолекул ПВС, тем прочнее образуется студневый каркас и, одновременно, продолжительнее время созревания такого студня (3 часа для хризоидина вместо 10—15 мин. для конго красного). Особенность наглядно видна роль размера молекулы красителя в процессе студнеобразования ПВС (табл. 3).

Уменьшение молекулы красителя в ряду бензопурпурин 4Б — конго красный — хризоидин сопровождается увеличением модуля упругости студней (табл. 3). В присутствии эквимолярных количеств этих красителей модуль студня с хризоидином в 7 раз больше модуля студня с конго красным и в 140 раз больше, чем с бензопурпурином 4Б.

В процессе комплексообразования, сопровождающегося студнеобразованием, главными функциональными группами красителей различных классов являются OH, NH₂, NH и N = N, дающие водородные связи с OH, NH и CO-группами полимера (табл. 4).

Введение метанилового желтого, метилового оранжевого и метилового красного, не имеющих в молекуле свободных NH₂- и OH-групп (в сочетании с азогруппой), не приводит к студнеобразованию ПВС. Сочетание же даже одной азогруппы с одной или двумя группами NH₂ или OH является благоприятным для образования студня, если краситель не связан внутримолекулярными H-связями в ассоциаты. Гидрофобные взаимодействия не вносят вклада в прочность студня (студни агара с метиленовым голубым, а также ПВС с метилоранжем, т. е. красителями, не образующими водородных связей). Падение величины E_1 студней агара в присутствии

Таблица 3

Студнеобразующая способность азокрасителей с ПВС в зависимости от размера молекулы красителя
(Образец В, $c_{\text{ПВС}} = 10\%$)

Краситель	Структурная формула	$\lambda_{\text{макс-комплекс}}$	Жесткость студней $E_1 \cdot 10^{-8}$, дин/см ²
Трипановый синий		605; 645	Студней нет
Бензопурпурин 4Б		510	19
Конго красный		510; 540	280
Хризоидин		450	3800

Таблица 4

Спектрофотометрическая характеристика типа взаимодействия
«краситель — полимер — вода»

Полимер	Краситель (в оптимальных концентрациях для студнеобразования)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{комплекса}}$, мк	Относительная жесткость студня E_1/E_0 *	Функциональные группы красителя
1. Комплексообразование				
Появление нового максимума				
ПВС (образец В)	Конго красный	510; 540	500/0	2NH ₂ ; 2N = N
	Бензопурпурин 4Б	510	19/0	2NH ₂ ; 2N = N; 2CH ₃
	Кислотный хром сине-черный	~640	491/0	2OH; N = N
Возрастание поглощения				
Желатина Триацетат целлюлозы **	Феноловый красный	560	23/13	2OH
	Хризоидин	460	14/14	2NH ₂ ; N = N
Гипсохромное или батохромное смещение (гипохромный эффект)				
ПВС (образец В)	Хризоидин	445←455	3800/0	2NH ₂ ; N = N
	Основной коричневый	460→470	6/0 (через 12 суток)	7NH ₂ ; 3N = N
Желатина	Акридиновый желтый	435←440	38/13	2NH ₂ ; 2CH ₃ (N в кольце)
	Примулин	360→367	21/13	CH ₃ ; NH ₂ (3S, 3N в кольце)
Диацетат целлюлозы **	Хризоидин	460←475	10/9	(2NH ₂ ; N = N)
Комплексообразование за счет гидрофобных связей				
Агар	Метиленовый голубой	550	80/80	2N(CH ₃) ₂ (N и S в кольце)
2. Не комплексуется (спектр не меняется)				
ПВС аморфный (образец А)	Хризоидин	—	0	2NH ₂ ; N = N
ПВС частично кристаллический (образец В)	Метиловый фиолетовый	—	0	2N(CH ₃) ₂ ; NHCH ₃
	Фуксин основной	—	0	3NH ₂
3. Димеризация красителя				
Агароид	Фуксин основной	490	1680/1500	3NH ₂
	Родамин 6Ж	500	1374/1500	2NH(C ₂ H ₅); COOC ₂ H ₅ (O в кольце)
Агар	Метиловый фиолетовый	520	2000/1500	2N(CH ₃) ₂ ; NHCH ₃
	Фуксин основной	490	110/80	3NH ₂
	Метиловый фиолетовый	520	70/80	2N(CH ₃) ₂ ; NHCH ₃

* E_1 — модуль упругости студней, содержащих краситель; E_0 — то же без красителя ($E = 1 \cdot 10^3$).

** В бензиловом спирте.

П р и м е ч а н и е. Стрелки — сдвиг максимума поглощения красителя при взаимодействии его с полимером в длинноволновую (→) или коротковолновую (←) области спектра.

пиридина и мочевины свидетельствует о том, что студнеобразование агара идет с участием Н-связей.

Изложенные выше представления позволили выбрать в качестве лучших сшивящих агентов для получения новых студней для ПВС два красителя — хризоидин и кислотный хром сине-черный, а для желатины — акридиновый желтый. При их введении были получены студни с высокими механическими и термическими константами.

Спектрофотометрический метод изучения студней, полученных в присутствии различных красителей, позволяет по характеру спектрофотоме-

трических кривых составить некоторое представление о типе спивок в узлах каркаса студня. Так, по нашим представлениям, возникновение Н-связей в процессе студнеобразования и комплексообразования, сопровождающееся появлением новых полос поглощения, связано с упорядочением мономерных звеньев вокруг молекулы красителя по типу комплексообразователь — лиганды (ПВС — конго красный). В случае же появления гипсохромного или батохромного эффекта возникновение Н-связей происходит уже в жестких структурах без изменения расположения цепей (ПВС — хризоидин, желатина — акридиновый желтый). Димеризующиеся на полимере красители не способствуют студнеобразованию (агароид, фуксин основной, родамин 6Ж и метиловый фиолетовый). Отсутствие изменения на спектрофотометрической кривой при введении полимера в раствор красителя свидетельствует об отсутствии взаимодействия, а, следовательно, и студнеобразования (ПВС аморфный — хризоидин, ПВС — метиловый фиолетовый или фуксин основной).

Выводы

1. Метод спектрофотометрии окрашенных студней, а именно,— метод зондирования различными красителями,— позволяет составить представление как о природе студнеобразования, так и о природе узлов каркаса студня. Для возникновения студнеобразования необходимо либо наличие в полимере некоторой степени упорядоченности макромолекул, либо создания ее за счет спивающего агента, являющегося одновременно молекулярным зондом.

2. Взаимодействие в системах ПВС, желатина, красители — вода, сопровождающееся студнеобразованием или упрочнением уже имеющегося студня, идет с участием водородных связей. Ни гидрофобные взаимодействия, ни димеризация красителя на полимере не способствуют студнеобразованию.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
2 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. М и к у л ь с к и й, Л. Г. Д у б и н а, Л. И. Х о м у т о в, Е. П. К о р ч а-
г и н а, Высокомолек. соед., А12, 47, 1970.
2. В. В. К у р а с о в, Коллоидн. ж., 27, 396, 1965.
3. G. С e n t o l a, Tinctoria, 52, 341, 1955.
4. М. В. С а в о с т я н о в а, Успехи химии, 32, 1233, 1963.

УДК 541.64 : 532.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БЛОЧНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

*C. A. Малиновская, A. H. Гуренко, A. P. Даий,
O. A. Гундер*

В результате исследования прозрачности пластмассовых сцинтилляторов (ПС) на основе полиметилметакрилата (ПММА) с нафталином [1] было установлено, что коэффициент поглощения, измеряемый вдоль оси цилиндрических образцов, полученных при одинаковом температурном режиме