

вание продуктов хиноидного типа, которые необратимо связываются полимером, взаимодействуя с его функциональными группами. Наиболее эффективной из рассмотренных катализитических систем является комплекс на основе двухвалентного марганца и полиэтиленимина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Л. А. Биокатализаторы и их модели. М.: Химия, 1968.
2. Пшежецкий В. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
3. Ахрем А. А. Успехи химии, 1975, т. 14, № 5, с. 867.
4. Vorotynsev V. M., Kuznetsova E. P., Pyatnitskii Ju. I., Golodets G. I. Reac. Kinet. and Catal. Letters, 1980, v. 13, № 4, p. 373.
5. Hewitt D. G. J. Chem. Soc. C, 1971, v. 18, № 7, p. 2967.
6. Kotnari Vipin M., Tazuma James J. J. Catal., 1976, v. 41, N 1, p. 180.
7. Sato M., Inaki Y., Kondo K., Takemoto K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 2059.
8. Mohsen Moussavi. Water Res., 1979, v. 13, № 12, p. 1125.
9. Pierpoint W. S. Biochem. J., 1966, v. 96, № 1, p. 567.
10. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 118.
11. Пшежецкий В. С., Полинский А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 23, № 2, с. 246.
12. Савицкий А. В., Нелюбин В. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, № 10, с. 2304.

Научно-исследовательский институт биологии
при Иркутском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30.V.1983

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ ФОТОХРОМНЫХ ТИОИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРЕ

Мостославский М. А., Горбас Л. Ф., Кисилица П. П.

Диффузия молекул фотохромного красителя в полимерной матрице снижает разрешающую способность материала и уменьшает время сохранения записанной информации. В непластифицированном ПММА или ПС молекулы тиоиндигоидных красителей «зажаты» и не способны претерпевать $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризацию.

В работе [1] исследован механизм фотоизомеризации и приведена предполагаемая формула тиоиндиго фиолетового (ТФ). Краситель ТФ, содержащий дополнительно фрагмент $-\text{NHCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, называется тиоиндиго фиолетовый С (ТФС) и является красителем-мономером.

Цель настоящей работы — сопоставление коэффициентов диффузии красителя в системах дибутилфталат — полибутилметакрилат — краситель ТФ и дибутилфталат — сополимер бутилметакрилата с ТФС. Ранее диффузия тиоиндигоидных красителей в полимерах не изучалась.

Сополимеризовали ТФС, содержащий группу $\text{NHCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, с бутилметакрилатом (БМА) при 60° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в хлорбензоле. Полученный сополимер выделяли трехкратным переосаждением метанолом из раствора в хлорбензоле. Аналогично получали и высушивали до постоянного веса ПБМА. ММ сополимера и ПБМА, определенные вискозиметрически [2], практически одинаковы ($7.5 \cdot 10^5$ и $7.8 \cdot 10^5$ соответственно).

В темноте 1 г сополимера (или ПБМА) растворяли в 2 мл бензола, добавляли нужное количество ДБФ (в случае полимера также нужное количество красителя ТФ), смесь наносили равномерным слоем на горизонтальную стеклянную подложку. Давали бензолу полностью испариться при комнатной температуре сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме.

Наиболее распространенным методом изучения диффузии является метод многослойных мембран [3]. Экстрагируя краситель из каждого слоя, получали картину распределения по концентрации в зависимости от глубины проникновения в мембрану. Однако этот метод оказался непригодным в данной работе, так как, во-первых, образцы, содержащие пластификатор, невозможно затем отделить друг от друга и, во-вторых, вследствие значительной толщины образцов половинное накрашивание происходит в первом слое, что затрудняет обработку результатов. По этой причине пришлось искать более подходящий метод. Мы применили оригинальную методику, использующую способность красителей к $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризации. На плоский образец полимера размером 24×35 мм и толщиной фотохромного слоя $1-1,5$ мм, содержащий E -изомер красителя (ТФ или ТФС), накладывали непрозрачный шаблон, имеющий прорезь 10×24 мм, и засвечивали сверху светом лампы накаливания

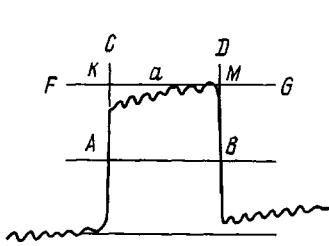


Рис. 1

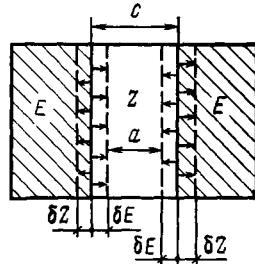


Рис. 2

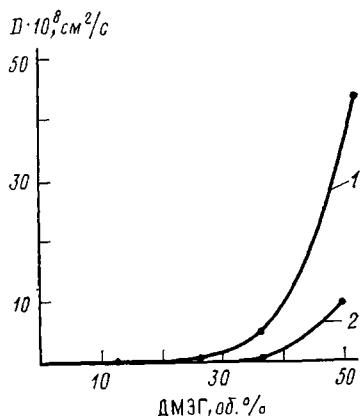


Рис. 3

Рис. 1. Регистрограмма образца: a — ширина чистой Z -формы

Рис. 2. Схематическая картина диффузии E - и Z -изомеров

Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии от состава полимерной матрицы для красителя ТФ (1) и сополимеризованного красителя ТФС (2)

типа К30-400 (ГОСТ 4019-74) сквозь светофильтр ОС-13, пока в фотохромном слое под прорезью завершалась реакция $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризации (45–600 с). Образец фотографировали в оранжевом свете на фотопленку «Свема» (ГОСТ 5.2049-73) и затем выдерживали в темноте при 24° в горизонтальном положении, повторно фотографируя через определенные промежутки времени. После завершения опыта фотопленку проявляли и каждый кадр фотометрировали на регистрирующем микротометре ИФО-451 (типичная регистрограмма приведена на рис. 1).

За счет диффузии первоначальная граница засветки размывается, причем идет одновременно диффузия молекулы E -изомера в засвеченную область и диффузия молекул Z -изомера из засвеченной области в незасвеченную (рис. 2). Полагая скорости диффузии E - и Z -изомеров одинаковыми ($\delta E = \delta Z$), считали неизменной ширину засветки c . Диффузионный путь молекул E -изомера $\delta E = (c - a)/2$. На регистрограмме размытые границы засветки будут обуславливать наклон линий AC и BD . Отрезок KM соответствует a — ширине полосы чистой Z -формы, отрезок AB — ширине первоначальной засветки c (определяли на полуысоте перепада оптических плотностей E - и Z -изомера).

Вследствие неполной вертикальности лучей и заметной толщины фотохромного слоя граница полосы при засветке несколько расплывчата, что

сказывается в непараллельности вертикальных линий регистрограммы (рис. 1). Чтобы свести неточности к минимуму, этот первоначальный наклон т. е. $(c_0 - a_0)/2$, вычитали из каждого последующего значения δE . Коэффициенты диффузии рассчитывали на основании второго закона Фика для случая нестационарного состояния диффузионного потока. Прямое фотометрирование образца на имеющейся у нас аппаратуре невозможно, так как зондирующий луч прибора в ходе измерений вызывает дополнительную $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризацию, которая практически отсутствует при фотографировании ввиду кратковременности экспозиции. При наличии более чувствительного прибора, допускающего быстрое сканирование при малой интенсивности зондирующего пучка, от фотографирования образцов можно было бы отказаться.

Как видно из рис. 3, диффузия прикрепленного к макроцепи красителя ТФС при содержании ДБФ в образце 0–25 об. % отсутствует и становится измеримой лишь при 30 об. % ДБФ и более. Краситель ТФ диффундирует с большей скоростью уже при 12,5 об. % ДБФ в образце. При содержании 50 об. % ДБФ коэффициенты диффузии в образцах составляют $43,4 \cdot 10^{-8}$ (краситель ТФ), $9,5 \cdot 10^{-8}$ (свободный ТФС) и $10,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (сополимеризованный ТФС). В этих условиях наличие в молекуле красителя ТФС группы $\text{NHCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ замедляет диффузию. Возможно, краситель ТФС достаточно прочно удерживается за счет водородных связей вблизи макроцепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krysanov S. A., Alftimov M. V. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 82, № 1, p. 51.
2. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 159.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 259.

Рубежанский филиал
Научно-исследовательского института
органических полупродуктов
и красителей

Поступила в редакцию
30.V.1983

УДК 541.64:547.39:542.952

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ БИСДИАЗОНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Потапов Г. П., Алиева М. И., Федорова Э. И.,
Митусов А. А.*

Известно, что при восстановлении ионов бисдиазония в присутствии одновалентной меди образуются радикалы и бирадикалы, которые в результате последующей реакции рекомбинации образуют полимеры типа полифениленов. Однако в синтезированных полимерах присутствует медь в качестве трудноотделимой примеси [1].

При фоторазложении бисдиазосоединений (БДС) в присутствии сенсибилизаторов также возможна радикально-инициированная полимеризация виниловых мономеров. Полученные таким образом окрашенные полимеры давали характерный сигнал ЭПР, что, по мнению авторов работы [2], связано с присутствием в полимере участков сопряжения – полифениловых группировок.