

подвижности) от аморфной структуры типа нематической мезофазы до структуры типа монокристалла, но со значительной дефектностью, вызванной конечной длиной макромолекул и согласованным изгибом фибрилл, как целого. Морфологические данные подтверждаются результатами дилатометрических и термомеханических измерений, а также рентгеновских исследований [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 1, с. 127.
2. Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 970.
3. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
4. Сидорович А. В., Струнников А. Ю., Стадник В. П., Кенаров А. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 156.
5. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
6. Коржавин Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971.
7. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 337.
8. Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Лукашева Н. В. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 3, с. 42.
9. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Флоринский Ф. С., Жукова Т. И., Дубнова А. М. Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 36.
10. Sidorovich A. V., Baklagina Yu. G., Kenarov A. V., Nadezhin Yu. S., Adrova N. A., Florinsky F. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 58, p. 359.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.III.1983

Институт макромолекулярной
химии Чехословацкой Академии
наук, Прага

УДК 541.64 : 532.77

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА С АУРАМИНОМ О В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Богдан Л. С., Нуждина Ю. А., Сандул Г. А.,
Усков И. А.

Межмолекулярные взаимодействия с участием полимеров и получаемые при этом продукты привлекают пристальное внимание исследователей, а в последнее время и технологов [1–3]. Особый интерес представляют поликомплексы на основе водорастворимых полимеров, чрезвычайно распространенные в живой природе [2]. Некоторые из них, в частности включающие полиоксиэтилен (ПОЭ), начинают использовать в производстве [3, 4].

Цель настоящей работы — изучение характерных особенностей комплексообразования ПОЭ, макромолекулы которого содержат электронодонорные атомы кислорода, с органическим низкомолекулярным акцептором ауранином О (AuO) — гидрохлоридом тетраметилдиаминодифенилкетоимишина. Выбор его не случаен, поскольку AuO известен как катионный краситель, способный к комплексообразованию в водных растворах [5].

Использовали ПОЭ отечественного производства с $M=3 \cdot 10^6$. AuO марки х.ч. очищали перекристаллизацией из раствора в метаноле и использовали в виде водного раствора концентрации 0,1 моль/м³. Концентрацию ПОЭ в растворе варьировали в пределах 0,02–0,2 вес.%. Во избежание образования кетона Михлера в водных растворах на свету изучаемые растворы выдерживали в темноте.

Спектральные измерения при изучении электронных спектров флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=0,365$ мкм, $T_{\text{изм}}=300$ К) и поглощения (при толщине поглощающего слоя 0,5–5,0 см) проводили на спектрометре ИСП-51 с ФЭП-1 и спектрофотометре СФ-16 соответственно.

Колебательные спектры изучали в области валентных колебаний связи C–O и деформационных колебаний CH₂-групп (1000–1400 см⁻¹) на спектрометре UR-20. Образцами служили пленки толщиной 3–10 мкм, полученные осаждением водных растворов AuO с ПОЭ на пластинки из CaF₂.

Известно [6, 7], что AuO в водных растворах при комнатной температуре не люминесцирует потому, что для его молекул характерна способность к внутренней вибрационной деградации энергии электронного воз-

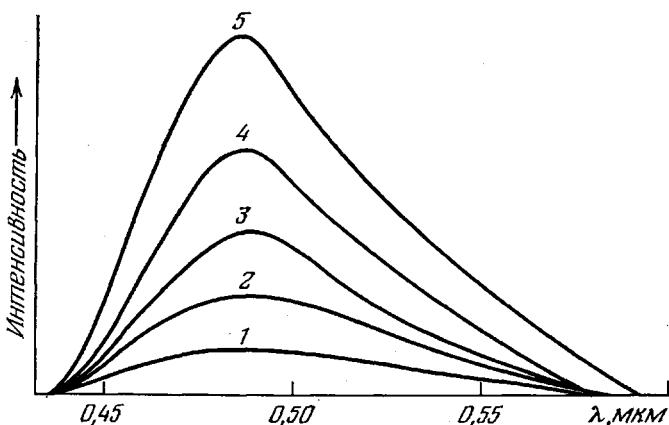


Рис. 1. Спектры флуоресценции AuO в водном растворе ПОЭ.
[ПОЭ]=0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,2 вес.% (5)

буждения с безызлучательным переводом молекул в основное состояние. Однако интенсивная люминесценция AuO возникает при помещении молекул в вязкие среды или закреплении их в полимерных матрицах, причем интенсивность люминесценции растет с увеличением вязкости среды [8, 9].

В данной работе было установлено, что при добавлении ПОЭ к водному раствору AuO наблюдается появление флуоресценции AuO, спектр которой представлен асимметричной полосой с максимумом в области 0,485 мкм (рис. 1). Интегральная интенсивность флуоресценции AuO пропорциональна концентрации ПОЭ.

Появление флуоресценции в водных растворах AuO при добавлении к ним ПОЭ можно было бы объяснить диффузионным внедрением молекул AuO в локальные надмолекулярные структуры ПОЭ, существующие даже в разбавленных растворах [10], которые можно рассматривать как области системы с повышенной вязкостью [11]. Необратимую дезагрегацию ПОЭ вызывает получасовая обработка раствора при 353 К, о чем можно судить по резкому и устойчивому падению вязкости, измеренной при 293 К. Однако спектры флуоресценции растворов, содержащих фиксированные количества AuO и ПОЭ, при такой обработке не претерпевают изменений. Мы полагаем, что возникновение флуоресценции AuO в присутствии ПОЭ происходит в результате взаимодействия его с макромолекулами полимера. Отметим, что аналогичные результаты были получены для водных растворов AuO с добавкой ДНК [12] и интерпретированы как результат образования комплекса с водородной связью.

Для изучения природы данного эффекта были исследованы электронные и колебательные спектры поглощения водных растворов и пленок ПОЭ с AuO.

УФ-спектры поглощения водного раствора AuO содержат три полосы поглощения с максимумами в области 0,250, 0,370 и 0,430 мкм, соответствующие трем электронным переходам в молекуле AuO (рис. 2). Добавление ПОЭ к растворам AuO приводит к падению интенсивности всех трех полос, особенно в области первого электронного перехода, и появлению

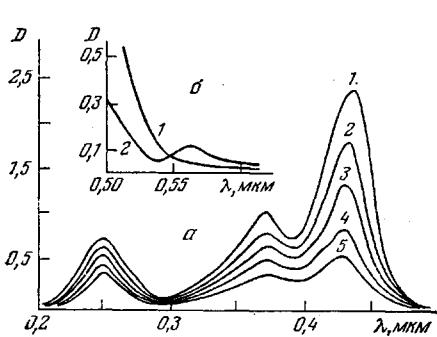


Рис. 2

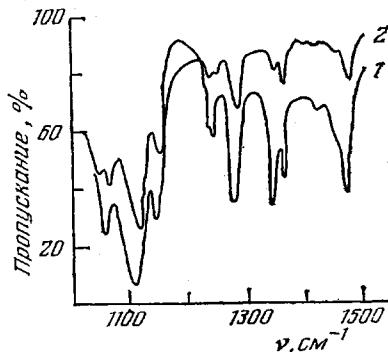


Рис. 3

Рис. 2. Электронные спектры поглощения AuO в водном растворе ПОЭ. Толщина слоя 0,01 (а) и 0,05 м (б). а: [ПОЭ]=0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,2 вес.% (5); б: [ПОЭ]=0 (1), 0,2 вес.% (2)

Рис. 3. ИК-спектры ПОЭ в области 1000–1400 см⁻¹: 1 – пленка из водного раствора ПОЭ; 2 – пленка из водного раствора ПОЭ с AuO ([ПОЭ]=0,07 вес.-%)

нового слабого поглощения в области 0,500–0,600 мкм с максимумом около 0,546 мкм (рис. 2, б)¹.

Следует отметить, что такое же слабое поглощение в области 0,540 мкм уже наблюдали ранее при образовании комплекса AuO с дегидрогеназой [13].

Таким образом, появление флуоресценции в растворах AuO при добавлении к ним ПОЭ и в особенности наличие в спектрах поглощения этих же растворов новой полосы в длинноволновой области указывает на образование комплекса ПОЭ с молекулами AuO.

Аналогичный вывод может быть сделан при анализе колебательных спектров пленок ПОЭ с AuO.

Сравнение спектров ИК-поглощения пленок, полученных путем высыпывания из водных растворов ПОЭ и растворов ПОЭ с AuO показало значительный сдвиг частоты асимметричных валентных колебаний связи C—O (ν_{CO}) в коротковолновую область: с 1110 см⁻¹ для пленок ПОЭ до 1117 см⁻¹ для пленок ПОЭ с AuO (рис. 3). Полоса 1110 см⁻¹ в ИК-спектрах пленок ПОЭ принадлежит связи CO, участвующей в водородной связи с концевыми группами OH одной и той же макропропици [14, 15]. Смещение же частоты этого колебания в коротковолновую область, наблюдающееся в спектрах пленок ПОЭ с AuO, указывает на то, что уже в растворе AuO с ПОЭ произошло комплексообразование с участием эфирного кислорода полимерной цепи.

Макромолекулы ПОЭ в кристаллическом состоянии имеют спиральную конформацию с группой $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ в tgt-форме, а в аморфном спираль становится более вытянутой, приобретая конформацию tgg-формы

¹ Водные растворы AuO имеют ярко-желтую окраску. Добавление к раствору ПОЭ приводит к существенному ослаблению окраски пропорционально количеству введенного полимера.

[16, 17]. Рассмотренным конформациям в ИК-спектрах соответствуют полосы деформационных колебаний СН₂-групп различных типов, которые для конформации tgt-формы имеют максимумы при 946, 1341 и 1466 см⁻¹, а для конформации tgg-формы при 962, 1358 и 1450 см⁻¹ [17]. Поскольку степень кристалличности ПОЭ в твердом состоянии не превышает 70%, в ИК-спектрах пленок ПОЭ конформационно-чувствительные полосы наблюдаются в виде дублетов с более интенсивной компонентой для конформации tgt-формы.

В ИК-спектрах пленок ПОЭ с AuO более интенсивными становятся полосы, отвечающие конформации tgg-формы (рис. 3), что свидетельствует о частичном разупорядочении макроцепей за счет образования комплекса AuO с ПОЭ.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в водных растворах AuO с ПОЭ происходит образование устойчивого комплекса, по-видимому, за счет водородной связи при участии эфирного кислорода макроцепи и аминной группы красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е. А., Бимендиня Л. А. Интермолекулярные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 264.
2. Бектуров Е. А., Бимендиня Л. А., Кудайбергенов С. А. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982, с. 192.
3. Ohno H., Takinishi H., Tsuchida E. Makromolek. Chem. Rapid. Commun., 1981, v. 2, № 8, p. 511.
4. Osada I., Takeuchi Y. J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 6, p. 303.
5. Fenyio J. C., Brand Ch. J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 11, p. 669.
6. Теренин А. Н. Фотохимия молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1967, с. 616.
7. Oster G., Nishijima Y. Fortschr. Hochpolymer Forsch., 1964, B. 3, № 3, S. 313.
8. Oster G., Nishijima Y. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 8, p. 1581.
9. Nishijima Y. High Polymer Preprints, 1965, № P577, p. 1.
10. Баранова А. И., Нижник В. В., Пелищенко С. С., Усков И. А. В кн.: Тез. докл. республ. конф. «Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов». Киев: Наукова думка, 1980, с. 59.
11. Guner A., Guven O. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 11, S. 2789.
12. Oster G. Compt. rend. Acad. Sci., 1951, v. 232, № 9, p. 1708.
13. Heitz J. R., Brand L. Biochemistry, 1970, v. 9, № 7, p. 1540.
14. Matsui J., Kubota T., Tadokoro H., Yoshitara T. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 6, p. 2275.
15. Langbein G. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1965, B. 203, № 1, S. 1.
16. Matsuura H., Miyazawa T. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, № 9, p. 1735.
17. Matsuura H., Miyazawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 10, p. 1798.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
6.III.1983

УДК 541.64:678.74

ВВЕДЕНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП В ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК

**Зятъков И. П., Могильный В. В., Павлов А. В.,
Сагайдак Д. И.**

Полимеры, содержащие бензальдегидные группы в боковой цепи, химически активны и могут быть использованы для дальнейших химических превращений, в частности для получения полимерных перекисей и др. [1]. Однако метод получения таких полимеров связан с трудоемким синтезом мономера — *n*-формилстиrola [2]. Цель настоящего сообщения — выяснение возможности получения бензальдегидсодержащих по-