

4. Ващинская В. В., Друпова В. И., Царевская М. Н. Молекулярное состояние карбоновых кислот в циклогексане и *n*-хлортолуоле.— Журн. общ. химии, 1978, 48, № 11, с. 2589—2593.
5. Ващинская В. В. Влияние растворителя на равновесные процессы в системах с карбоновыми кислотами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 25 с.
6. Царевская М. Н. Образование ЭДА-комплексов при специфической сольватации карбоновых кислот и аминов апротонными ароматическими растворителями и их влияние на силу электролита.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 11, с. 3006.
7. Гинзбург И. М., Тарасов Б. П. Межмолекулярная водородная связь и конформации галогензамещенных уксусных кислот в растворителях.— Журн. общ. химии, 1972, 42, № 12, с. 2740—2745.
8. Koppel J. A., Palm V. A. Advance in linear free energy relation ships. — London: Plenum Press, 1970.— 203 p.

Ворошиловградский
медицинский институт

Поступила 18.04.83

УДК 541.141

ЛОКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕЛИЙ-НЕОНОВОГО ЛАЗЕРА

В. И. Лутошкин, С. В. Волков, А. В. Боцман

В работах [1—4] впервые был обнаружен эффект локальной полимеризации винильных мономеров в местах облучения видимым светом. Согласно [1—2], фоточувствительная полимеризационная смесь должна находиться в состоянии истинного полимерного раствора и содержать полимеризующийся винильный мономер, фотовосстанавливающий краситель и восстанавливающий агент, сопряженный с красителем. В случае линейного строения образующегося винильного полимера для получения полимера в виде пространственной сетки в фотополимеризующуюся смесь необходимо добавить объемно-сшивающие агенты. В работе [5] была исследована фотосенсибилизация полимеризации красителем в присутствии восстанавливающего агента и предложен механизм процесса. В [6—8] показано, что подобные системы, благодаря их высокой разрешающей способности, можно использовать не только для записи фотографической информации, но и для формирования голограмм.

Цель настоящей работы — качественно и количественно оценить локальную полимеризацию акриламида в полимерной матрице. Наиболее приемлемым методом для количественной оценки локальности полимеризации является голографический, по частотно-контрастной характеристике голограмм. А использование ИК-спектроскопии позволяет качественно охарактеризовать полимеризацию акриламида в желатиновой матрице.

Предварительные эксперименты позволили выбрать композиционный материал следующего состава: полимерная матрица — желатина, сшивающий агент — амид акриловой кислоты, сенсибилизатор — краситель метиленовый голубой, восстанавливающий агент — триэтанолламин.

Фотополимеризующуюся композицию получали методом последовательного нанесения указанных компонентов на желатиновую пленку, для чего навеску желатины растворяли в воде при 70°, постоянно перемешивая, и добавляли бихромат калия. После этого раствор охлаждали до 40° и из него вытягивали пленки на стеклянных подложках. Пленки отверждали на воздухе, а затем — при повышенной температуре. После этого их обрабатывали акриламидом и метиленовым голубым, затем триэтанолламином. Обработанные таким образом пленки были готовы для записи голограмм.

Голограммы записывали на установке (рис. 1), в которой луч He—Ne лазера, проходящий через микрообъектив 1 и коллиматор 2, расщепляется делительным кубиком 3 на два луча с соотношением интенсивностей 3 : 5 и поворотными зеркалами 4 направляется на пластину 5 с фотополимеризующей пленкой на подвижном держателе 6. Мощность лазерного излучения измеряли ИМО-2 по отводимой с помощью пластины (7) части излучения. Для записи использовали диафрагму с регулируемой площадью. Измерение дифракционной эффективности (ДЭ) частотно-контрастных характеристик проводили по схеме, приведенной в работе [9].

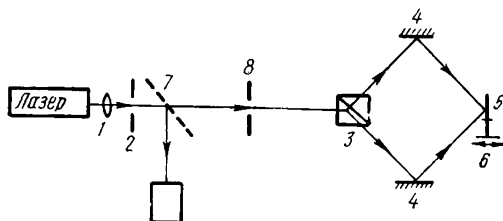


Рис. 1. Схема установки для записи голограмм.

Процесс полимеризации, учитывая сложный композиционный состав и специфику получения голограмм, оценивали с помощью ИК-спектроскопии. В качестве образцов для снятия спектров использовали пленки без подложек. Пленки для эксперимента получали формированием их между двумя гидрофобизированными стеклами. Поскольку процесс

получения голограмм, оценивали с помощью ИК-спектроскопии. В качестве образцов для снятия спектров использовали пленки без подложек. Пленки для эксперимента получали формированием их между двумя гидрофобизированными стеклами. Поскольку процесс

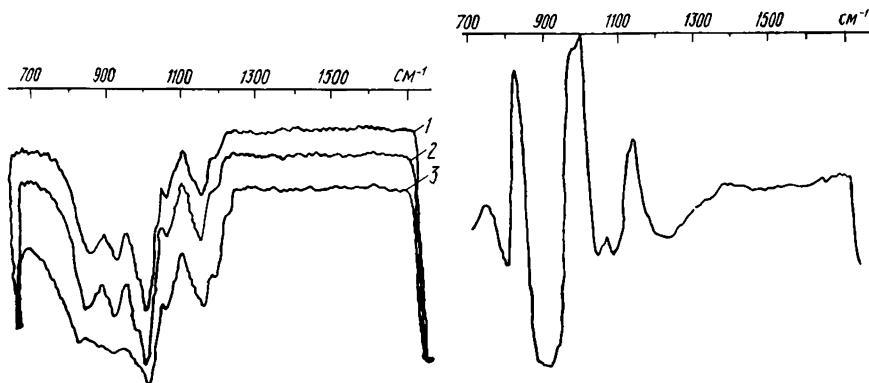
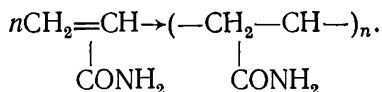


Рис. 2. ИК-спектры желатиновых пленок до химической обработки: 1 — первый образец; 2 — образец сравнения; 3 — образец после выдерживания в воде.

Рис. 3. ИК-спектр первого образца после обработки акриламидом по отношению к образцу сравнения.

полимеризации локален, то с помощью ИК-спектров можно обнаружить снижение содержания акриламида вследствие его полимеризации по уменьшению интенсивностей пиков, отвечающих наличию двойной связи



С целью получения однозначных результатов готовили образцы одной толщины, идентичного химического состава с одинаковыми временами обработки и способом проявления. Однако подобрать внутренний эталон согласно рекомендации [10] не удалось из-за того, что эталонное вещество нарушает процесс фотополимеризации. Поэтому в качестве эталона для сравнения глубины полимерных превращений выбрали желатину. Предварительно были сняты ИК-спектры отдельно каждого образца по отношению к воздуху (рис. 2). Анализ ИК-спектра желатины показывает, что в области 3550—2870 см⁻¹ сосредоточены полосы валентных колебаний ОН внешнемолекулярных водородных связей (полимерная структура), валентное колебание группы NH с водородной связью. Поглощение в области 1720—1200 см⁻¹ в основном определяется валентными колебаниями связей С=О около 1700 см⁻¹, деформа-

ционными колебаниями связи N—H вблизи 1600 и 1600—1560 см^{-1} и поглощением аминокислот, а в области 1100 см^{-1} заметен интенсивный пик, отвечающий валентному колебанию СО-связи.

Для качественной оценки полимеризации акриламида были приготовлены две желатиновые пленки с одинаковыми ИК-спектральными характеристиками (см. рис. 2). Первую пленку обрабатывали акриламидом, как указано выше, и снимали ее спектр по отношению к пленке, не обработанной акриламидом (рис. 3). В спектре отчетливо видны полосы, отвечающие поглощению винильной группы акриламида.

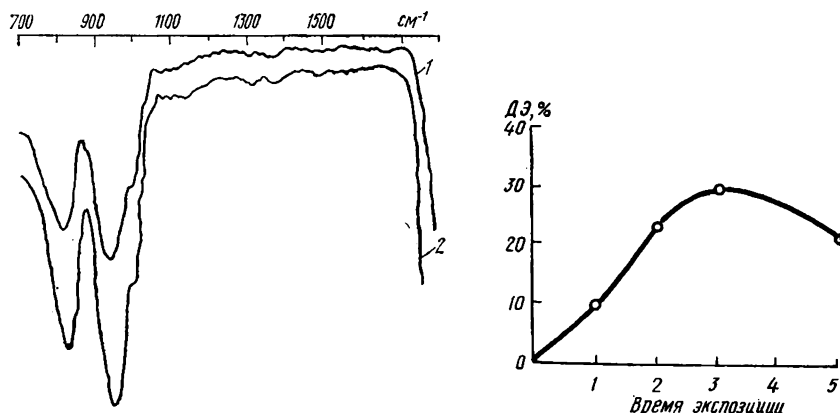


Рис. 4. ИК-спектры желатиновых пленок после химической обработки: 1 — облученный образец; 2 — необлученный (сравнение — воздух).

Рис. 5. Зависимость дифракционной эффективности голограмм от времени экспозиции.

Внеплоскостное деформационное колебание группы CH_2 лежит в области 820 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания группы CH , находящейся у двойной связи, лежат в области 985—995 см^{-1} . Вторую пленку затем также обрабатывали акриламидом, чтобы в обеих пленках его содержалось одинаковое количество. После обработки пленок метиленовым голубым и триэтаноломином первую пленку подвергали лазерному облучению. Удалив краситель из пленок (для упрощения спектра), снимали спектры обоих образцов по отношению к воздуху (рис. 4). В спектрах видно смещение линий акриламида: линии 985—995 см^{-1} смещаются в область 1000 см^{-1} , незначительно сливаются с линиями желатины, а линия 820 см^{-1} смещается в область 870 см^{-1} . При сравнении спектров облученной (1) и необлученной (2) пленок видна разница в интенсивностях линий, лежащих в области 870 см^{-1} , что указывает на уменьшение количества мономера акриламида в облученной пленке по сравнению с необлученной.

Исследования показали, что голограммы формируются без участия соединений хрома, которые первоначально присутствуют в светочувствительной композиции. Внедренный в матрицу Cr^{+6} в данном случае не может быть инициатором полимеризации, поскольку излучение He—Ne-лазера не попадает в спектральную область поглощения бихромата. Кроме того, известные способы формирования голограмм на основе хромированной желатины требуют гораздо большего содержания Cr^{+6} (дополнительная сенсбилизация происходит в 4 %-ном растворе бихромата аммония в течение 2 мин) [11], резонансного совпадения частот излучения лазера (аргонового) с полосой поглощения Cr^{+6} существенно большей мощности излучения. К тому же передача энергии излучения He—Ne-лазера с красителя (метиленового голубого) на Cr^{+6} при данной интенсивности используемого лазера маловероятна.

На первых стадиях получения светочувствительного материала в его состав входит бихромат калия, но затем при задубливании и в дальнейшем при обработке в воде происходит практически полное вымывание бихромата. На рис. 2 (кривые 1, 2) приведены ИК-спектры пленок до обработки в воде. В области 950—900 см^{-1} отчетливо видны

линии, соответствующие поглощению бихромат-иона. Кривая 3 соответствует ИК-спектру пленки после выдерживания ее в воде. Линии, отвечающие наличию бихромат-иона, отсутствуют. То есть при выдерживании пленок в воде происходит удаление хрома из системы. Все это может служить доказательством того, что образование голограмм идет не за счет соединений хрома.

Рассматриваемые реакции фотополимеризации являются локальными. Поэтому подходить к ним с точки зрения обычной макромолекулярной химии сложно. Те микроструктурирования, которые происходят в пленке под влиянием лазерного луча, удается обнаружить только после проявления голограммы. Именно специально подобранный способ проявления усиливает эффект тех изменений, которые произошли в пленке под влиянием лазерного излучения. По-видимому, они связаны с фазовыми превращениями [12].

Поскольку в процессе фотополимеризации расходуется акриламид, то, вероятно, в пленке происходит образование олигомеров акриламида, которые структурируют желатину. Маловероятным является образование полиакриламида с высоким молекулярным весом, так как образовавшийся полимер привел бы к появлению оптических дефектов в голограммах за счет того, что полиакриламид нерастворим в желатине.

На рис. 5 показана зависимость дифракционной эффективности голограммы от времени экспозиции [6, 7]. Характерно падение дифракционной эффективности при переэкспозиции голограмм, что находится в согласии с теоретическими предпосылками [9]. Максимальная дифракционная эффективность достигается за 120 с, что соответствует чувствительности 40 мДж/см², однако минимальная чувствительность (на уровне 1 % ДЭ) гораздо ниже. Голограммы записывали при разных углах схождения пучков. Угол 60° был максимально возможным для записи голограмм. Дальнейшее увеличение угла не позволяло регистрировать голограммы, поскольку происходила не локальная, а полная полимеризация на всем освещенном участке.

Разрешающую способность материала (число линий на 1 мм) можно определить, зная расстояние между двумя соседними линиями, которое вычисляется по формуле $d = \lambda / 2 \sin \frac{\theta}{2}$, где d — расстояние между линиями; λ — длина волны излучения лазера; θ — угол схождения пучков. Разрешающая способность материала при угле записи 60° равна 1600 линий/мм.

Таким образом, исследование реакции фотополимеризации в желатиновой системе подтвердило, что полимеризация происходит локально и только в местах максимума интерференции световых лучей и амид акриловой кислоты выступает в качестве сшивающего агента в системе.

1. Oster G. Dye-sensitized photopolymerization.— Nature, 1954, 173, N 4398, p. 300—301.
2. Oster G., Oster G., Plati G. Dye-sensitized photopolymerization of acrylamide.— J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 3, p. 595—598.
3. Holmstrom B., Oster G. Riboflavin as an electron donor in photochemical reactions.— Ibid., 1961, 83, N 8, p. 1867—1871.
4. Oster G., Bellin J. S., Kimball R. W., Schrader M. E. Dye-sensitized photooxidation.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N 19, p. 5095—5099.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений.— Л.: Наука, 1967.— 616 с.
6. Бабенко Н. К., Коломиец А. Д., Лутошкин В. И. Регистрирующая среда для записи рельефно-фазовых микроголограмм голографических гелий-неоновым лазером.— В кн.: Запоминающие устройства. К.: Ин-т кибернетики АН УССР, 1975, с. 26—34.
7. Лутошкин В. И., Волков С. В. Применение голографии для исследования кинетики лазерных фотохимических реакций.— Теорет. и эксперим. химия, 1977, 14, № 3, с. 371—377.
8. Лутошкин В. И., Спирина И. А., Бурькин Н. М. К вопросу о чувствительности и точности голографического метода при исследовании фотополимерных реакций.— Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 15, с. 603—606.
9. Гинзбург В. М., Степанов Б. М. Голография. Методы и аппаратура.— М.: Советское радио, 1974.— 376 с.

10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы. Техника. Аналитическое применение.— М.: Мир, 1982.— 272 с.
11. Brandes R. G., Francois E. E., Shankoff T. A. Preparation of dichromated gelatin films for holography.— Applied optics., 1969, 8, N 11, p. 2346—2348.
12. Исследование изменений оптических характеристик слоев бихромированной желатины при голографической записи. Стадия скрытого изображения / В. Ю. Баженов, Н. М. Бурькин, М. В. Васнецов и др.— Укр. физ. журн., 1982, 27. № 7, с. 1018—1022.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 18.04.83

УДК 541.183:541.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ УГОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Ларина, И. А. Тарковская, К. Ю. Чотий

В работах [1—3] показано, что, несмотря на принципиальные трудности, связанные с применением ИК-спектроскопии для изучения поверхности углеродных материалов (оптическая непрозрачность во всей инфракрасной области спектра, значительные потери ИК-радиации из-за сплошного фона поглощения), указанным методом в ряде случаев удалось обнаружить или подтвердить присутствие на окисленной углеродной поверхности кислотных карбоксильных, лактонных, гидроксильных и других кислородсодержащих групп для углей различного происхождения, углеродных волокон и саж [2—9].

Поскольку каталитические свойства углей, особенно в реакциях кислотно-основного типа, определяются присутствием на их поверхности протоногенных кислородсодержащих групп [10, 11], подробное исследование поверхности угольных контактов различных составов и каталитической активности методом ИК-спектроскопии представляет значительный интерес.

В нашей работе определены ИК-спектры углей различного полимерного состава и химической природы поверхности на приборе фирмы «Перкин-Элмер 180», обладающем хорошей стабильностью электронной системы и высокой разрешающей способностью. Образцы готовили длительным механическим диспергированием тонких порошков углей в КВг. Были изучены угли на основе стиролдивинилбензолного сополимера (СДВБ), окисленные разными окислителями — HNO_3 , NaClO , H_2O_2 и кислородом воздуха (маркировку образцов проводили по окислителю, например: $\text{СДВБ}_0\text{—HNO}_3$, $\text{СДВБ}_0\text{—NaClO}$ и т. д.). Характеристики этих контактов и их свойства подробно обсуждаются в работе [10]. Уголь из фенолформальдегидной смолы, окисленный концентрированной азотной кислотой ($\text{ФФОУ}_4\text{—3HNO}_3$), подвергали термообработке в течение двух часов в атмосфере аргона при температурах 200, 400, 600° с получением образцов 2, 3, 4, соответственно (рис. 1). Спектральные характеристики этих углей сопоставляли с химическим анализом содержания отдельных типов протоногенных групп [12], элементарным анализом (процентным содержанием водорода, кислорода и углерода [13]). О каталитических свойствах исследованных угольных катализаторов судили по их способности ускорять типичные протолитические реакции — инверсии сахарозы и гидролиза этилацетата [10].

При интерпретации полученных в настоящей работе спектров руководствовались данными работ [2—9, 14—17] по ИК-спектроскопии углеродных материалов. Полосы 1410, 1070 см^{-1} , а также проявляющиеся в области 1400—1250 см^{-1} , обнаруженные для углей и саж [3, 14], авторы относят к плоским деформационным колебаниям COOH -групп и валентным колебаниям связей C—OH [3, 15]. В ИК-спектрах углей из поливинилиденхлорида и полифурфурилового спирта, окисленных атомарным кислородом и прогретых при температурах 200—600°, были за-