

криSTALLа ПВФ<sub>2</sub> отвечал  $\alpha$ -форме, тогда как приведенная электронограмма отличалась от электронограммы кристалла  $\alpha$ -формы [6].

При нагреве  $\gamma$ -кристаллов до 190°, т. е. выше температуры плавления  $\gamma$ -формы ПВФ<sub>2</sub> [3, 9], они разрушаются и при охлаждении из расплава формируются надмолекулярные структуры сферолитного типа, содержащие кристаллиты  $\alpha$ -формы.

Интересно отметить, что  $\gamma$ -кристаллы ПВФ<sub>2</sub> исключительно устойчивы под электронным пучком и в этом отношении значительно превосходят кристаллы полиэтилена. Последние аморфизуются при облучении в электронном микроскопе в течение 60—90 сек. [10], тогда как дифракционная картина  $\gamma$ -кристаллов ПВФ<sub>2</sub> сохраняется даже после облучения их в течение 10 мин. и более. Для сравнения укажем, что  $\alpha$ -кристаллы ПВФ<sub>2</sub> разрушаются под электронным пучком уже в течение 20—30 сек.

### Выводы

1. Кристаллическая структура монокристаллов поливинилиденфторида (ПВФ<sub>2</sub>), выращенных из раствора полимера в смеси МХБ — ДМФА (9 : 1), зависит от концентрации раствора. При концентрации до 0,3% формируются кристаллы  $\gamma$ -формы, 0,5% и выше —  $\alpha$ -формы.

2.  $\gamma$ -Форма ПВФ<sub>2</sub> имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами:  $a = 8,75$ ,  $b = 5,14 \text{ \AA}$  (ось цепи),  $c = 4,88 \text{ \AA}$  и  $\beta = 91^\circ$ .  $\rho_{\text{кр}} = 1,92 \text{ g/cm}^3$ .

3. Кристаллы  $\gamma$ -формы ПВФ<sub>2</sub> исключительно устойчивы под электронным пучком и, по крайней мере, на порядок превосходят в этом отношении кристаллы полиэтилена.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
2 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
2. G. Cottilli, G. Zerbini, Spectrochim. acta, A23, 2216, 1967.
3. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., Б12, 555, 1970.
4. J. B. Lando, H. G. Off, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-2, 941, 1966.
5. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.
6. K. Sakaoku, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B1, 401, 1967.
7. K. Okuda, T. Yoshida, M. Sugita, M. Asahina, J. Polymer Sci., B5, 465, 1967.
8. D. U. Reneker, P. U. Geil, J. Appl. Phys., 31, 1916, 1960.
9. W. W. Döll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B2, 219, 1968.
10. V. F. Holland, P. H. Lindenmeyer, J. Appl. Phys., 36, 3049, 1966.

УДК 541.64 : 535.37

## ВЫНУЖДЕННОЕ РАССЕЯНИЕ МАНДЕЛЬШТАМА — БРИЛЛЮЭНА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

*B. M. Асланян, A. K. Даиджанян*

Как известно, весьма ценную информацию о природе взаимодействий полимер — растворитель можно получить из исследования релаксационных свойств растворов полимеров. Стандартные оптические методы исследования релаксационных свойств жидкостей и растворов, основанные на изучении крыла рассеяния Релея, спектров комбинационного рассеяния и рассеяния Мандельштама — Бриллюэна, не могут быть использованы для изучения растворов полимеров из-за значительного фона релеевского

рассеяния. Последнее связано с большими молекулярными весами полимеров, отличием от нуля инкремента показателя преломления и недостаточной степенью очистки растворов полимеров.

В связи с этим нами была предпринята попытка использования вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна (ВРМБ) для исследования растворов полимеров. Наш выбор обусловлен возможностью наблюдать при определенных условиях только ВРМБ, интенсивность которого на несколько порядков выше интенсивности теплового релеевского рассеяния.

Исследуемая система — нефракционированный поливинилацетат в бензоле. Молекулярный вес, определенный вискозиметрически [1], равен 800 000. Описание установки приведено в работе [2]. Мощность импульса оптического квантового генератора равнялась 130 МэВт, длительность — 15 нсек. Мощность падающего в кювету импульса варьировали с помощью стопки стеклянных пластин.

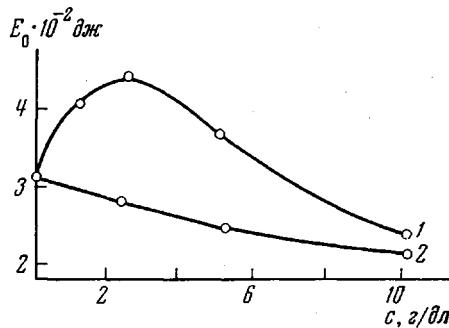
Исследована концентрационная зависимость величины минимальной энергии импульса  $E_0$ , при которой наблюдается ВРМБ. Экспериментальные результаты приведены на рисунке. Для сравнения приведены аналогичные данные, полученные для растворов мономера. Кривая, характеризующая поведение растворов полимера, проходит через максимум, в то время как концентрационная зависимость  $E_0$  для растворов мономера монотонно падает. Величина  $E_0$  пропорциональна коэффициенту поглощения гиперзвука [3], определяемого, в свою очередь, линейной комбинацией коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей. В исследуемой области частот с повышением концентрации полимера коэффициент сдвиговой вязкости раствора возрастает с тенденцией к насыщению [4]. В то же время, коэффициент объемной вязкости растворителя для систем, в которых он велик (а бензольные растворы относятся к таковым), с ростом концентрации растворенного вещества существенно уменьшается. Поэтому можно утверждать, что именно различным характером концентрационных зависимостей коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей растворов полимера определяется максимум кривой 1 (рисунок). Отметим, что аналогичная зависимость получена также для коэффициента поглощения ультразвука в растворах полистирола в бензоле [5].

Существенно, что изложенные выше соображения позволяют объяснить и зависимость, наблюдавшуюся для растворов мономера (кривая 2). Характер поведения объемной вязкости в этом случае не изменяется. Сдвиговая же вязкость с ростом концентрации монотонно уменьшается. Поэтому величина  $E_0$  с ростом концентрации мономера должна монотонно падать, что нами и наблюдалось.

Из изложенного следует, что метод ВРМБ может быть с успехом использован для исследования релаксационных свойств растворов полимеров; при этом следует отметить, что в связи с большой частотой гиперзвуковых волн ( $10^9$  —  $10^{10}$  Гц) метод способен давать ценную информацию о процессах, характеризующихся весьма малыми временами релаксации.

### Выводы

1. Исследованы концентрационные зависимости порога вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна (ВРМБ) растворов поливинил-ацетата и винилацетата в бензоле.



Концентрационная зависимость  $E_0$  растворов полимера (1) и мономера (2)

2. Экспериментальные результаты интерпретируются в терминах конкурирующего вклада сдвиговой и объемной вязкости растворов в поглощение гиперзвуковых волн.

3. Показана принципиальная возможность исследования релаксационных свойств молекул растворителя в растворах полимеров методом, основанным на исследовании порога ВРМБ.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
3 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.
2. Ю. С. Чилингариан, Ученые записки ЕГУ, 104, 83, 1967.
3. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Успехи физ. н., 98, 441, 1969.
4. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 89, 821, 1953.
5. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова, Докл. АН СССР, 86, 829, 1953.

УДК 541.64 : 535.37

#### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОХИМИЯ ПОЛИСТИРОЛА

*П. И. Селиванов, А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников*

Первичные фотофизические и фотохимические процессы являются центральными вопросами в фотохимии полимеров. Исследование этих вопросов необходимо для кинетического описания фотодеструктивных процессов и для научнообоснованного подбора эффективных светозащитных добавок.

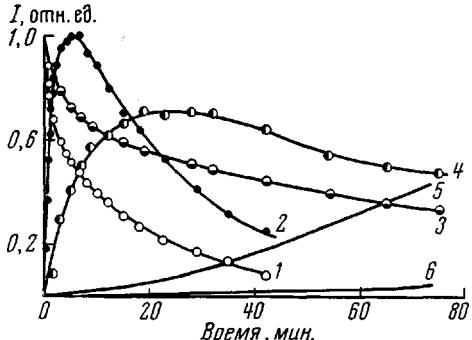


Рис. 1. Кинетика фотофизических и фотохимических превращений в полистироле.  
Воздух, комнатная температура,  
БУВ-30П

Люминесценция: 1, 3 — 330, 2, 4 — 460 мкм,  
5, 6 — накопление карбонильных групп. Интенсивность источника света: 1, 2, 5 —  $10^{16}$ , 3, 4,  
6 —  $0,2 \cdot 10^{16}$  кванты/ $\text{см}^2\text{сек}$

ресценции (рис. 1, кривая 1). Уменьшение флуоресценции полистирола происходит при облучении как на воздухе, так и в вакууме с одинаковой скоростью. Изменение температуры очень слабо влияет на скорость этого процесса, поэтому уменьшение люминесценции полистирола при облучении связано, по-видимому, с первичными фотофизическими и фотохимическими процессами возбужденных молекул.

При действии УФ-излучения на полистирол одним из первичных фотофизических процессов является люминесценция, которая непосредственно связана с первичными фотохимическими реакциями.

В настоящей работе изучали изменение люминесценции полистирола при облучении УФ-источником БУВ-30П, дающим 80% монохроматического излучения с  $\lambda = 254 \text{ мкм}$ .

В работе использован блочный полистирол с молекулярным весом 290 000, очищенный по методу, приведенному в работе [1]. При облучении полистирола на расстоянии 20 мм от оси лампы БУВ-30П наблюдается необратимое уменьшение интенсивности флуоресценции (рис. 1, кривая 1).