

Выводы

1. Приведены данные, подтверждающие возможность складывания макромолекул в блочных аморфных полимерах.

2. Получены эмпирические зависимости, связывающие значения коэффициента плотности упаковки полимера в кристаллическом состоянии и степени кристалличности с характеристическим параметром цепи a/σ .

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
3. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley, 1969.
6. А. Е. Топелли, J. Chem. Phys., 53, 4339, 1970.
7. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 329, 1969.
8. W. H. Krigbaum, R. W. Godwin, J. Chem. Phys., 43, 4523, 1965.
9. F. Bueche, B. J. Kinzig, C. J. Coven, J. Polymer Sci., B3, 399, 1965.
10. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., 69, 1575, 1965.
11. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1969.
12. F. J. Balta-Calleja, J. Polymer Sci., C16, 4311, 1969.
13. K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 226, 125, 1968.
14. G. S. Y. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 235, 251, 1967.
15. С. Я. Френкель, Физический энциклопедический словарь, т. 4, 1965.
16. A. Ciferrini, C. A. J. Hoeve, P. J. Flory, J. Amer Chem. Soc., 83, 1015, 1961.
17. K. Solc, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 56, 2756, 1971.
18. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
19. D. W. Van Krevelen, P. J. Hoflyzer, J. Appl. Polymer Sci., 13, 871, 1969.
20. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
21. G. Cagazzolo, N. Mammi, Industr. Plast. Mod., 19, 165, 1967.
22. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2083, 1964.
23. T. W. Bates, W. H. Stockmayer, Macromolecules, 1, 17, 1968.
24. F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci., 51, 475, 1961.
25. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B12, 102, 1970.
26. V. Kokle, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., B3, 47, 1965.
27. W. H. Stockmayer, L.-L. Chan, J. Polymer Sci., 4, A-2, 437, 1966.

УДК 541.64:543.422

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РОДАМИНА 6Ж С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

**М. А. Камибников, И. М. Гулис, И. Г. Боровая,
Б. Н. Каськов**

Цель настоящей работы — рассмотрение возможных причин зависимости степени поляризации (P) красителя от концентрации полизелектролита в растворе.

В качестве объектов исследования использовали полиметакриловую кислоту (ПМАК) и родамин 6Ж(Р-6).

Для получения спектральных и поляризационных зависимостей комплексов красителя с полиэлектролитом использовали фотоэлектрическую установку с поляризационной приставкой, описанную в работе [1].

На рис. 1 приведены зависимости растворов Р-6 от концентрации ПМАК для разных концентраций красителя. Ход кривых примерно одинаков, различие только в смещении кривых вдоль оси концентраций ПМАК. Те же кривые, построенные в координатах, где P выражена как функция отношения концентраций ПМАК к концентрации красителя, практически совпадают.

Рис. 1. Зависимость P растворов Р-6 при концентрации $2 \cdot 10^{-6}$ (1), 10^{-5} (2) и $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3) от содержания ПМАК

Рис. 2. Зависимость P растворов Р-6 (10^{-5} моль/л) от c ПМАК для $\text{pH} = 5$ (1), 2,5 (3) и 1 (4); 2 — $[\text{NaCl}] = 0,05$ моль/л

Рис. 3. Зависимость P раствора Р-6 от его концентрации в присутствии ПМАК (1) и в глицерине (2)

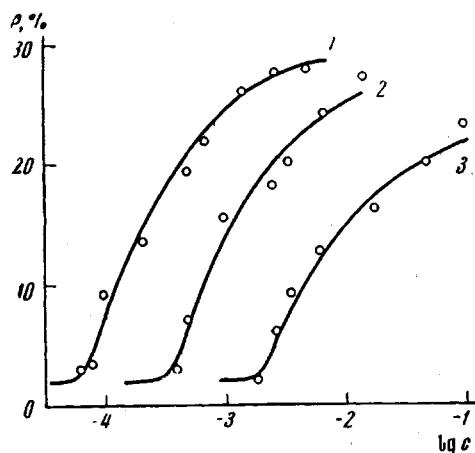


Рис. 1

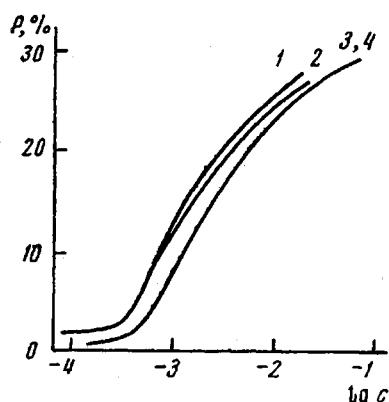


Рис. 2

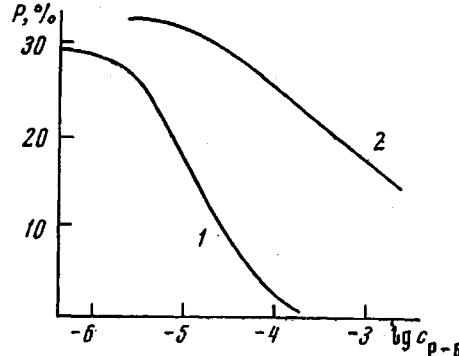


Рис. 3

Как видно из рис. 2, рост P не может быть объяснен только изменением конформации полиэлектролита при изменении pH в пределах 1—5 и ионной силы, так как приведенные на рис. 2 кривые практически совпадают. Кроме того, как следует из результатов работ [2—4], в исследуемых нами пределах концентрации полимера для неионизированного полиэлектролита деполяризация вследствие сегментальной подвижности практически отсутствует.

Начиная с определенных соотношений концентраций ПМАК и красителей $c_{\text{P-6}} = 50 : 1$, практически весь краситель связан с полимером [5]. Поскольку суммарный объем глобул ПМАК существенно меньше общего объема раствора, включение красителя в молекулу полимера должно приводить к повышению локальной концентрации красителя в объеме глобулы по сравнению с его средней концентрацией в растворе.

Низкие значения P соответствуют отношению числа мономерных звеньев ПМАК к числу молекул красителя $30 : 1$ и менее. Это соответ-

ствует среднему расстоянию между присоединенными молекулами красителя вдоль цепи главных валентностей порядка 50—100 Å. Среднее расстояние из-за свернутости цепи ПМАК будет еще меньше. Как известно, при таких расстояниях между люминесцирующими молекулами имеет место эффективная резонансная миграция энергии, которая должна приводить к концентрационной деполяризации флуоресценции. Увеличение концентрации ПМАК при неизменной концентрации красителя, т. е. увеличение соотношения $C_{\text{ПМАК}} : C_{\text{Р-6}}$ приводит к перераспределению молекул красителя по большему числу глобул полимера, среднее расстояние между молекулами красителя в глобуле увеличивается и P возрастает.

Указанные эффекты концентрационной деполяризации флуоресценции при малых концентрациях красителя ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) столь же сильны, как и при высоких, поскольку причиной их является не общее повышение концентрации красителя в растворе, а увеличение его локальной концентрации в глобуле ПМАК.

Для уточнения механизма процессов, приводящих к концентрационной деполяризации, нами проведены сравнительные измерения зависимости P от концентрации красителя для Р-6 в глицерине и для него же в водном растворе ПМАК концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 3). Видно, что концентрационная деполяризация в присутствии ПМАК отмечается при значительно меньших концентрациях красителя, чем в глицерине. Последнее обстоятельство находится в соответствии с предположением о том, что локальная концентрация красителя в глобуле выше, чем средняя в растворе. Заметим, что для рассмотрения миграции энергии в растворе с ПМАК в нашем случае можно рассматривать миграцию в пределах одной глобулы, изолированной от остальных. Обращает на себя внимание большая крутизна кривой для растворов с ПМАК. По-видимому, это можно объяснить тем, что при малых концентрациях красителя на одну глобулу ПМАК приходится несколько молекул красителя, поэтому условия для миграции энергии в изолированной глобуле хуже, чем в однородном растворе с теми же средними расстояниями между молекулами. Причиной этому может быть меньшее число доступных для миграции энергии молекул красителя. С повышением концентрации красителя деполяризация может возрастать за счет двух факторов: во-первых, из-за уменьшения средних расстояний между молекулами красителя в глобуле и, во-вторых, за счет увеличения числа доступных для миграции энергии молекул. В однородном растворе глицерина действует только первый фактор, этим, вероятно, и объясняется более быстрое падение P в растворе с ПМАК.

Следует отметить, что при большом числе молекул красителя в глобуле ПМАК условия для миграции ближе к тем, которые существуют при тех же средних расстояниях между люминесцирующими молекулами в однородном растворе, однако здесь нельзя считать, что деполяризация в глицерине и в присутствии ПМАК объясняется одними и теми же причинами. Дело в том, что при больших концентрациях красителя имеет место ассоциация последнего в глобуле ПМАК [5], что должно оказывать влияние на P . Из сказанного можно сделать вывод, что миграционные эффекты исследуемой системы полимер — краситель имеют своеобразный характер и существенно отличаются от подобных явлений в однородной системе.

Выводы

Методом поляризованной флуоресценции показано, что при невысоких концентрациях полиметакриловой кислоты в растворе красителя наблюдается эффективная миграция энергии по индуктивно-резонансному механизму. Более высокие концентрации полимера в растворе приводят к снижению локальной концентрации красителя в глобуле, что

сопровождается уменьшением концентрационной деполяризации флуоресценции.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, Высокомолек. соед., 3, 105, 1961.
2. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Н. Г. Краковяк, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
3. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
4. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физ., 34, 518, 1970.
5. М. А. Катибников, И. М. Гулис, И. Г. Боровая, Б. Н. Каськов, Вестник БГУ, серия 1, 1972, № 2, 31.

УДК 541.64:532.77.539.107

ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОРЯДКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

В. И. Кленин, Н. К. Колниболотчук, С. Я. Френкель

В работах [1—3] сообщалось о формировании надмолекулярных частиц (НМЧ) фибриллярного типа в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) в условиях их терmostатирования в широком интервале температур ($20^\circ < T < 120^\circ$).

В данной работе изучен процесс генерирования надмолекулярного порядка (НМП) в водных растворах ПВС в турбулентном режиме перемешивания, так как известно, что турбулентный поток может инициировать процесс кристаллизации полимера в растворе [4].

На основании полученных результатов проведена дифференциация уровней структурной организации макромолекул ПВС в водных растворах.

Экспериментальная часть

Растворы ПВС готовили в воде с минимальным развитием НМП [2]. Навеску полимера без предварительного набухания растворяли при 80° в течение 30 мин. при осторожном покачивании колбы. Минимальный уровень НМП зависит от концентрации раствора [2] (рис. 1, а; точки на оси ординат). Растворы перемешивали при комнатной температуре в турбулентном режиме мешалкой, снабженной несколькими лопастями. Скорость вращения мешалки $\omega = 1500 \text{ об./мин.}$

Исследование проводили на ряде промышленных образцов ПВС.

На графиках приведены результаты для раствора образца ПВС со следующими характеристиками: $[\eta]_{25} = 0,77 \text{ дL/g}$ в воде, содержание ацетильных групп — 1,25%.

Спектр мутности снимали на приборе ФЭК-56. Температурную зависимость спектра мутности изучали на сконструированном в нашей лаборатории высокотемпературном фотометре. Градиентную зависимость вязкости определяли на модифицированном Краггом и Ван Оунем многошариковом вискозиметре типа Уббелоде [3]. Из спектра мутности определяли эквивалентный радиус НМЧ [1, 2].

Результаты и их обсуждение

Характер изменения параметров НМЧ зависит от длительности перемешивания и концентрации раствора. Изменение мутности (рис. 1, а, б), и особенно среднего размера НМЧ (рис. 1, в), указывает на сложный характер структурных превращений НМП в условиях турбулентности, что связано, по-видимому, с существованием верхнего предела роста частиц и стадийным механизмом возникновения новых центров кристаллизации.