

3. W. Berger, J. Mellentin, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 288, 1970.
 4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, А. Д. Максимов, Химия и химич. технол., 8, 688, 1967.
 5. B. Jasse, Compt. rend., C268, 319, 1969.
 6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Высокомолек. соед., 7, 1406, 1965.
 7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Г. Ш. Папава, Высокомолек. соед., 8, 2155, 1966.
 8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, 147, 1365, 1962.
 9. М. М. Тепляков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 334.
 10. K. Dimov, J. Georgiev, Faserforsch. und Textiltechn., 24, 120, 1973.
 11. K. Dimov, J. Georgiev, Angew. Makromolek. Chem., 39, 21, 1974.
-

УДК 541.64 : 543.422.4

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ

Е. Д. Воронцов, В. П. Панов, С. П. Фирсов

Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) в последнее время нашла широкое применение при изучении структуры и строения синтетических и природных полимеров [1—8], поскольку появление лазерных источников возбуждения позволило преодолеть большие экспериментальные затруднения, связанные с получением КР-спектров высокомолекулярных соединений. Наличие данных по поляризации линий КР при различных ориентациях полимерного образца совместно с данными по ИК-дихроизму позволяет произвести довольно однозначное отнесение многих колебаний. Большие успехи по использованию метода КР были достигнуты в исследовании структуры биологических макромолекул и изучении конформационных переходов полипептидов [9, 10]. О применении метода для количественного анализа сополимеров сообщается в работах [11, 12].

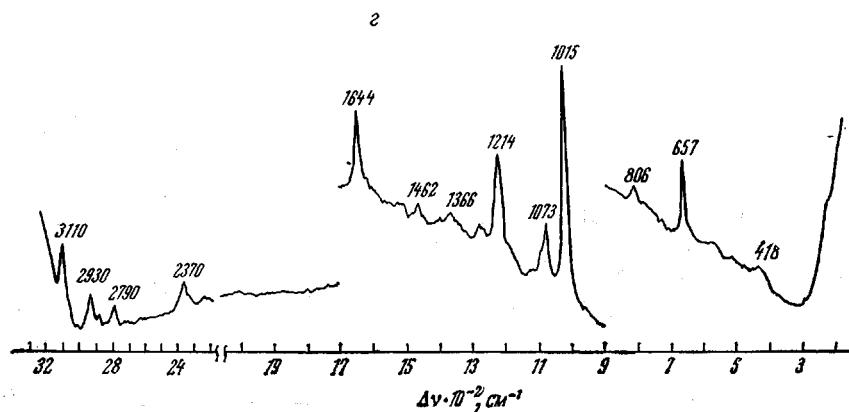
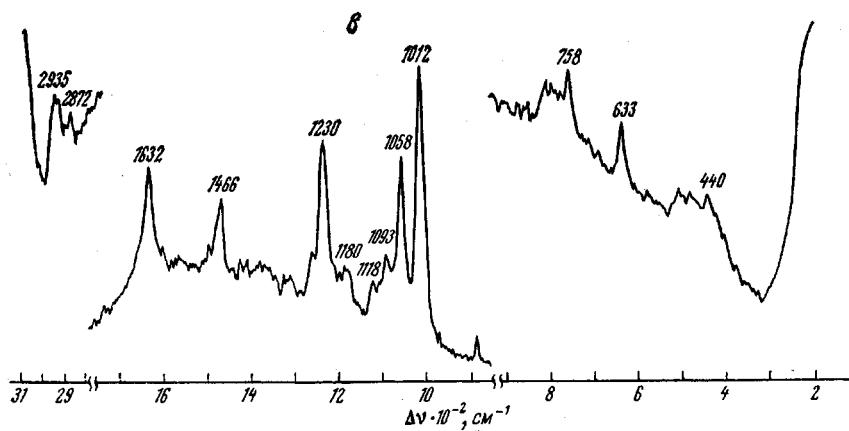
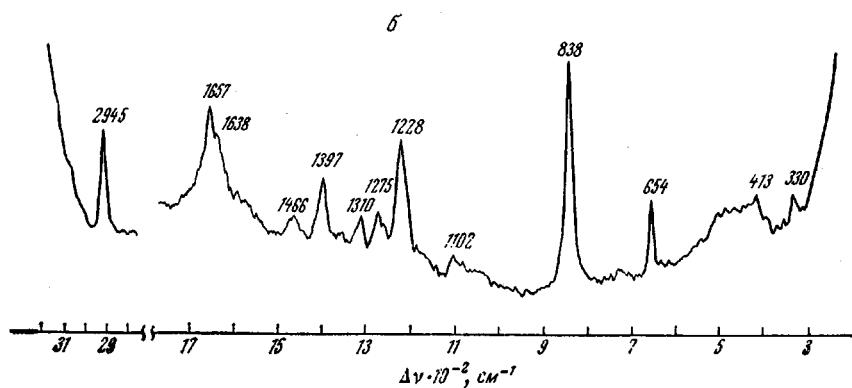
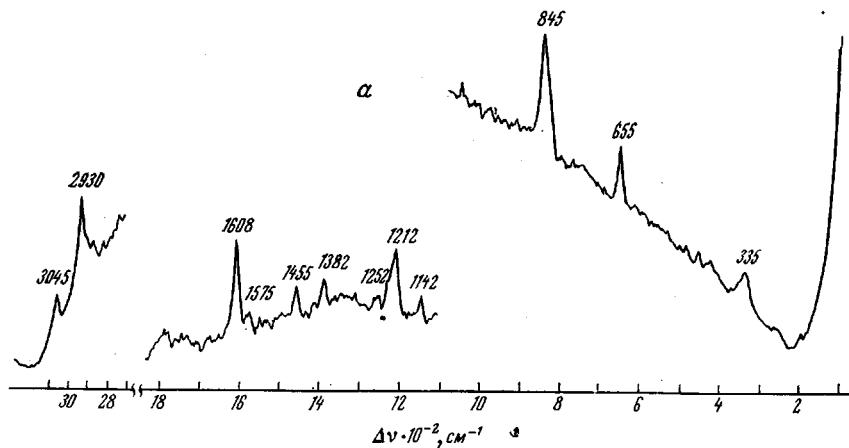
Сведения о спектрах КР поливинилпиридинов, объектов интенсивного физико-химического исследования, в литературе отсутствуют. Тем не менее изучение поведения этих полимеров в водных средах с помощью метода КР очень заманчиво.

В настоящем сообщении приведены спектры КР поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) и протонированных форм этого полимера, а также поли-2-(П-2ВП) и поли-4-винилпиридинов (П-4ВП).

Исследовали образцы П-2ВП ($M = 10^6$), П-4ВП ($M = 12 \cdot 10^4$) и ПМВП ($M = 16 \cdot 10^3$). Спектры образцов полимеров получены на спектрометре Ramalog-4 с помощью аргонового лазера Spectra-Physics-164 мощностью ~ 500 мвт и частотой возбуждения 5145 Å. Рассеянный свет собирали при 90° и анализировали в двойном монохроматоре Spex-1401 со спектральной шириной щели 8 см^{-1} . Скорость сканирования $200 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени 2,5 сек. Спектры протонированных форм полимеров снимали в виде солянокислых растворов ($\text{pH} \leqslant 1$) с концентрацией 5%.

Из методов колебательной спектроскопии при изучении поливинилпиридинов использовался лишь метод ИК-спектроскопии [13, 14]. Использование метода КР при изучении высокомолекулярных соединений часто осложнено сильной флуоресценцией, мешающей наблюдению спектра КР. По этой причине нам не удалось получить удовлетворительные записи спектров порошкообразных П-2ВП и П-4ВП. В случае ПМВП на

Спектры КР порошкообразного ПМВП (а), солянокислых растворов ПМВП (б), П-2ВП (в) и П-4ВП (г)



фоне, характерном для флуоресценции, наблюдаются отчетливые линии спектра КР (рисунок). При растворении в конц. HCl флуоресценция образцов поливинилпиридинов практически исчезает, что позволяет получить рельефные спектры протонированных форм полимеров. Сравнение спектров ПМВП в свободной и протонированной формах указывает на заметное изменение частоты, интенсивности и формы ряда линий, что дает возможность изучать поведение полимера при электростатическом взаимодействии его с различными веществами, а также открывает перспективы исследования конформационных изменений ПМВП при различных условиях (температура, pH, добавка солей, ПАВ и др.). Полученные спектры КР поливинилпиридинов дают ценную информацию, необходимую для отнесения частот в колебательных спектрах к нормальным колебаниям, и при использовании методов колебательной спектроскопии при экспериментальном изучении конформационной структуры, которая изменяется согласно результатам теоретического конформационного анализа [15].

Институт биофизики
МЗ СССР

Поступила в редакцию
12 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. L. Koenig, J. Polymer Sci., D6*, 59, 1972.
2. *W. L. Peticolas, Advances Raman Spectrosc., 1*, 285, 1972.
3. *M. C. Chen, G. J. Thomas, Jr., Biopolymers, 13*, 615, 1974.
4. *J. Rice, L. Lafleur, G. C. Medetros, G. J. Thomas, Jr., J. Raman Spectrocs., 1*, 207, 1973.
5. *J. B. Lando, J. Semen, J. L. Koenig, Polymer Preprints, 13*, 169, 1972.
6. *E. Peggion, Macromolecules, 7*, 453, 1974.
7. *K. Itoh, T. Hinomoto, T. Shimanouchi, Biopolymers, 13*, 307, 1974.
8. *M. C. Chen, R. C. Lord, R. Mendelsohn, J. Amer. Chem. Soc., 96*, 3038, 1974.
9. *Yu. Tain-Jen, J. L. Lippert, W. L. Peticolas, Biopolymers, 12*, 2161, 1973.
10. *B. G. Frushour, J. L. Koenig, Biopolymers, 13*, 455, 1974.
11. *F. J. Boerio, J. K. Yuann, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11*, 1841, 1973.
12. *J. Derouault, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby, G. Fraser, J. Walker, H. A. W. Willis, Advances Raman Spectrosc., 1*, 277, 1972.
13. *В. П. Панов, Л. А. Казарин, В. И. Дубровин, В. В. Гусев, Ю. Э. Кириш, Ж. прикл. спектроскопии, 21*, 862, 1974.
14. *В. П. Панов, Е. Д. Воронцов, В. П. Евдаков, Ж. прикл. спектроскопии, 23*, 111, 1975.
15. *В. П. Панов, В. И. Дубровин, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A18, № 1, 1976.*

УДК 541.64 : 539.199

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*P. M. Султанаев, B. Г. Хозин, B. A. Воскресенский,
M. C. Гуренков*

Исследованию процессов структурообразования и свойств полимеров на границе раздела полимер — наполнитель в так называемых граничных слоях как в случае линейных, так и сетчатых полимеров посвящен ряд работ [1—7]. Были, в частности, получены результаты, связывающие изменение свойств полимеров в граничной зоне с ограничением в них подвижности молекул полимера.

Цель данной работы — изучение молекулярной подвижности эпоксидных полимеров методом диэлектрических потерь.