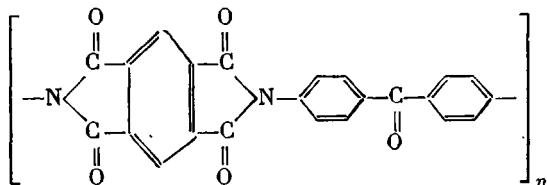


**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИИМИДНОГО ВОЛОКНА**

Кураева Л. Н., Михайлова Н. В., Золотарев В. М.

При изучении ориентированной закристаллизованной пленки полиимида ПМБ было показано, что в поверхностном слое состояние макромолекул отличается от объемного [1]. В настоящей работе методами ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) и пропускания исследовали ориентацию макромолекул в поверхностном слое и объеме волокна аморфного полииамида ПМБФ — полимер 6 в работе [2]



Решение поставленного вопроса в полном объеме затруднено ввиду сложности получения коэффициентов дихроизма по спектрам пропускания, характеризующих ориентацию макромолекул в объеме волокна [3].

Необходимо отметить, что помимо методических трудностей, связанных с наличием рассеянного света, получение объемных количественных характеристик дисперсных объектов, какими являются волокна, по спектрам пропускания принципиально невозможно в областях с показателем поглощения $\kappa > 0.1$ и при анализе волокон большого диаметра [4]. Обойти указанные трудности позволяет, как известно, применение метода МНПВО. Однако, следует иметь в виду, что получаемая при этом информация относится к поверхностному слою. Метод МНПВО имеет свои особенности, связанные с влиянием на данные эксперимента качества контакта между поверхностями элемента и образца. Тем не менее достижение физического контакта достаточно для получения надежных количественных результатов при исследовании твердых тел [4]. Поскольку форма и размеры волокна, согласно [5], меньше влияют на спектры МНПВО в случае S-поляризованного света, то эксперимент, связанный с получением спектров МНПВО волокна ПМБФ, выполняли, располагая волокна вначале параллельно, а затем перпендикулярно колебаниям электрического вектора S-поляризованного света [6].

Укладку волокон для анализа осуществляли путем однослойной намотки непосредственно на элемент МНПВО (KRS-5, Ge, $\theta = 45^\circ$, число отражений 12) и в случае пропускания — на пластину NaCl. Плотность укладки контролировали при помощи стереоскопического микроскопа. Регистрация ИК-спектров выполнена на серийной аппаратуре с использованием поляризаторов — решеток на основе AgCl и ИКС-25.

При исследовании волокна ПМБФ были получены ИК-спектры пропускания, позволяющие определить дихроичное отношение R только для полос 830, 765, 725 cm^{-1} . Для сравнения в таблице приведены значения R для пленки ПМБФ, вытянутой в 2 раза и прогретой при той же температуре, что и волокно ($\sim 350^\circ$). Поскольку из спектров пропускания волокон получить значения R для других полос не удается по методическим причинам, а величина дихроизма указанных полос в ИК-спектрах пропускания волокна и пленки близка, то это позволяет принять значения R в пленке за количественную характеристику ориентации макромолекул в объеме волокна, которую можно сопоставить с R полос поглощения в спектрах МНПВО, характеризующих поверхность волокна. Из таблицы видно, что для одних полос значения дихроичного отношения в поверхностном слое и объеме близки, для других заметно отличаются по величине. В спектре МНПВО четко проявляется сложная структура полосы, соответствующей валентным колебаниям групп C=O в имидном цикле (1740, 1725 cm^{-1}), причем полоса 1740 cm^{-1} является одной из сильно поляризо-

ванных полос. Полоса 1020 см^{-1} , соответствующая плоскостным деформационным колебаниям СН-групп в *пара*-замещенном бензольном кольце [7], вероятно, имеет дублетный характер, так как в спектрах МНПВО при расположении оси волокна параллельно колебаниям электрического вектора наблюдается полоса 1015 см^{-1} , а в случае перпендикулярного расположения — 1025 см^{-1} . В области внеплоскостных деформационных колебаний СН-групп в *пара*-замещенном бензольном кольце также наблюдается

Конформационные и ориентационные характеристики полимера ПМБФ

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Тип колебаний	Волокно				Пленка	
		$R = D_{\parallel} / D_{\perp}$		$\alpha, \text{ град}$		R	$\alpha, \text{ град}$
		пропускание	МНПВО	пропускание	МНПВО		
1780	Валентные C=O имидного цикла		1,96		38	2,32	30
1740			0,45		73		
1725			0,87		58	0,84	60
1655	Валентные C=O диаминной части		0,73		61	0,52	74
1595	Скелетные ароматического кольца		2,00		39	1,70	39
1515			1,30		49	1,45	45
1190			0,35		80	2,37	30
1125			0,48		72	0,52	74
1085						0,55	72
1025	Плоскостные деформационные <i>пара</i> -замещенного бензольного кольца	σ				3,45	
1020							
1015							
935			2,48		33	π	
860	Неплоскостные деформационные <i>пара</i> -замещенного бензольного кольца	0,62	1,72		42	1,44	45
825			0,60	71	69	0,68	66
800			1,65				
765			0,66	69	68	0,50	75
725	Имидный цикл		0,52	0,36	81–76	0,45	81–76

Примечание. σ — перпендикулярная, π — параллельная поляризация.

ся расщепление полос. Отметим, что подобные качественные отличия в спектрах МНПВО и пропускания (1050 — 800 см^{-1}) наблюдались также для полииамида ПМБ [1].

На основании полученных дихроичных отношений были рассчитаны фактор ориентации f и углы α между моментами перехода соответствующих молекулярных групп и осью молекулы [8, 9]. Расчет f проводили по полосе 725 см^{-1} , так как она является одной из наиболее дихроичных полос поглощения и для нее получены дихроичные отношения для поверхностного слоя волокна и объема. Для определения f требуется знание угла α . Угол α , соответствующий полосе 725 см^{-1} , был вычислен нами для полииамида ПМБ, где высокая степень ориентации ($f_{\text{мин}} \approx 0,9$) позволила определить наиболее достоверный интервал угла $\alpha: 76^\circ < \alpha < 81^\circ$. Соответствующие расчеты привели к следующим величинам: для ориентированной пленки $f=0,5$, для волокна в объеме $f=0,42$, в поверхностном слое волокна $f=0,6$. Используя полученные значения f , рассчитывали углы α для других полос поглощения (таблица). Значения α находятся в соответствии с конформацией макромолекулы ПМБФ, предложенной в работе [2].

Таким образом, результаты работы позволяют заключить, что степень ориентации макромолекул в поверхностном слое полииамидного волокна ПМБФ выше, чем в объеме, тогда как из сопоставления данных для α следует, что конформационное строение макромолекул на поверхности и объеме в пределах погрешности измерения одинаковое.

Поступила в редакцию
4 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлова, Л. Н. Кураева, В. Н. Никитин, В. М. Золотарев, Высокомолек. соед., Б18, 631, 1976.
2. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефanova, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А18, 707, 1976.
3. Н. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
4. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
5. В. М. Золотарев, Оптика и спектроскопия, 37, 523, 1974.
6. J. K. Barr, Nature, 215, 844, 1968.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
8. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., 28, 1113, 1958.
9. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1959.

УДК 541.64:543.422.23

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Альтшулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г.

Электронная спин-решеточная релаксация (СРР) в полимерах с сопряженными связями изучена мало. Совершенно неясным до настоящего времени оставался вопрос о природе спин-фононной связи, определяющей парамагнитную релаксацию. Нами были проведены эксперименты, на основании которых можно прийти к заключению, что главную роль в СРР играет модуляция колебаниями решетки обменных взаимодействий между парамагнитными центрами (ПМЦ). СРР подробно исследовали в образцах полифенилацетилена (ПФА), пиролизованных при различных температурах [1], причем изменение температуры пиролиза позволило в широких пределах варьировать концентрацию ПМЦ в образцах. Спектр ЭПР образцов состоит из одиночной линии с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона и шириной несколько эрстед. Измерения скорости СРР выполнены методом импульсного насыщения на частотах 6,6 и 28,8 ГГц. В диапазоне температур $T=2-20^\circ\text{K}$ скорость релаксации пропорциональна T и почти одинакова на обеих частотах, что свидетельствует об отсутствии заметной зависимости ее от напряженности приложенного магнитного поля. Исследования на образцах с различной концентрацией ПМЦ выявили сильную концентрационную зависимость скорости релаксации — увеличение концентрации ПМЦ примерно на один порядок приводит к росту скорости релаксации почти на три порядка. Основные результаты эксперимента приведены в первых колонках таблицы для двух образцов ПФА, подвергнутых термической обработке при 400 и 500°C (ПФАТ-400 и ПФАТ-500 соответственно).

Методом электронного спинового эха было измерено время спин-спиновой релаксации $T_2=0,7 \text{ мксек}$ в образце ПФАТ-500.

Приведенные экспериментальные результаты заставляют отбросить все возможные предположения об одночастичных механизмах спин-фононной связи, таких как модуляция колебаниями решетки сверхтонких взаимодействий, зеемановских взаимодействий в системах с анизотропным *g*-фактором, спин-орбитальной связи и т. п. Релаксация, обусловленная этими механизмами, не должна зависеть от концентрации ПМЦ. Малоэффективен и двухчастичный механизм Валлера; для его оценки дают времена релаксации на много порядков больше наблюдаемых.