

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., **B15**, 757, 1973.
2. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмчев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **224**, 398, 1975.
3. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **224**, 1128, 1975.
4. Г. Е. Прозорова, А. В. Пацов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **B18**, 111, 1976.
5. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., **A18**, 2212, 1976.
6. М. Г. Витовская, С. В. Бушин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **B18**, 588, 1976.
7. M. Arpin, C. Strazielle, Makromolek. Chem., **177**, 581, 1976.
8. M. Arpin, F. Debeauvais, C. Strazielle, Makromolek. Chem., **177**, 585, 1976.
9. I. R. Schaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. W. Culrich, F. L. Killian, Polymer Preprints, **17**, 69, 1976.
10. W. I. Archibald, J. Phys. Chem., **51**, 1204, 1947.
11. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., **20**, 212, 1952.
12. Методы исследования полимеров, под ред. П. В. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 265.

УДК 541.64.539.2

## БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В НАБУХШИХ ПОЛИАЦЕТАЛЯХ

*Дадиванян А. К., Айрапетян Г. А.*

Известно, что в растворах и набухших образцах гибкоцепных полимеров существуют ближний ориентационный порядок — ориентация молекул растворителя относительно макромолекул [1—3]. Корреляция ориентаций полимерных цепей и молекул растворителя оказывает существенное влияние на оптические, электрические и термодинамические свойства растворов и гелей полимеров [1—13]. До последнего времени исследования ближнего ориентационного порядка ограничивались термодинамически гибкими макромолекулами. В то же время большой интерес представляет исследование полужестких и жестких макромолекул, которые по ряду свойств существенно отличаются от гибкоцепных. В связи с этим в настоящей работе исследован ближний ориентационный порядок в набухших образцах поливинилбутираля, поливинилформаля и поливинилэтилальформаля, молекулы которых из-за наличия циклов в главной цепи валентностей являются типичными полужесткими макромолекулами [14].

Исследовали промышленные образцы указанных полиацеталей, полученные на Ереванском заводе «Поливинилацетат». Содержание гидроксильных групп в полимерах составляло около 10%. Пленки толщиной 0,5—1 мкм получали выпариванием растворов этих полимеров в хлороформе на ртутной подложке. В раствор добавляли также перекись дихромата. Полученные пленки были прозрачными. Сшивание полимеров проводили облучением образцов УФ-излучением от лампы ПРК.

Оптическую анизотропию определяли методом фотоупругости. Исследование двойного лучепреломления в растянутых пленках проводили на стандартной установке с поворотным компенсатором и полутеневым устройством [15]. Положение пленки фиксировали зажимами: с помощью нижнего — пленку прикрепляли к термостату, а верхнего — соединяли с растягивающим устройством. Двойное лучепреломление в растянутой пленке определяли по соотношению

$$\Delta n = \frac{\delta_0 \lambda}{d} \sin 2\Delta\phi, \quad (1)$$

где  $\delta_0$  — максимальная разность фаз, вносимая компенсатором,  $\Delta\phi$  — разность полутеневых азимутов компенсатора, соответствующих нагруженным и ненагруженным

состояниям пленки,  $d$  — толщина пленки,  $\lambda$  — длина волны падающего света, выделяемая светофильтром. Измерения проводили при  $40^\circ$ .

Анализировали только результаты, полученные для высокоэластичных образцов. Для них была получена прямолинейная зависимость величины  $\Delta n$  от растягивающего усилия  $\sigma$ , что давало возможность характеризовать фотоупругое поведение полимера коэффициентом фотоупругости  $\varepsilon = \Delta n/\sigma$ .

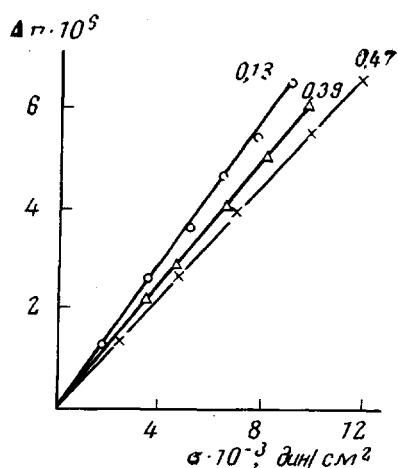


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления поливинилбутираля в феноле от растягивающего напряжения (числа показывают концентрацию полимера)

оптической анизотропии, измеренной в отсутствии зависимости в хлороформе, оптическая анизотропия молекул которого незначительна.

Выше отмечалось, что различия значений собственной анизотропии макромолекул в разных растворителях связаны с наличием в растворах полимеров и набухших полимерах ближнего ориентационного порядка и его вкладом в измеряемую величину оптической анизотропии. Тогда экспериментально определяемая анизотропия оптической поляризуемости

На рис. 1 приведены зависимости  $\Delta n$  от  $\sigma$  для поливинилбутираля, набухшего в феноле.

Величину сегментной анизотропии  $\alpha_1 - \alpha_2$  определяли по соотношению [16]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kT\bar{n}}{2\pi(\bar{n}^2 + 2)^2} \varepsilon, \quad (2)$$

где  $\bar{n}$  — показатель преломления образца, равный  $(n_k^2 v_k + n_s^2 v_s)^{1/2}$ ,  $n_k$  и  $n_s$  — показатели преломления полимера и растворителя,  $v_k$  и  $v_s$  — объемные доли полимера и растворителя,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Зависимость оптической анизотропии исследованных полимеров от весовой доли полимера приведена на рис. 2.

Полученные данные свидетельствуют о наличии существенной зависимости

о наличии существенной зависимости оптической анизотропии в оптически анизотропном феноле, оптическая анизотропия молекул которого незначительна.

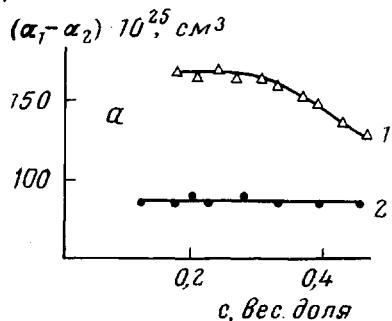
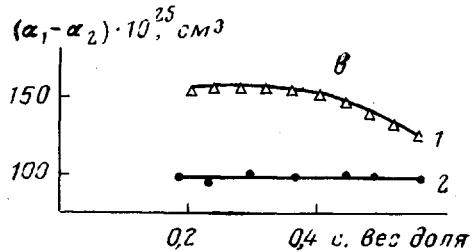
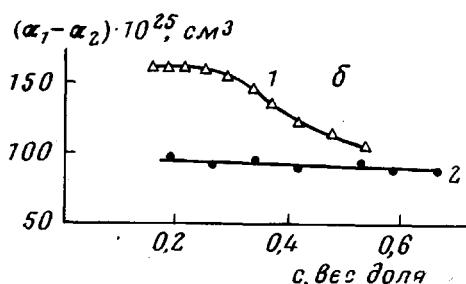


Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии поливинилбутираля (α), поливинилформала (β) и поливинилэтильформала (γ) от весовой доли полимера в растворах в феноле (1) и хлороформе (2)



сегмента должна быть суммой двух членов [1, 2]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s, \quad (3)$$

где  $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$  — истинная собственная анизотропия сегмента, значение которой можно получить при использовании изотропных растворителей, а  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  — разность поляризуемостей, вносимая молекулами растворителя, ориентированными относительно полимерной цепи. В предположении, что молекула растворителя характеризуется аксиально симметричным эллипсоидом поляризуемости, для величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  было получено следующее выражение:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \frac{3z}{2} (\beta_1 - \beta_2) \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right), \quad (4)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — главные значения эллипсоида поляризуемости молекулы растворителя,  $z$  — число молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента,  $\vartheta$  — угол между направлением сегмента и осью симметрии молекул растворителя.

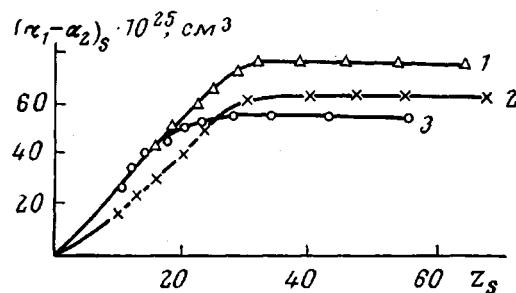


Рис. 3. Зависимость избыточной анизотропии от  $Z_s$  для поливинилбутираля (1), поливинилформалля (2) и поливинилэтильформалля (3)

Изложенные выше представления о ближнем ориентационном порядке и его влиянии на оптические свойства макромолекул позволяет объяснить наблюдавшуюся нами концентрационную зависимость оптической анизотропии макромолекул. Действительно, так как анизотропия оптической поляризуемости молекул хлороформа незначительна, вклад в сегментную анизотропию, обусловленный молекулами хлороформа, должен быть незначителен, и величина  $\alpha_1 - \alpha_2$  не должна зависеть от концентрации полимера. Малость величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  в хлороформе позволяет считать оптическую анизотропию в этом растворителе равной  $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ . Тогда различие между значениями  $\alpha_1 - \alpha_2$ , полученными в феноле и в хлороформе, можно считать избыточной анизотропией  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ , вносимой этим растворителем. Информацию о числе молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента макромолекулы, можно получить из зависимости величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  от  $Z_s$  — числа молекул растворителя, приходящихся на один сегмент макромолекулы [3, 17].

Нетрудно показать, что величина  $Z_s$  связана с весовой долей с полимера соотношением  $Z_s = (1 - c)M_0/cM_s$ , где  $M_0$  и  $M_s$  — молекулярные массы сегмента и растворителя соответственно. Значение  $M_0$  мы взяли равным 1350 для поливинилбутираля, 1050 для поливинилформалля и 1150 для поливинилэтильформалля [14]. Из рис. 3 видно, что величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  сначала растет с увеличением  $Z_s$ , а затем достигает насыщения при значении  $Z_s \approx 30$ , которое приблизительно равно числу молекул растворителя, которые могут заполнить первый монослой вокруг сегмента исследованных макромолекул. Этот результат свидетельствует о том, что в случае полужестких макромолекул относительно макромолекулы могут

ориентироваться только молекулы растворителя, заполняющие первый монослой вокруг полимерной цепи. Отметим, что в случае гибкоцепных полимеров величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  перестает зависеть от  $z_s$  при значениях  $z_s \approx 10$ .

Считая, что все молекулы в монослое ориентированы относительно полимерной цепи и используя табличные значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  [18], мы определили величину  $\cos^2\theta$  по начальному наклону зависимости  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  от  $z_s$ , используя соотношение (3). Для  $\cos^2\theta$  получили значения, равные 0,31 для системы поливинилбутирил — фенол, 0,31 для системы поливинилформаль — фенол и 0,30 для системы поливинилэтилалльформаль — фенол. Как и следовало ожидать, значения  $\cos^2\theta$  оказались близкими к величинам, полученным для систем, содержащих гибкоцепные макромолекулы.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
28 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1062, 1963.
2. E. V. Fisman, A. K. Dadivianian, J. Polymer Sci., C 16, 1001, 1967.
3. A. K. Dadivianian, Polymer Preprints, 16, 654, 1975.
4. Э. В. Фрисман, В. И. Андрейченко, Высокомолек. соед., 4, 1559, 1962.
5. Т. И. Гармонова, Вестник Ленинградского ун-та, серия физич., химич., 1962, № 22, 72.
6. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., 6, 384, 1964.
7. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., 6, 341, 1966.
8. A. N. Gent, T. H. Kuang, J. Polymer Sci., 9, A-2, 927, 1971.
9. M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1417, 1971.
10. С. А. Агранова, С. Я. Френкель, В. И. Черняков, Высокомолек. соед., A13, 2460, 1971.
11. M. H. Liberman, L. C. Debolt, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 12, A-2, 187, 1974.
12. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., Б16, 28, 1974.
13. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. А. Бессонов, А. И. Подлесная, Л. В. Адамова, М. В. Цилиноткина, А. И. Королева, Высокомолек. соед., A13, 2454, 1971.
14. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян, Ученые записки Ереванского государственного ун-та, 3, 53, 1975.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
16. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z, 101, 248, 1942.
17. А. К. Дадиванян, В. Х. Гарифян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян, Высокомолек. соед., A17, 745, 1975.
18. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, «Springer», 1952.

УДК 541.(64 + 14)

#### ВЛИЯНИЕ ЭКСИМЕРОВ НА ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ФОТОХИМИЮ ПОЛИСТИРОЛА

Пивоваров А. П.

В растворах таких полимеров, как полистирол, поливинилнафталин, поливинилкарбазол и других наблюдается одновременно мономерная и эксимерная флуоресценция [1, 2].

Мономерная флуоресценция представляет собой обычный излучательный переход возбужденного хромофора в основное состояние и поэтому ее спектр совпадает со спектром флуоресценции низкомолекулярных аналогов.