

эпоксидных олигомеров под действием третичных аминов, отличаются от эпоксиаминных полимеров конденсационного типа неоднородностью сетчатой структуры на молекулярном и топологическом уровнях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 88.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства, М.: Химия, 1979, с. 197.
3. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Изучение систем полимер — низкомолекулярное вещество методом ядерного магнитного резонанса. — Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 4, с. 749.
4. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Влияние плотности спивки на релаксационные свойства эпоксидных полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.
5. Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Кущ П. П., Кирьянова С. В., Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А. Исследование влияния вкладов полимеризационного и поликоаддесионного механизмов отверждения на физико-механические свойства эпоксидных связующих. — В кн.: Материалы научно-технической конференции «Модификация, структура и свойства эпоксидных полимеров». Казань: КИСИ, 1976, с. 35.
6. Goldman M., Shen L. Spin-Spin Relaxation in LiF<sub>3</sub>. — Phys. Rev., 1966, v. 144, № 3, p. 321.
7. Assink R. A. The Study of Domain Structure in Polyurethanes by Nuclear Magnetic Resonance. — J. Polymer Sci., 1977, v. 15, № 1, p. 59.
8. Arridge R. G. C., Speak J. H. Mechanical relaxation studies of the cure of epoxy resins. I. Measurement of cure. — Polymer, 1972, v. 13, № 9, p. 443.
9. Hirai T., Kline D. E. Dynamic Mechanical Properties of Nonstoichiometric Amine-Cured Epoxy Resins. — J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 12, p. 3145.
10. Чистяков В. А., Фаррахов А. Г., Прокопьев В. П., Хозин В. Г. Исследование спин-спиновой релаксации в эпоксидных полимерах с различным содержанием отвердителя. — Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 8, № 8, с. 601.
11. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Исследование структуры олигомеров фенилглицидилового эфира методом ЯМР высокого разрешения. — Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 708.
12. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. Ядерная магнитная релаксация и молекулярная подвижность в полиэтилентерефталате. — Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.

Отделение Института  
химической физики АН СССР  
Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию  
7.VII.1980

УДК 541.64:539.199

#### ПОДВИЖНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОТНОСИТЕЛЬНО ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ

Дадиванян А. К., Джавришян Дж. М., Агасарян В. Ю.,  
Айрапетян Г. А.

В растворах и набухших образцах полимеров существует ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей — ближний ориентационный порядок полимер — растворитель [1—4]. Ориентация молекул растворителя относительно макромолекулярных цепей оказывает существенное влияние на оптические [5—11], электрические [12] и термодинамические [13—15] свойства полимеров. Ближний ориентационный порядок полимер — растворитель должен влиять и на подвижность молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекул.

Цель настоящей работы — выявить влияние корреляции ориентаций полимерных цепей и окружающих их малых молекул на вращательную подвижность последних. Подвижность молекул исследовали методом поляризованной флуоресценции, возможность использования которого для исследования подвижности как макромолекулярных цепей, так и малых молекул в полимерных системах была установлена в работах [16—19].

Была исследована поляризация флуоресценции систем ПВС — акридиновый оранжевый (АО) — вода и ПВС — флуоресцеин (натриевая соль) —

вода. Корреляция ориентаций молекул полимера и красителя была установлена из исследования линейного дихроизма электронных спектров поглощения в ориентированной полимерной матрице.

Схема установки, на которой исследовали поляризацию флуоресценции, приведена на рис. 1. Возбуждение флуоресценции осуществляется источником света 1; пучок света, проходя через светофильтр 3, фокусируется с помощью конденсора 2 на образец 6. Образец (ориентированная пленка) устанавливается под углом  $45^\circ$  к направлению распространения возбуждающего излучения так, чтобы лучи, отраженные от

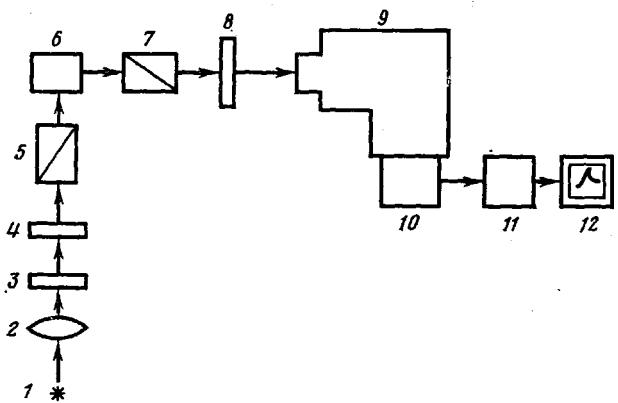


Рис. 1. Схема установки для исследования поляризованной флуоресценции: 1 – источник света, 2 – конденсор, 3 – светофильтр, 4, 8 – пластинки с разностью хода  $\lambda/4$ , 5, 7 – поляризаторы, 6 – образец, 9 – монохроматор, 10 – приемник излучения, 11 – усилитель постоянного тока, 12 – записывающее устройство

ее поверхности, не попадали в щель монохроматора УМ-2 9. Флуоресценцию наблюдали под углом  $90^\circ$  к направлению распространения излучения. Излучение образца попадает в монохроматор 9, призменная часть которого соединена с электромотором. Вращение мотора изменяет длину волны выходящего из монохроматора излучения, интенсивность которого фиксируется приемником 10. В качестве приемника был использован фотоумножитель ФЭУ-38. Фототок усиливается усилителем постоянного тока 11 и передается на записывающее устройство 12. Направления поляризации первичного и возбужденного излучения задаются вращением поляризаторов 5 и 7. Для устранения ошибок, связанных с поляризацией излучения в установке, перед поляризатором 5 и после поляризатора 7 устанавливаются пластины 4 и 8 с разностью хода  $\lambda/4$ .

Поглощение света изучали на спектрофотометре СФ-10, снабженном поляризатором.

Для предотвращения кристаллизации были использованы образцы ПВС, содержащие  $\sim 10\%$  винилацетата.

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения красителя в ориентированной набухшей полимерной матрице в случае, когда электрический вектор излучения параллелен и перпендикулярен направлению растяжения образца. Из рисунка видно, что поглощение в этих случаях сильно различается. Зависимость коэффициента поглощения от угла между направлениями растяжения образца и напряженности электрического поля излучения является свидетельством ориентации молекул красителя относительно направления растяжения, а следовательно, и полимерных цепей. Действительно, растягивая образец, мы ориентируем макромолекулярные цепи, и ориентация молекул красителя относительно направления деформации образца возможна только в случае корреляции ориентаций полимерных цепей и молекул красителя.

На рис. 3 приведены зависимости степени поляризации флуоресценции флуоресцина и АО в стеклообразной и высокозластической пластифицированной полимерных матрицах от степени растяжения образца. Весовая доля полимера в пластифицированном образце составляет 0,7.

Из рисунка видно, что степень поляризации растет с увеличением деформации образца. Такое поведение зависимости степени поляризации также является следствием корреляции ориентаций ПВС и красителя: с увеличением степени растяжения образца ориентация полимерных цепей относительно направления растяжения становится более совершенной, что приводит в результате корреляции ориентаций молекул красителя и полимерных цепей к более совершенной ориентации молекул красителя относительно направления растяжения образца. Увеличение анизотропии

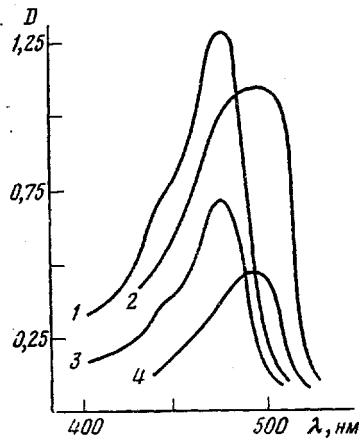


Рис. 2

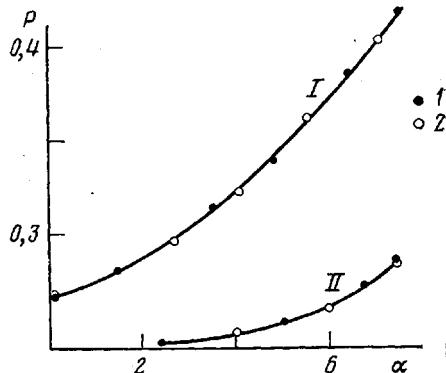


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения красителя в ориентированной набухшей полимерной матрице в случаях, когда электрический вектор излучения параллелен (1, 2) и перпендикулярен (3, 4) направлению растяжения образца. Системы: ПВС — флуоресцеин — вода (1, 3) и ПВС — АО — вода (2, 4)

Рис. 3. Зависимость степени поляризации флуоресценции флуоресцеина I и АО II в стеклообразной (1) и высокоэластичной платифицированной (2) полимерных матрицах от степени растяжения образца

распределения молекул красителя по углам должно привести к увеличению поляризации флуоресценции с растяжением цепи, что и подтверждено экспериментально.

Приведенные выше данные позволяют оценить время релаксации вращательной диффузии молекул красителя, ориентированных относительно полимерных цепей. Действительно, время релаксации  $\tau$  связано со временем нахождения молекулы красителя в возбужденном состоянии  $\tau_\phi$ , степенью поляризации флуоресценции  $P$  и предельным значением степени поляризации флуоресценции, когда вращательное движение молекул красителя заморожено  $P_0$ , соотношением

$$\left( \frac{1}{P} + \frac{1}{3} \right) / \left( \frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) = 1 + \frac{3\tau_\phi}{\tau}$$

Из этого соотношения видно, что равенство значений  $P$  и  $P_0$  возможно лишь в случае, когда время вращательной диффузии флуоресцирующих молекул значительно меньше времени нахождения их в возбужденном состоянии. Величины  $\tau_\phi$  флуоресцеина и АО равны  $5 \cdot 10^{-10}$  и  $4 \cdot 10^{-10}$  с соответственно [20]. Это означает, что значения времени релаксации вращательной диффузии исследованных молекул в ориентированной полимерной матрице не могут быть меньше  $10^{-8}$  с. В то же время известно, что время релаксации вращательной диффузии этих молекул в растворах низкомолекулярных соединений имеет порядок времени жизни их в возбужденном состоянии, т. е.  $10^{-10}$  с. Сравнение этих значений с полученными нами показывает, что образование в растворах полимеров ближнего

ориентационного порядка полимер – растворитель сопровождается существенным увеличением времени релаксации малых молекул, ориентированных относительно полимерных цепей.

В заключение отметим, что полученные нами данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [19], в которой показано, что значения времени релаксации молекул растворителя в системах, содержащих гребнеобразные молекулы, существенно выше значений в чистом растворителе, и работы [21], в которой изучали магнитную релаксацию малых молекул в присутствии макромолекул.

Авторы выражают благодарность Н. А. Платэ и С. Я. Френкелю за обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фрисман Э. В., Дадиванян А. К., Дюжев Г. А. К вопросу об определении оптической анизотропии макромолекул. – Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 5, с. 1062.
2. Frisman E. V., Dadivian A. K. Effect of Solvent on the optical behavior of macromolecules in a laminar flow. – J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1001.
3. Dadivian A. K. Short-range orientational order in polymer solutions and in swollen polymers. – Polymer preprints, 1975, v. 16, № 2, p. 654.
4. Дадиванян А. К., Адонц В. Г., Айрапетян Г. А., Каан П. С., Левинтал С. Средняя степень ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей. – Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 392.
5. Фрисман Э. В., Андрейченко В. Н. Оптическая анизотропия молекул поливинил-ацетата. I. Зависимость величины и знака сегментной анизотропии от растворителя. – Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1559.
6. Гармонова Т. И. Динамическое двойное лучепреломление полизтилена в растворах. – Вестник ЛГУ, серия физ.-химич., 1962, № 22, с. 72.
7. Цветков В. Н., Грищенко А. Е., Де-Милло Л. Е., Ростовский Е. Н. Фотоэластический эффект в набухших полимерах. Поливинилацетат. – Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 2, с. 384.
8. Фрисман Э. В., Дадиванян А. К. Влияние растворителя на оптическое поведение макромолекул в ламинарном потоке. – Высокомолек. соед., 1966, т. 6, № 8, с. 1359.
9. Gent A. N., Kuan T. H. Stress-optical coefficients of swollen polymer networks. – J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 5, p. 927.
10. Fukuda M., Wilkes G. L., Stein R. S. Stress-optical coefficient of poly-1,4-butadienes. – Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1417.
11. Аграпова С. А., Френкель С. Я., Черняков В. Н. Оптическое и гидродинамическое поведение поливинилтриограносиланов. – Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2460.
12. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П. Влияние растворителя на дипольный момент полимера в растворе. – Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 28.
13. Тагер А. А., Суворова А. Н., Бессонова Ю. А., Подлесная А. Н., Адамова Л. В., Цилипогкина М. В., Королева А. И. Исследование ориентационного порядка в растворах поливинилацетата. – Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2454.
14. Patterson D. Effects of short- and long-range orientational order in solution thermodynamics. – Abstr. Amer. Chem. Soc. Meet., 1975, ORPL 20.
15. Дадиванян А. К., Аоян Р. С., Айрапетян Г. А., Мушегян А. В., Григорян Г. Г. Ближний ориентационный порядок и кристаллизация растворов. – Изв. АН АрмССР. Физика, 1977, т. 12, № 4, с. 297.
16. Саржевский А. М., Севченко А. Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Минск: Изд-во БГУ, 1971, 332 с.
17. Остер Дж., Нисидзима Яс. Флуоресцентный метод. – В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966, с. 169.
18. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скороходов С. С. Исследование внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе методом поляризованной люминесценции. – Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1430.
19. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Внутримолекулярная подвижность поли-*n*-алкилметакрилатов. – Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 586.
20. Förster T. Fluoreszenz Organischer Verbindungen. Gottingen: Vandenhoeck und Reprint, 1951, 471 S.
21. Маклаков А. И., Дериновский В. С., Чалых А. Е., Серебренникова Т. А., Григорьев В. П. Молекулярное движение в системе поливинилхлорид – диоктилфталат. – Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 2, с. 379.