

ЛИТЕРАТУРА

1. Smit P. P. A. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, B, 250, № 1, S. 27.
2. Панков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
3. Miller R. L. Polymer, 1960, v. 1, № 2, p. 135.
4. Ciampelli F., Cambini M., Lachi M. P. J. Polymer Sci., 1964, № 7, p. 213.
5. Волчек Б. З. В кн.: Высокомолекулярные соединения. Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 260.
6. Heinzen W. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 134, p. 545.
7. Киссин Ю. В., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1092.
8. Киссин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 11, с. 2443.
9. Sibilia J. P., Wincklhofer R. C. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 24, p. 56.
10. Уббелоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

УДК 541.64:531.3

ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРОВ И МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ПОЛИМЕРАХ

Битеман В. Б., Гундер О. А., Сенчихин В. Г.

Известно [1], что в винилароматических полимерах отношение I_D/I_M (I_D, I_M – интенсивности эксимерной и молекулярной полос в спектре люминесценции) слабо зависит от концентрации полимера в растворе и возрастает скачком при переходе от раствора к нерастворенному полимеру.

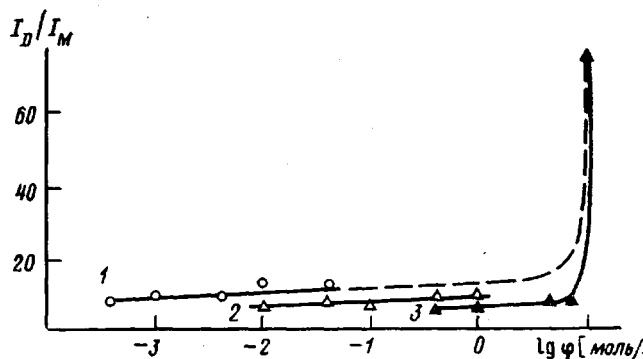


Рис. 1. Зависимость отношения I_D/I_M от концентрации ϕ ПС в циклогексане (1) и хлористом метилене (2, 3). Раствор был продут азотом (1, 2) или насыщен воздухом (3)

На рис. 1 приведена эта зависимость для ПС. Считается [2], что наблюдаемый скачок I_D/I_M связан с образованием межмолекулярных эксимеров.

Цель работы – выяснение типа эксимеров (внутри- или межмолекулярные) и типа миграции в ПС.

В качестве тушителя флуоресценции использовали бромстирол, введенный при полимеризации в цепь ПС. Концентрация тушителя, при которой интенсивность эксимерной флуоресценции уменьшалась в 2 раза $c_{0.5}$, как показано в работе [1], симбатна концентрации эксимеров в полимере.

На рис. 2 приведена зависимость $c_{0,5}$ от концентрации полимера. Видно, что в области концентраций полимера, где происходит скачок I_D/I_M , концентрация эксимеров не изменяется. Следовательно, наблюдаемое изменение I_D/I_M нельзя объяснить образованием новых эксимеров, в том числе и межмолекулярных.

На рис. 3 приведены рассчитанные значения факторов тушения Q для межмолекулярной и внутримолекулярной миграции. Точками приведены экспериментальные значения. Сравнение экспериментальных и теорети-

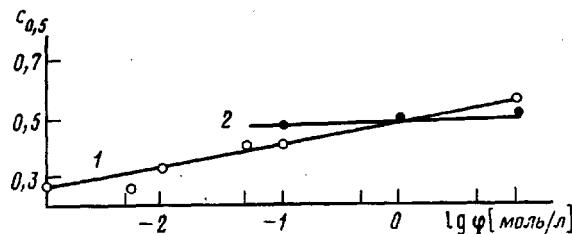


Рис. 2. Зависимость $c_{0,5}$ от концентрации φ ПС
в циклогексане (1) и хлористом метилене (2)

ческих значений показывает, что в области концентраций полимера, меньших 20 вес.%, миграция — внутримолекулярная, а свыше 50 вес.% — межмолекулярная. С другой стороны, известно [3], что для образования эксимеров межмолекулярное расстояние должно быть меньше, чем для миграции. Поэтому внутримолекулярная миграция указывает и на невозможность образования межмолекулярных эксимеров. Наблюдаемый рост отношения I_D/I_M в растворе полимера можно объяснить концентрационными изменениями конформаций макромолекулы, приводящими к росту концентрации внутримолекулярных эксимеров.

В работе [1] высказано предположение, что причиной скачка I_D/I_M может быть переход от одномерной миграции в растворе полимера к трехмерной в пленке гомополимера. Введем величину

$$K = \frac{(I_D/I_M)_3}{(I_D/I_M)_1},$$

где $(I_D/I_M)_3$, $(I_D/I_M)_1$ — отношение I_D/I_M в случае трехмерной и одномерной миграции соответственно.

В общем случае выражение для K , полученное по результатам работ [4, 5], имеет весьма сложную форму, поэтому обратимся к численным результатам, приведенным на рис. 4. При этом отметим, что в предельных случаях выражение для K упрощается

$$\lg K = a + 0,5 \lg n, \text{ если } q\sqrt{n} < 0,1$$

$$\lg K = b + \lg n, \text{ если } q\sqrt{n} > 10$$

Здесь a и b — постоянные, n — число прыжков в матрице без тушителя.

Из рис. 4 следует, что для всех полимеров переход от одномерной миграции к трехмерной приводит к увеличению вероятности захвата возбуждения эксимерным центром (или любой примесью) и росту отношения I_D/I_M . Величина скачка I_D/I_M при переходе от одномерной к трехмерной миграции тем больше, чем меньше концентрация эксимерных центров при прочих равных условиях, а при постоянной концентрации эксимерных центров тем больше, чем больше коэффициент миграции возбуждения. Значения K , рассчитанные исходя из этой модели для винилароматических полимеров, объясняют экспериментальные результаты. Так,

например, в пленках ПС, полученных из хлористого метиlena, $K=12$, а из циклогексана еще больше, и из-за низкой интенсивности флуоресценции эксимерной полосы не может быть измерено. Более низкое экспериментальное значение можно объяснить тем, что переход к трехмерной миг-

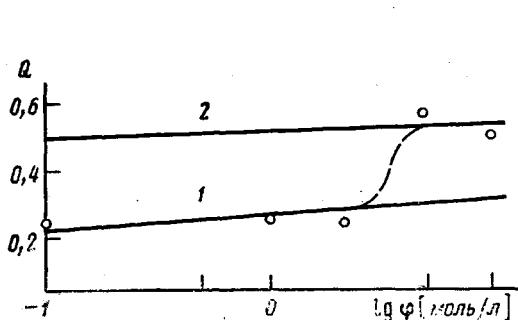


Рис. 3

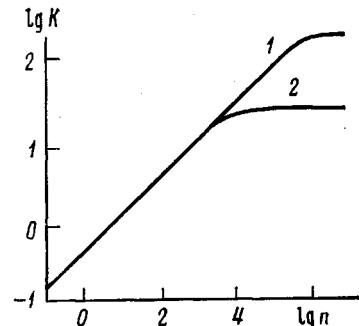


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации φ ПС на тип миграции. Показаны рассчитанные значения Q для внутри- (1) и межмолекулярной (2) миграции. Точки – экспериментальные значения

Рис. 4. Влияние типа миграции на захват возбуждения в поли-(2,4-диметилстироле) (1) и ПС (2)

рации происходит не полностью. Интересно отметить, что структура полимерной пленки, полученной из разных растворителей, сказывается на миграции возбуждения, но не изменяет концентрацию эксимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Битеман В. Б., Гундер О. А., Петрова И. Б., Сенчишин В. Г. Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, № 4, с. 724.
2. Heisel F., Laustriat G. J. chim. phys. et phis.-chim. biol., 1969, № 11–12, p. 1881.
3. Takaguki N., Satoshi I., Susumi I., Kumihara K. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, № 7, p. 437.
4. Rosenstok H. B. J. Chem. Phys., 1978, v. 48, № 1, p. 437.
5. Rosenstok H. B. J. Soc. Ind. Appl. Math., 1961, v. 9, № 2, p. 169.
6. Powell R. C. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 4, p. 1872.

Научно-производственное объединение
«Монокристалл—реактив»

Поступила в редакцию
18.IX.1982

УДК 541.64:668.317

О СТРОЕНИИ АДСОРБИОННОГО СЛОЯ ЖЕЛАТИНЫ НА СТЕКЛЕ

Малиновская Л. М., Горюнов Ю. В., Измайлова В. Н.,
Сумм Б. Д.

Строение и свойства адсорбционных слоев биополимеров на поверхности твердых тел играют значительную роль во многих природных и технических процессах, например в производстве кино- и фотоматериалов.

К числу важных характеристик адсорбционных белковых слоев следует отнести их поверхностные свойства. Особый интерес представляет оцен-