

УДК 541.64:543.422.4

## ИНВЕРСИЯ ДИХРОИЗМА ПРИ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Ватулов В. Н., Лаптий С. В., Гайдук Р. Л., Керча Ю. Ю.*

Рассмотрено явление инверсии дихроизма полос в ИК-спектре поглощения, вызванное переходом от ориентации доменов к ориентации цепей при одноосной деформации полимера. Анализируются особенности применения параметра ориентации при таких исследованиях. Рассмотрены различные ориентации момента перехода, фиксированного по отношению к направлению осей жесткоксегментного домена, а также более общий случай различной ориентации одинаковых функциональных групп (для независимых колебаний). Обсуждены различные способы представления экспериментальных данных при рассмотрении явления инверсии дихроизма.

При структурных исследованиях полимеров нередко используют дихроизм полос в ИК-спектрах ориентированных образцов. Дихроичное отношение для данной полосы поглощения зависит как от угла между направлением момента перехода и осью ориентирующегося элемента (например, сегмента полимерной цепи или кристаллита в частично-кристаллическом полимере), так и от вида функции распределения ориентирующихся элементов по различным направлениям. Эта функция не может быть однозначно получена из измеренного дихроичного отношения, и при интерпретации экспериментальных данных обычно используют различные упрощенные модели полимера, для которых получается такая же величина дихроичного отношения, как и для исследуемого образца.

В модели, предложенной Фрэзером [1, 2] для одноосноориентированного образца, принимали, что часть сегментов  $f$  полностью ориентирована, а другая часть  $(1-f)$  полностью разориентирована. Для максимальной (полной) ориентации  $f_{\max}=1$ . Доля  $f$ , умноженная на 100, дает «процент ориентации». Для гомогенных образцов описаны [3–5] методы получения количественной структурной информации из дихроичных отношений, полученных при частичной ориентации образцов. Для этого использовали связь между параметром  $f$  и величинами измеренного дихроичного отношения  $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$  и экстремальной величиной  $R_0$ , рассчитанной для полностью ориентированного образца. Для осевой симметрии относительно направления растяжения [2]

$$f = \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \cdot \frac{R - 1}{R + 2} \quad (1)$$

где

$$R_0 = 2 \operatorname{ctg}^2 \alpha \quad (2)$$

( $\alpha$  – угол между моментом перехода и осью цепи). Здесь предполагали, что при полной ориентации ось цепи направлена вдоль вытяжки.

При исследовании образцов с существенно неоднородной физической структурой применяли эти же формулы, используя различные полосы, для которых известны направления моментов перехода и которые можно связать с разными элементами структуры полимера. На «чистое» изменение ориентации сегментов цепи и других ориентируемых единиц при деформации образца нередко накладываются другие явления, связанные либо с деформацией сегмента, либо с перестройкой надмолекулярных образований (например, кристаллизация или полиморфные превраще-

ния), что отражается на величине, а иногда может оказаться и на знаке дихроизма тех или иных полос. Один из таких эффектов, о котором и будет идти речь в данной работе,— переориентация сегментов от преимущественного поперечного к преимущественному параллельному направлению. С такой переориентацией в ряде работ связывают явление инверсии дихроизма некоторых полос в спектре при увеличении степени растяжения.

Инверсия дихроизма (полоса, параллельная при малых степенях растяжения, становилась перпендикулярной при дальнейшем растяжении образца) вначале была обнаружена для некоторых гомополимеров: ПВХ ПЭ, ПЭТФ, полиамид-66 [5–7]. Она была объяснена переходом от ориентации кристаллитов к ориентации цепей.

Аналогичное явление инверсии дихроизма в последние годы неоднократно наблюдали при ориентационных исследованиях сегментированных полимеров и объясняли аналогично (хотя, возможно, и независимо от упомянутых результатов). Исходя из совокупности экспериментальных данных, был сделан вывод о первоначальной (при малых степенях растяжения) поперечной ориентации жестких сегментов, обусловленной продольной ориентацией жесткосегментного домена как целого [8].

В процессе спектральных исследований сегментированных полиуретанов, проводимых нами, для некоторых полос также наблюдали инверсию дихроизма при деформации образца. При сравнении полученных результатов с литературными данными для других систем использовали параметр Фрэзера  $f$ . В связи с этим возникла необходимость проанализировать особенности применения параметра ориентации в тех случаях, когда имеет место инверсия дихроизма, а точнее, в случае, когда рассматривается поперечная ориентация жестких сегментов, входящих в жестко-сегментные домены.

Ранее уже рассматривали некоторые случаи поперечной ориентации полимерных цепей по отношению к направлению растяжения. В работе [9] Бир рассмотрел систему частично ориентированных спиральных полимерных молекул с направлением предпочтительной ориентации, параллельным или перпендикулярным некоторой оси  $Z$ . Для перпендикулярной ориентации он пришел к отрицательным величинам фактора ориентации  $f$ , причем для плоского распределения осей спиралей (в плоскости, параллельной оси  $Z$ )  $f_{\max} = -1$ , в то время как для аксиально симметричного распределения осей спиральных молекул относительно оси  $Z$   $f_{\max} = -1/2$ . Нетрудно убедиться, что это справедливо не только для спиральных молекул, но и во всех случаях, когда имеет место случайное распределение относительно вращения вокруг собственной оси молекулы. В числе других такой случай для аксиально симметричного распределений осей молекул рассмотрен Збиденом [3] при анализе математических выражений, количественно связывающих изменение дихроичного отношения с типом и степенью ориентации цепных молекул. Явление инверсии дихроизма, однако, не рассматривалось. Между тем расчет фактора ориентации в этом случае имеет свои особенности, которые не всегда правильно учитываются в литературе, на что мы уже обращали внимание в работе [10].

Ниже будут рассмотрены и сравнены между собой различные случаи, когда при перпендикулярной ориентации жесткого сегмента момент перехода сохраняет свободу вращения относительно оси сегмента и когда он фиксирован по отношению к направлению осей домена, т. е. такой свободы вращения нет.

Рассмотрение проводится в рамках модели, в которой возникновение поперечной ориентации жестких сегментов связывается с неэквивалентностью размеров жесткосегментного домена в различных направлениях. При микросегрегации жестких и гибких сегментов полимерных цепей размер жесткосегментных доменов в направлении осей сегментов ограничен длинами последних, и рост домена происходит в перпендикулярных направлениях. При растяжении эластомерного образца возникает момент вращения, разворачивающий домен длинной осью в направлении растя-

жения, и если сегменты направлены перпендикулярно длиной оси, их ориентация по отношению к направлению растяжения оказывается поперечной. По мере распрямления полимерных цепей появляется также момент вращения, направленный в противоположную сторону. Он приложен к отдельным жестким сегментам, входящим в домен, и стремится развернуть их в направлении растяжения, а домен — в поперечном направлении. Это может привести к деформации и частичному разрушению домена (в первую очередь по наиболее дефектным местам) и переориентации обособившихся участков домена. Будем полагать также, что при переходе от преимущественной перпендикулярной к преимущественной параллельной ориентации жесткий сегмент разворачивается как целое. Конечно, одна лишь такая модель не может описать всех деталей ориентационного поведения сегментов полимерных цепей в реальных образцах, в которых могут образовываться домены различных размеров и различной степени совершенства. Предполагается, что она применима к образцам со сравнительно высокой степенью упорядоченности.

Для рассматриваемых в этой статье вопросов функцию Фрэзера (1), выраженную через дихроичное отношение  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  или через «удельную» дихроичную разность  $(D_{\parallel}-D_{\perp})/(D_{\parallel}+2D_{\perp})$ , целесообразно представить в виде произведения

$$f = K \cdot \frac{R-1}{R+2} = K \cdot \frac{D_{\parallel}-D_{\perp}}{D_{\parallel}+2D_{\perp}}, \quad (3)$$

где

$$K = \frac{R_0+2}{R_0-1} = \frac{D_{0,\parallel}+2D_{0,\perp}}{D_{0,\parallel}-D_{0,\perp}}.$$

Множитель  $K$  можно рассматривать как нормировочный коэффициент, выбранный так, что  $f_{\max}=1$ , а приведенному выражению (3) можно дать еще и такую интерпретацию: за меру ориентации взята «удельная» дихроичная разность, нормированная к единице.

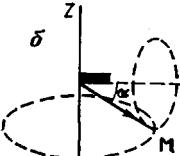
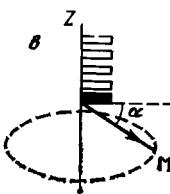
Коэффициент  $K$  получают расчетным путем, и его величина зависит от того, какая модель выбрана для расчета. Ясно, что если она выбрана неправильно (например, если нет достоверных сведений о направлении момента перехода), то равенство  $f_{\max}=1$  может нарушиться. Но при обработке результатов исследования инверсии дихроизма иногда сознательно используют функцию  $f$ , не нормированную к единице, применяя для перпендикулярной ориентации то же значение  $K$ , что и для параллельной ( $K_{\parallel}$  вместо  $K_{\perp}$ ). При этом может измениться знак и абсолютная величина  $f_{\max}$ . Само по себе это не должно привести к недоразумению или ошибочным выводам, если это обстоятельство учтено. По сути оба параметра эквивалентны. С учетом величины  $f_{\max}$  они приводят к одному и тому же «проценту ориентации», равному тогда 100 ( $f/f_{\max}$ ). Нужно лишь правильно указывать величину  $f_{\max}$ . Однако встречаются работы ([8] и другие работы этой группы авторов), в которых для перпендикулярной ориентации приводят величину  $f_{\max}=-1/2$ , не обращая при этом внимания на то, что это справедливо лишь для отдельных частных случаев. Эта цифра ( $f_{\max}=-1/2$ ) переходит из статьи в статью, между тем как величина эта отнюдь не универсальна, что подтверждается расчетами для различных моделей, приведенными ниже.

В табл. 1 и 2 приведены выражения для  $K_{\parallel}$ ,  $K_{\perp}$  и отношения  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  для различных ориентаций момента перехода. Подставляя в формулу (3)  $K_{\parallel}$  для параллельной и  $K_{\perp}$  для перпендикулярной ориентации сегментов соответственно, можно получить величины функции  $f$ , нормированной к единице ( $f_{\max}=1$ ). Однако если, следуя авторам упомянутых работ, для перпендикулярной ориентации использовать коэффициент  $K_{\parallel}$ , то, как нетрудно убедиться,  $f_{\max}=K_{\parallel}/K_{\perp}$ . Знак этого отношения указывает на наличие (отрицательный знак) или отсутствие (положительный знак) инверсии дихроизма соответствующей полосы поглощения при переориентации сегмента от поперечного к продольному направлению.

Схема *a* в табл. 1 соответствует случаю ориентации сегмента вдоль

Таблица 1

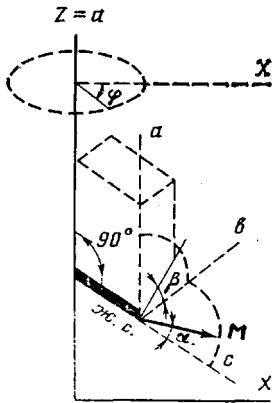
Зависимость от  $\alpha$  дихроичных отношений  $R_0$  и коэффициентов  $K$  в формуле Фрэзера для параллельной и перпендикулярной ориентации жесткого сегмента

Схема	$\alpha^\circ$	$R_0$	$K_{\parallel}$	$f_{\max}$
	0	$\infty$	1	1
	90	0	-2	1
	$0 < \alpha < 90$	$2 \operatorname{ctg}^2 \alpha$	$\frac{2}{3 \cos^2 \alpha - 1}$	1
$\alpha^\circ$	$R_0$	$K_{\perp}$	$K_{\parallel}/K_{\perp}$	
	0	0	-2	-1/2
	90	2	4	-1/2
	$0 < \alpha < 90$	$\frac{2 \sin^2 \alpha}{1 + \cos^2 \alpha}$	$\frac{4}{1 - 3 \cos^2 \alpha}$	-1/2
$\alpha^\circ$	$R_0$	$K_{\perp}$	$K_{\parallel}/K_{\perp}$	
	0	0	-2	-1/2
	90	$\infty$	1	-2
	$0 < \alpha < 90$	$2 \operatorname{ctg}^2(\alpha + 90^\circ)$	$\frac{2}{3 \sin^2 \alpha - 1}$	$\frac{3 \cos^2 \alpha - 2}{1 - 3 \cos^2 \alpha}$

Примечание. Формула Фрэзера представлена соотношением (3). Жесткий сегмент обозначен жирной чертой.  $a$  — ось жесткого сегмента направлена вдоль оси вытяжки  $Z$ ;  $b$  — ось жесткого сегмента перпендикулярна оси вытяжки, вектор момента перехода имеет вращательную степень свободы относительно оси жесткого сегмента;  $c$  — направление момента перехода фиксировано по отношению к направлению осей жесткосегментного домена (условно обозначенного заштрихованным прямоугольником).

Таблица 2

Зависимость величин  $R_0$ ,  $K_{\perp}$  и  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  от направления момента перехода  $M$  по отношению к направлению осей домена

Схема	$\alpha^\circ$	$R_0$	$K_{\perp}$	$K_{\parallel}/K_{\perp}$
	0	0	-2	-1/2
	90	$2 \operatorname{tg}^2 \beta$	$\frac{2}{3 \sin^2 \beta - 1}$	$1 - 3 \sin^2 \beta$
	$0 < \alpha < 90$	$\frac{2 \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \beta}{\sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta + \cos^2 \alpha}$	$\frac{2}{3 \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \beta - 1}$	$\frac{3 \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \beta - 1}{3 \cos^2 \alpha - 1}$

Примечание. Оси  $a$  и  $c$  направлены вдоль продольной и поперечной осей жесткосегментного (ж.с.) домена (на схеме условно обозначен штриховым прямоугольником; вектор  $M$  изображен в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа ( $\beta=0$ )).

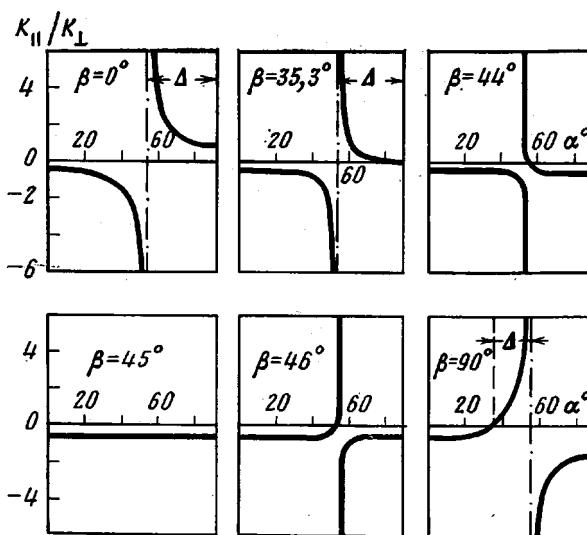


Рис. 1. Зависимость отношения коэффициентов  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  от угла  $\alpha$  для различных значений угла  $\beta$  (табл. 2).  $\Delta$  — интервал углов  $\alpha$ , для которых отсутствует инверсия дихроизма

направления растяжения. Рядом приведены выражения, которые используются в литературе для вычисления фактора ориентации по формуле Фрэзера. Отдельно выделены случаи, когда момент перехода направлен вдоль оси сегмента и перпендикулярно ей ( $\alpha=0$  и  $90^\circ$  соответственно).

Схема *б* соответствует случаю, когда при перпендикулярной ориентации осей полимерных цепей имеет место случайное распределение цепей относительно вращения вокруг их собственной оси (на схеме изображен момент перехода  $M$  с двумя степенями свободы: относительно оси  $Z$  и относительно оси полимерной цепи). Этот случай реализуется, например, если ось  $Z$  направить по нормали к поверхности пленки, в которой имеет место плоскостная ориентация цепей. Выражение для  $R_0$  в этом случае можно найти из соотношения [1, 3]<sup>1</sup>

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{2 \operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}{\operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot \sin^2 \theta + (1 + \cos^2 \theta)/2}$$

Положив  $\theta=90^\circ$ , получим

$$R_0 = \frac{2 \sin^2 \alpha}{1 + \cos^2 \alpha}$$

Здесь  $\theta$  — угол между осью жесткого сегмента и направлением ориентации. Это выражение отличается от выражения для  $R_0$  при параллельной ориентации. Различные значения  $R_0$  приводят к различным значениям  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$  (табл. 1, схемы *a*, *b*). В данном случае  $K_{\parallel}/K_{\perp} = -1/2$  и не зависит от угла  $\alpha$ .

Однако если рассматривать модель, в которой перпендикулярная ориентация жесткого сегмента возникает вследствие продольной ориентации домена (что схематически изображено в табл. 1, схема *в* и в табл. 2), то следует рассматривать момент перехода с направлением, фиксированным по отношению к направлению осей домена.

Схема *в* в табл. 1 относится к предельному случаю (рассмотренному в качестве примера в работе [10]), когда момент перехода при повороте жесткого сегмента на  $90^\circ$  также поворачивается на  $90^\circ$ . По сути дела именно такой случай имеется в виду в работе [8], когда обсуждается модель с водородными связями, ориентированными в направлении растяжения. Другой предельный случай — когда направление момента перехода при переориентации жесткого сегмента не изменяется. На схеме в табл. 2 этому соответствует направление момента перехода вдоль оси *в*.

<sup>1</sup> В работе [3] это соотношение приведено для обратной величины  $D_{\perp}/D_{\parallel}$ .

Найдем общее выражение для  $R_0$  и проследим переход от одного предельного случая к другому. В соответствии со схемой в табл. 2 компоненты момента перехода в системе координат домена  $M_a = M \sin \alpha \cdot \sin \beta$ ,  $M_b = M \sin \alpha \cdot \cos \beta$ ,  $M_c = M \cos \alpha$ . Отсюда ожидаемые оптические плотности для параллельной и перпендикулярной компоненты

$$D_{\parallel} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (M \sin \alpha \cdot \sin \beta)^2 d\varphi = M^2 \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \beta \quad (4)$$

$$D_{\perp} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (M \sin \alpha \cdot \cos \beta \cdot \sin \varphi + M \cos \alpha \cdot \cos \varphi)^2 d\varphi = \\ = \frac{1}{2} M^2 (\sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta + \cos^2 \alpha) \quad (5)$$

В табл. 2 приведены полученные из соотношений (4) и (5) выражения для  $R_0$  и  $K_{\perp}$ . Для параллельной ориентации сегмента применима схема а табл. 1 и справедливо соотношение (2). Поэтому в табл. 2  $K_{\parallel}$  не приводится, а приведено лишь отношение  $K_{\parallel}/K_{\perp}$ .

Анализ выражения для  $f_{\max} = K_{\parallel}/K_{\perp}$  облегчается построением графиков зависимости этой величины от углов момента перехода с осями домена. Из рис. 1 видно, что при  $\beta=0^\circ$  (вектор  $M$  лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа) и  $\alpha=90^\circ$   $K_{\parallel}/K_{\perp}=1$ . Это соответствует случаю, когда поворот жесткого сегмента происходит вокруг оси, совпадающей с направлением вектора момента перехода. При этом направление вектора момента перехода остается прежним: полоса как была, так и остается перпендикулярной, величина дихроичного отношения не изменяется. Если изменять величину  $\beta$  при одном и том же значении  $\alpha=90^\circ$ , отношение  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  уменьшается, проходит через нуль при  $\beta=35,3^\circ$  и затем возрастает по абсолютной величине в области отрицательных значений, проходя через величину  $K_{\parallel}/K_{\perp}=-1/2$  при  $\beta=45^\circ$  и достигая величины  $K_{\parallel}/K_{\perp}=-2$  при  $\alpha=90^\circ$  и  $\beta=90^\circ$ , что соответствует предельному случаю, приведенному в табл. 1, схема в. При  $\alpha=0^\circ$   $K_{\parallel}/K_{\perp}=-1/2$  для всех углов  $\beta$ . Этот случай можно также рассматривать как предельный для схемы в табл. 1, б (когда угол  $\alpha$  конуса уменьшается до нуля). Из рисунка можно также судить, для каких интервалов углов  $\alpha$  и  $\beta$  величина  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  положительна, т. е. не должна наблюдаться инверсия дихроизма. Для большей наглядности на рис. 2 приведены зависимости величины этого интервала углов  $\Delta$  от величины угла  $\beta$ .

Рис. 3 относится к более сложному случаю, когда жесткий сегмент содержит две одинаковые группы с различной ориентацией по отношению к осям домена. Колебания этих групп, вносящих вклад в одну и ту же полосу поглощения, рассматривали как независимые, поэтому для нахождения величины  $R_0$  рассчитывали величины  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  для каждого момента перехода в отдельности, а результаты суммировали. Если углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , образуемые векторами  $M_1$  и  $M_2$  с осью жесткого сегмента, различаются по величине, а угол между плоскостями при повороте их на угол  $\beta$  остается прямым, то

$$\frac{K_{\parallel}}{K_{\perp}} = \frac{3(\sin^2 \alpha_1 \cdot \cos^2 \beta + \sin^2 \alpha_2 \cdot \sin^2 \beta) - 2}{(2 - 3 \sin^2 \alpha_1) + (2 - 3 \sin^2 \alpha_2)}$$

Отсюда следует, что при  $\alpha_1=\alpha_2$  отношение коэффициентов  $K_{\parallel}/K_{\perp}=-1/2$  для всех значений углов  $\alpha$  и  $\beta$ . Однако если угол между плоскостями отличается от прямого, и в этом случае также появляется зависимость отношения  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  от угла  $\alpha$ .

Таким образом, как видно из приведенных выше таблиц и графиков, лишь в отдельных случаях  $f_{\max}=-1/2$ ; в общем же случае эта величина зависит от  $\alpha$  и может принимать самые различные значения, причем не только отрицательные, но и положительные.

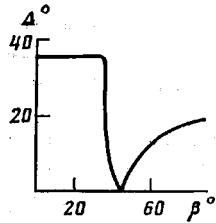


Рис. 2

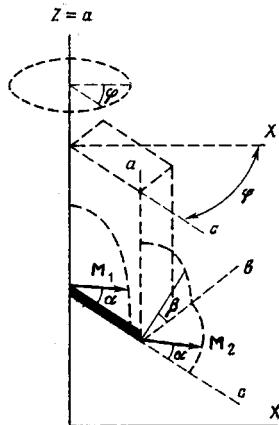


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\Delta$  (величина интервала углов  $\alpha$ , для которых отсутствует инверсия дихроизма) от угла  $\beta$ ; случай фиксированного направления момента перехода по отношению к осям домена (табл. 2 и рис. 1)

Рис. 3. Схема, иллюстрирующая случай двух одинаковых групп с различной ориентацией по отношению к осям домена. Продольная ось домена направлена вдоль направления вытяжки  $Z$ ; вектор  $M_1$  изображен в плоскости  $ac$  (угол  $\beta=90^\circ$ ), а вектор  $M_2$  – в плоскости  $bc$ , перпендикулярной плоскости чертежа ( $\beta=0^\circ$ )

Рис. 4. Сравнение величин  $f_1$  (1) и  $f_2$  (2) с величиной параметра  $f$ , подсчитанного с применением коэффициента  $K_{\parallel}$  (3) для случая, когда сегменты, ориентированные параллельно (схема в табл. 1, а) и перпендикулярно (схема в табл. 1, б), дают вклад в одну и ту же полосу поглощения. 4 – функция Кратки,  $4'$  – вспомогательная кривая

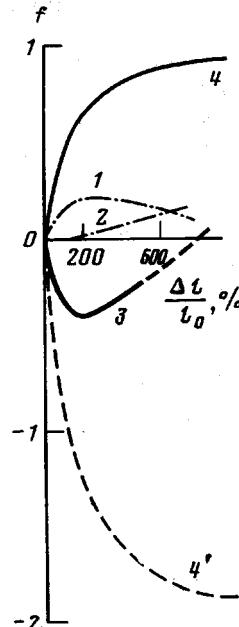


Рис. 4

Применение параметра  $f$ , не нормированного к единице, имеет еще одну особенность: для некоторых углов отношение  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  обращается в нуль или бесконечность. При использовании параметра Фрэзера, нормированного к единице, есть только одна такая особая точка, для которой не может быть подсчитана величина  $f$ . Для параллельной ориентации это угол  $\alpha=54,7^\circ$ , для которого дихроизм не наблюдается. При этом  $K_{\parallel}=\infty$ . В случае, когда  $K_{\parallel}$  применяется для перпендикулярной ориентации, величине  $K_{\parallel}=\infty$  соответствует особая точка, в которой отношение  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  также обращается в бесконечность. В этой точке подсчет величины  $f$  с применением коэффициента  $K_{\parallel}$  невозможен. Другая особая точка ( $K_{\parallel}/K_{\perp}=0$ ) соответствует случаю, когда дихроизм отсутствует.

Проведенный выше анализ относится к особенностям расчета фактора ориентации для случаев, когда имеет место лишь преимущественная перпендикулярная ориентация сегментов. Обратимся теперь к модели сегментированного эластомера с доменной структурой, в которой часть жестких сегментов имеет преимущественную ориентацию, параллельную направлению вытяжки, а часть – перпендикулярную. В этом случае ориентация жестких сегментов не может быть описана единым фактором  $f$ : есть две величины  $f_1$  и  $f_2$ , относящиеся к жестким сегментам с преимущественным перпендикулярным и преимущественным параллельным направлением соответственно. Поскольку рассматриваем модель, в которой

с увеличением степени растяжения число первых уменьшается, а вторых увеличивается, изменение величин  $f_1$  и  $f_2$  определяется не только изменением функции распределения соответствующих сегментов, но и изменением их числа.

Рассмотрим конкретный пример, к которому относятся схемы  $a$  и  $b$  в табл. 1, положив  $\alpha=90^\circ$ , т. е. предположив, что момент перехода перпендикулярен оси жесткого сегмента и что при развороте последнего от параллельного до перпендикулярного направления момент перехода также поворачивается на  $90^\circ$ , но осевая симметрия относительно направления растяжения сохраняется. При этом  $K_{\parallel}/K_{\perp}=-2$ . Если сегменты, ориентирующиеся как параллельно, так и перпендикулярно, дают вклад в одну и ту же полосу поглощения, выражение для дихроичного отношения в этом случае может быть представлено в виде

$$R = \frac{2 \cos^2 \alpha \cdot f_2 + 2 \cos^2(\alpha+90^\circ) f_1 + \frac{2}{3} (1-f_1-f_2)}{\sin^2 \alpha \cdot f_2 + \sin^2(\alpha+90^\circ) f_1 + \frac{2}{3} (1-f_1-f_2)}$$

Подставляя в формулу (3) величины  $R$  и  $K_{\parallel}$ , как это иногда делают, можно построить кривую  $3$  на рис. 4. Если бы кривые  $1$  и  $2$  были найдены независимым методом, из них можно было бы вполне однозначно построить кривую  $3$ . Но из кривой  $3$ , построенной по экспериментальным значениям  $R$ , получить кривые  $1$  и  $2$  без дополнительных данных и предположений невозможно. Соотношение между кривыми  $1$  и  $3$  известно лишь в начальном участке, где, по предположению,  $f_2=0$ .

Некоторые авторы [11] сопоставляли экспериментально кривые с функцией Кратки, рассчитанной в предположении, что молекулярная ориентация сегментов цепи соответствует макроскопической деформации образца. Если говорить о начальном участке кривой, то такое сравнение с одинаковым результатом может быть проведено как для кривой  $1$ , так и для кривой  $3$ . Для наглядности на рис. 4 построена вспомогательная кривая  $4'$ , учитывающая изменение масштаба (ординаты кривой  $4$  умножали на величину  $f_{\max}$ ), но проще при сравнении ординаты кривой  $4$  при данной кратности вытяжки с ординатой кривой  $3$  просто умножить последнюю на величину  $1/f_{\max}$  без построения вспомогательной кривой.

Ранее уже указывалось [10], что отрицательный знак функции  $f$  для кривой  $3$  получается вследствие того, что для перпендикулярной ориентации применяется коэффициент  $K_{\parallel}$ , а не  $K_{\perp}$ . В одной из работ [12] при обработке экспериментальных результатов рассматривается фактор ориентации  $f$  не для сегментов, а для момента перехода. Такое рассмотрение возможно для случая, изображенного на схеме  $b$  в табл. 1. При этом учитывается, что момент перехода, перпендикулярный оси сегмента, при поперечной ориентации последнего оказывается параллельным направлению растяжения. Фактор ориентации для полосы Амид 1 при относительно малых удлинениях (до инверсии дихроизма) получается положительным. Из табл. 1,  $b$  видно, что такая же кривая получится при рассмотрении ориентации сегмента для  $\alpha=90^\circ$ , но с использованием коэффициента  $K_{\perp}$ . Такая кривая в начальном участке должна совпадать с кривой  $1$ . Однако построение такой кривой вместо кривой  $3$  не дает каких-то дополнительных возможностей, поскольку при одновременном присутствии в образце сегментов с двумя типами ориентации (параллельной и перпендикулярной) здесь также применяется один и тот же коэффициент, но только не  $K_{\parallel}$ , а  $K_{\perp}$ .

Таким образом, какой бы коэффициент не применяли для расчета кривой  $f$  ( $K_{\parallel}$  или  $K_{\perp}$ ), ее участки, в которые вносят вклад сегменты с преимущественной параллельной и с перпендикулярной ориентацией, можно использовать лишь для качественных выводов. Исключение представляют случаи, когда величина отношения  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  приближается к нулю или бесконечности. В первом случае ( $K_{\parallel}/K_{\perp}=0$ ) для той части сегментов, которые ориентируются перпендикулярно,  $R_o=1$  и на дихроизме полосы

сказывается только степень ориентации параллельно ориентирующихся сегментов. Подставляя в формулу (3) измеренные величины  $R$  и коэффициент  $K_{\parallel}$ , получим функцию  $f_2$  в чистом виде. И наоборот, во втором случае, используя коэффициент  $K_{\perp}$ , получим в чистом виде функцию  $f_1$ .

Хотя обсуждавшиеся в данной работе параметры ориентации (нормированный и не нормированный к единице) эквивалентны, тем не менее в различных конкретных случаях предпочтение может быть отдано либо одному, либо другому. Так, очевидны удобства применения параметра ориентации, нормированного к единице, при сравнении степени ориентации, рассчитываемой из дихроизма полос, характеризуемых различной величиной  $f_{\max}$ . Но применение параметра, не нормированного к единице, имеет преимущество наглядности в тех случаях, когда дихроичная разность для параллельной и перпендикулярной ориентации сегментов имеет разные знаки (т. е. имеет место инверсия дихроизма). При этом следует учитывать все те особенности применения параметра  $f$  для этого случая, которые обсуждались выше.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Fraser R. D. B.* J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 9, p. 1511.
2. *Fraser R. D. B.* J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 6, p. 1113.
3. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 355 с.
4. Фрэзер Р. В кн.: Аналитические методы белковой химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 329.
5. Ляг Ч. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966, с. 36.
6. Tasumi M., Shimanouchi T. Spectrochim. Acta, 1961, v. 17, № 7, p. 731.
7. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1966. 471 с.
8. Seymour R. W., Allegrezza A. E., Cooper S. L. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 896.
9. Beer M. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 236, № 1204, p. 136.
10. Ватулец В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 498.
11. Жарков В. В. В сб.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, вып. 21, с. 71.
12. Kimura I., Ishihara H., Ono H., Yoshihara N. In: Internat. Congr. Pure and Appl. Chem. L: Butterworth, 1971, p. 525.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
10.V.1983

#### INVERSION OF DICHROISM DURING ORIENTATION OF POLYMERS

*Vatulev V. N., Laptsi S. V., Gaiduk R. L., Kercha Yu. Yu.*

#### Summary

The phenomenon of inversion of dichroism of bands of absorption IR-spectrum related with the transition from orientation of domains to orientation of chains during uniaxial strain of a polymer is described. The features of using of the orientation parameter for such studies are analysed. The various orientations of the transition moment fixed towards the direction of axes of rigid-segment domain and the more general case of various orientation of same functional groups (for independent vibrations) are considered. Various methods of presentation of experimental data on inversion of dichroism are discussed.