

из отмеченных факторов способен влиять на поведение зарядов крови. Так как акустические измерения оценивают эти факторы в совокупности, они могут оказаться не бесполезными при определении тромборезистентности материалов биологического назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Севастьянова В. И., Беломестная З. М., Веретенникова А. А., Разумова Л. Л., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 8, с. 624.
2. *Смурова Е. В., Добрава Н. Б.* В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИ, 1976, т. 10, с. 30.
3. *Ультразвук.* Маленькая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1979, с. 399.
4. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, с. 472.
5. *Кондорский Е. И.* В кн.: Тез. докл. Второй респ. науч.-техн. конф. «Перспективы развития техники магнитной записи и технологии производства магнитных носителей». Шостка: ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ, 1980, с. 14.
6. *Севастьянов В. И.* В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Рига: Ин-т механики полимеров. АН ЛатвССР, 1981, с. 99.
7. *Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.* Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 867.
8. *Физическая акустика/Под ред. Мэзона У. М.*: Мир, 1970, т. IV, с. 170.

Владимирский государственный педагогический институт им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию 17.1.1985

УДК 541.64:539.199

### ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ СКЕЛЕТА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ

*Тупенков Л. С., Веттегрень В. И., Бронников С. В., Зеленов Ю. В.*

Для физики полимеров представляет большой интерес вопрос о величине теплового расширения мономерных звеньев основного скелета макромолекул. Однако применение для этой цели существующих методов (таких как рентгеновское рассеяние) вызывает затруднения, связанные с мембранным эффектом [1]. Он заключается в том, что при возбуждении волн изгиба проекция на ось невозбужденной полимерной молекулы сокращается, несмотря на удлинение мономерных звеньев. В настоящей работе для изучения теплового расширения мономерных звеньев используются методы ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), нечувствительные к этому эффекту.

Известно, что деформация скелета макромолекул  $\varepsilon$  вызывает смещение частоты  $\Delta\nu_i$   $i$ -го нормального колебания, причем [2]

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i(0)} = -G_i\varepsilon, \quad (1)$$

где  $\Delta\nu_i = \nu_i(\varepsilon) - \nu_i(0)$ ,  $\nu_i(\varepsilon)$  и  $\nu_i(0)$  — частоты колебаний для деформированной и недеформированной макромолекулы,  $G_i$  — модовый параметр Грюнайзена для  $i$ -го нормального колебания. Если относительное удлинение макромолекулы вызвано тепловым расширением, то  $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$ ,  $l$ ,  $l_0$  —

длины мономерного звена при температурах  $T$  и  $T=0$  К соответственно. Определяя при помощи уравнения (1) из данных спектроскопии величину  $\partial \epsilon / \partial T$ , можно найти значение коэффициента теплового расширения  $\beta$  вдоль оси макромолекулы

$$\beta = - \frac{1}{G_{\nu_i}(0)} \frac{\partial \nu_i}{\partial T} \quad (2)$$

ИК-спектры записывали на спектрофотометрах UR-20 и DS-403G, а КР-спектры на спектрометре Ramalog-5 «Srex». Для возбуждения спектров КР использовали аргонный лазер  $\text{Ar}^{++}$  16508 «Spectra Physics», линия 488 нм с мощностью 0,1 Вт. Образцами служили неориентированные полимерные пленки, предварительно отожженные для устранения остаточных напряжений в течение нескольких часов при температурах, составляющих 0,75 от температуры плавления. Были изучены полимеры: ПЭ, ПЭТФ, полиакраамид (ПКА), ПВС, полипиромеллитамид (ПМ), полиимид на

Частоты колебаний, коэффициенты теплового расширения мономерных звеньев и значения  $T_{\beta}$

Полимер	$\nu_i$ , $\text{см}^{-1}$	$\beta \cdot 10^6$	$T_{\beta}$ , К
ПЭ	1130	3,8	180
ПВС	1144	3,3	250
ИПП*	973	3,0	—
ПКА	930	1,9	200, 400
ПЭТФ	976	1,8	200, 400
ДФТ-Б	1010	3,7	370, 650
ДФО-Б	1010	3,0	300
ДФО-ПФ	1025	2,9	230, 450
ПМ	1025	2,6	540

\* Изотактический полипропилен.

основе диангирида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФТ-Б), полиимид на основе диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и парафенилендиамина (ДФО-ПФ), полиимид на основе диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФО-Б). Измеряли частоты максимумов полос, соответствующих колебаниям углерод-углеродных связей основного скелета макромолекул, приведенные в таблице.

Известно, что смещение максимума колебательных полос при повышении температуры вызывается тепловым расширением и ангармоническими взаимодействиями фононов [3]. Ангармонические взаимодействия одновременно уширяют полосы. Другой причиной уширения полос являются флуктуации длин мономерных звеньев вследствие теплового движения [4]. Проведенные исследования температурной зависимости полуширины колебательных полос, представленных в таблице, позволили заключить, что основной вклад в уширение вносят флуктуации длин мономерных звеньев, в то время как вклад ангармонических взаимодействий не превышает 30%. Поэтому на основании флуктуационно-диссипативной теоремы и теоремы Крамерса — Кронига [5] был сделан вывод о том, что и смещение частоты в основном обусловлено тепловым расширением, а вклад ангармонических взаимодействий в смещение мал.

Как видно из уравнения (2), для определения коэффициента теплового расширения  $\beta$  необходимо знать значения модовых параметров Грюнайзена вдоль оси мономерных звеньев. Коэффициенты были найдены из экспериментальных зависимостей смещения частоты  $\Delta \nu_i$  от нагрузки  $\sigma$ , полученных при нагружении высокоориентированных полимерных образцов вдоль оси ориентации. Как известно, смещение частоты  $\Delta \nu_i$  связано с нагрузкой  $\sigma$  эмпирическим соотношением [6]

$$\Delta \nu_i = \alpha_i \sigma = \alpha_i E \epsilon, \quad (3)$$

где  $E$  — значение модуля Юнга вдоль оси мономерных звеньев макромолекул, а  $\alpha_i$  — механоспектроскопический коэффициент. Сопоставляя соотношения (1) и (3), находим  $G_i = \frac{\alpha_i E}{\nu_i}$ . При расчетах  $G_i$  значения  $E$

были взяты из работ [7, 8], а значения  $\alpha_i$  из работ [6, 9].

На рис. 1 показана зависимость частоты максимума полосы  $930 \text{ см}^{-1}$  для ПКА от температуры. Видно, что с ростом температуры частота максимума уменьшается. При  $T < 200 \text{ К}$  частота слабо изменяется с ростом температуры, затем следует область температур  $220 < T < 370 \text{ К}$ , где из-

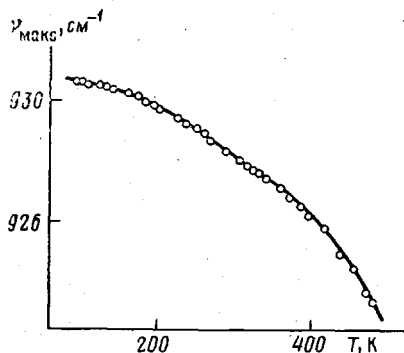


Рис. 1

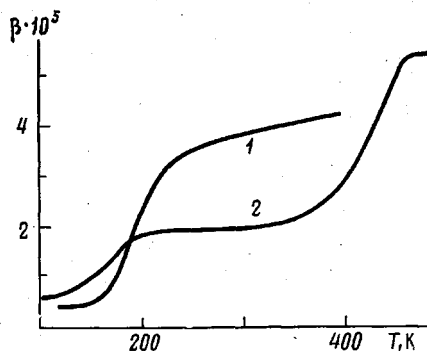


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость частоты максимума полосы  $930 \text{ см}^{-1}$  в ПКА.  
Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения мономерных звеньев макромолекул ПЭ (1) и ПКА (2)

менение частоты происходит линейно с увеличением температуры, а при  $T > 380 \text{ К}$  частота начинает изменяться быстрее, чем по линейному закону. Аналогичные закономерности изменения частоты  $\nu_i$  с ростом температуры наблюдали для всех изученных полос. Это означает, что при низких температурах мономерные звенья слабо удлиняются с ростом температуры, затем следует область температур, где удлинение нарастает быстрее и пропорционально температуре и, наконец, в области температур, близких к температурам плавления, удлинение начинает нарастать быстрее, чем по закону прямой пропорциональности.

Для расчета коэффициента теплового расширения проводили графическое дифференцирование экспериментальных кривых  $\nu_i(T)$  и использовали соотношение (2). Полученные таким образом температурные зависимости коэффициента теплового расширения мономерных звеньев вдоль оси макромолекул для ПЭ и ПКА показаны на рис. 2. Видно, что при низких температурах коэффициент теплового расширения быстро увеличивается с ростом температуры, затем наблюдается область температур, где значения  $\beta$  слабо изменяются с температурой, и при высоких температурах снова имеет место быстрый рост  $\beta$ . Аналогичный ход зависимостей  $\beta = f(T)$  характерен для всех исследованных полимеров. Полученные из этих зависимостей значения  $\beta$  в области слабого изменения их с температурой приведены в таблице. Там же приводятся температурные интервалы  $T_\beta$ , в которых  $\beta$  быстро изменяется.

Обсудим причины резкого изменения коэффициента теплового расширения с температурой. Известно, что для твердых тел коэффициент теплового расширения вдоль некоторой оси  $l$  определяется соотношением [10]

$$\beta_l = \frac{C_e}{V} \sum_{m=1}^6 \delta_{lm} \tau G_m, \quad (4)$$

где  $C_\epsilon$  — теплоемкость при постоянной деформации  $\epsilon$ ,  $V$  — объем элементарной кристаллографической ячейки,  $G_m$  — компоненты тензора параметра Грюнайзена и  $s_{lm}^T$  — изотермические модули упругости. Из выражения (4) можно сделать два важных вывода. Во-первых, поскольку для кристаллической решетки параметр Грюнайзена, модули упругости и  $V$  слабо зависят от температуры, то температурная зависимость  $\beta(T)$  в основном определяется температурной зависимостью теплоемкости. Во-вторых, из уравнения (4) следует, что тепловое расширение вдоль оси макромолекулы  $l$  определяется не только продольными, но и другими колебаниями.

Известно, что кроме продольного колебания, полимерная цепочка участвует в изгибных и крутильных акустических колебаниях. Для каждого из них существует своя характеристическая температура  $\theta$ , определяемая по аналогии с температурой Дебая, из условия  $h\nu_{\max} = k\theta$ , где  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана,  $\nu_{\max}$  — максимальная частота данной колебательной моды. При температурах  $T \gg \theta/2$  законы квантовой статистики переходят в классические, т. е. теплоемкость каждой моды, а следовательно и ее вклад в  $\beta$  становятся постоянными величинами. При  $T < \theta/2$  вклад колебаний в теплоемкость тела и  $\beta$  мал:  $\sim (T/\theta)^3$ . Очевидно, что при любой заданной температуре  $T$  существенный вклад в теплоемкость вносят только те колебания, для которых  $T \gg \theta/2$ . Поэтому скачки в зависимости  $\beta(T)$  можно связать с включением новых типов колебаний с характеристическими температурами  $\theta$ , причем температуры  $T_\beta$ , при которых происходит быстрое изменение  $\beta$ , должны приблизительно соответствовать половине характеристической температуры ( $T_\beta \approx \theta/2$ ). Для проверки этого предположения из данных по рассеянию медленных нейтронов в ПЭ и ПКА были определены значения  $\nu_{\max}$ , соответствующие максимумам функции распределения частот колебаний [12, 13]. Полученные отсюда значения  $\theta/2$  сопоставляли с температурами  $T_\beta$ , при которых имеют место резкие изменения  $\beta$ . Как и ожидалось, эти температуры оказались близкими. Для ПЭ изгибные колебания ( $\nu_{\max} \approx 240 \text{ см}^{-1}$ ) включаются при  $T \approx 170 \text{ К}$ , а скачкообразное изменение  $\beta$  наблюдается при  $T \approx 180 \text{ К}$ . Для ПКА при  $200 \text{ К}$  включаются деформационные колебания CO—NH ( $\nu_{\max} \approx 280 \text{ см}^{-1}$ ), а при  $400 \text{ К}$  — деформационные колебания групп C=O перпендикулярно плоскости цепи ( $\nu_{\max} \approx 580 \text{ см}^{-1}$ ). Скачкообразные изменения  $\beta(T)$  наблюдаются при температурах  $\sim 200 \text{ К}$  и  $\sim 400 \text{ К}$ . Таким образом, имеет место хорошее соответствие между температурами, при которых включаются новые типы акустических колебаний ( $T \approx \theta/2$ ), и температурами  $T_\beta$ , соответствующими резкому изменению коэффициента теплового расширения.

В заключение остановимся на сравнении значений  $\beta$  при  $T = 300 \text{ К}$ , определенных из спектроскопии. Из таблицы видно, что наибольшими значениями  $\beta$  в ряду гибкоцепных полимеров обладают ПЭ и ИПП ( $\beta \approx 3 \cdot 10^{-5}$ ), по мере увеличения жесткости цепи  $\beta$  уменьшается в 2 раза (ПЭТФ). Однако при переходе к ароматическим жесткоцепным полимерам, содержащим имидные циклы и бензолные кольца, значения  $\beta$  вновь возрастают. По-видимому, возрастание может быть вызвано увеличением теплоемкости вследствие появления большего числа степеней свободы у сложных по химическому строению макромолекул.

Предлагаемая интерпретация температурных зависимостей коэффициента теплового расширения находится в полном соответствии с теоретическими расчетами, проведенными в работе [14]. В них полимер моделировался ангармоническим осциллятором. Из этих расчетов следует, что коэффициент теплового расширения в квантовой области температур увеличивается с температурой, а в классической имеет постоянное значение. Очевидно, что при наличии различных мод тепловых колебаний полимер следует моделировать набором осцилляторов. Тогда на температурной зависимости коэффициента теплового расширения появится ряд особенностей в виде резких изменений, соответствующих переходам из

квантовой области в классическую для каждого из осцилляторов, что и наблюдается в эксперименте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1952, т. 22, № 4, с. 475.
2. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 416 с.
3. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
4. Титенков Л. С., Веттегрень В. И. В кн.: Современные проблемы развития текстильной промышленности и задачи подготовки инженерных кадров. М.: МТИ, 1983, с. 121.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 370 с.
6. Vettegren V. I., Novak I. I., Friedland K.-J. Internat. J. Fracture, 1975, v. 11, № 5, p. 789.
7. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.
8. Гинзбург Б. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 524 с.
9. Веттегрень В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1343.
10. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
12. Дезант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
13. Safford G. J., Naumann A. W. Advances Polymer Sci., 1967, v. 5, № 1, p. 1.
14. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
17.I.1985

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

УДК 541(64+14):547.792

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ В СОПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА — МОДЕЛЯХ СВЕТСОБИРАЮЩЕЙ АНТЕННЫ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО АППАРАТА

*Рахнянская А. А., Ярославов А. А., Пишевецкий В. С.,  
Татарова Л. А., Лопырев В. А.*

В работе [1] по моделированию светособирающей антенны фотосинтетического аппарата описаны свойства пространственно-сшитых пигмент-полимерных систем, полученных радикальной полимеризацией стирола, 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ), 1,4-дивинилбензола (ДВБ) в присутствии флуоресцирующего пигмента — тетра-трет-бутилфталоцианина цинка (ТТФ). Доля ВТ в этих системах составляла 50 мол.%. Особенность таких систем — высокий квантовый выход флуоресценции: ее относительный квантовый выход  $0,8 \pm 0,1$  при  $(\text{ТТФ}) = 10^{-2}$  моль/л. Причина этого — образование координационной связи между атомами азота триазольных фрагментов сополимера и ионами цинка пигмента, что препятствует появлению в системе нефлуоресцирующих ассоциатов ТТФ [1, 2].