зотропии прочности для этой цели не достаточны. Для обнаружения указанного изменения долговечности при разных видах напряженного состояния следует определить соответствующие кинетические параметры процесса разрушения (или величины $\lg A$) и при различиях в их значениях по структурным направлениям установить продолжительность работы материала до его разрушения, прежде всего в направлении наименьшей прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Перелыгин Л. М.* Завод. лаб., 1938, т. 7, № 1, с. 78.
2. *Wood L. W.* Report Forest Prod. Lab. Dept. Agr. US, № 1916, Madison, 1951. 10 p.
3. *Любошиц М. И.* Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Минск: Белорус. политех. ин-т, 1950. 316 с.
4. *Madsen B.* Forest Prod. J., 1975, v. 25, № 10, p. 49.
5. *Madsen B.* Forest Prod. J. 1975, v. 25, № 8, p. 48.
6. *Иванов Ю. М.* Изв. вузов. Лесн. журн., 1978, № 1, с. 77.
7. *Журков С. Н.* Вестн. АН СССР, 1957, № 11, с. 78.
8. *Иванов Ю. М.* Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 189.
9. *Журков С. Н., Абасов С. А.* Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
10. *Берштейн В. А., Егорова Л. М.* Механика полимеров, 1977, № 5, с. 854.
11. *Бывших М. Д.* Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: Ленинград. лесотех. академия, 1963. 219 с.
12. *Козлов П. В.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
13. *Иванов Ю. М.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
14. *Иванов Ю. М.* Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 425.

Центральный научно-исследовательский институт строительных конструкций им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию 27.I.1986

УДК 541.64:539.199

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

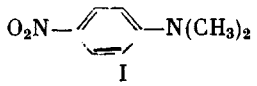
Ашиткова Н. С., Черняковский Ф. П., Щапов А. Н.

Поглощение света растворами ароматических молекул в определенных условиях приводит к так называемому локальному нагреву — повышению температуры поглощающего центра [1]. Поглощающий центр включает в себя саму молекулу, поглотившую свет, и ближайшее ее окружение. В результате локального нагревания интенсивность вращательной подвижности растворенных молекул существенно увеличивается. Для исследования этого эффекта в полимерах [2, 3] было предложено использовать метод линейного электрохромизма, позволяющий измерять времена релаксации медленных и сверхмедленных молекулярных движений (от 10^1 до 10^6 с и более). В частности, установлено, что в стеклообразном полистироле при температурах ниже температуры стеклования T_c скорость ориентационной поляризации и деполяризации полярных ароматических молекул увеличивается при засветке на несколько порядков.

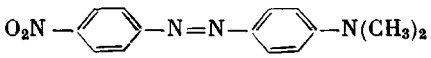
Представляет интерес исследование механизма возникновения локального нагревания, путей передачи энергии возбужденных молекул в полимерный растворитель. Энергия, полученная растворенными молекулами при освещении, передается в растворитель уже в ходе электронно-колебательной конверсии, причем эффективность такой передачи зависит от наличия в поглощающем центре набора подходящих осцилляторов,

способных поглотить энергию. Для анализа путей диссипации энергии следует сравнить кинетику релаксации энергии в полимерах различной структуры, обладающих различным спектром времен релаксации молекулярных движений.

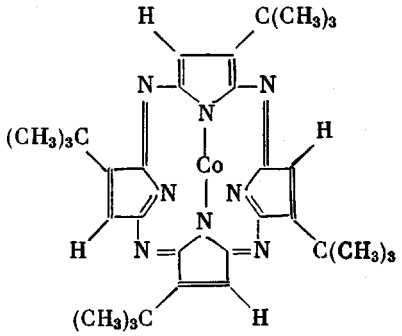
Одним из таких полимеров может служить ПС, локальное нагревание в котором исследовали в работах [2, 3]. Температурный интервал исследования 293—373 К в ПС соответствует процессам β и α-релаксации, которые в значительной степени перекрываются, обусловливая кооперативность молекулярных движений. Средний размер кинетического фрагмента в ПС близок к размеру растворенных поглощающих свет молекул [4]. Другим является исследованный в настоящей работе густосшитый стеклообразный полимер на основе диглицидилового эфира резорцина (**ДГЭР**) и *м*-фенилендиамина (*м*-**ФДА**), взятых в стехиометрическом соотношении ($T_c \approx 413$ К). Прозрачные в видимой области спектра густосшитые полярные полимеры на основе диэпоксидов и ароматических аминов хорошо изучены со стороны химии, топологии, физико-механических свойств [5, 6]. Процессы β и α-релаксации в этих полимерах достаточно разделены, и молекулярная подвижность при комнатной температуре определяется движениями мелкомасштабных фрагментов сетки (непрореагировавшие эпоксигруппы и оксиэфирные звенья) [7]. Были исследованы растворы полярных (I, II) и неполярных (III) молекул, имеющих интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра, концентрация которых составляла $\sim 10^{-3}$ моль/дм^3.



I



II



(III)

Методика приготовления, устройство образцов для измерения электрохромизма и описание установки приведены в работах [8, 9]. Засветка производилась импульсной лампой ИФК-120, расположенной на расстоянии ~2 см от образца, при длительности импульса 10^{-3} с. Область излучения, соответствующую полосе поглощения растворенных молекул, выделяли с помощью светофильтров [3].

Особенности наблюдения линейного электрохромизма молекул (зондов), растворенных в полярных эпоксиаминных полимерах, подробно описаны в работе [10]. Установлено, что электрохромизм неполярных зондов дает прямую информацию о релаксации ориентационной поляризации среды. В случае полярных зондов характер изменения сигнала линейного электрохромизма при включении и отключении постоянного ориентирующего поля F_0 определяется соотношением времен релаксации ориентационной поляризации зондов $\tau_з$ и полярных фрагментов полимера $\tau_п$.

В образцах ДГЭР+*м*-ФДА при комнатной температуре $\tau_п$ и $\tau_з$ для зондов I и II много выше приемлемого времени наблюдения, поэтому в ориентирующем поле можно регистрировать практически неизменный во времени сигнал. Засветим такой образец импульсной лампой-вспышкой. Как в случае молекул I, так II и III, происходит падение сигнала, вызванное ростом поля поляризации полимера P, направленного противо-

положно внешнему полю F_0. Наблюдаемое явление свидетельствует о факте передачи энергии электронно-колебательного возбуждения растворенных молекул полимерной матрице. Молекулы I и II в этих условиях остаются неподвижными, в противном случае наблюдалось бы увеличение сигнала при засветке или релаксационная кривая имела экстремум [10]. Рядом последовательных вспышек можно «накачать» образец до такого состояния, когда среднее макроскопическое поле в нем станет равным нулю, $P+F_0=0$, и электрохромизм не будет наблюдаться. При отключении внешнего ориентирующего поля F_0 сигнал мгновенно изменяет полярность и начинает медленно (время релаксации $\sim 1 \cdot 10^4$ с при 293 К) спадать до нуля. С помощью засветки можно ускорить данный процесс.

Создадим поле поляризации в образце другим путем, с помощью нагревания, размораживая подвижность основных кинетических единиц — сегментов. Для этого нагреем полимер до температуры T_c, выдержим в поле F_0 для создания ориентационной поляризации и, не выключая поля, охладим до комнатной температуры. Выключим затем F_0 и будем наблюдать за изменением во времени сигнала линейного электрохромизма. За несколько часов сигнал спадает на ничтожно малую величину. Отсюда следует весьма важный вывод, что при температурах, много меньших температуры стеклования, энергия электронно-колебательного возбуждения растворенных молекул передается мелкомасштабным полярным фрагментам полимера. С точки зрения свободного объема движение этих фрагментов не в состоянии предоставить молекулам I и II полость для вращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Havesi I., Singhal G. S.* Spectrochim. Acta, A, 1969, v. 25, № 11, p. 1751.
2. *Черняковский Ф. П., Ашиткова Н. С., Черняковская К. А.* Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 2, с. 445.
3. *Ашиткова Н. С., Черняковский Ф. П., Щапов А. Н.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, Деп. № 14 ХП-85.
4. *Корнилов А. И., Щапов А. Н., Муравьева Н. Л., Олейник Э. Ф., Черняковский Ф. П.* Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 1, с. 129.
5. *Олейник Э. Ф., Маршаль Е., Руднев С. Н., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 626.
6. *Владимиров Л. В.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. 23 с.
7. *Руднев С. Н., Олейник Э. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2482.
8. *Черняковский Ф. П., Щапов А. Н.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы. Деп. № 2683-79.
9. *Щапов А. Н., Басаев Р. М., Олейник Э. Ф., Черняковский Ф. П.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 797.
10. *Щапов А. Н., Корнилов А. И., Черняковский Ф. П.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2077.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию 29.I.1986