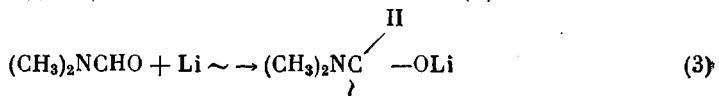


тийоксидные производные, неспособные к актам типа (2)



Они достаточно стабильны для того, чтобы инициировать полимеризацию АН даже после долгого предварительного выдерживания реакционных смесей, полученных на первой стадии (табл. 2, опыты 4, 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller A. H. E. ACS Symp. series № 166, 1981, P. 441.
2. Tomoi M., Sekiya K., Kakiuchi H. // Polymer J. 1974. V. 6. № 5. P. 438.
3. Novoselova A. V., Artamonova I. L., Vinogradova S. I., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 6. S. 381.
4. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 371.
5. Novoselova A. V., Orlova G. A., Erussalimsky B. L., Adler H., Berger W. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 10. S. 599.
6. Erussalimsky B. L., Novoselova A. V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1975. B. 26. № 6. S. 293.

Институт высокомолекулярных
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
26.VI.1986

УДК 541.64 : 532.72

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИИ АНТРАЦЕНА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ И СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА С ОБЪЕМОМ ДИФФУЗАНТА

Вениаминов А. В., Кабанов В. Б., Лашков Г. И.

При исследовании медленной (10^{-17} – 10^{-23} м²/с) диффузии в полимерах перспективно применение метода голограммической релаксометрии [1, 2]. Этот метод был использован при изучении диффузии молекул антраценовой структуры объемом 0,3 нм³ в ПММА.

При измерении коэффициента диффузии голографическим методом в образце создается неравновесное периодическое распределение концентрации диффузанта; такой образец ведет себя как объемная фазовая дифракционная решетка. В нашем случае решетка образуется при фотоокислении антрацена кислородом в поле интерференции двух плоских световых волн, характеризуемом синусоидальным распределением интенсивности света (запись голограммы плоских волн). Соответственно распределение концентрации антрацена после фотопроявления становится гармоническим. Диффузионное выравнивание концентрации приводит к уменьшению амплитуды модуляции концентрации c_1 , что проявляется как изменение дифракционной эффективности (отношения интенсивности дифрагированного света к интенсивности падающего) решетки. Зная скорость изменения c_1 при различных пространственных частотах распределения концентрации диффузанта γ , можно вычислить коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{4\pi^2} \frac{\partial [(\partial c_1)/c_1 \partial t]}{\partial (\gamma^2)}$$

Подробнее измерение D методом голограммической релаксометрии описано в работе [1]. Методика приготовления образцов и их характеристики также приведены в этой работе.

Изучение диффузии соединения антраценовой структуры (A) в ПММА при 293–378 К показало, что при $T < 363$ К она хорошо описывается дву-

мя коэффициентами диффузии D_1 и D_2 , различающимися при 293 К в 500 раз, а при 353 К лишь в 10 раз. При температуре выше 363 К диффузия описывается уже одним коэффициентом, что свидетельствует о динамическом усреднении влияния полимерного окружения на подвижность молекулы А. Наличие диффузионных процессов, резко отличающихся по скорости, можно связывать с диффузией в существенно различных по плот-

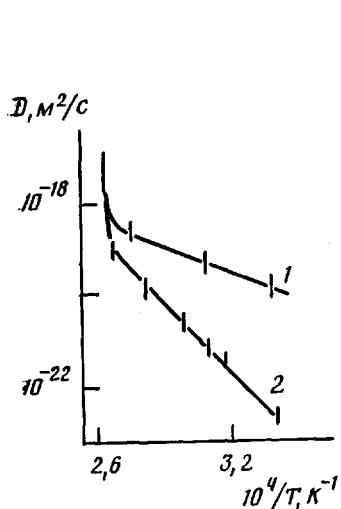


Рис. 1

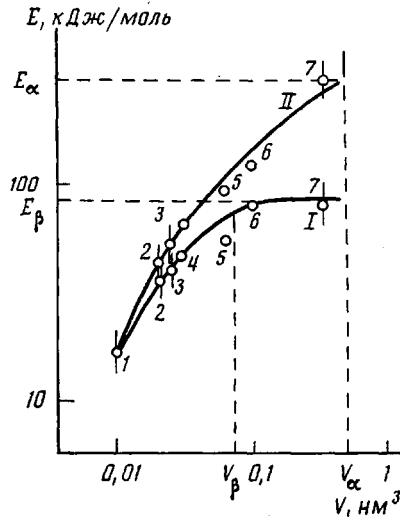


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии D_1 (1) и D_2 (2) антраценового соединения в ПММА

Рис. 2. Зависимость энергии активации диффузии в ПММА от объема диффузанта: I — $T < T_c$, II — $T > T_c$; 1 — N_e , 2 — O_2 , 3 — Ar , 4 — H_2O , 5 — CH_3OH , 6 — C_2H_5OH , 7 — соединение А

ности упаковки окружениях. Характерная температура около 363 К проявляется себя в отношении исследуемого процесса как температура стеклования, хотя и отличается от T_c , определенной другими способами. Температурная зависимость коэффициентов диффузии соединения А в ПММА показана на рис. 1. При $T < T_c$ выполняется закон Аррениуса, что позволяет оценить энергию активации диффузии, которая для D_1 составляет $E_1 = 38 \pm 5$ кДж/моль, для D_2 $E_2 = 75 \pm 9$ кДж/моль. Оценка энергии активации при $T > T_c$ дает 400 ± 100 кДж/моль.

Представляется интересным сопоставить данные по диффузии в ПММА молекул столь большого объема ($0,3 nm^3$) со сведениями о поведении других диффузантов. На рис. 2 приведена зависимость энергии активации диффузии от объема диффузанта в интервале $V = 0,01 - 0,3 nm^3$. Для соединения А при $T < T_c$ показана точка, соответствующая D_2 , которая определяет поведение диффузанта в основном объеме полимера (при 293 К — 97%). Данные для N_e , Ar , O_2 при $T < T_c$ приведены в работе [3]. Сведения о диффузии H_2O , CH_3OH и C_2H_5OH взяты из работы [4].

Обращает на себя внимание запределивание зависимости $E(V)$ для $T < T_c$ на уровне 75–80 кДж/моль, что соответствует энергии активации β -релаксации ($E_\beta = 80 - 90$ кДж/моль по [5]), по достижении диффузантом объема $0,06 - 0,08 nm^3$ — активационного объема β -релаксации (V_β) [6]. Имеющиеся данные недостаточны для того, чтобы говорить о запределивании зависимости $E(V)$ для $T > T_c$ на уровне E_α , однако отметим, что энергия активации диффузии соединения А с объемом, близким к объему активации α -релаксации (согласно [6], $V_\alpha = 0,5 - 0,9 nm^3$), совпадает в пределах погрешности с энергией активации этого процесса ($E_\alpha = 400$ кДж/

/моль [5]). Это вполне согласуется с представлением об определяющем влиянии релаксационных явлений на диффузию [5, 6]. Связь скорости диффузии с объемом диффузанта, превышающим характерный объем V_b , который образуется при движении статистического сегмента, присущем β -релаксации, осуществляется, видимо, не через посредство активационного барьера, а через вероятность статической флуктуации «замороженного» при $T < T_c$ свободного объема соответствующей величины. Изучение диффузии химически родственных соединений с различным объемом, превышающим V_b , позволит исследовать распределение вероятностей статических флуктуаций свободного объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 435.
2. Zhang J., Ju B. K., Wang C. H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1299.
3. Вениаминов А. В., Лашков Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 861.
4. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 5. С. 797.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
6. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: 1982. 359 с.

Поступила в редакцию
7.VII.1986

УДК 541.64 : 535.37

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РАСТВОРАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Бакеев К. Н., Изумрудов В. А., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.

В последние годы появился ряд сообщений о строении и свойствах водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК), представляющих собой продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов, взятых в неэквимольных соотношениях. Наиболее подробно изучены НПЭК, образованные высокомолекулярным лиофилизирующим полиэлектролитом (ЛПЭ), звенья которого включены в НПЭК в избыточном количестве, и противоположно заряженным блокирующим полиэлектролитом (БПЭ), имеющим заметно меньшую степень полимеризации [1].

Для исследования НПЭК все более широкое применение находит метод тушения люминесценции. Использование этого метода сделало возможным изучение интерполиэлектролитных реакций [2], что имеет важное значение для понимания, например, природы физиологического действия полиэлектролитов, для выяснения механизма некоторых жизненно важных процессов с участием биополимеров. Было обнаружено [2, 3], что скорость таких реакций в немалой степени определяется присутствием в реакционных смесях простых солей. Однако способность низкомолекулярного электролита вызывать значительные изменения конформации НПЭК и компактизацию их частиц [4] может вносить искажения в рассчитываемые из флуоресцентных данных кинетические параметры интерполиэлектролитных реакций. В самом деле, поскольку тушение люминесценции обусловлено взаимодействием содержащих люминесцентную метку звеньев ЛПЭ* (наличие метки указывает звездочка) со звеньями БПЭ-тушителя