

УДК 541.664:543.422.4

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ, ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ И СТРУКТУРА ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В РАСТВОРЕ

© 1997 г. А. Н. Красовский*, А. А. Харлампиев*, В. А. Крашенинников**

* Санкт-Петербургский институт кино и телевидения
191126 Санкт-Петербург, ул. Правды, 13

** Акционерное общество открытого типа "Пигмент"
199000 Санкт-Петербург, Наб. реки Мойки, 58

Поступила в редакцию 13.01.96 г.

Принята в печать 15.03.96 г.

Изучены ИК-спектры МНПВО эпоксидиановых олигомеров (степень полимеризации 1.5–6) на межфазной границе раздела раствор–KRS-5 в области 950–1650 см⁻¹ в растворах эпоксидиановых олигомеров в хлороформе концентрации 5–75%. На основе процедур Френеля и Крамерса–Кронига рассчитаны спектры оптических постоянных $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$, действительной $\alpha(\nu)$ и мнимой $\alpha'(\nu)$ частей средней комплексной поляризуемости $\hat{\alpha}(\nu)$, а также определены ориентационные параметры макромолекул. Концентрационные зависимости ориентационных параметров второго порядка олигомеров в растворе на поверхности KRS-5, рассчитанные из спектров поляризуемости $\alpha(\nu)$, хорошо согласуются с вязкостными данными и со статистическими параметрами рассеяния – радиусами корреляции флуктуации поляризуемости и ориентации в объеме раствора, полученными методом рэлеевского светорассеяния.

Ориентационный порядок [1] в растворах низкомолекулярных соединений [2], как и гибкоцепных [3] и полужестких [4] макромолекул, может быть изучен методом оптических постоянных $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$ в области собственного поглощения полимеров [5]. В рамках спектроскопии МНПВО такой подход требует применения процедур Френеля и Крамерса–Кронига [5, 6], а также учета потенциала межмолекулярного взаимодействия [7]. Это позволяет получить спектры $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$, а также действительной $\alpha(\nu)$ и мнимой $\alpha'(\nu)$ части средней комплексной поляризуемости $\hat{\alpha}$ [8], параметры ориентации [1, 5, 9, 10] макромолекул из ИК-спектров МНПВО на межфазной границе раствор–твердое тело.

Степень полимеризации (СП) эпоксидиановых олигомеров (ЭО) и полярность растворителя, как установлено ранее [11–13], определяют характер зависимостей относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ растворов ЭО от концентрации c , удовлетворяющих выражению $\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 c)^a$ при значении параметра $[\eta]_0 c \geq 1$ [12]. В растворах ЭО (СП = 2–4) в хлороформе для молекул ЭО, размер которых не превышает длины статистического сегмента Куна (27–29 Å, СП ≈ 5 [14]), значения характеристической вязкости $[\eta]_0$ меньше текущей характеристической вязкости $[\eta]_c$ и показатель степени $a > 1$ [15], а для молекул с СП > 5 и зависимостей $\eta_{\text{отн}}(c)$ справедливо – $a \approx 0.8$ и $[\eta]_c \leq [\eta]_0$ [12] (рис. 1).

Согласно работам [12, 15], концентрационные зависимости интенсивностей $R_{V\nu}$ ($R_{H\nu}$) рэлеевского рассеяния света и статистических параметров – радиусов корреляции флуктуации поляризуемости $a_{V\nu}$ и ориентации $a_{H\nu}$ (по Дебаю–Бики–Штейну [16]) в растворах олигомеров (СП = 2–18) в хлороформе подобны и характеризуются минимумами значений $R_{V\nu}$, $a_{V\nu}$ в области критической концентрации $c(1 - p_c)$ ЭО и максимумами $R_{V\nu}$ ($R_{H\nu}$) и $a_{V\nu}$ ($a_{H\nu}$) – при $c(p_c)$ [15], где p_c – порог протекания, равный ≈ 0.31 в приближении простой кубической решетки [17] (рис. 2). Для растворов ЭО (СП = 4–5) в хлороформе установлено, что максимумы зависимостей $a_{V\nu}(c)$ и $a_{H\nu}(c)$ при $c = 30$ мас. % соответствуют высокой анизотропии рассеивающих элементов объема раствора и их упорядоченности друг относительно друга [12], а минимум на кривой $a_{V\nu}(c)$ при $c = 40\%$ – однородной системе или образованию бесконечного (перколяционного) кластера [17, 18].

При разработке рецептур эпоксидных композиций, различающихся по ММ олигомерных компонентов, важен надежный выбор оптимальных концентрационных режимов олигомеров [19]. Однако концентрационные зависимости ориентационных параметров ЭО в растворе и на межфазной границе раздела раствор–твердое тело спектральными методами практически не изучены [2, 14]

для молекул с числом статистических сегментов Куна N , близким к единице.

В работе изучены ИК-спектры МНПВО эпоксициановых олигомеров (СП = 1.5–6) в растворах в хлороформе на границе раздела с KRS-5 в области собственного поглощения олигомеров 950–1650 см^{-1} и рассчитаны спектры оптических постоянных $n(\nu)$ и $\varkappa(\nu)$, а также действительной $\alpha(\nu)$ и мнимой $\alpha'(\nu)$ частей средней комплексной поляризуемости $\hat{\alpha}(\nu)$ и ориентационные параметры молекул на поверхности KRS-5 в зависимости от СП, концентрации c ЭО в растворах в интервале $c = 5\text{--}75$ мас. %, которые сопоставлены с данными вискозиметрии и рэлеевского рассеяния света [11–15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали промышленные образцы олигомеров ЭД-20 (1), DER-663 (2), Э-20 (3) (Акционерное общество открытого типа "Пигмент") и DER-664 (4) ("Dow Chemical") в растворах в хлороформе, характеристики которых представлены в табл. 1. ИК-спектры образцов ЭО в растворах в хлороформе в двух взаимно перпендикулярных направлениях поляризации падающего света регистрировали на фурье-спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 1720 X) и UR-20 с помощью трех- и четырехзеркальных жидкостных приставок МНПВО и элементов МНПВО из KRS-5 ($N = 2 \times 10$, $\theta = 45^\circ$) [20] в двух областях спектра, соответствующих неплоским колебаниям $\beta(\text{CCH})$ [21] 950–1150 см^{-1} и валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{C})$ [22] двойных связей в ароматических фрагментах цепи 1550–1650 см^{-1} (рис. 3). В качестве поляризаторов применяли реплики РПИ-4 и РПИ-3 [20], расположенные после осветителя спектрофотометров.

Спектры оптических постоянных $n_{p,s}(\nu)$ и $\varkappa_{p,s}(\nu)$ получали в результате обработки по соотношениям Френеля и Крамерса–Кронига [6, 9, 23] ИК-спектров МНПВО эпоксициановых олигомеров в растворе в координатах коэффициент отражения $R(\%)$ – ν в интервале концентрации $c = 5\text{--}75$ мас. % с шагом 5–10% аналогично работе [4] (рис. 3). Были приняты следующие значения n и \varkappa в привязочных точках [6]: $n_1(960 \text{ см}^{-1}) = 1.283$, $\varkappa_1 = 0.025$; $n_2(1150 \text{ см}^{-1}) = 1.284$, $\varkappa_2 = 0.026$ и $n'_1(1535 \text{ см}^{-1}) = 1.291$, $\varkappa'_1 = 0.005$; $n'_2(1665 \text{ см}^{-1}) = 1.292$, $\varkappa'_2 = 0.003$ (образец 4, $c = 15$ мас. %), рассчитанные по способу [8] с помощью метода дисперсионных соотношений [23]. Значения n и \varkappa в привязочных точках определяли для образцов 1, 3 и 4 в изученном интервале концентраций в хлороформе путем экстраполяции [6, 23] соответствующих значений $n_D(16980 \text{ см}^{-1}) = 1.626$ (образец 1), 1.598 (образцы 3, 4) в область ИК-спектра 950–1700 см^{-1} , аналогично интерполяции значений $n(\nu)$ для найлона-6 [24] в

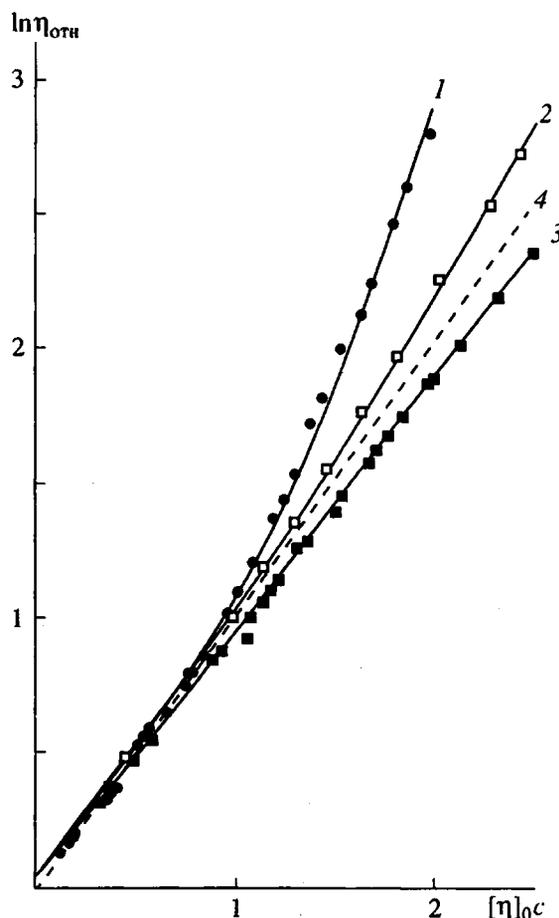


Рис. 1. Концентрационные зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ ЭО в растворе в хлороформе в координатах $\ln \eta_{\text{отн}} - [\eta]_0 c$ при 298 К для образцов 1 (1), 2 (2) и 4 (3); 4 – биссектриса угла.

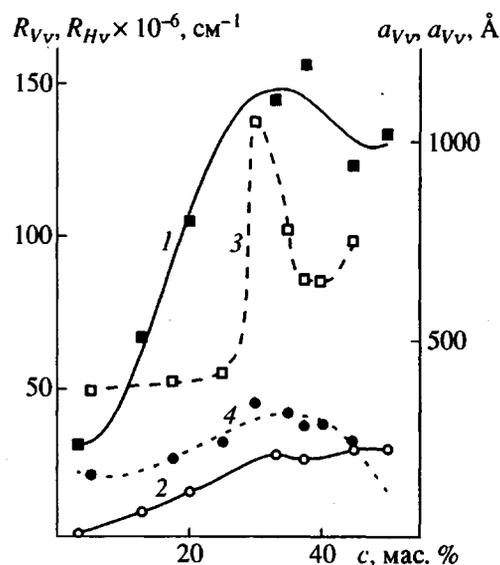


Рис. 2. Зависимости интенсивностей R_{VV} (1) и R_{HV} (2), а также статистических параметров a_{VV} (3) и a_{HV} (4) рэлеевского рассеяния света (в Å) в растворах образца 2 в хлороформе от концентрации c .

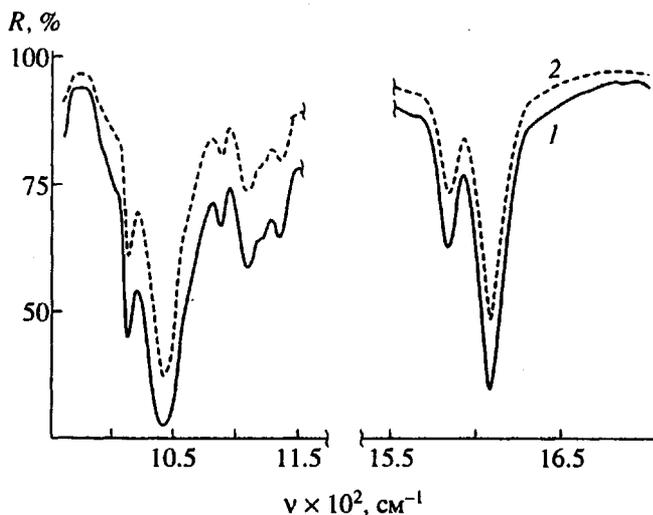


Рис. 3. ИК-спектры МНПВО образца 4 в растворе в хлороформе в областях 950–1150 и 1550–1700 см^{-1} для *p*- (1) и *s*- (2) поляризаций падающего света в координатах коэффициент отражения R - ν ; KRS-5 ($N = 2 \times 10$, $\theta = 45^\circ$), $c = 15$ мас. %; 50 сканов, поглощение растворителя компенсировано.

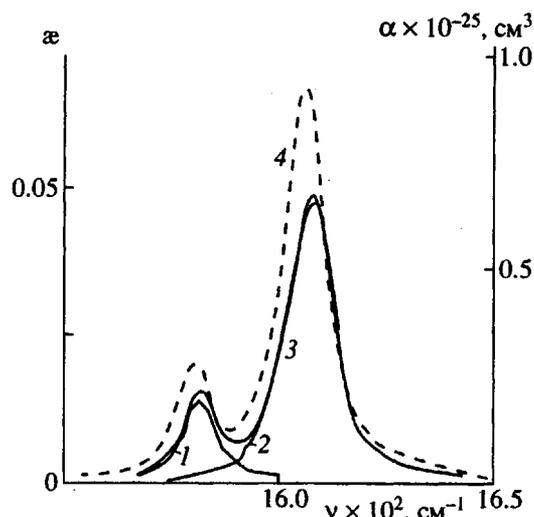


Рис. 4. Спектры показателя поглощения $\alpha_p(\nu)$ (1–3) в расчете на одно отражение и действительной части средней комплексной поляризуемости $\alpha(\nu)$ (4) образца 3 в растворе в хлороформе в области 1550–1650 см^{-1} . Разложение дублета $\nu(\text{C}=\text{C})$ на компоненты 1583 (1) и 1608 см^{-1} (2) (3 – суммарная кривая); $c = 30$ мас. %.

том же интервале частот. Значения α в привязочных точках рассчитывали из ИК-спектров поглощения ЭО по значениям экстинкции, равной $\epsilon = 4\pi\nu\alpha$ [6]. Инкременты показателей преломления dn/dc растворов олигомеров в хлороформе приведены в табл. 1.

Разложение спектров $\alpha_{p,s}(\nu)$ ЭО на индивидуальные компоненты 1583 и 1608 см^{-1} дублета $\nu(\text{C}=\text{C})$ [22], как и выделение компонент 1015 и 1050 см^{-1} дублета $\beta(\text{C}=\text{C})$, проводили с помощью программы, выполненной по алгоритму [25], аналогично работе [4]. При расчете значений полуширины $\Delta\nu(1/2)$, интенсивности α^0 и интегральной интен-

сивности $A(\alpha)$ полос 1608, 1583 и 1050 см^{-1} форму контура полос аппроксимировали суперпозицией функций Лоренца и Гаусса (табл. 2). Вклад функции Лоренца близок к единице в случае полосы 1608 см^{-1} для образцов 3 и 4. Шаг спектра составлял $\Delta\nu_j = 1\text{--}2.5$ см^{-1} и число точек $j = 100\text{--}120$ (рис. 4).

Спектры действительной $\alpha(\nu)$ и мнимой $\alpha'_{p,s}(\nu)$ частей средней комплексной поляризуемости $\hat{\alpha}(\nu)$ получали в приближении Лоренца–Лоренца–Вукса с поправкой θ' на эффективное световое поле ($\theta' = [n(\nu) + 2]/3$, где $n(\nu)$ – изотропный показатель преломления [5, 7]) из спектров $n(\nu)$ и $\alpha(\nu)$

Таблица 1. Среднечисленная молекулярная масса M_n , характеристическая вязкость $[\eta]_0$, инкремент показателя преломления dn/dc и критические значения параметра $[\eta]_0c$ эпоксидиановых олигомеров в растворе в хлороформе ($T = 298$ К)

Образец, №	СП	M_n	M_w/M_n	$[\eta]_0$, $\text{см}^3/\text{г}$	$dn/dc \times 10^3$	$[\eta]_0c$ [12, 15]	
						p_c	$1 - p_c$
1	1.5–2	405	1.4	2.45	2.0*–2.7	1.1	1.6
2	4–5	1550	1.80	9.2	–	1.7	4.5
3	4–5	1450	2.14	10.3	2.0	–	–
4	5–6	1650	1.90	10.5	2.0	3.6	6.5

Примечание. Значения M_w/M_n приведены по данным жидкостной хроматографии, а параметра $[\eta]_0c$ (концентрация в г/дл) – по данным вискозиметрии.

* Значения инкремента для $c = 50\text{--}75$ мас. %.

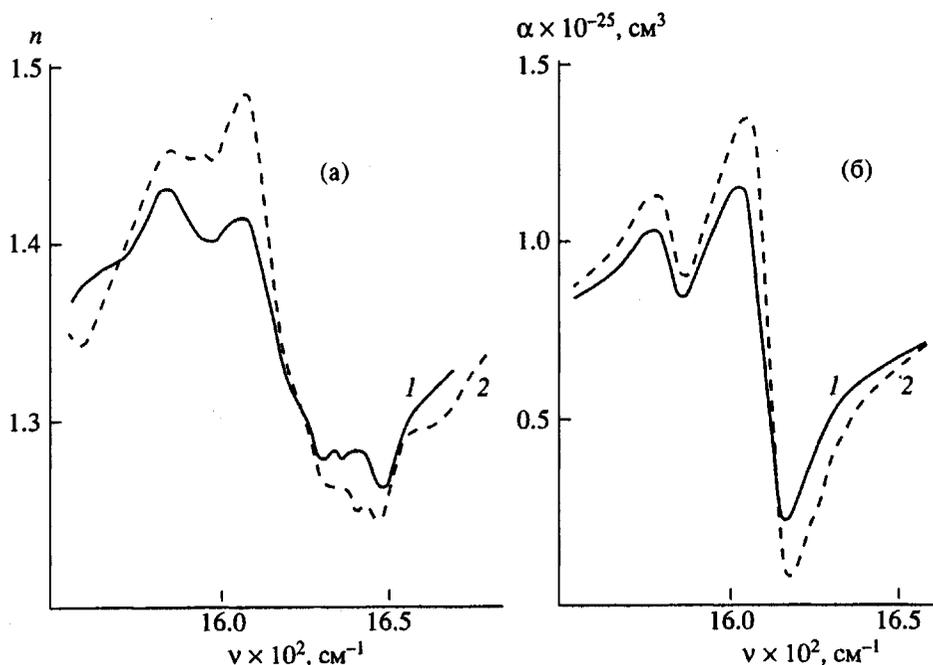


Рис. 5. Спектры показателя преломления $n(\nu)$ (а) и мнимой $\alpha'(\nu)$ части средней комплексной поляризуемости (б) в p - (1) и s -поляризациях (2) падающего света для образцов 1 (а) и 4 (б); раствор в хлороформе; $c = 30$ мас. %.

для p - и s -поляризаций (рис. 4, 5). Изотропные значения $\alpha(\nu)$ рассчитывали по выражению [7, 8]

$$\alpha(\nu) = 3[6n\alpha / ((n^2 - \alpha^2 + 2)^2 + 4n^2\alpha^2)] / 4\pi N_A, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, $\alpha(\nu)$ – изотропный показатель поглощения.

Дихроичные отношения $D_{p,s}(\alpha) = A_p(\alpha)/A_s(\alpha)$ [3] и $D_{p,s}(\alpha') = \alpha'_p/\alpha'_s$ [5] получали соответственно из значений $A_p(\alpha)$ и $A_s(\alpha)$, а также из величин $\alpha'_p(\nu)$, $\alpha'_s(\nu)$, которые определяли из дисперсий изотропного $n(\nu)$ и анизотропных $n_s(\nu)$, $n_p(\nu)$ пока-

Таблица 2. Полуширина $\Delta\nu(1/2)$, интенсивность α^0 и интегральная интенсивность $A(\alpha)$ (в расчете на одно отражение) полос 1050, 1583 и 1608 cm^{-1} эпоксиановых олигомеров, рассчитанные из ИК-спектров МНПВО и поглощения образцов 1, 3, 4 для различных концентраций в хлороформе ($T = 298$ К)

c, мас. %	Поляризация	$\Delta\nu(1/2)$, cm^{-1}	α^0	$A(\alpha)$, cm^{-1}	$\Delta\nu(1/2)$, cm^{-1}	α^0	$A(\alpha)$, cm^{-1}	$A(\alpha)$, cm^{-1}
		1583 cm^{-1}			1608 cm^{-1}			1050 cm^{-1}
50	p	12.7	0.003	0.03	25.0	0.006	0.21	–
	s	14.8	0.004	0.035	29.5	0.008	0.41	–
		(14.0)	(0.0034)	(0.06)	(16.0)	(0.008)	(0.20)	(1.10)
25	p	11.1	0.011	0.163	14.3	0.036	0.66	2.90
	s	11.3	0.014	0.197	15.0	0.047	0.90	2.85
30	p	11.2	0.013	0.192	14.7	0.042	0.78	2.56
	s	10.9	0.016	0.229	15.2	0.055	1.06	2.60
		(13.9)	(0.014)	(0.25)	(17.2)	(0.032)	(0.75)	–

Примечание. В скобках приведены параметры полос в ИК-спектрах поглощения олигомеров (за исключением малоинтенсивной полосы 1015 cm^{-1}).

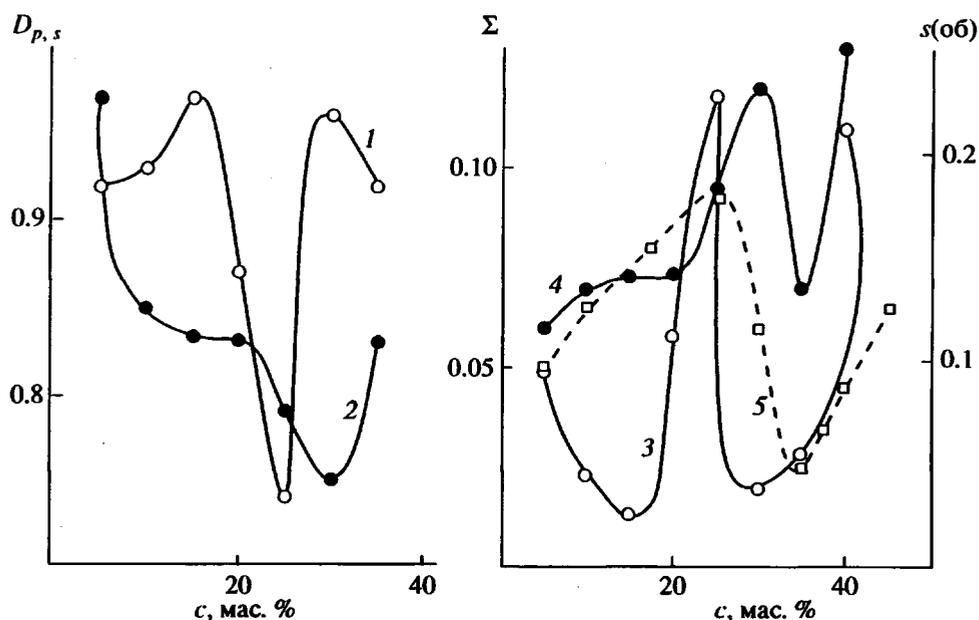


Рис. 6. Концентрационные зависимости дихроичных отношений $D_{p,s}(\alpha)$ ($D_{p,s}(\alpha')$) (1, 2), а также ориентационных параметров Σ (3, 4) и $s(\text{об})$ (5) образцов 1 (1, 3), 4 (2, 4) и 2 (5) на межфазной границе раствор–KRS-5 (1–4) и в объеме (5) раствора в хлороформе.

зателей преломления в области собственного поглощения олигомеров по соотношению Лоренца–Лоренца–Вукса [7] (табл. 3, рис. 6). Ориентационные параметры второго порядка s [1] и Σ [9] рассчитывали из значений $D_{p,s}$ по выражениям [5]

$$s = 1/2(3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1) \quad (2)$$

$$\Sigma = (gD_{p,s} - 1) / [(gD_{p,s} + 2)(1 - 3/2 \sin^2 \beta)], \quad (3)$$

где φ – угол, образованный дипольным моментом перехода M_i (вектором-директором [9]) и осью OZ ,

перпендикулярной плоскости XY в лабораторной системе координат XYZ [1, 10], а β – угол между дипольным моментом перехода M_i и длинной осью молекулы Oc , $g = n_p/n_s$ [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристические по форме и частоте [22] колебания $\beta(\text{CCH})$ [21] и $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматических фрагментов цепи олигомеров представлены в ИК-спектрах соответственно дублетами полос

Таблица 3. Интегральная интенсивность $A(\alpha)$, полуширина $\Delta\nu(1/2)$, поляризуемость $\alpha'_{p,s}$ для p - и s -поляризаций, ориентационные параметры s и Σ молекул, рассчитанные для полосы 1608 см^{-1} из ИК-спектров МНПВО образца 1 в растворах в хлороформе ($T = 298 \text{ К}$)

c, мас. %	$A(\alpha), \text{ см}^{-1}$		$\Delta\nu(1/2), \text{ см}^{-1}$	$\alpha' \times 10^{-25}, \text{ см}^3$		$D_{p,s}(\alpha')$	s	Σ	s(об)
	p	s		p	s				
20	0.38	0.72	23.0	0.93	1.26	0.74	0.11	0.11	0.08
30	0.27	0.33	24.5	0.98	1.18	0.83	0.06	0.07	0.08
40*	0.49	0.64	28.0	1.23	1.33	0.92	0.03	0.04	0.08
50*	0.21	0.41	28.0	1.05	1.26	0.83	0.06	0.07	0.12
60*	0.25	0.45	23.0	1.19	1.46	0.81	0.07	0.08	0.16
65*	0.29	0.49	29.5	1.14	1.30	0.88	0.05	0.05	0.07
70	0.22	0.52	29.0	1.08	1.38	0.78	0.08	0.09	0.12
75	0.31	0.80	36.0	1.09	1.37	0.79	0.08	0.09	0.12

* Интервал критических концентраций; s(об) – параметр ориентации молекул в объеме раствора по данным рэлеевского рассеяния света.

1015 и 1050 см^{-1} , а также 1583 и 1608 см^{-1} (рис. 3, 4). Дипольные моменты перехода $M_1(1583/1608 \text{ см}^{-1})$ и $M_3(1015 \text{ см}^{-1})$ практически совпадают по направлению с длинной осью Oc молекул ЭО [27], а $M_2(1050 \text{ см}^{-1})$ составляет угол β , равный 90° [28]. В ИК-спектрах одноосно-ориентированных [10] образцов полипарамеллитимида [26], как следует из дихроизма дублетной полосы 1597 см^{-1} , аналогичное колебание $\nu(\text{C}=\text{C})$ *n*-диаминодифенилэфирного фрагмента макроцепи поляризовано вдоль оси Oc макромолекулы и для предельной степени вытяжки образца (вдоль оси OZ) лабораторной системы координат дихроичное отношение $D_{x,z} \geq 7$ и $\beta \approx 0$ [10, 27].

В ИК-спектрах поглощения и МНПВО эпоксициановых олигомеров с увеличением концентрации ЭО в растворах в хлороформе интегральная интенсивность $A(\alpha)$ дублета 1583/1608 см^{-1} повышается вследствие роста значений α^0 (при неизменных значениях полуширины $\Delta\nu(1/2)$ полос) (табл. 2, образцы 3 и 4) и в результате существенного уширения полосы 1608 см^{-1} в случае образца 1 (табл. 3). В спектрах $\alpha_{s,p}(\nu)$ ЭО, отвечающих межфазной границе раствор–KRS-5, значения α_x^0 выше, чем α_p^0 (табл. 2). В случае ЭД-20 абсолютные значения $\alpha_{s,p}^0$ (в расчете на одно отражение) существенно ниже, чем для растворов образцов 3 и 4 в том же интервале концентраций.

Искажение лоренцевой формы контура полосы 1608 см^{-1} в результате ее уширения обнаружено в ИК-спектрах МНПВО ЭД-20 (табл. 3). Этот эффект, вероятно, связан с особенностью меж- и внутрицепных взаимодействий (колебаний) в регулярных конечных периодических структурах (СП ≈ 2) [29] и приводит к заметным отклонениям от линейной зависимости частотного сдвига полосы 1608 см^{-1} в спектрах $\alpha(\nu)$ по отношению к спектрам $\alpha(\nu)$ от полуширины $\Delta\nu(1/2)$ полосы и α^0 [6] с ростом концентрации ЭО. Значения дихроизма $D_{p,s}(\alpha)$ значительно выше, чем $D_{p,s}(\alpha')$ и поэтому при оценке ориентации таких молекул на поверхности KRS-5 корректно использовать [5] дихроичные отношения $D_{p,s}(\alpha')$, рассчитанные из спектров $\alpha'_{p,s}(\nu)$.

В спектрах $n_{p,s}(\nu)$ и $\alpha'_{p,s}(\nu)$ ЭО наблюдаются заметные различия в интенсивности *p*- и *s*-компонент каждой из двух полос дублета 1588/1608 см^{-1} , причем интенсивности n_s и α'_s больше по величине, чем n_p и α'_p , поэтому $D_{p,s} < 1$ (рис. 5). Вид спектров $\alpha(\nu)$, учитывающих, как известно [5], анизотропию среды и эффекты внутреннего поля, которые действуют на олигомерные молекулы в растворе и на поверхности KRS-5, в сравнении с со-

ответствующими спектрами $\alpha(\nu)$ остается практически неизменным для образцов 3 и 4 (рис. 4). Именно поэтому для указанных образцов ЭО значения дихроичных отношений $D_{p,s}(\alpha)$ и $D_{p,s}(\alpha')$ практически полностью совпадают (рис. 6). Максимальная ориентация олигомерных молекул с СП = 5–6 в растворе на поверхности KRS-5, как следует из зависимостей $D_{p,s}(\alpha')$, а также ориентационного параметра Σ от концентрации *c* ЭО (рис. 6), достигается в области концентраций $c = 5\text{--}35\%$ при значениях $c = 25$ (образец 3) и 30% (образец 4). Для этих же концентраций ЭО в растворе дихроизм полосы 1050 см^{-1} в спектрах $\alpha_{p,s}(\nu)$ практически отсутствует, $D_{p,s}(\alpha) \approx 1.0$ (табл. 2, образцы 3 и 4).

Угол ϕ между направлением вектора M_1 и осью OZ лабораторной системы координат XYZ , рассчитанный из значений $D_{p,s}(\alpha)$ и $D_{p,s}(\alpha')$ для дублета полос 1583/1608 см^{-1} в приближении совершенной ориентации молекул в плоскости XOZ (или частичной ориентации вдоль оси OZ) по соотношению Бира [10], равен $\phi = 45 \pm 5^\circ$ (для образца 3 при $c = 25\%$ и для образца 4 при $c = 30\%$). Угол между направлением дипольного момента M_3 колебания $\beta(\text{CCH})$ с частотой 1050 см^{-1} и осью OZ , как следует из полученных данных, составляет величину, близкую к $\phi = 54^\circ$ [10], а $\beta \approx 10^\circ$. По этой причине полоса 1050 см^{-1} , отвечающая колебаниям $\beta(\text{CCH})$ в ароматических фрагментах цепи, не должна [10] и не обладает дихроизмом в ИК-спектрах МНПВО эпоксициановых олигомеров в растворе (табл. 2).

Параметр ориентации второго порядка *s*, определенный из соотношения (2) для значения $\phi = 45^\circ$ по дихроизму дублета полос 1583 и 1608 см^{-1} (концентрация образцов 3 и 4 соответственно равна $c = 25$ и 30%), составляет $s = 0.25$. Близкая величина параметра получена по соотношению Бира [10] – $s = 0.3$. Таким образом, длинная ось Oc олигомерных молекул ориентирована по отношению к плоскости XY или границе раздела фаз раствор–KRS-5 под углом 45° . Степень упорядоченности молекул ЭО в растворе относительно высока и сравнима по значению параметра ориентации *s* с низкомолекулярными лиотропными жидкими кристаллами [1], в частности, с нитробензолом в растворе в гептане [2], для которого при $[\eta]_0c = 1$ $s \geq 0.4$ [30] в приближении Майера–Заупе [1]. Характер концентрационных зависимостей параметра ориентации Σ олигомерных молекул на поверхности KRS-5 и параметра ориентации $s(\text{об})$ в объеме раствора ЭО в хлороформе (последний рассчитан нами из статистических параметров $a_{V\nu}$ и $a_{H\nu}$ рэлеевского рассеяния света (рис. 1) по соотношению $s(\text{об}) = \exp[-a_{V\nu}/a_{H\nu}]$ [18, 30]), практически одинаков для Э-20 и его близкого аналога DER-663 (табл. 1), причем значения параметров ориентации второго порядка *s* на поверхности KRS-5 и $s(\text{об})$ в

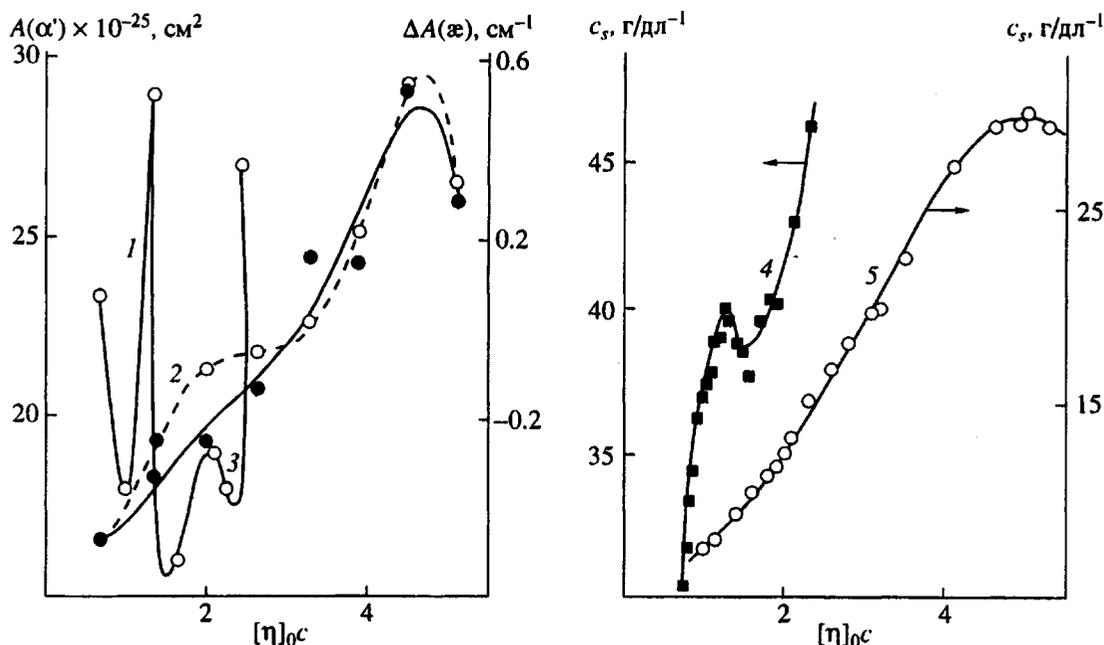


Рис. 7. Зависимости интегральных интенсивностей $A(\alpha)$ (1) и $\Delta A(\alpha)$ (2, 3) полосы 1608 см^{-1} в ИК-спектрах МНПВО олигомеров на межфазной границе раздела раствор–KRS-5 и средней концентрации кластеров c_s (4, 5) в объеме раствора в хлороформе от параметра $[\eta]_0c$ для образцов 1 (1, 4), 2 (2) и 3 (3, 5).

объеме раствора олигомерных молекул практически совпадают при $c = 25\%$ (рис. 6).

Судя по зависимости параметров ориентации s и Σ олигомерных молекул с СП ≈ 2 (табл. 1, образец 1) на поверхности KRS-5 от концентрации ЭО в растворе, степень упорядоченности таких молекул заметно ниже по сравнению с образцами 3 и 4 (табл. 3, рис. 6). Угол φ , рассчитанный из величины $D_{p,s}(\alpha')$ для концентрации $c = 60\%$ или параметра $[\eta]_0c = 1.6$, составляет $\sim 50^\circ$, а значения параметров s и Σ в этих условиях равны $0.07\text{--}0.08$. Таким образом, ориентация наиболее коротких олигомерных цепей на межфазной границе раствор–KRS-5 выражена слабо.

Двух- и трехкратные концентрационные поверхностные избытки, рассчитанные по соотношению $\Delta A(\alpha) = A(\alpha) - A^0(\alpha)$ ($A^0(\alpha)$ – интегральная интенсивность полосы 1608 см^{-1} в объемной фазе раствора ЭО), обнаружены для растворов олигомеров при значениях параметра $[\eta]_0c = 4.5$ ($c \approx 35\%$, образцы 3 и 4) и $[\eta]_0c = 1.1$ ($c \approx 40\%$, образец 1) (рис. 7). На межфазной границе раздела раствор–KRS-5 (при 1600 см^{-1} эффективная глубина проникновения света $\leq 1 \text{ мкм}$ [20]) значения $\Delta A(\alpha)$ отрицательны [14] в области концентрации $c < 25\%$ для образцов 3 и 4, а для образца 1 избытки положительны во всем интервале концентраций.

В рамках теории фрактальных кластеров в приближении простой кубической решетки ($p_c \approx 0.31$ [17]) из вязкостных данных (рис. 1) можно [31] рас-

считать среднюю концентрацию c_s агрегатов олигомерных молекул в растворе [15]. Расчет основан на зависимостях концентрации c_s агрегатов олигомерных молекул в растворе от параметра $[\eta]_0c$, представленных на рис. 7 (кривые 4, 5) и полученных в приближении конечных кластеров фрактальной размерностью $D = 2.5$ [17, 31] по концентрационной зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ в растворах образцов 1 и 4 (рис. 1). Максимальная концентрация конечных кластеров наблюдается в объеме раствора при $[\eta]_0c \approx 1.1$ (СП ≈ 2) и 4.5 (СП ≈ 5). Приведенные значения параметра $[\eta]_0c$ принадлежат, согласно данным [15, 31], диапазону критических концентраций $c(p_c) < c < c(1 - p_c)$ [17] (табл. 1, рис. 2).

На нижнем пределе этого концентрационного интервала ЭО в объеме раствора при $c = 25\%$ (СП ≈ 5) существенному росту размеров и анизотропии надмолекулярных образований, по данным рэлеевского рассеяния света (рис. 2) и вискозиметрии (рис. 7, кривые 4, 5), как и на межфазной границе раствор–KRS-5, согласно спектральным данным, соответствуют максимальная анизотропия и ориентация олигомерных молекул (рис. 6).

Вблизи критической концентрации $c(1 - p_c) = 35\text{--}40\%$ в объеме раствора ЭО (образцы 3 и 4) уменьшение статистических параметров светорассеяния a_{Vv} , a_{Hv} (рис. 2), а также ориентационного параметра $s(\text{об})$ связано с переходом к непрерывной флуктуационной сетке зацеплений [18]. На

межфазной границе раздела раствор–KRS-5 в этой области концентраций наблюдаются падение параметров s и Σ (рис. 6), а также максимальные поверхностные избытки ЭО (рис. 7).

Аналогичным образом в растворах образца 1 в хлороформе при значениях параметра $[\eta]_{0c} = 1.1-1.6$ (табл. 1) или в области критических концентраций $c(p_c) - c(1 - p_c) = 50-65\%$ обнаружен переход от анизотропных конечных кластеров к непрерывной флуктуационной сетке зацеплений [12] как на межфазной границе раствор–KRS-5 (табл. 3), так и в объеме раствора олигомера (рис. 7).

Таким образом, метод оптических постоянных $n(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ [5] позволяет получить корректные значения ориентационных параметров олигомерных молекул в растворах. Концентрационные зависимости этих параметров в растворе на поверхности твердого тела, рассчитанные из спектров поляризуемости $\alpha(\nu)$, хорошо согласуются с вязкостными данными [12, 15] и с параметрами ориентации и анизотропии [16, 18] надмолекулярных образований в объеме раствора по данным рэлеевского светорассеяния. Это позволяет надежно определить концентрационные режимы образования непрерывной флуктуационной сетки зацепления как в растворах ЭО, так и на межфазной границе раздела раствор–твердое тело и, следовательно, обосновать оптимальные условия формирования покрытий [19] на основе композиций [14] олигомеров с числом статистических сегментов Куна N , близким к единице.

Авторы выражают признательность А.Б. Плодистому (Санкт-Петербургский институт кино и телевидения) и О.В. Каллистову (ИВС РАН) за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы / Пер. с англ. под ред. Веденова А.А., Чистякова И.Г. М.: Мир, 1980.
2. Сайдов Г.В., Амеличев В.А., Поляков Д.Н., Юдович М.Е. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1452.
3. Красовский А.Н., Харламповцев А.А., Поляков Д.Н. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 3. С. 455.
4. Поляков Д.Н., Красовский А.Н., Одляницкий Л.А. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 90.
5. Сайдов Г.В. // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: ЛГУ, 1986. Вып. 4. С. 5.
6. Сайдов Г.В., Бернштейн Е.В., Спевак Н.В., Юдович М.Е. Жидкостная спектроскопия внутреннего отражения и ее некоторые приложения. Л.: ВИНТИ, 1980. № 1721. С. 5.
7. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984.
8. Сайдов Г.В., Спевак Н.В., Юдович М.Е. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. № 3. С. 875.
9. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
10. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Пер. с англ. под ред. Блюменфельда Л.А. М.: Мир, 1966. С. 264 с.
11. Курмакова И.Н., Амфитеатрова Т.А., Кабанов Н.М., Тарасов А.И., Морозова Н.И., Озарев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 906.
12. Красовский А.Н., Поляков Д.Н., Баранов В.Г., Мнацаканов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1221.
13. Курмакова И.Н., Трифонова Ю.Ф., Иванов А.И., Амфитеатрова Т.А., Кабанов Н.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 5.
14. Маркевич М.А. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1986.
15. Красовский А.Н., Харламповцев А.А., Ткач В.П. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 12.
16. Koberstein I., Russel T.P., Stein R.S. // J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. № 10. P. 1719.
17. Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. Данилова Ю.А., Шукурова А. М.: Мир, 1989.
18. Каллистов О.В. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. С.-Пб.: ИВС АН СССР, 1991.
19. Paint and Surface Coatings: Theory and Practice / Ed. by Lambourne R. New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Wiley, 1987.
20. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. Бернштейна В.А., Золотарева В.М. М.: Мир, 1970.
21. Халимонова И.Н. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 13. № 4. С. 791.
22. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
23. Альперович Л.И. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. Душанбе: Ирфон, 1973.
24. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984.
25. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. № 2. С. 2590.
26. Аверьянов Е.М., Туняков В.А., Корц А.Я., Шабанов В.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 1. С. 107.
27. Красовский А.Н., Калниньш К.К., Жоров Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 112.

28. Калниньш К.К., Красовский А.Н., Антонов Н.Г., Жигула Л.А. // Приклад. спектроскопия. 1979. Т. 30. № 1. С. 89.
29. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977. С. 85.
30. Поляков Д.Н., Красовский А.Н. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 6. С. 48.
31. Красовский А.Н., Николаев Б.П., Шляков А.М., Мнацаканов С.С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 371.

IR Spectra, Optical Constants, Polarizability, and Structure of Epoxidian Oligomers in Solution

A. N. Krasovskii*, A. A. Kharlampiev*, and V. A. Krashennnikov**

* St. Petersburg Institute of Cinema and Television, ul. Pravdy 13, St. Petersburg, 191126 Russia

** "Pigment" Joint-Stock Company, Naberezhnaya reki Moiki 58, St. Petersburg, 199000 Russia

Abstract—Frustrated multiple internal reflectance (FMIR) spectra of epoxidian oligomers (degree of polymerization, 1.5–6) in chloroform solutions (concentration, 5–75 wt %) were measured in the IR range (950–1650 cm^{-1}) using KRS-5 crystal plates. The spectra of optical constants $n(\nu)$ and $\kappa(\nu)$, the real $\alpha(\nu)$ and imaginary $\alpha'(\nu)$ parts of the average complex polarizability $\hat{\alpha}(\nu)$, and the orientational parameters of macromolecules were calculated using the Fresnel and Kramers–Krönig procedures. The concentration dependence of the second-order orientational parameters of oligomers in solution at the KRS-5 surface, calculated from the spectra of polarizability $\alpha(\nu)$, agree well with the results of viscosity measurements and with the statistical parameters of light scattering (correlation radii of the polarizability and orientation fluctuations in the bulk solution, determined by the Rayleigh scattering technique).