

ОБ ЭФФЕКТЕ РАЗДЕЛЕНИЯ БЛОКОВ ПОЛИСОПРЯЖЕНИЯ*Глубокоуважаемый редактор!*

В процессе изучения свойств блок- и привитых сополимеров, характеризующихся наличием блоков с системой сопряженных связей, нами было обнаружено принципиально новое явление, заключающееся в том, что комплекс присущих для полисопряженных систем свойств, объединяющихся под понятием «эффективность сопряжения» проявляется в значительно большей степени в тех случаях, когда в макромолекуле блоки сопряжения разделены достаточно длинными несопряженными участками. Это явление, названное нами «эффект разделения блоков полисопряжения», проявляется в частности в том, что привитые сополимеры фенилацетилена на полихлоропрен по сравнению с гомополимерным фенилацетиленом характеризуются значительным сдвигом максимума в электронных спектрах поглощения и спектрах люминесценции в длинноволновую область. Концентрация парамагнитных центров у указанных привитых полимеров на три порядка превышает эту величину для полифенилацетилена, полученного в аналогичных условиях. Такое же явление имеет место и при превращении в сопряженную систему блоков полиакрилонитрила, привитых к цепям других полимеров. Кроме того, было показано, что отрыв блоков полисопряжения от цепи, к которой они привиты, сопровождается столь значительным уменьшением эффективности сопряжения, что такое характерное для полисопряженных систем свойство, как парамагнетизм, практически полностью утрачивается, как только оторвавшиеся блоки формируются в отдельную фазу. Указанный эффект разделения блоков полисопряжения обусловлен, по-видимому, тем, что при формировании отдельной фазы вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия, характерного для полисопряженных систем, имеет место образование конгломератов, в которых копланарность отдельных участков сопряжения нарушается. Установленные нами ранее факты нарушения сопряжения при формировании полисопряженной системой твердой фазы вообще и кристаллических образований в особенности, в свете указанных результатов, следует рассматривать как частные случаи явления, проявляющегося в наиболее общем виде как эффект разделения блоков полисопряжения. Исследования в этой области продолжаются.

Поступило в редакцию
24 XII 1969

*Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли,
А. Д. Алиев*

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА***Глубокоуважаемый редактор!*

Ранее было установлено [1, 2], что избирательная кристаллизация декорирующих веществ выявляет электрический микрорельеф поверхности ионных и полупроводниковых кристаллов. В данной работе методами декорирования была изучена электрическая структура кристаллических полиэтиленовых пленок и пленок, аморфизированных облучением электронами.

К статье Г. И. Дистлера и др.

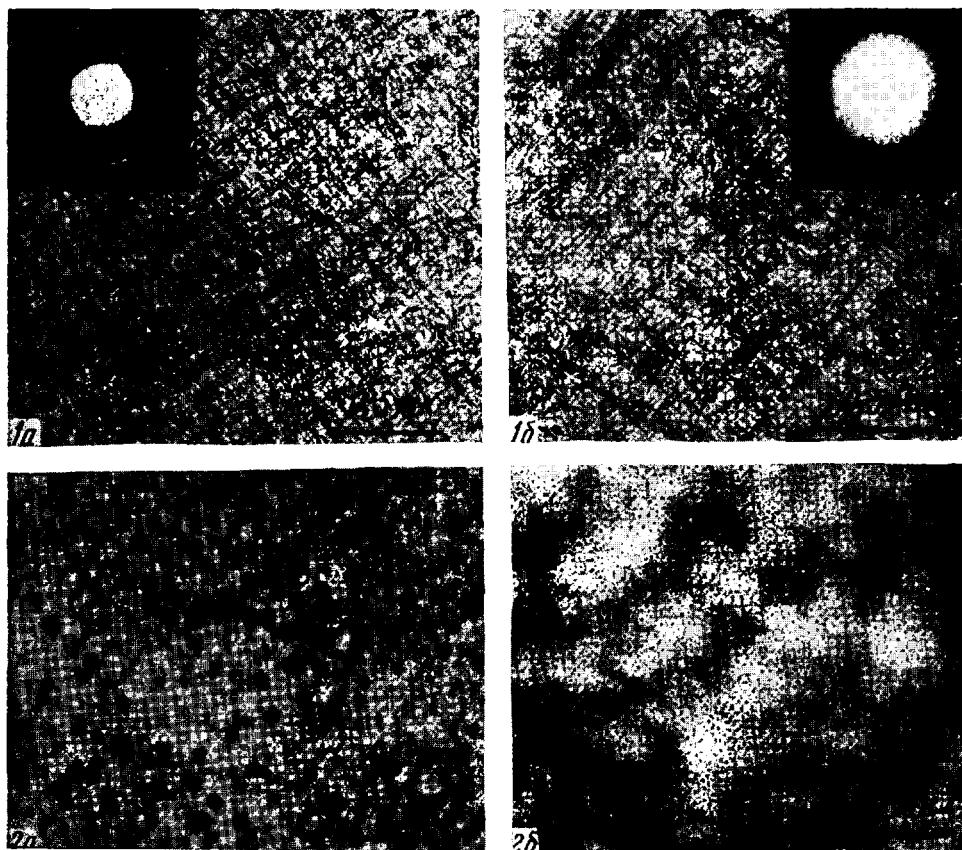


Рис. 1. Кристаллическая пленка полиэтилена, полученная на поверхности кристаллов NaCl (а) и аморфизированная в результате облучения электронами полиэтиленовая пленка (б). Морфология соответствует кристаллической пленке

Рис. 2. Картина декорирования электрической структуры:
а — кристаллической пленки полиэтилена; б — аморфизированной пленки полиэтилена

К статье С. Н. Харькова и др., к стр. 349



Рис. 2. Рентгенограмма полипиромеллитимида II (а) и I (б), полученного одностадийным методом

На свежие сколы кристаллов NaCl наносили несколько капель 0,02%-ного раствора полиэтилена в ксилоле, причем кристаллы и раствор были нагреты до 110°. Полиэтиленовые пленки укрепляли парлодионом и отделяли от кристаллов NaCl растворением последних в воде. Часть образцов облучали в электронном микроскопе при напряжении 75 кв. Затем на те поверхности кристаллических и аморфизированных пленок, которые ранее находились в контакте с NaCl, термически испарялся AgI со скоростью осаждения 2—5 Å/сек.

Полиэтилен кристаллизуется на поверхности NaCl в виде двухосной текстуры (рис. 1, а), описанной в работах [3, 4]. Облучение аморфизирует пленки, однако морфология образцов сохраняется на электронно-микроскопических снимках (рис. 1, б). При декорировании кристаллических пленок образуются частицы AgI размером 50—200 Å, расположенные весьма неравномерно (рис. 2, а), что, как следует из работ [1, 2], отражает существование на активных поверхностях заряженных микрообластей, представляющих собой скопление заряженных точечных дефектов или функциональных групп. На поверхности аморфизированных пленок частицы AgI, наоборот, расположены равномерно и имеют размеры порядка 20 Å (рис. 2, б). Таким образом, аморфизация полиэтиленовых пленок приводит к изменению их электрической структуры (ее усреднению) при сохранении морфологии. Разработанная методика, надо полагать, может быть использована при исследовании электрической структуры биополимеров и биологических объектов.

Поступило в редакцию
5 I 1970

Г. И. Дистлер, И. Эмануилов, Ю. М. Герасимов

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Дистлер, В. П. Власов, Физика твердого тела, 11, 2226, 1969.
2. В. П. Власов, Ю. М. Герасимов, Г. И. Дистлер, Кристаллография, 15, 346, 1970.
3. J. Willems, I. Willems, Experientia, 13, 465, 1957.
4. E. W. Fischer, Kolloid-Z., 159, 108, 1958.

УДК 541(64+49):54—124

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ПОЛЯРНЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Известные данные о поведении винильных мономеров (M) при анионной полимеризации отвечают следующему ряду активности: нитроэтилен > акрилонитрил (АН) > метилацрилат (МА) > метилметакрилат. В то же время расчеты распределения электронной плотности, выполненные нами по методу нулевого дифференциального перекрывания [1], приводят к другому ряду, как это показывают π-компоненты заряда β-углеродного атома винильной группы в указанных мономерах:

