

Наличие таких радикалов доказано данными ЭПР-анализов, снятых на радиоспектрометре JEOI-JES-RE-3x (эталоном служил твердый раствор Mn^{+2} в Mg) при комнатной температуре и температуре жидкого азота, в твердой фазе и растворе. Результаты указывали на наличие стабильного радикала в соолигомере. Последний представлял синглет с g -фактором, равным 2,007 (рис. 2, а).

Подтверждают высказанные и результаты ИК-спектральных анализов, которые указывают на наличие в соолигомере не только винилиденовых групп (полоса поглощения 1670 см^{-1} , но и винильных (полосы поглощения $1500, 910\text{ см}^{-1}$, рис. 2, б).

Институт нефтехимических процессов
им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
АН АзербССР

Поступила в редакцию
16 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bergman, J. Szmuszkowicz, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2748, 1948.
2. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 65, 267, 1943.
3. L. May, H. Anthony, Bull. Soc. chim. France, 8, 2747, 1969.
4. Т. И. Темникова, З. А. Баскова, М. А. Хаимова, Сб. статей общ. химии, 2, 874, 1954.
5. С. М. Алиев, Ш. С. Везиров, Н. Ф. Шахмамедова, Докл. АН АзербССР, 1975, № 11.
6. А. А. Геллер, Б. Э. Геллер, Практическое руководство по физико-химии волокно-образующих полимеров, «Химия», 1972.
7. D. Braun, G. Acrache, W. Neumann, Makromolek. Chem., 114, 51, 1968.

УДК 541.64:539.199

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ АСИММЕТРИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА И ЕГО АГРЕГАТОВ

Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А.,
Власов Г. П., Овсянникова Л. А.

Экспериментально наблюдаемые концентрационные зависимости переходов растворов поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в жидкокристаллическое состояние, так же как ориентационные характеристики макромолекул ПБГ в жидкокристаллическом растворе (фактор ориентации 0,96–0,98) хорошо согласуются с решеточной моделью образования жидкокристаллического порядка (в случае атермического растворения) [1]. Это обстоятельство позволяет использовать теоретические выражения для граничных концентраций существования изотропной и двухфазной v_2

$$v_2 \approx 8/p(1-2/p) \quad (1)$$

и двухфазной и жидкокристаллической систем

$$v_2' \approx 12,5/p(1-2/p) \quad (2)$$

(p – асимметрия макромолекулы) для определения геометрической асимметрии формы макромолекулярных частиц, образующих жидкокристаллический раствор. В частности, это открывает возможность получения экспериментальной зависимости изменения геометрической асимметрии формы жесткоцепных макромолекул от их контурной длины. Теоретические выражения, связывающие эти величины для молекул, аппроксимируемых персистентной нитью в области малых молекулярных масс ($x=$

$=L/a \sim 1$, где L — контурная длина молекулы, a — персистентная длина, d — толщина молекулы), имеют вид [2]

$$p = a/d[2(x-1+e^{-x})]^{1/2}, \quad (3)$$

а в области больших молекулярных масс

$$\frac{1}{px^2} = \frac{6}{p_\infty^2} \left[\frac{\frac{1}{x}-1/x}{1-(1-e^{-x})/x} + \frac{2}{x^2} - \frac{1}{x} \right], \quad (4)$$

где p_∞ — асимметрия гауссова клубка.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения средней геометрической асимметрии молекул ПБГ ($a=1000 \text{ \AA}$) различных молекулярных

Таблица 1
Средняя геометрическая
асимметрия молекул ПБГ
при отсутствии агрегации

$M \cdot 10^{-3}$	Асимметрия по формулам			
	(1)	(2)	(3)	(4)
55	16	18-23	24	15
80	38	42	32,5	11
100	40	50	39	10
170	44	57	63	8
250		76	86	6,7
350	59	79	111	5,6
450		81	133	5

Таблица 2
Средняя геометрическая
асимметрия молекулярных
агрегатов ПБГ в
диоксане

Концентрированный раствор			
$M \cdot 10^{-3}$	$M \cdot 10^{-3}$	число молекул в агрегате	$r_{\text{макс}}$
	p		
55	67	48	4,4
80	81	70	2,4
100	98	93	2,4
170	137	150	2
250	137	—	—
350	137	—	—

Таблица 3
Средняя геометрическая
асимметрия агрегатов
ПБГ в разных
растворителях

$M \cdot 10^{-3}$	CHCl_3	Дихлорметан	Φ
55	52	94	67
80	78	102	76
100	98	111	87
170	102	132	112
250	137	132	122
350	142	154	122
450	—	158	—

масс в условиях отсутствия агрегации, определенные по формулам (1) и (2) из значений граничных концентраций, полученных методом поляризационной микроскопии. Там же приведены значения асимметрии, рассчитанные по формулам (3) и (4). Видно, что в интервале молекулярных масс $50 - 250 \cdot 10^3$ наблюдается достаточно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических (рассчитанных по формуле (3)) значений. Несовпадение экспериментальных значений асимметрии, полученных по формуле (4), во всем интервале молекулярных масс указывает на то, что по крайней мере для молекул ПБГ, поперечные размеры которых $d \sim 15 \text{ \AA}$, нельзя использовать модель тонкой (бестелесной) персистентной нити даже для $M \sim 500 \cdot 10^3$.

Что касается расхождений теоретических (по формуле (3)) и экспериментальных значений для $M > 250 \cdot 10^3$, то помимо очевидной некорректности таких сопоставлений в указанном интервале, это несовпадение может быть следствием того, что граничные условия существования фаз, строго говоря, могут не подчиняться выражениям (1) и (2). Тогда экспериментальные значения асимметрии, полученные с использованием формул (1) и (2), окажутся заниженными.

Вопрос о механизме и типах агрегации молекул ПБГ в спиралеобразующих растворителях, таких, как дихлорметан, диоксан, хлороформ, ДМФ и др. исследуется в течение ряда лет [3-5]. Интерес к таким исследованиям, с одной стороны, связан с изучением общих закономерностей агрегации сильнополярных жесткоцепных молекул в зависимости от типа растворителя, концентрации, с другой — с попытками выяснения закономерностей образования жидкокристаллического порядка.

При таких исследованиях наиболее подходящими объектами являются полипептиды. Для разбавленных растворов ПБГ было показано, что в диоксане и хлороформе молекулы агрегированы по типу голова — хвост [4]. Наиболее подробно агрегация молекул ПБГ в разбавленных растворах рассмотрена в растворах диоксана [5]. Естественно, что от характера агрегации зависит геометрическая асимметрия молекул ПБГ, образующих жидкокристаллический раствор.

Нами была рассчитана по формуле (2) асимметрия молекулярных агрегатов ПБГ различной молекулярной массы исходя из значений граничных концентраций v_2' , определенных методом ИК-спектроскопии (табл. 2). В этой же таблице приведены данные о максимальном числе молекул ПБГ в агрегате в разбавленном растворе (по данным работы [5]) и максимальная асимметрия такого агрегата, вычисленная в предположении, что молекулы агрегированы в цепочку по типу голова — хвост (столбец 5).

Из сравнения данных столбцов 2 и 5 видно, что асимметрия молекулярных агрегатов ПБГ в концентрированном растворе достаточно близка к максимальной асимметрии в разбавленном растворе. Наблюдаемые отличия связаны прежде всего с нереальностью представления об агрегации ПБГ в разбавленном растворе в цепочку «без перекрывания». Если принять средний коэффициент «перекрывания» макромолекул равным 1,2—1,4, то значения асимметрии в разбавленных и концентрированных растворах ПБГ будут практически одинаковы.

Такое совпадение может быть связано либо с тем, что характер агрегатов и число молекул в агрегате не зависит от концентрации полимера в растворе (отметим, что в области малых концентраций это действительно наблюдается [4]), либо с тем, что по мере роста концентрации ПБГ в растворе происходит пропорциональное изменение продольных и попечерных размеров, в результате которого геометрическая асимметрия остается неизменной. В этом случае кроме агрегации голова — хвост с увеличением концентрации должна происходить и агрегация типа бок — бок. Однако такой тип агрегатов менее стабилен [5]. Поэтому можно было бы ожидать увеличения асимметрии молекулярных частиц ПБГ при добавлении в его концентрированный раствор дезагрегирующего агента (например, трифтормукусная кислота), т. е. по мере добавления кислоты граничная концентрация образования жидкого кристалла в таких растворах должна была бы уменьшаться, что не наблюдается на опыте.

Поэтому наиболее достоверным является предположение о неизменности характера и степени агрегации макромолекул ПБГ начиная с некоторых достаточно низких концентраций. С этой точки зрения наблюдаемые различия в значениях геометрической асимметрии агрегатов ПБГ в разных растворителях (табл. 3) могут быть связаны с различной величиной «перекрывания» макромолекул при агрегации голова — хвост*. С другой стороны предполагая, что число агрегирующих макромолекул как в разбавленных, так и в концентрированных растворах одинаково, из табл. 3 следует, что коэффициент перекрывания молекул ПБГ при образовании агрегатов в одном растворителе зависит от молекулярной массы полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 I 1979

* Следует отметить, что это предположение не может быть справедливо для жидкокристаллических растворов ПБГ в ДМФ. Известно [6], что ДМФ является дезагрегирующим растворителем в случае разбавленных растворов ПБГ. Однако в концентрированных растворах ПБГ в ДМФ агрегация существует, что следует из сравнения данных табл. 1 и 3. Можно полагать, что в ДМФ образуются агрегаты ПБГ разной длины и измеряемое значение асимметрии в ДМФ является усредненным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. З. Волчек, А. В. Грибанов, А. И. Кольцов, А. В. Пуркина, Г. П. Власов, Л. А. Овсянникова, Тезисы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 5, Ташкент, 1978, стр. 192.
2. В. Н. Цветков. Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
3. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 239, 80, 1978.
4. A. Gupta, Biopolymers, 15, 1543, 1976.
5. E. Marchal, Biopolymers, 16, 4159, 1977.
6. E. M. Bradbury, C. Crane-Robinson, H. W. E. Rattle, Nature, 216, 862, 1967.

УДК 541.64:537.31

ПОВЕРХНОСТНАЯ И ОБМЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

*Сичкарь В. П., Лиховидов В. С., Ванников А. В.,
Вайсберг С. Э.*

Известно, что удельные объемные проводимости σ_o , наведенные ионизирующими излучениями высокой (радиационная проводимость σ_p) и низкой (фотопроводимость σ_f) энергии, имеют электронно-дырочную природу, причем движение зарядов контролируется ловушками, как правило, непрерывно распределенными по энергии. Существуют физические модели, которые хорошо описывают экспериментальные зависимости σ_p и σ_f от мощности дозы излучения, температуры, времени после прекращения облучения и скорости нагревания после предварительного низкотемпературного радиолиза [1, 2]. Так, например, для экспоненциального распределения ловушек по энергии электропроводность в процессе облучения σ_o и сразу после его прекращения σ_t , согласно физической модели Роуз-Фаулера, описывается уравнениями

$$\sigma_o = \left(\frac{GI}{k_p N} \right)^\Delta (N_e)^{1-\Delta} q \mu, \quad \Delta = \frac{T_1}{T_1 + T} \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_o}{\sigma_t} = 1 + \frac{4\pi T_1 \sigma_o}{\epsilon T} t, \quad (2)$$

где G — выход свободных носителей на 100 эв поглощенной энергии, I — мощность дозы излучения; k_p — коэффициент рекомбинации; N — концентрация ловушек всех энергий в 1 см^3 ; T_1 — параметр, характеризующий распределение ловушек по энергии; N_e — плотность состояний в зоне проводимости вблизи ее дна; ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$); q и μ — заряд и подвижность носителя заряда; T — абсолютная температура ($^{\circ}\text{К}$); ϵ — диэлектрическая константа; t — время после прекращения облучения.

Естественно предположить, что переход от объемной проводимости к поверхностной не вызовет изменения в природе проводимости, т. е. она по-прежнему будет носить электронно-дырочный характер. Однако природа, концентрация и распределение по энергии ловушек, контролирующих удельную поверхностную проводимость σ_s , могут существенно отличаться от того, что мы имеем в объеме материала.

Нами исследовались зависимости наведенных излучением объемной и поверхностной проводимости в процессе воздействия γ -излучения Co^{60} и ионизирующего (лампа СВД-120 А) светового излучения от интенсивности излучения I и температуры T , а также от времени t после прекращения облучения. Кроме того, исследовали также кривые наведенного излучением термостимулированного тока в интервале температур (-100° —