

действует о сильном электромагнитном взаимодействии электронов и о его неустойчивости при изменении температуры.

Таким образом, анализируя результаты проведенных экспериментов, можно отметить, что в пленках ПУ-І электронные процессы развиты наиболее существенно. Этот ПУ ближе других подходит по акустическим свойствам и электропроводности к веществам в проводящем состоянии, обнаруживающим признаки присутствия спаренных электронов. В частности, по некоторым свойствам он сходен с веществами нервных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В., Ольховиков О. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 226.
2. Волкова А. В., Домкин В. С., Демина А. И., Страхов В. В., Каган Г. И., Васильев В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 860.
3. Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 867.
4. Глауберман А. Е., Дроздов В. А., Дроздов М. А., Погапенко Я. Л. А. с. 498665 (СССР).—Опубл. в Открытия, изобретения, промышл. образцы, товарные знаки, 1976, № 1, с. 162.
5. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Овчинников А. А., Ениколов Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 6, с. 1386.
6. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Галашина Н. М. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1402.
7. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1979, с. 399.
8. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 376.
9. Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β-вольфрама. М.: Мир, 1977, с. 434.
10. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 205.
11. Hu C. B., Sung C. S. P. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 156.
12. Крэйнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми. М.: Атомиздат, 1978, с. 349.

Владимирский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
3.X.1984

УДК 541.64:539.2

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИ-γ-БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТ — ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Гинзбург Б. М., Сыромятникова Т. А., Френкель С. Я.,
Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д.,
Шабельс Б. М., Иванова Р. А.

Растворы поли-γ-бензил-L-глутамата (ПБГ) при определенных условиях находятся в ЖК-состоянии; мезофазы, образованные ПБГ, являются хорошими моделями биологических систем [1].

Кроме ЖК-аналогов среди биологических структур особую роль играют гели, которые могут быть как изотропными, так и анизотропными. Пример гелей в человеческом организме — большая часть соединительных тканей, синовиальные жидкости, стекловидное тело между хрусталиком и сетчаткой глаза и т. д.

Однако растворы ПБГ могут быть исследованы не только как модельные объекты для изучения лиотропных жидких кристаллов, но и для изучения гелеобразного состояния.

В литературе показано, что в зависимости от растворителя, концентрации полимера и прочих условий молекулы ПБГ в растворе могут иметь конформацию гауссова клубка, α-спирали или образовывать β-структуры [2–5]. Для перехода в ЖК-состояние необходимым условием является

спиральная конформация молекул ПБГ. Именно в спиральной конформации они имеют высокую жесткость, характеризуемую персистентной длиной $a \approx 1000 \text{ \AA}$ [6, 7]. Это позволяет моделировать молекулы ПБГ жесткими стержнями и использовать применительно к ним выводы теоретических работ [8–14]. Диэлектрические [15, 16], вискозиметрические и другие [2, 17, 18] исследования показывают, что в спиральной конформации молекулы ПБГ в ряде растворителей склонны к агрегации, что приводит к изменению анизотропии формы мезогенных частиц в растворе и, следовательно, к изменению (обычно к снижению) первой критической концентрации c_1 , т. е. концентрации ПБГ, при которой в растворе появляется ЖК-фаза. Однако в ДМФА агрегация молекул ПБГ отсутствует [2, 15–18], что упрощает интерпретацию данных. К тому же ДМФА позволяет проводить исследования фазовой диаграммы в широкой и удобной области температур (температура кипения 152° , температура плавления -61°). Именно эти обстоятельства во многом и определили интерес исследователей к этой системе [19–25].

Однако собственно гелям ПБГ посвящены лишь две работы [26, 27]. В первой из них экспериментально исследовали гели ПБГ в толуоле, причем концентрация ПБГ не превышала нескольких процентов. В работе [27] исследовали гели ПБГ в бензиловом спирте в более широкой области концентраций. В результате была показана связь процесса гелеобразования с процессом агрегации молекул ПБГ в бензиловом спирте, а также рентгенографически было установлено наличие кристаллитов в гелеобразном состоянии.

В данной работе мы попытались систематически описать переход в гелеобразное состояние как изотропных, так и анизотропных растворов ПБГ в ДМФА. С этим переходом оказались связанными (как будет показано ниже) изменения холестерической структуры, характеризуемые шагом холестерической спирали P . В связи с этим было изучено изменение периода идентичности $S(2S=P)$ ЖК-структур в диапазоне температур $45\text{--}105^\circ$ для ПБГ с $M=5 \cdot 10^4$ и $1,3 \cdot 10^5$ при широкой вариации содержания ПБГ в системе.

Использовали ДМФА квалификации х. ч. Перед использованием ДМФА осушали над прокаленным цеолитом марки Na-A, а затем перегоняли под вакуумом. Количество воды в ДМФА не превышало 0,01% и определялось методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-5 (детектор – каторометр, поропак). Синтез ПБГ проводили по способу, описанному в работе [28]. ММ определяли по характеристической вязкости $[\eta]$ при 25° , используя соотношение Марка – Куна – Хаувинка [2]: $[\eta]=2,9 \cdot 10^{-6} M_w^{1,7}$.

Исследовали образцы ПБГ с $M_w=5 \cdot 10^4$; $1,3 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$. Растворы с концентрацией ПБГ от 1 до 76% готовили в ампулах (внутренний диаметр 3 мм), которые заполнили аргоном и запаивали.

Точки помутнения определяли двумя способами: 1) образцы термостатировали с точностью $\pm 1^\circ$, выдерживая их при заданной температуре (от -5 до 65°) не менее 6 ч; помутнение регистрировали визуально; 2) с помощью фотоэлектронного умножителя, присоединенного к тубусу поляризационного микроскопа МИН-8, регистрировали интенсивность неполяризованного света, проходящего через раствор, меняя его температуру; нагревание вели со скоростью ~ 1 град/мин, охлаждение ~ 2 град/мин.

Первый способ был основным, поскольку концентрированные системы ПБГ – ДМФА очень медленно приближаются к термодинамически равновесному состоянию и всегда есть опасность, что скорость сканирования по температуре, используемая во втором способе, окажется слишком большой. Тем не менее второй способ использовали, во-первых, ввиду его экспрессности, во-вторых, потому что он позволяет получить количественную информацию о кинетике перехода. Почти все точки на фазовых диаграммах, приведенных ниже, получены первым способом. Точки на левой ветви «коридора» определены с помощью той же фотоэлектрической установки по резкому падению интенсивности пропускания поляризованного света, связанного с плавлением жидкого кристалла. Поскольку переход из области коридора в область ЖК-состояния можно определить только приблизительно, то правая ветвь коридора проведена параллельно левой ветви через точку, определенную при 35° .

ЖК-структуру наблюдали в поляризационный микроскоп МИН-8. Величину S определяли по текстуре «отпечатков пальцев». Для этого ампулу с раствором термо-

стацировали при заданной температуре не менее 2 сут, а затем помещали в плоско-параллельную кювету с иммерсией на нагревательный столик поляризационного микроскопа. Текстуру отпечатков пальцев фотографировали. Среднечисленные значения S определяли на компараторе ИЗА-2. Температуру ЖК-растворов при измерениях S варьировали от 45 до 105°. Разброс значений S увеличивался с ростом температуры: он не превышал 5–10% при 45–85°, но достигал ~20% при 105°.

Исследование растворов ПБГ в ДМФА в широком диапазоне концентраций и температур показало, что в этой системе существуют гели двух типов. Гель первого типа – это довольно прозрачный анизотропный гель (рис. 1, б, область IV), а гель второго типа – это мутный белый гель (рис. 1, б, область V).

На рис. 1 представлен общий вид фазовых диаграмм для систем полимер – растворитель. Рис. 1, а соответствует случаю обыкновенного аморфного полимера, а рис. 1, б соответствует полимеру, обладающему мезогенным свойствами в растворе. В обоих случаях штриховая линия – кривая гелеобразования.

На рис. 2 представлены фазовые диаграммы для двух образцов ПБГ.

При понижении температуры растворы всех исследованных концентраций V_2 от 1 до 76% мутнеют, что свидетельствует о наличии микрофазового разделения и переходе системы в широкую двухфазную область (рис. 1, б, область V); этот переход термически обратим.

Следует отметить, что процесс гелеобразования для систем с малым содержанием полимера (<5%) протекает более плавно, чем для концентрированных систем. Например, раствор с $V_2=2\%$ сначала перестает течь, т. е. сначала образуется прозрачный гель, размеры узлов в котором, очевидно, значительно меньше длины волн видимого света. Затем при дальнейшем понижении температуры гель постепенно мутнеет. Напротив, в концентрированных системах сильное помутнение происходит во времени очень резко. Например, если для разбавленных растворов при охлаждении их на ~10° ниже фазовой кривой заметное помутнение происходит через 15 ч, то для концентрированных систем (~35%) сильное помутнение наблюдается уже через 15 мин.

При достаточно высоких температурах в системе можно наблюдать концентрационные фазовые переходы. Так, при низких концентрациях полимера (рис. 1, б, область I) система представляет собой изотропный раствор. В области III система является лиотропным жидким кристаллом. Между областями I и III существует узкая двухфазная область, область так называемого коридора, в которой существуют две фазы – изотропная и ЖК. При переходе из области III в область IV «текучий» жидкий кристалл переходит в прозрачный анизотропный гель.

Из рис. 2 следует, что при уменьшении ММ полимера фазовая диаграмма, во-первых, опускается вниз по оси температур, а во-вторых, коридор расширяется и сдвигается в область больших концентраций. Эти общие закономерности согласуются с результатами теоретических и экспериментальных работ [8–14, 19–25].

Исследования показали, что для ПБГ с $M=5 \cdot 10^4$ в области коридора происходит разделение на макрофазы – изотропную и анизотропную с четкой границей раздела. Разделение на макроскопические фазы для сравнительно низкомолекулярных ПБГ возможно благодаря тому, что коридор для таких систем довольно широк и разделение происходит на фазы существенно разного состава, а следовательно, и плотности. Обе существующие в области коридора фазы являются текучими. При охлаждении до T_1 (рис. 1) первым мутнеет и перестает течь жидкий кристалл; изотропная фаза при этом остается текучей и прозрачной. При дальнейшем охлаждении до T_2 мутнеет и перестает течь и изотропная фаза. Таким образом, в случае ПБГ с $M=5 \cdot 10^4$ существующие фазы ведут себя независимо в процессе гелеобразования. Иначе ведут себя двухфазные системы на основе ПБГ с $M=2 \cdot 10^5$. В этом случае разделение на макрофазы не

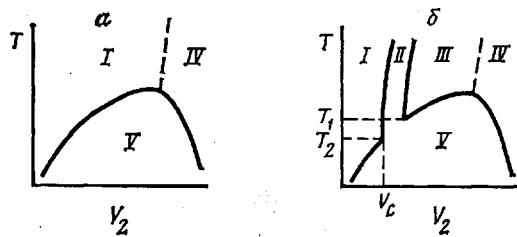


Рис. 1. Схема фазовой диаграммы в координатах температура – состав для аморфного полимера (а) и для полимера, обладающего мезогенными свойствами в растворе (б): I – изотропный раствор; II – изотропный раствор + жидккий кристалл; III – жидккий кристалл; IV – гель первого типа; V – гель второго типа

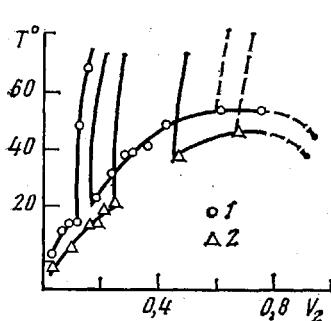


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая диаграмма в координатах температура – состав для системы ПБГ – ДМФА (ПБГ с $M=2 \cdot 10^5$ (1) и $5 \cdot 10^4$ (2))

Рис. 3. Интенсивность света (в условных единицах), проходящего сквозь раствор ПБГ $M=2 \cdot 10^5$ в ДМФА ($V_2=12,7\%$) в скрещенных поляризаторах, для трех циклов охлаждения – нагревания (порядок циклов отвечает цифрам у кривых)

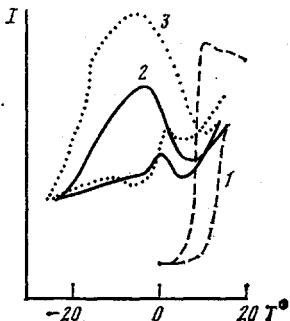


Рис. 3

происходит или происходит не полностью. Такая система при охлаждении мутнеет от дна к мениску постепенно, в более широком интервале температур, чем близкие по составу однофазные системы. Однако этим не исчерпываются особенности поведения растворов ПБГ с $M=2 \cdot 10^5$ при охлаждении.

В сравнительно узком интервале $0,085 < V_2 < 0,13$, близких к критическому значению $V_c=0,12$ (рис. 1, б), были обнаружены аномальные зависимости интенсивности светопропускания растворов при циклическом охлаждении – нагревании (рис. 3); регистрировалась температура раствора и интенсивность светопропускания в скрещенных поляризаторах. При охлаждении в первом цикле гель образовывался при $\sim 10^\circ$, и система становилась непрозрачной. При немедленном вторичном охлаждении система уже не мутнела так резко при 10° , а напротив, при $\sim 0^\circ$ имелся максимум интенсивности светопропускания в скрещенных поляризаторах. Таким образом, из зародившейся, возникших при охлаждении в первом цикле, образуется новый (назовем его «низкотемпературным») ЖК-порядок, который отодвигает процесс гелеобразования в область более низких температур. При нагревании во втором цикле в соответствии с принципом «кинетической памяти» [29] максимум двулучепреломления находится примерно там же, где он был при охлаждении. Следовательно, образовавшийся низкотемпературный ЖК-порядок соответствует некой средней температуре по циклу, при которой мы и наблюдаем максимум двулучепреломления. В третьем цикле, как видно из рис. 3, этот эффект усиливается.

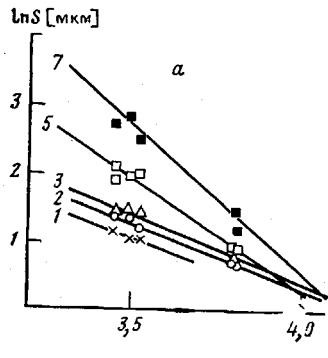


Рис. 4

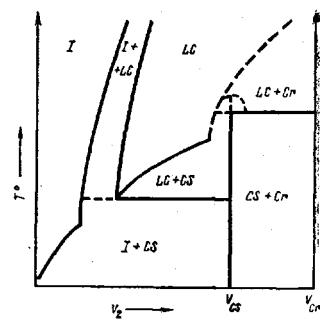
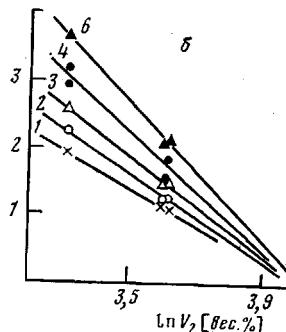


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость периода идентичности S от концентрации в ДМФА для ПБГ с $M=5 \cdot 10^4$ (а) и $1.3 \cdot 10^5$ (б) при 45 (1), 55 (2), 65 (3), 75 (4), 85 (5), 95 (6) и 105° (7).

Рис. 5. Общий вид фазовой диаграммы с моделями предполагаемых структур. I – изотропный раствор, LC – жидкий кристалл, Cr – кристаллиты, CS – кристаллосольваты

На рис. 4 представлены результаты исследования зависимости периода идентичности холестерической спирали от концентрации при различных температурах для двух образцов ПБГ различной ММ. Следует указать на четыре момента. Во-первых, при той же концентрации и температуре величина периода идентичности S для образца ПБГ с $M=5 \cdot 10^4$ меньше, чем для образца ПБГ с $M=1.3 \cdot 10^5$. Во-вторых, имеются отклонения от эмпирического закона $S \sim V_2^{-2}$, полученного для ПБГ в диоксане при комнатной температуре [3], причем чем выше температура, тем больше показатель степени a в формуле $S \sim V_2^{-a}$.

В-третьих, обращает на себя внимание тот факт, что при различных температурах зависимости $\ln S$ от $\ln V_2$ сходятся примерно в одну область: $V_2 \approx 55\text{--}60\%$ для $M=1.3 \cdot 10^5$ и $V_2 \approx 60\text{--}65\%$ для $M=5 \cdot 10^4$.

При концентрациях выше 50% текстура отпечатков пальцев не наблюдалась.

В-четвертых, и это наиболее существенно в аспекте основной цели нашей работы, при тех же концентрациях, при которых зависимости $\ln S \sim f(\ln V_2)$ сходятся в одну область, происходит переход из текучего ЖК-состояния в анизотропный гель (рис. 1, переход из области III в область IV).

Выделение на фазовой диаграмме области геля первого типа приводит к существенному сужению области существования текучего (под собственным весом) жидкого кристалла. При этом возникает вопрос: какова структура геля первого типа (область IV) и чем она отличается от структуры геля второго типа, существующего при более низких температурах (область V)?

Согласно современным взглядам [30], любой гель (кроме гелей с химическими связями) следует считать минимум двухфазной системой, причем одной из фаз являются узлы геля.

Как показали рентгенографические исследования [31], узлами гелей являются кристаллосольваты, причем в гелях первого типа существуют кристаллосольваты и кристаллы, а в гелях второго типа – кристаллосольваты и изотропный раствор. Схема фазовой диаграммы с учетом образования кристаллосольватов (рис. 5) в основном согласуется со схемой, предсказанный Папковым [32]. Из-за формирования гелей с кристаллосольватными узлами система ПБГ – ДМФА не пригодна для моделирования фазовой диаграммы (за исключением области двухфазного коридора), предсказываемой теоретически для растворов палочкообразных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bouligand Y., Soyer M.-O., Puiseux-Dao S.* Chromosoma, 1968, v. 24, № 3, p. 251.
2. *Doty P., Bradbury J. H., Holtzer A. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 5, p. 947.
3. *Robinson C., Ward J. C., Beevers R. B.* Discuss. Faraday Soc., 1958, № 25, p. 29.
4. *Luzzati V., Cesary M., Spach G., Masson F., Vincent J. M.* J. Molec. Biol., 1961, v. 3, № 5, p. 566.
5. *Robinson C.* Molec. Cryst., 1966, v. 1, № 4, p. 467.
6. *Wada A., Kihara H.* Polymer J., 1972, v. 3, № 4, p. 482.
7. *Биоговская М. Г., Цеетков В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 395.
8. *Onsager L.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.
9. *Ishihara A. J. Chem. Phys.*, 1951, v. 19, № 9, p. 1142.
10. *Flory P.* Proc. Roy. Soc. London, 1956, v. 234, № 1, p. 73.
11. *Di Marzio E. A. J. Chem. Phys.*, 1961, v. 35, № 2, p. 658.
12. *Flory P., Ronca G.* Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 54, № 3–4, p. 289.
13. *Хохлов А. Р.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1981.
14. *Khohlov A. R., Semenov A. N.* Phisica A, 1981, v. 108, № 2, p. 546.
15. *Cupta A. K.* Biopolymers, 1976, v. 15, № 8, p. 1543.
16. *Kihara H.* Polymer J., 1977, v. 9, № 5, p. 443.
17. *Vlasov G. P., Rudkovskaya G. D., Ovsyannikova L. A.* Makromolek. Chem., 1982, B, 183, № 11, S. 2635.
18. *Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Барановская И. А., Шабельс Б. М., Иванова Р. А., Ульянова Н. Н., Власов Г. П.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 842.
19. *Flory P. J., Leonard Jr. J.* Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 10, p. 2102.
20. *Goebel K. G., Miller W. G.* Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 64.
21. *Wee E. L., Miller W. G.* J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 10, p. 1446.
22. *Rai J. H., Miller W. G.* Macromolecules, 1972, v. 5, № 1, p. 45.
23. *Kubo K., Kubota K., Ogino K.* Polymer, 1976, v. 17, № 10, p. 919.
24. *Kubo K., Ogino K.* Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 53, № 3/4, p. 207.
25. *Russo P. S., Miller W. G.* Macromolecules, 1983, v. 16, № 11, p. 1690.
26. *Miller W. G., Kou L., Tohyama K., Voltaggio V. J.* Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, № 65, p. 91.
27. *Sasaki S., Hikata M., Shiraki C., Uematsu I.* Polymer J., 1982, v. 14, № 2, p. 205.
28. *Blout E. R., Kurlson R. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 5, p. 941.
29. *Френкель С. Я.* Дополнение I. В кн.: Джайл Ф. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 494.
30. *Папков С. П., Диброва А. К.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 630.
31. *Сыромятникова Т. А., Сапрыкина Н. Н., Штагер В. В., Гинзбург Е. М., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 4, с. 245.
32. *Parkov S. P.* Advances in Polymer Sci., 1984, v. 59, p. 76.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1984

УДК 541.64:547.245

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЛИГОБУТАДИЕНА ПРИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИИ ОРГАНОАЛКОКСИ- И ОРГАНОХЛОРСИЛАНАМИ

*Хананашвили Л. М., Копылов В. М., Школьник М. И.,
Гогоберишвили К. М., Ткешелашвили Р. Ш., Коноваленко Н. А.*

Модификация органических полимеров введением кремнийорганических фрагментов в основную цепь или в качестве боковых заместителей — один из перспективных методов придания им новых свойств: повышенной реакционной способности, селективной газопроницаемости и т. д. Так, известно, что поливинилтриметилсилан, представляющий собой аналог ПЭ, в котором часть атомов водорода замещена на триметилсилильные группы, обладает намного более высокой газопроницаемостью, чем ПЭ и другие аналогичные углеводородные полимеры [1]. Полифункциональный олигоорганосилен — эффективный структурирующий агент для кремнийорганических каучуков [2].