

Выводы

1. Исследовано светорассеяние растворов модельного статистического сополимера стирола с метилметакрилатом с заданной композиционной неоднородностью. Установлено, что экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетные кривые зависимости кажущегося молекулярного веса M_k от оптического фактора $(v_A - v_B)/v$.

2. Показано, что для выявления и правильной оценки композиционной неоднородности статистических сополимеров в случае отличного от нуля параметра P следует проводить измерения при достаточно больших по абсолютной величине и по возможности как при положительных, так и при отрицательных значениях оптического фактора.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Stockmayer, L. Mooge, M. Fixman, B. Epstein, J. Polymer Sci., **16**, 517, 1955.
2. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., **246**, 3167, 1958.
3. В. Е. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожина, Ю. П. Вырский. Высокомолек. соед., **A9**, 527, 1967.
4. S. Krause, J. Phys. Chem., **65**, 1618, 1961.
5. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **7**, 509, 1965.
6. M. Leng, Theses, Strasbourg, 1962.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, **82**, 649, 1964.
9. P. Cordier, J. Chem. Phys., **64**, 423, 1967.
10. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **8**, 1541, 1964.

УДК 539.199:541.64

О ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ НЕГАУССОВЫХ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

В. П. Бутов

В последнее время изучение структуры полужестких негауссовых полимерных цепей приобретает все большее значение. Значительное место в этих исследованиях занимает изучение гидродинамических свойств растворов таких макромолекул, в частности диффузии и седиментации. Обычно при построении теории коэффициента поступательного трения, f , исходят из соотношения, полученного Кирквудом на основе формул Стокса-Оззена [1]. Это соотношение учитывает гидродинамическое взаимодействие между движущимися в одном направлении участками полимерной цепи:

$$\frac{3\pi\eta_0L}{f} = \frac{b}{a} + \frac{b^2}{2L} \sum_{i,k} \left\langle \frac{1}{r_{i,k}} \right\rangle \quad (1)$$

где η_0 — вязкость растворителя, L — контурная длина макромолекулы, a — диаметр элементарного гидродинамического участка (бусинки) поли-

мерной цепи, b — расстояние между соседними бусинками*, r_{ik} — расстояние между i и k бусинками, символ $\langle \rangle$ означает усреднение по всем конформациям цепи.

Для гибкой гауссовой цепи ($L > 100 \text{ \AA}$, $\langle r_{ik}^2 \rangle = |i - k|A^2$, где A — сегмент Куна) было получено [2]:

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f} = 1,843 \sqrt{\frac{L}{A}} \quad (2)$$

Для негауссовых цепей необходимо учитывать реальную функцию распределения по r_{ik} . Различные модельные представления функции распределения по r_{ik} приводят к различной зависимости $f(L)$.

Для негауссова клубка ($2 < \frac{L}{A} < 100$) Хирстом и Штокмайером [3] было получено:

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f} = \ln \frac{A}{a} - 1,431 + 1,843 \sqrt{\frac{L}{A}} \quad (3)$$

Аналогичное соотношение было получено Птицыным и Эйзнером [4]: вместо 1,431 они получили 1,0.

Для слабо изогнутого стержня было получено [3] выражение ($2a < L < 2A$):

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f} = \ln \frac{L}{a} + 0,166 \frac{a}{A} \left(\frac{L}{a} - 2 \right) + \frac{a}{L} \quad (4)$$

Приведенные соотношения (3) — (4) широко применяются в физико-химии растворов полимеров для определения A и a . В то же время выбор численной константы (1,431 или 1,0) в формуле (3) приводит к различной величине a . Это связано с выбором модельной функции распределения по r_{ik} .

Для уточнения соотношений (3) и (4) необходимо провести строгие вычисления $\Sigma \left\langle \frac{1}{r_{ik}} \right\rangle$ для конкретной модели полимерной цепи. Такие расчеты были проведены только для парафиновых (полиэтиленовых) цепей. В работе [5] были рассчитаны $\Sigma \frac{1}{\langle r_{ik}^2 \rangle^{1/2}}$, в работе [6, 7] — $\Sigma \left\langle \frac{1}{r_{ik}} \right\rangle$.

Нами также были приведены расчеты этой величины для короткого жесткого стержня (рисунок, а). Результаты этих расчетов сопоставлялись с данными по диффузии предельных углеводородов и было получено [5—7], что $a \sim (1—2) \text{ \AA}$, т. е. величина a равна длине l связи С — С**.

На рисунке, а нанесена зависимость $3\pi\eta_0 L/f$ от n — числа атомов углерода в цепи парафинов. Видно, что результаты строгих расчетов [5, 7] совпадают друг с другом. В области $n \leq 5$ эти результаты совпадают с результатами, полученными нами для модели коротких стержней, что позволяет аппроксимировать гидродинамические свойства парафиновых цепей ($n \leq 5$) свойствами жесткого стержня.

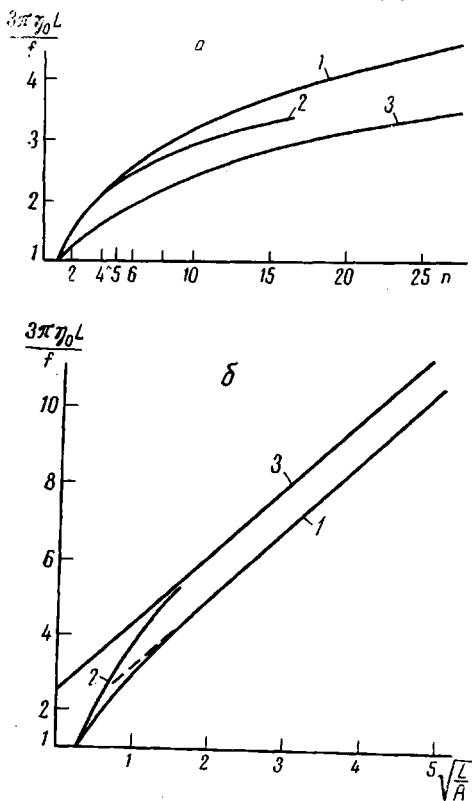
В то же время наблюдаются большие расхождения между данными точных расчетов [5, 7] и приближенной формулой (4), в которой значение A было взято равным 20 \AA (расчетное значение $A/2l$ [8] = 7,34, экспериментальное [9] — 8,3). Это свидетельствует о неприменимости соотношения (4) в области малых молекулярных весов.

Из рисунка, б видно, что формулы (3), (4) дают плавную зависимость $f(L)$. Однако формула (4) не отражает правильную зависимость $f(L)$, что

* В дальнейшем мы примем $b = a$.

** К этому же выводу приводят и исследования самодиффузии молекул парафинов, проведенные Безруковым, Фокановым и автором, которые будут опубликованы позднее.

заставляет сомневаться в правильности и формулы (3). Действительно, сравнение с точными расчетами [5, 7] показывает, что в области $\frac{L}{A} \cong 1-4$ значение $3\pi\eta_0 L/f$ (формула (3)) занижено на 30—40 %. Если предположить, что формула (3) дает правильный вид соотношения между f, L, A, a , тогда можно найти строгое количественное соотношение между f, L, A, a , дающее плавный переход к результатам точных вычислений в области малых молекулярных весов и в области больших молекулярных весов, переходящее в формулу (2):



Зависимость $\frac{3\pi\eta_0 L}{f}$ от $n \frac{L}{b}$ (а) и от $\sqrt{\frac{L}{A}}$ (б)

а: 1 — результаты точных расчетов [5, 7]; 2 — модель жесткого стержня; 3 — модель гнуящегося стержня (формула (4)) [3]; б: 1 — результаты расчета [3]; 2 — результаты расчета [5, 7]; 3 — соотношение (5)

распределения по r_{ik} (стержень — клубок), а гидродинамическая модель остается одинаковой. Действительно, всякое направленное движение нескольких (двух и более) участков полимерной цепи связано с взаимным гидродинамическим влиянием их друг на друга. Это позволяет прийти к выводу, что для объяснения наблюдающихся зависимостей $f = f(L)$ нет необходимости привлекать модель «гидродинамически проницаемой» полимерной цепи.

Выводы

- Проведен анализ зависимости коэффициента поступательного трения от молекулярного веса для негауссовых цепей. Показано, что формулы Хирста — Штокмайера и Птицына — Эйзнера дают только качественное совпадение с данными точных расчетов.

- Получено совпадающее с точными расчетами соотношение между f, L, A, a ($2 < L/A$):

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f} = \ln \frac{A}{a} - 0,29 + 1,843 \sqrt{\frac{L}{A}}$$

Эффективный гидродинамический диаметр полимерной цепи, определяемый по формуле (5), будет в 3,13 раза больше, чем значение a по формуле (3), и в 2 раза больше, чем следует из работы [4].

Таким образом, при малых молекулярных весах ($L/A < 2$) поступательное трение полимерной цепи описывается моделью гнующегося стержня с гидродинамически взаимодействующими участками. С ростом молекулярного веса значение f приближается к значению коэффициента поступательного трения, даваемого моделью гидродинамически непротекаемого гауссова клубка. Это свидетельствует о том, что с ростом молекулярного веса меняется только функция

3. Для объяснения наблюдающихся зависимостей $f = f(L)$ нет необходимости привлекать модель «гидродинамически проницаемой» полимерной цепи.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
28 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Райзман, Д. Кирквуд, Сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. J. Riseman, J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 17, 442, 1949.
3. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
4. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 1863, 1961.
5. R. Burhارت, J. Meggill, J. Chem. Phys., 46, 1985, 1967.
6. R. Dewan, K. van Holde, J. Chem. Phys., 39, 1820, 1963.
7. E. Paul, R. Mazo, J. Chem. Phys., 48, 1405, 1968.
8. P. Flory, R. Jernigan, J. Chem. Phys., 42, 3509, 1965.
9. R. Chiang, J. Polymer Sci., 36, 91, 1959.

УДК 541.64:537.311

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ ПЛАСТМАССЫ С БИНАРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

В. Е. Гуль, В. П. Соколова, Л. В. Вайсер, Э. А. Ариков,
С. З. Бондаренко, А. М. Верлянд

Ранее [1] нами было показано, что в пластмассе, одним из компонентов наполнителя которой является изолятор — каолин, после ее термообработки появляются два вида проводимости *n*- и *p*-типа.

Настоящая работа посвящена выявлению причин, вызывающих два типа проводимости, и рассмотрению возможного механизма проводимости в исследуемой системе.

Объектом исследований служила токопроводящая пластмасса из эпоксидной смолы, наполненной бинарным наполнителем (графитом и каолином при соотношении 1 : 5,5). Образцы в виде пластиночек получали горячим прессованием при удельном давлении 1050 кГ/см². Термообработку образцов производили как в условиях вакуума, так и на воздухе при разных температурах (от 425 до 270°).

Пропусканием постоянного тока через образец (в течение 25—30 час.), а также изменением знака подаваемой на образец ЭДС выяснено, что величина постоянного тока оставалась неизменной. Это свидетельствует об отсутствии поляризационных эффектов в образце. Следовательно, проводимость имеет электронную, а не ионную природу. Если ионная проводимость имеет место, то она настолько незначительна по величине, что не оказывает существенного влияния на величину тока в цепи.

Нетермообработанная пластмасса, так же как и вводимый в полимер графит (предварительно прогретый при 400° в течение двух час.), имеет *p*-тип проводимости и после термообработки концентрация носителей тока увеличивается с 10¹⁵ до 10¹⁶ см⁻³, а электропроводность системы увеличивается от 10⁻² до 10⁻¹ ом⁻¹ см⁻¹.

Изучение парамагнитных характеристик методом электронного парамагнитного резонанса показало отсутствие парамагнитных центров у каолина и смолы в отдельности. У механической смеси этих веществ имеется сигнал, соответствующий числу неспаренных спинов электронов — 4 · 10¹⁸ с *g*-фактором, отличным от значения свободного электрона (таблица). Из таблицы видно, что после термообработки пластмассы при 270° концент-