

основе ПИ имеют широкое ММР (таблица, рис. 1). Функциональность полиизопрена ~1. На основании этого можно было бы предположить, что в реакцию вступает только одна двойная связь ДВБ. Однако в этом случае полученный сополимер ДВБ и стирола должен был содержать свободные двойные связи. Нами было измерено содержание свободных двойных связей по интенсивности полосы 296 нм в УФ-спектрах растворов сополимеров в хлороформе по методике, описанной в работе [9]. Полученные сополимеры содержали только ~2% незаполимеризованных двойных связей. В сополимерах стирола и ДВБ, полученных под действием *втор*-BuLi, свободные двойные связи не обнаружены.

По-видимому, существенные отличия ММР и функциональности полимеров, полученных под действием EtLi, связаны с медленным инициированием. При медленном инициировании ДВБ успевает в значительной степени заполимеризоваться, и только после добавления изопрена протекает инициирование под действием основного количества EtLi с образованием монофункционального полимера.

Таким образом, только применение такого активного инициатора, как *втор*-BuLi, приводит к образованию дилитиевого производного. По-видимому, в этом случае ДВБ реагирует по обеим двойным связям в начале реакции, а роль стирола заключается в подавлении реакции роста ДВБ, приводящей к разветвлению цепи. Кроме того, известно, что вторая двойная связь ДВБ менее активна в реакции с *втор*-BuLi, чем первая [10, 11]. Возможно, что эта реакция облегчается после присоединения первой молекулы стирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morrison R. S., Kamienski C. W. Pat. 3725368 USA.
2. Strecker R. A. H. Pat. 3862251 USA.
3. Popov G., Schwachula G. // Plaste und Kautschuk. 1979. B. 26. S. 263.
4. Burchard W., Eschwey H. Pat. 3951931 USA.
5. Пакуро Н. И., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2196.
6. Worsfold D. J. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 5. P. 514.
7. Young R. N., Fetter L. J. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. № 1. P. 693.
8. Worsfold D. J., Zilliox J. G., Rempp P. // Canad. Chem. 1969. V. 47. № 18. P. 3379.
9. Braun D., Keppler H. G. // Makromolek. Chem. B. 1965. B. 82. S. 132.
10. Kamienski C. W., Morrison R. S. Pat. 3954894 USA.
11. Kamienski C. W., Morrison R. S. Pat. 4039593 USA. РЖХим. 1978. № 7. 7C210.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13.VI.1986

УДК 541.64 : 543.422.27

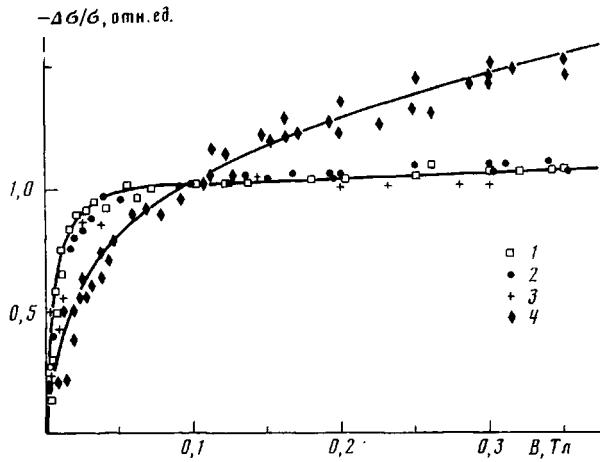
СПИНОВЫЙ ЭФФЕКТ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ

Соколик И. А., Кадыров Д. И., Минасян Г. Г.,
Франкевич Е. Л., Чхеидзе И. И., Промыслов В. В.,
Шерле А. И., Ванников А. В.

Вопрос о связи электрических свойств полимеров с их парамагнетизмом неоднократно обсуждался в литературе, но не нашел однозначного ответа [1–3]. Новый подход к выяснению этой связи, основанный на обнаружении спинового эффекта магнитосопротивления, осуществлен в работе [4], посвященной изучению роли парамагнитных дефектов в цепи сопряжения — «солитонов», в прыжковом переносе заряда в полиацетилене. В настоящей работе сообщается о наблюдении зависимости от магнитного поля темновой проводимости полимеров с парамагнитными цент-

рами другого происхождения. Результаты позволяют считать, что подобные центры создают в запрещенной зоне полимера локализованные состояния, по которым возможно прыжковое движение носителей заряда.

Известно, что термическое и радиационно-термическое модифицирование полимеров приводит к повышению их электропроводности и появлению интенсивного сигнала ЭПР. В настоящей работе изучали влияние



Зависимость относительного изменения проводимости $\Delta\sigma/\sigma$ от магнитного поля для различных образцов полимеров. Значения магнитных эффектов нормированы на величину $\Delta\sigma/\sigma$ ($B=0,1$ Тл). Образцы: 1 – ППМЭ; температура термообработки 400° , зазор между электродами $\sim 0,3$ мм; сопротивление $\sim 10^{12}$ Ом; 2 – ППМЭ, 450° , $0,5$ – $1,0$ мм, 10^{10} Ом; 3 – ПВА, 590° , $0,1$ мм, $7 \cdot 10^{12}$ Ом; 4 – ПВА, 650° , $0,1$ мм, 10^8 Ом

слабых магнитных полей на электропроводность термически модифицированных полимеров, полученных на основе бис-(пропаргилоксисалеоилокси) этилена (ППМЭ) и радиационно-термически модифицированного ПВА.

ППМЭ получали в виде пленок толщиной ~ 1 мм при 150° в присутствии 1% гидроперекиси кумола. Прогревание до 150 – 450° осуществляли в вакууме 10^{-2} – 10^{-1} Па или на воздухе. Методика получения образцов ПВА описана в работе [3]. Исследовали образцы ПВА, прогретые при 590 и 650° и хранившиеся на воздухе в течение нескольких лет.

Сигнал ЭПР регистрировали с помощью спектрометра РЭ-1305 с чувствительностью $\sim 10^{15}$ спинов/г на воздухе при комнатной температуре или 77 К. В непрограммированном ППМЭ сигнал ЭПР не наблюдали. Прогревание при $>200^\circ$ приводило к появлению интенсивного синглетного сигнала ЭПР симметричной формы с шириной на полувысоте $0,3$ – $0,8$ мГц и g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Концентрация парамагнитных центров в образцах ППМЭ, прогретых при 240° , составляла 10^{16} Г $^{-1}$, при 350° – $(1$ – $2) \cdot 10^{18}$ Г $^{-1}$, при 400° – $2 \cdot 10^{19}$ Г $^{-1}$, при 450° – $3 \cdot 10^{19}$ Г $^{-1}$. Ошибка в определении концентрации была $<20\%$. В ПВА при температурах прогревания $\sim 600^\circ$ концентрация составляла $\sim 10^{19}$ – 10^{20} Г $^{-1}$ [3].

Электропроводность измеряли в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па в ячейках поверхностного типа с напыленными Al электродами или электродами из Ag пасты, зазор между электродами равнялся соответственно $0,1$ и $0,3$ – $1,2$ мм, длина электродов 5 мм. Методика измерений описана в работе [4]. Прогревание образцов приводило к существенному возрастанию их электропроводности, не коррелировавшему с изменением концентрации парамагнитных центров. Вольт-амперные характеристики имели вид $i \sim V^n$, где $n \geq 1$ и увеличивалось с ростом напряжения на образце. Температурные зависимости проводимости σ , измеренные в интервале 245 – 300 К, имели вид $\sigma \sim \sigma_0 \exp [-(T_0/T)^n]$.

Включение внешнего постоянного магнитного поля с индукцией $B \leq 0,33$ Тл уменьшало проводимость образцов (рисунок). Абсолютная величина магнитного эффекта не превышала $2,5\%$. Для насыщающейся

кривой $\Delta\sigma/\sigma(B) = [\sigma(B) - \sigma(0)]/\sigma(0)$ поле полунасыщения эфекта $B_{\text{ч}} = 6$ мТл. Величина магнитного эффекта не зависела от напряжения на образцах и температуры измерения.

Малые величины подвижностей носителей заряда в изучаемых системах ($\leq 10^{-9}$ м²/В·с [1–3]) не позволяют объяснить зависимость проводимости от магнитного поля с помощью традиционных гальваномагнитных эффектов, в частности эффекта магнитосопротивления (эффекта Гаусса). В то же время вид зависимости $\sigma(B)$ характерен для процессов с участием пар парамагнитных частиц, управляемых правилами спинового отбора [5, 6]. К такому же выводу приводят подобие насыщающегося магнитного эффекта на рисунке зависимости, наблюдавшейся на проводимости полиацетилена [4]. Мы предполагаем, что названный эффект связан с уменьшением в магнитном поле прыжковой подвижности носителей заряда в процессе переноса заряда с участка полимерной молекулы h^+ на нейтральный парамагнитный центр R^\cdot :



Здесь h^0 — нейтральный участок полимера, R^+ — заряженный парамагнитный центр. Поскольку реагирующие частицы дублетны (спин $1/2$), а оба продукта реакции синглетны, константа скорости такого процесса, если он происходит за время, меньшее времени релаксации T_1 , зависит от магнитного поля [5, 6]. Прыжок заряда на парамагнитный центр возможен только при антипараллельной ориентации спинов h^+ и R^\cdot , при параллельной ориентации он запрещен правилом сохранения спина. Магнитное поле изменяет смешивание синглетного и триплетных состояний пары (h^+R^\cdot), образующейся при случайной встрече h^+ с R^\cdot [5, 6], и тем самым частоту прыжков. Аналогичные рассуждения справедливы и для обратной реакции переноса заряда с R^+ на h^0 . Малая величина $B_{\text{ч}}$ указывает на СТВ-механизм смешивания состояний пары. Линейная часть зависимости $\Delta\sigma/\sigma(B)$ (рисунок) может быть связана с влиянием магнитного поля на время спин-решеточной релаксации. Различие температурных зависимостей проводимости и магнитного эффекта указывает на одновременное существование магниточувствительного и немагниточувствительных механизмов проводимости. Последние не связаны со спиновым отбором и могут осуществляться, например, при переносе заряда между двумя звеньями цепи или двумя радикалами.

Заметная доля участия магниточувствительных прыжков, описываемых процессом (1), в транспорте заряда в исследованных полимерах определяется высокими концентрациями в них парамагнитных центров (стабильных радикалов), обладающих низким потенциалом ионизации и повышенным сродством к электрону. Известно, что модификация полимеров при сравнительно низких температурах обработки приводит к образованию упорядоченных областей сопряжения, разделенных неупорядоченными изолирующими прослойками [3]. Генерация зарядов происходит в упорядоченных областях; увеличение температуры термообработки (а также дозы облучения) вызывает рост концентрации носителей заряда, не изменяя их дрейфовой подвижности [3, 7]. Концентрация парамагнитных центров значительно превышает концентрацию носителей, и образование центров может происходить как в областях сопряжения, так и в изолирующих прослойках [3]. Естественно, что при этом вполне вероятны прыжки заряда с полимерного звена на нейтральный парамагнитный центр, описываемые процессом (1).

Наблюдение магниточувствительности проводимости термически- и радиационно-термически модифицированных полимеров различной природы, а также подобие вида зависимости магнитного эффекта от напряженности магнитного поля для этих полимеров (рисунок) и полиацетилена [4] позволяет предположить, что влияние магнитного поля на прыжковую

подвижность носителей заряда должно быть во всех неупорядоченных органических системах с большими концентрациями стабильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970.
2. Органические полупроводники. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1968.
3. Бах Н. А., Ваников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1971.
4. Frankevich E. L., Kadyrov D. I., Sokolik I. A., Pristupa A. I., Kobryanskii V. M., Zurabyan N. Y. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 132. № 1. P. 283.
5. Франкевич Е. Л. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. № 3. С. 195.
6. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, 1978.
7. Brom H. B., Tomkiewicz Y., Aviram A., Broers A., Sunners B. // Solid State Communications. 1980. V. 35. № 2. P. 135.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1986

УДК 541.64 : 532.55

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ПОЛИСТИРОЛА

Баранов В. Г., Агранова С. А., Бресткин Ю. В.

Изучение концентрационной зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ растворов ПС в хорошем растворителе позволяет найти закономерности измерений эффективного гидродинамического объема $V_{\text{эфф}}$ линейных макромолекул с ростом концентрации c , поскольку [1, 2]

$$\frac{\partial \ln \eta_{\text{отн}}}{\partial c} = [\eta]_c = \frac{V_{\text{эфф}}}{M}, \quad (1)$$

где $[\eta]_c$ — текущая характеристическая вязкость при данной c ; M — молекулярная масса полимера. Экспериментальные исследования показали, что с увеличением концентрации $[\eta]_c$ плавно падает от $[\eta]_0$ (характеристическая вязкость, определенная по обычной методике [1] при $c \rightarrow 0$) до $[\eta]_\infty$, совпадающей с характеристической вязкостью в θ -растворителе [3]. Для понимания процессов, происходящих при уменьшении эффективного объема макромолекулы с ростом c , рассмотрим ситуацию с точки зрения степени (кратности) заполнения ими объема исследуемой системы.

Будем считать, что объемная доля, занимаемая в растворе макромолекулярными клубками $\psi = V_{\text{эфф}}n$ ($V_{\text{эфф}}$ — эффективный мольный объем макромолекулы, n — число молей в единице объема), тогда, используя правую часть соотношения (1), можно записать

$$\psi = V_{\text{эфф}}n = \frac{V_{\text{эфф}}}{M} nM = [\eta]_c c, \quad (2)$$

так как $nM = c$ ($\text{г}/\text{см}^3$). Таким образом, произведение $[\eta]_c c$ равно объемной доле макромолекул в растворе, откуда, в частности, следует критерий Дебая — де Жена $[\eta]_c c \geq 1$ [4], при выполнении которого должно начинаться перекрывание макромолекул.

Из анализа зависимостей $[\eta]_c$ от c (см. рис. 1 [2] и рис. 2, кривая 1 настоящей работы) для хорошего растворителя на самом деле выполняется условие

$$[\eta]_c \cdot c = 1 \quad (3)$$
$$[\eta]_0 > [\eta]_c > [\eta]_\infty$$