

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

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

Из условия (3) следует, что макромолекулы поджимаются как бы в два этапа: на первом их размер уменьшается без обязательного взаимопроникновения, а на втором — их поджатие и взаимопроникновение идет одновременно. Для хорошего растворителя второй этап завершается при концентрации c_0 , удовлетворяющей условию

$$[\eta]_0 c_0 \geq 2 \quad (4)$$

При дальнейшем повышении $c > c_0$ эффективный гидродинамический объем остается неизменным в широком интервале концентраций, и его уве-

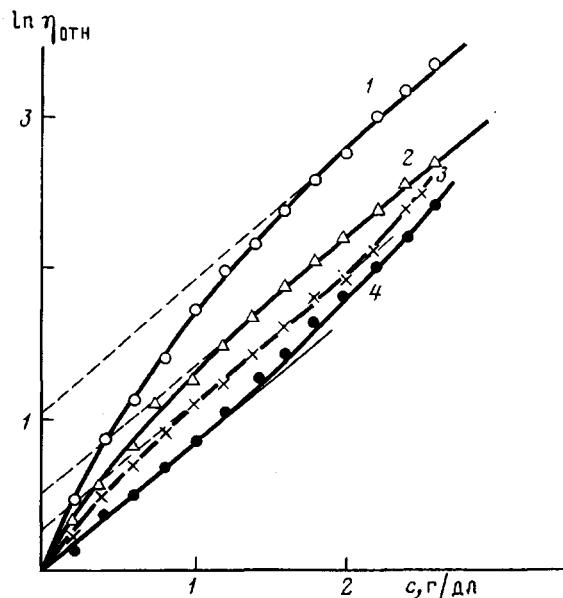


Рис. 1. Концентрационная зависимость относительной вязкости ПС в различных растворителях. 1 — бромоформ при 25°; 2—4 декалин при 80 (2), 25 (3) и 20° (4)

личение начинается лишь при $c = c_0$, которое приблизительно соответствует для хорошего растворителя критерию

$$[\eta]_0 c_0 \geq 3 \quad (5)$$

Таким образом, для хорошего растворителя гидродинамические взаимодействия между макромолекулами начинают проявляться при данных условиях эксперимента лишь при $[\eta]_0 c > 3$, т. е. при двух- и даже трехкратном заполнении объема макромолекулы гидродинамически не «замечают» друг друга и перемещаются при течении как индивидуальные непротекаемые гауссовы клубки в θ -растворителе.

Для выяснения причин такого удивительного, на первый взгляд, гидродинамического поведения макромолекул в умеренно концентрированных растворах, мы провели исследования концентрационной зависимости относительной вязкости ПС в растворителях различного термодинамического качества. Все измерения проводили на капиллярном вискозиметре типа Убелоде; геометрия вискозиметра и время течения растворителя подбирали так, чтобы исключить эффекты градиентной зависимости $[\eta]$. Исследовали образец ПС¹ с $M_w/M_n < 1,5$ и $M_n = 1,45 \cdot 10^6$, растворители — бромоформ и декалин. Известно, что бромоформ является для ПС хорошим растворителем [5], а декалин при 20° идеальным растворителем [6], качество которого с ростом температуры несколько возрастает [6].

¹ Авторы благодарят В. П. Привалко за предоставление этого образца.

Результаты изучения концентрационной зависимости относительной вязкости ПС в растворителях различного качества (от хорошего до идеального) приведены на рис. 1. В соответствии с соотношением (1) тангенс угла наклона при $c \rightarrow 0$ равен $[\eta]_0$, а касательная в области перегиба определяет $[\eta]_\theta$. Из сравнения кривых 1–4 следует, что углы наклона касательных в областях перегиба для всех растворителей равны и совпадают с начальным углом наклона для θ -растворителя (кривая 4), что еще раз [2] подтверждает вывод о том, что при выполнении условия (4) для

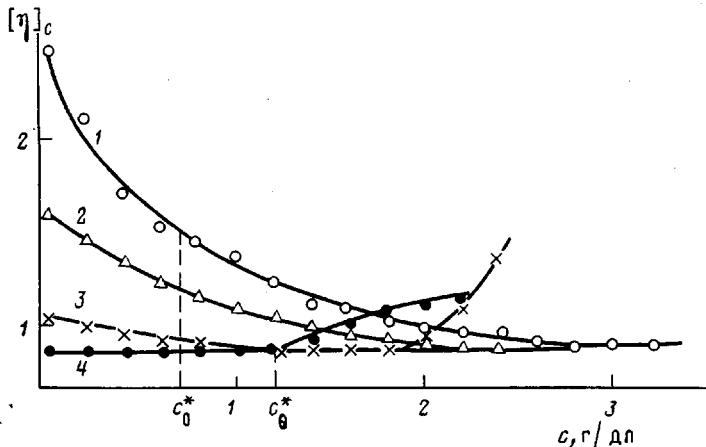


Рис. 2. Зависимость $[\eta]_c$ от концентрации

хорошего растворителя (кривая 1) система приходит в θ -состояние. Графическое дифференцирование кривых рис. 1 позволяет построить зависимости $[\eta]_c$ от c , которые более наглядно отражают особенности процессов изменения эффективного гидродинамического размера макромолекул.

Зависимость $[\eta]_c$ от c для случая хорошего растворителя (рис. 2, кривая 1) была проанализирована нами ранее [2] и ее основные особенности состоят в наличии нескольких концентрационных областей, в которых процессы поджатия и гидродинамическое поведение макромолекул различно. В области $c < c^*$ происходит резкое уменьшение гидродинамического объема без обязательного взаимопроникновения макромолекул ($[\eta] \cdot c^* < 1$), затем при $c > c^*$ поджатие становится более плавным, наконец, оно прекращается при $c > c_\theta$. Однако как уже отмечено выше, макромолекулы продолжают сохранять гидродинамическую индивидуальность, которая в случае хорошего растворителя в соответствии с условием (5) для исследуемого образца ПС должна прекратиться при $c_s > 3,5$ г/дл, что наблюдается экспериментально, хотя и не отражено на рис. 2 из соображений его масштаба.

Другой крайний вариант гидродинамического поведения макромолекул имеет место в случае θ -растворителя (кривая 4), когда даже в разбавленном растворе макромолекула, естественно, имеет θ -размеры, которые сохраняются неизменными до $c_0 = [\eta]_0^{-1}$, а гидродинамические взаимодействия между клубками возникают сразу же при однократном заполнении объема, что проявляется в росте эффективного гидродинамического размера клубка. Улучшение качества растворителя при повышении температуры приводит к ситуациям, промежуточным между хорошим и θ -растворителем. При этом критические значения c^* увеличиваются и принимают значения между c_0 и c_θ , в свою очередь c_0 и c_s уменьшаются; это означает, что переход к $[\eta]_0$ и появление гидродинамических взаимодействий для растворителей промежуточного качества наблюдаются при более низких концентрациях по сравнению с хорошим растворителем.

Таким образом, в хорошем растворителе макромолекулы сохраняют гидродинамическую индивидуальность даже после существенного взаимопроникновения (по крайней мере, до трехкратного заполнения объема) макромолекул друг в друга, тогда как в идеальном уже при $[\eta]_0 c_0 = 1$, т. е. при полном, но однократном заполнении проявляются эффекты гидродинамического взаимопроникновения и рост эффективного гидродинамического объема. Причиной такого поведения является тот факт, что в хорошем растворителе энергия взаимодействия полимер — растворитель выше, чем полимер — полимер, а в идеальном энергия двух этих типов взаимодействий одинакова. Поэтому при взаимопроникновении макромолекул в хорошем растворителе основные взаимодействия сегментов друг с другом сводятся к отталкиванию и при перемещении макромолекулы в гидродинамическом поле сегменты, находящиеся внутри «чужой» макромолекулы, выталкиваются из нее без затрат энергии, и этот процесс не вызывает роста коэффициента трения и соответственно вязкости. Иное дело идеальный растворитель, в котором при $[\eta]_0 c_0 > 1$, сегменты, проникающие в «чужую» макромолекулу, уже вносят вклад в трение, хотя ранее (т. е. при $[\eta]_0 c_0 < 1$) они были гидродинамически экранированы, что, естественно, и приводит к росту эффективного гидродинамического объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
2. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Пинкевич В. Н., Агранова С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 841.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 435 с.
5. Баранов В. Г., Магарик С. Я. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 7. С. 1072.
6. Dawkins J. V., Hemming M. // Macromol. Chem. 1975. V. 176. P. 1777.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16.VI.1986

УДК 541.64:539.199

ФОНОННЫЙ МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Забашта Ю. Ф.

Для изучаемой релаксации характерны следующие особенности: на частотной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, полученной при температуре ~ 4 К, наблюдаются два максимума, первый — при частоте $4 \cdot 10^3$ с⁻¹, второй — при частоте $4 \cdot 10^6$ с⁻¹ [1]; частоты наблюдаемых максимумов пропорциональны T [2].

Этот релаксационный эффект связывают [1] с туннельным эффектом. По нашему мнению, это предположение не согласуется с экспериментом. Действительно [3], энергия U частицы, находящейся в потенциальной яме может принимать значения $U \sim \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2Mr^2$, где $\hbar = h/2\pi$, \hbar — постоянная Планка; M — масса частицы; r — ширина ямы; $n=1, 2, \dots$. Разность энергий $\Delta U = U_2 - U_1$ между первым возбужденным ($n=2$) и основным ($n=1$) состояниями равна $\Delta U \sim \hbar^2 \pi^2 / Mr^2$. Принимая $M \sim 10^{-26}$ кг, $r \sim 10^{-10}$ м, получаем $\Delta U \sim 10^{-21}$ Дж. Средняя тепловая энергия $W \sim k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана. Величина W при $T \sim 1$ К, равна $\sim 10^{-23}$ Дж, так что $W \ll \Delta U$. Следовательно, частица в результате теплового движения не может перейти в возбужденное состояние. При этом время релаксации пред-