

молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера будет невелико. Добавим, что согласно экспериментальным исследованиям модельных гребнеобразных полимеров [7], реально наблюдаемые различия в характеристической вязкости и других гидродинамических характеристиках разветвленных и линейных макромолекул оказываются меньше теоретически рассчитанных.

Слабая зависимость гидродинамических характеристик полимеров от передачи цепи на полимер (при той ее интенсивности, которую можно ожидать в реальных полимеризационных системах), безусловно, один из факторов, объясняющих отсутствие прямых экспериментальных наблюдений о разветвленности полимеров, образующихся при гомогенной анионной полимеризации. Другим фактором является то обстоятельство, что до последнего времени наиболее интенсивно изучали полимеры, полученные с литиевыми инициаторами, для которых процессы передачи цепи представлены в очень малой степени.

В то же время необходимо подчеркнуть, что все сказанное относится только к растворам полимеров. На поведение невулканизированных эластомеров в массе разветвленность даже в таких пределах может оказывать достаточно заметное влияние (подобно тому, как различия в свойствах ПЭВП и ПЭНП в конечном счете связаны с разной степенью их разветвленности), которое необходимо учитывать при освоении производства растворных натрий-бутадиеновых каучуков. К сожалению, современное состояние теории не позволяет количественно оценить степень подобного влияния при найденной степени разветвленности; исследования в этом направлении принесли бы несомненную пользу для дальнейшего развития промышленных процессов анионной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самоцветов А. Р., Кирчевская И. Ю., Шалганова В. Г., Семенова Н. М., Хитрова Р. А., Прокурина Н. П., Корбанова З. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 89.
2. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмиников А. Л., Кристальный Э. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
3. Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1218.
4. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмиников А. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В., Соколова А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2428.
5. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.
6. Лившиц И. А., Подольный Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2655.
7. Roovers J. // Polymer. 1979. V. 20. № 7. P. 843.
8. Berry G. C., Casassa E. F. // Macromolec. Revs. 1970. V. 4. P. 1.

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

Поступила в редакцию
19.X.1987

УДК 541.64:537.246

ЗАРЯДОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Григоров Л. Н., Андреев В. М.

Для объяснения аномалий проводимости сверхтонких ($\sim 0,1$ мкм) пленок ПП [1, 2] авторы цитируемых работ постулировали возникновение в полимере особых областей большого размера (~ 40 нм), обладающих проводимостью металлического типа. Ниже будет показано, что образование таких областей — следствие зарядовой неустойчивости, которая должна

быть типичной для широкого класса полимеров в высокоэластическом состоянии.

Известно, что любые полимеры в той или иной степени полярны, что обуславливает их способность к незначительной внутренней самоионизации твердой матрицы [3]. Возникающие при этом дырки локализованы на молекулах полимера и практически неподвижны, а свободные электроны, окруженные полярной матрицей, переходят в малоподвижное, автолокализованное состояние с характерным радиусом $R_1 \sim 1-3$ нм, называемое в физике твердого тела поляроном [4]. Вклад индивидуальных поляронов в электропроводность полимеров мал, так как их подвижность слишком низка, а полярная зона проводимости не возникает из-за малой концентрации поляронов ($\leq 10^{18}$ см⁻³).

Электрические свойства тонкого полимерного слоя принципиально изменятся, если по какой-либо причине однократно заряженные индивидуальные поляроны смогут преодолеть кулоновское отталкивание и начнут сливаться друг с другом, образуя многократно заряженные области, которые вместе с окружающей их поляризованной матрицей могут рассматриваться как гигантские поляроны. В результате повышения локальной концентрации электронов их волновые функции начинают перекрываться, и в заряженном ядре такой области, которую мы предлагаем назвать суперполяроном, возникает зона проводимости металлического типа. При большом количестве ($n \gg 1$) электронов, сконденсировавшихся в ядре суперполярона, его характерный размер $R_n \gg R_1$ становится сопоставимым с толщиной полимерной пленки, что и приводит к появлению локальных участков с очень высокой электропроводностью.

Для анализа причин, вызывающих образование суперполярона, следует предварительно оценить возможный вид зависимости $R_n(n)$, который может быть получен из решения весьма сложной квантово-механической задачи о самосогласованном поведении n электронов в поле, создаваемом всеми этими электронами и поляризованной матрицей. Ограничимся классической моделью, в которой для простоты предполагается, что при произвольном n суперполярон сферически симметричен, а плотность заряда его ядра ρ_n выражается через расстояние r от центра сферы как

$$\rho_n(r) = \begin{cases} A(n) r^m & \text{при } 0 \leq r \leq R_n \\ 0 & r > R_n \end{cases} \quad (1)$$

В случае $m=0$ ядро суперполярона заряжено равномерно, а при $m>0$ заряд располагается ближе к поверхности сферы R_n , что должно быть более характерно для области с металлической проводимостью. Из формулы (1) получим, что в сфере радиуса $r \leq R_n$ содержится избыточный заряд

$$q_n(r) = 4\pi \int_0^r \rho_n(x) x^2 dx = -en \left(\frac{r}{R_n} \right)^{m+3}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона. Очевидно, что из-за кулоновского расталкивания добавляемые в суперполярон электроны концентрируются преимущественно на периферии ядра, т. е. заряд в центральной части суперполярона не должен сильно зависеть от n . Из уравнения (2) видно, что это условие выполняется, если

$$R_n = R_1 n^{\frac{1}{m+3}} \quad (3)$$

Поскольку при $m \geq 1$ суперполярон аналогичен металлической сфере, находящейся в среде с зависящей от частоты диэлектрической проницае-

мостью $\epsilon(\omega)$, потенциал ядра U_n равен

$$U_n = -\frac{en}{R_n \epsilon(0)} \quad (4)$$

С учетом формул (3), (4) энергия, необходимая для увеличения заряда суперполярона на один электрон

$$\Delta W_n = -e \left(U_n + \frac{dU_n}{dn} \right) = \left(\frac{m+2}{m+3} + n \right) \frac{e^2}{R_n \epsilon(0)} \quad (5)$$

Эта энергия затрачивается на преодоление сил кулоновского расталкивания электронов. Кроме того, при поляризации среды шаром с зарядом en и радиусом R_n происходит выигрыш энергии, равный [4]

$$E_{\Pi}(n) = \frac{e^2 n^2}{2 R_n} \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \quad (6)$$

Пусть в начальном состоянии одиночный полярон и суперполярон с $n \geq 1$ электронами разнесены на бесконечность. Согласно формуле (6), энергия этого состояния

$$E' = W_n - \left(\frac{e^2}{2 R_1} + \frac{e^2 n^2}{2 R_n} \right) \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right], \quad (7)$$

где W_n – затраты энергии на создание суперполярона с $n \geq 2$. При слиянии обоих поларонов с образованием одного суперполярона с $(n+1)$ электронами затрачивается энергия (5) и исчезает одиночный поларон, так что энергия конечного состояния

$$E'' = W_n + \Delta W_n - \frac{e^2 (n+1)^2}{2 R_{n+1}} \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \quad (8)$$

Зарядовая неустойчивость, при которой выгодно слияние поларонов, наступает, если $E' > E''$. Из соотношений (3), (5), (7) и (8) легко найти, что для этого требуется

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} > 1 + \frac{2 \left(\frac{m+2}{m+3} + n \right)}{2n + 1 - n^{1/m+3}} \quad (9)$$

Очевидно, образование суперполярона начинается всегда с минимального $n=1$. Поэтому, согласно неравенству (9), наиболее затруднена начальная стадия конденсации зарядов, для которой при $n=1$ и произвольном $m \geq 0$ требуется выполнение условия $(\epsilon(0)/\epsilon(\infty)) > 3$. Если оно выполняется, то неравенство (9) будет выполняться и на более поздних стадиях для всех $n > 1$.

Возникновение зарядовой неустойчивости известно для некоторых неполимерных веществ [5], в основном для полупроводников с высокой концентрацией носителей и сильным электрон-решеточным взаимодействием. Однако в низкомолекулярных телах с упорядоченной кристаллической решеткой это явление приводит к фазовому расслоению, а не к образованию суперполяронов. В то же время полимеры обладают, по нашему мнению, уникальным комплексом свойств, благодаря которому зарядовая неустойчивость может приводить к формированию суперполяронов.

Во-первых, находясь в высокоэластическом состоянии полимеры не нуждаются в сохранении упорядоченной атомной решетки для поддержания устойчивого твердотельного состояния, в результате чего становятся возможными весьма значительные деформации матрицы без ее разрушения.

Во-вторых, благодаря высокой подвижности сегментов, с которыми связаны полярные группы макромолекул, легко достигаются большие значения $\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)$. Действительно, если считать, что на низких частотах основной вклад в $\varepsilon(0)$ дает ориентационно-сегментальная поляризуемость, то легко показать, что

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \approx 1 + \frac{4\pi c_c c_r d^2}{G}, \quad (10)$$

где c_c — концентрация сегментов макромолекулы; c_r — концентрация полярных групп; d — дипольный момент одной группы; G — модуль упругости при сдвиге, который для высокоэластического состояния имеет порядок 1–10 МПа. Поскольку $c_c \sim 10^{22}$ см⁻³, согласно формуле (10) условие зарядовой неустойчивости начинает выполняться уже при $c_r \sim 10^{19} - 10^{20}$ см⁻³ (при $d \approx 5$ Å), т. е. образование суперполяронов вполне возможно даже в относительно слабополярных полимерах.

Анализ входящих в формулу (10) параметров показывает, что выполнение условия (9) становится возможным только благодаря необычно малому значению G , недостижимому для кристаллических тел. В то же время от сильно полярных жидкостей каучукоподобные полимеры отличаются способностью к пространственной фиксации дырок, без чего образование суперполяронов было бы невозможно.

Предположение о сферической симметрии суперполярона не является обязательным и использовано здесь только для упрощения задачи. Возможно, что более выгодна иная симметрия, например цилиндрическая, которая может приводить к ряду неожиданных свойств суперполярона, как электрических, так и магнитных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григорьев Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
2. Смирнова С. Г., Григорьев Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
3. Борисова Т. И. // Энциклопедия полимеров. Т.1/Под ред. Каргина В. А. М., 1972. С. 743.
4. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М., 1985. С. 60.
5. Кочелап В. А., Соколов В. Н., Венгалис Б. Ю. Фазовые переходы в полупроводниках с деформационным электрон-фононным взаимодействием. Киев, 1984.

Институт синтетических
полимерных материалов
АН СССР

Поступила в редакцию
27.X.1987

УДК 541(64+49):542.929

АЛКИЛИРОВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БУФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Бушева З. Г.,
Мельников В. Н.

Ранее было установлено [1–3], что модифицирование систем $TiCl_4 - (C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$ ($n = 1,0; 1,5; 2,0$) хлороганическими соединениями с подвижным атомом хлора позволяет осуществлять контролируемую инверсию анионно-координационных активных центров в катионные и получать таким образом бифункциональные комплексные катализаторы (БФКК). Под действием БФКК $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5} - \text{стор}-C_8H_{17}Cl$ был