

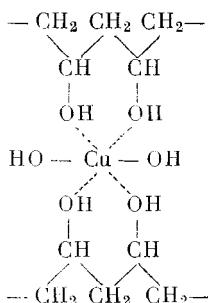
УДК 678.01 : 53+678.744

**НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

***A. Я. Гельфман, Е. Ф. Квятковская, Р. Г. Лузан,
Б. С. Скоробогатов***

Из литературных данных известно, что введение хелатных группировок в полимерные соединения может в некоторых случаях увеличивать электропроводность на несколько порядков [1]. Однако по литературным данным нельзя судить, является ли это снижение случайным или имеется общая закономерность. В связи с этим мы предприняли исследование электропроводности хелатных соединений поливинилового спирта.

При обработке пленок поливинилового спирта раствором соли титана или аммиачным раствором меди образуются хелатные соединения с перекрещенными связями [2, 3]. Для соединения с медью предполагается следующая структура



Объектами нашего исследования были пленки поливинилового спирта и его хелатных соединений.

Методика эксперимента

1—1,5 мл 10%-ного водного раствора поливинилового спирта (ВТУ 582/55, средний вискозиметрический молекулярный вес 20 500) выплавали на стекла, установленные в горизонтальном положении в эксикаторе с хлористым кальцием. Стекла предварительно тщательно мыли хромовой смесью. Высыхание пленок продолжалось около двух суток, после чего они легко отделялись от стекла скальпелем.

Для получения хелатных соединений пленки помещали на несколько часов в 10%-ный раствор сульфата титана либо в 10%-ный аммиачный раствор сернокислой меди. Затем пленки многократно промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 40—50° до постоянного веса. Храли пленки в эксикаторе над хлористым кальцием.

Для определения содержания в продукте металла пленки подвергали минерализации путем сжигания в муфельной печи. Полученную золу растворяли в концентрированной азотной кислоте. Концентрацию металла в полученном растворе определяли полярографическим методом.

Для обеспечения контакта с электродами измерительной ячейки на пленку наносили индий-галлиевую пасту. Пленку зажимали между электродами измерительной ячейки, затем ячейку откачивали в вакууме $1-2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

В ячейку была вмонтирована термопара так, чтобы термоспай находился у поверхности исследуемого образца. Ячейку опускали в баню. Температуру образца определяли при помощи термопары. Сопротивление образца измеряли при помощи тераомметра Е6-3 или Ф-57. Регистрировали сопротивление как при нагревании, так и при охлаждении образцов.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В общем случае электропроводность полупроводников с ростом температуры увеличивается. Графическая зависимость $\lg R - (1/T)$ полупроводников представляет собой прямую линию. Нами исследовались температурные зависимости электропроводности пленок поливинилового спирта и его хелатных соединений с медью и с титаном.

Некоторые электрофизические свойства пленок поливинилового спирта и его хелатных соединений

№ п.п.	Вид образца	Содержание металла, %	Толщина, μ	$\sigma_{25^\circ}, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\Delta E, \text{эв}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
1	ПВС	—	0,137	$1,5 \cdot 10^{-13}$	2,4	10^5
2	ПВС	—	0,135	$4,5 \cdot 10^{-13}$	2,6	10^9
3	ПВС	—	0,154	$1,5 \cdot 10^{-13}$	2,8	10^{11}
4	ПВС + Ti	5,4	0,054	$5,0 \cdot 10^{-14}$	1,7	10^1
5	ПВС + Ti	9,4	0,05	$2,7 \cdot 10^{-14}$	1,6	10^0
6	ПВС + Ti	2,8	0,17	$3,0 \cdot 10^{-14}$	1,2	10^{-1}
7	ПВС + Ti	3,6	0,20	$6,2 \cdot 10^{-13}$	1,8	10^{-3}
8	ПВС + Cu	—	0,20	$6,2 \cdot 10^{-19}$	3,1	10^8
9	ПВС + Cu	14,1	0,047	$1,7 \cdot 10^{-16}$	3,0	10^9
10	ПВС + Cu	14,1	0,047	$1,9 \cdot 10^{-18}$	3,3	10^{10}

Характеристика пленок дана в таблице. Оказалось, что для пленки поливинилового спирта (один из графиков представлен на рис. 1) зависимость электропроводности от температуры выражается ломаной прямой, состоящей из двух отрезков.

Излом, наблюдаемый на графике температурной зависимости электропроводности поливинилового спирта при температуре 67° , указывает на различие в энергиях активации двух ветвей кривой ($E_{\text{акт}} \text{ низкотемпературного участка} = 5,95 \text{ эв}$, $E_{\text{акт}} \text{ высокотемпературного участка} = 0,4 \text{ эв}$). Кривые имеют вид, аналогичный графической зависимости собственной и примесной проводимости полупроводников от температуры, только для полупроводников высокотемпературный участок имеет более высокое значение энергии активации, чем низкотемпературный, а для поливинилового спирта энергия активации высокотемпературного участка гораздо меньше, чем низкотемпературного. Однако в нашем случае излом нельзя объяснить наличием примесной проводимости, так как при охлаждении образца кривая не воспроизводится. Вместо этого наблюдается прямая без излома. Последняя прямая полностью воспроизводится при повторных циклах измерений (нагревание и охлаждение, см. рис. 2).

Наблюдаемые явления, вероятно, связаны с удалением влаги из пленки. В некоторых случаях вместо ломаной наблюдается сложная кривая.

Хелатные соединения поливинилового спирта с титаном исследовались только до температуры 68° , так как выше этой температуры наблюдалось изменение цвета пленки (потемнение). Сначала прямой и обрат-

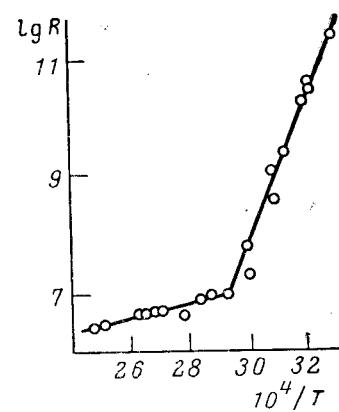


Рис. 1. Зависимость логарифма электросопротивления от обратной абсолютной температуры для поливинилового спирта при первом нагревании в вакууме

ный ход не совпадают, и только после длительной тренировки образца в вакууме прямая зависимость $\lg R$ от $1/T$ совпадает при нагревании и охлаждении (см. рис. 3).

По-видимому, изменение прямых в сторону увеличения сопротивления и здесь происходит за счет постепенного удаления остатков влаги. Графики зависимости $\lg R$ — $(1/T)$ хелатных соединений — поливинилового спирта с медью — аналогичны чистому поливиниловому спирту, но удельное сопротивление значительно выше.

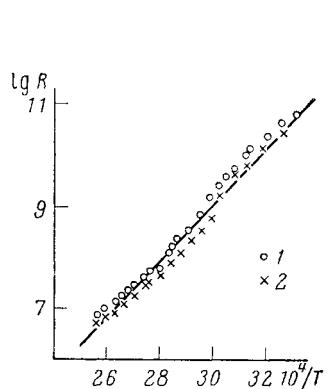


Рис. 2

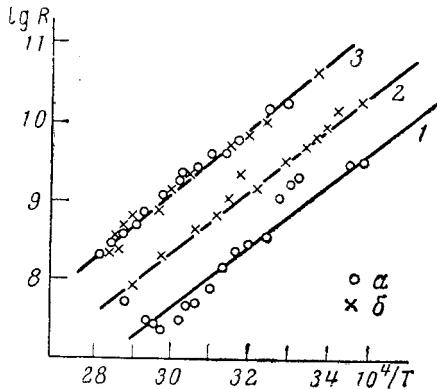


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифма сопротивления от обратной абсолютной температуры для поливинилового спирта, предварительно прогретого в вакууме:

1 — нагревание образца, 2 — охлаждение образца

Рис. 3. Зависимость логарифма сопротивления от обратной абсолютной температуры для хелатного соединения поливинилового спирта с титаном:

1 — первое нагревание; 2 — первое охлаждение; 3: а — нагревание образца в четвертый раз, б — охлаждение образца в четвертый раз

Повторные измерения пленки, нагретой до 140° в вакууме, дают полностью воспроизводимую зависимость при многократном повторении цикла нагревание — охлаждение.

Для исключения ионной проводимости мы оставляли образцы под напряжением постоянного тока 80~V на 72 часа. При этом они не изменяли своей электропроводности. Стрелка тераомметра устанавливалась сразу после подключения ячейки. Все эти факты говорят о том, что мы имеем дело не с ионной проводимостью, а с проводником первого рода.

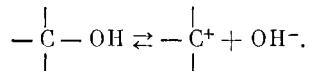
Как видно из таблицы, удельное сопротивление при комнатной температуре поливинилового спирта и хелатного соединения его с титаном — величины одного порядка. (Данные относятся к пленкам, прогретым в вакууме.) Энергия активации у пленок поливинилового спирта значительно выше, чем у хелатного соединения с титаном. Такое же явление наблюдается с значениями σ_0 . Таким образом, образование хелатных циклов, содержащих титан, не оказывает заметного влияния на электропроводность при комнатной температуре.

Введение хелатных групп с медью заметно повышает как удельное сопротивление при комнатной температуре, так и энергию активации.

Полученное значение удельной электропроводности для самого поливинилового спирта оказалось ниже литературных данных на несколько порядков. Вероятно, это связано с более тщательной сушкой образцов в наших опытах.

Относительно механизма электропроводности можно высказывать только гипотезы. Наиболее вероятна ионизация связи с гидроксильной группой и миграцией образовавшейся «дырки» по цепи. Образование хелатных группировок не должно мешать такому переносу заряда. В поли-

этилене, где такой механизм маловероятен из-за значительно меньшего сродства к электрону у водорода по сравнению с гидроксильной группой, электропроводность значительно ниже, чем в поливиниловом спирте. Однако эта гипотеза нуждается в ряде экспериментальных доказательств



В заключение считаем приятной обязанностью высказать благодарность зав. лабораторией пластмассовых сцинтилляторов В. Д. Безуглову за ряд ценных советов и сотрудникам лаборатории В. Н. Дмитриевой, Г. Г. Белоусу и В. И. Красовской за выполнение анализов.

Выходы

1. Установлено наличие проводимости первого рода у поливинилового спирта и некоторых его хелатных соединений. Зависимость электропроводности от температуры отвечает формуле $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$. Определены удельная электропроводность, энергия активации электропроводности и σ_0 .

2. Введение хелатных групп не снижает электросопротивления поливинилового спирта, а следовательно, наличие хелатных группировок не всегда вызывает увеличение электропроводности полимера.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов

Поступила в редакцию
20. III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальров, Е. Л. Франкевич, И. И. Черкашин, Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М.-Л., 1960, т. I, стр. 321.
3. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. II, стр. 658.

SOME ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYVINYLALCOHOL AND ITS CHELATES

*A. Ya. Gelfman, E. F. Kryatkovskaya, R. G. Luzan,
B. S. Skorobogatov*

Summary

The electroconductivity and its temperature dependence have been determined for polyvinylalcohol and its copper and titanium chelates. First order conductivity was observed in all cases. The temperature dependence of the electroconductivity is of the form: $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$. Whereas the electroconductivities of polyvinylalcohol and its titanium chelate at room temperature are of the same order of magnitude ($10^{-12}-10^{-13} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) that of the copper chelate is much lower ($10^{-16}-10^{-19} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). The incorporation of chelate groupings in this case does not diminish the electroconductivity of the polymer. The activation energy of electroconductivity of these materials has been calculated. It has been suggested that the conductivity is due to ionization of the bond $\overset{|}{\text{C}}-\text{OH} \rightleftharpoons \overset{|}{\text{C}}^+ + \text{OH}^-$, and migration of the electron deficiency of the carbon atom along the chain.