

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-

К статье О. Г. Тараканова и др.

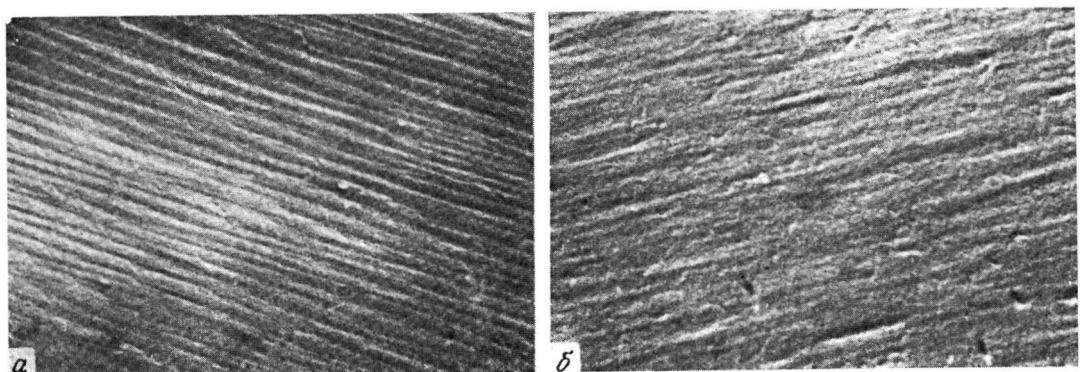
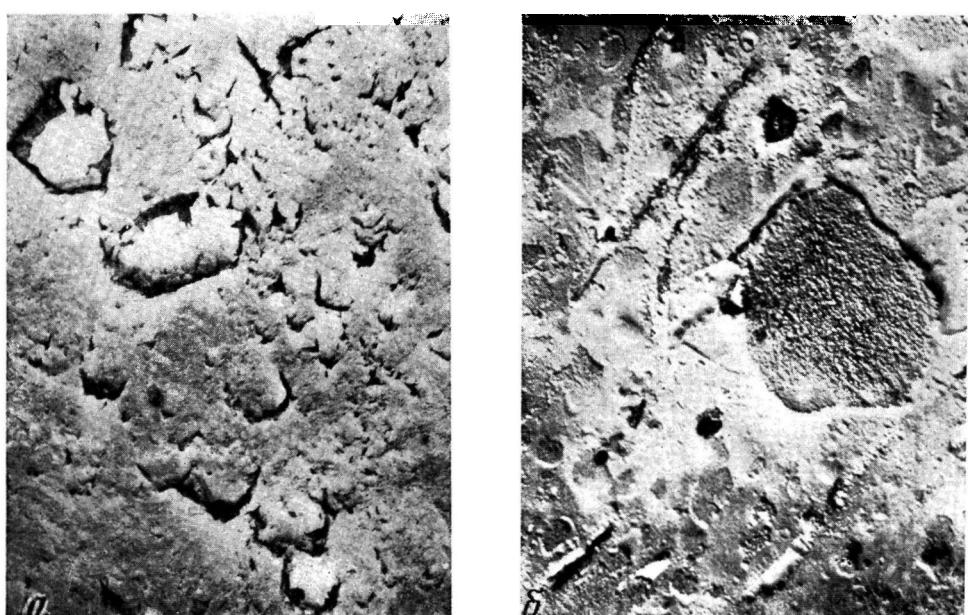


Рис. 2. Микрофотографии поверхности ацетатного волокна ($\times 14\,000$), содержащего 0,1% БС (а) и не пластифицированного (б)

К статье В. Е. Гуля и др., к стр. 439



Микрофотография двухступенчатой углеродной оттененной платиной реплики, полученной с поверхности протравленного серной кислотой шлифа эпоксидной смолы, наполненной каолином, до (а) и после термообработки (б) ($\times 15\,000$)

рация неспаренных спинов электронов возрастает на порядок: до термообработки $6 \cdot 10^{18}$ на грамм вещества и $2 \cdot 10^{19}$ после термообработки. Линия поглощения в обоих случаях — одиночный синглет с g -фактором, равным 2,0029 и 2,0078 соответственно, что указывает на наличие спинового и орбитального магнетизма в образце. На этом основании можно утверждать, что в системе есть связанные с атомами электроны (с неспаренными спинами), которые могут способствовать повышению электропроводности системы.

Увеличение g -фактора, по-видимому, связано со структурными изменениями в полимерной прослойке на границе полимер — наполнитель после термообработки. С целью выяснения этого вопроса были проведе-

Результаты исследования электропроводящей пластмассы и ее компонентов методом электронного парамагнитного резонанса

Материал	Концентрация неспаренных спинов, спин/г	Ширина ли- нии ЭПР ΔH , э	g -фактор
Графит	$8 \cdot 10^{18}$	3,3	2,00225
Каолин	—	—	—
Смола нетермообработанная	—	—	—
Смола, термообработанная при 270°	$7 \cdot 10^{18}$	2,2	2,0016
Смола, термообработанная при 600°	$6 \cdot 10^{19}$	2,8	2,0016
Смола, наполненная каолином	$4 \cdot 10^{18}$	7,7	2,0040
Пластмасса нетермообработанная (смола, каолин, графит)	$6 \cdot 10^{18}$	8,8	2,0029
Пластмасса, термообработанная при 270°	$2 \cdot 10^{19}$	7,7	2,0078
Пластмасса, термообработанная при 600°	$6 \cdot 10^{19}$	2,2	2,0031

ны электронно-микроскопические исследования смеси каолин — смола, в которой осуществляется взаимодействие между компонентами с образованием комплекса с переносом заряда [2].

Микрофотографии с поверхности образцов получены методом реплик. Эксперименты показали, что до термообработки ясно видны отдельные частицы каолина, четко видна граница раздела между полимером и каолином (рисунок, а см. вклейку к стр. 414). После термообработки (рисунок, б) системы каолин — смола при 270° в течение 8 час. картина резко меняется: система практически не поддается травлению концентрированной серной кислотой (время травления увеличивали с 10 сек. до 20 мин.). Смола, окружающая частицы каолина, не вытравливается; частицы каолина в результате поверхностных химических взаимодействий между частицами минерала и смолой не представляют отдельную фазу, а вместе с продуктами термической деструкции смолы образуют монолитную систему, лишенную поверхности раздела каолин — деструктированная смола.

Таким образом, в результате термической обработки происходят, по-видимому, сложные химические процессы, связанные с изменением структуры системы. Это подтверждено результатами дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии, эффекта Холла [1, 2], а также результатами ЭПР (таблица).

Анализ работ [3, 4], в которых отмечено, что полимеры с сопряженными связями, полученные непосредственно после синтеза или в результате термической обработки, дают характерный узкий сигнал ЭПР с малой шириной (ΔH от 0,5 до 15 э, линия поглощения — одиночный синглет, характеризующийся g -фактором, близким к значению для свободного

электрона), а также полученные нами экспериментальные данные (ширина линий и концентрация неспаренных спинов электронов лежит в указанных авторами [3, 4] пределах) позволяют сделать следующий вывод. В переносе электрического заряда в системе помимо образовавшихся непосредственных контактов между частицами токопроводящего наполнителя — графита участвуют области с полисопряженными связями, в которых перенос заряда осуществляется посредством квази-свободных n -электронов. Следовательно, n -тип проводимости, наблюдаемый в образцах, обусловлен наличием сопряжения в молекулах — продуктах термической деструкции смолы, адсорбирующихся на поверхности каолина и увеличивающих объем проводящего компонента.

Увеличение на порядок значений электропроводности после термообработки пластмассы при 270° , а также аналогичное изменение концентраций носителей тока и парамагнитных центров дает возможность предположить, что образовавшиеся парамагнитные центры участвуют в переносе электрического заряда n -типа. Возможно, что благодаря акцепторным свойствам кислорода [5] на поверхности образцов и образуется дырочная проводимость.

Электропроводность системы, состоящей из смолы, графита и каолина, много выше ($\sigma = 1 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) проводимости системы из каолина и смолы ($\sigma = 1 \cdot 10^{-12} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), что обусловлено присутствием проводящего компонента — графита — в трехкомпонентной системе. Следовательно, до термообработки в исследуемой системе ответственным за проводимость является графит.

Известно, что в настоящее время существуют три механизма перемещения электрического заряда в твердом теле: зонный, активационный, или «перескоковый», и туннельный. Поскольку перенос электрического заряда в системе до термообработки осуществляется за счет непосредственного контакта и через пленку полимера между частицами токопроводящего наполнителя графита, следовательно, в системе возможны два механизма проводимости: зонный, характерный для контактирующих частиц графита, и перескоковый — через полимерную прослойку. После термообработки, по-видимому, возможны все существующие механизмы проводимости за счет пространственной сетки продуктов термической деструкции смолы. Поскольку для термообработанной пластмассы для температур не более 140° вычисленная энергия активации электропроводности равна $0,01 \text{ эв}$, то повышением температуры, начиная со 140° , в силу большого коэффициента линейного расширения полимерной прослойки доля переноса заряда за счет перескокового и туннельного механизмов проводимости уменьшается. Остается только один тип проводимости — зонный, обусловленный непосредственным контактом между частицами токопроводящего наполнителя, так как значение энергии активации электропроводности равно $0,08 \text{ эв}$ и оно соответствует энергии активации электропроводности графита.

Выводы

1. В результате термической обработки пластмассы с бинарным наполнителем, один из которых является электропроводящим, на поверхности наполнителя — изолятора — образуется слой графитизированного связующего, что сопровождается снижением электросопротивления.
2. В результате термической обработки пластмассы с бинарным наполнителем образующиеся на поверхности наполнителя — изолятора — парамагнитные соединения объединяются с образованием трехмерной сетки и участвуют в переносе электрического заряда n -типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Соколова, В. Е. Гуль, Г. А. Клейн, Э. А. Арипов, Пласт. массы, 1968, № 12, 46.
 2. С. В. Стародубцев, В. П. Соколова, А. М. Берлянд, Докл. АН УзССР, 1968, № 1, 21.
 3. А. А. Слинкин, А. А. Дулов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1769.
 4. Н. К. Бельский, В. Н. Цикунов, Докл. АН СССР, 142, 380, 1962.
 5. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. серия химич., 1964, 26.
-

УДК 66.091:541.64

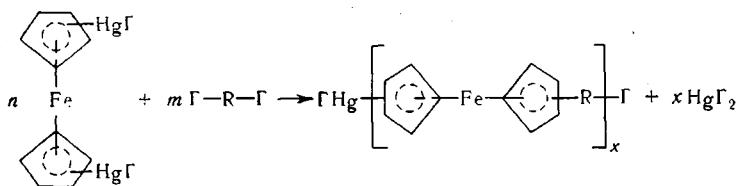
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,1'-ДИГАЛОИДМЕРКУРФЕРРОЦЕНА С ПОЛИГАЛОИДПРОИЗВОДНЫМИ

*Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Н. Д. Сапунцова,
И. К. Суворова*

Ферроценсодержащие полимеры — новая, но быстро развивающаяся область полимерной химии. Известны различные методы синтеза ферроценсодержащих полимеров (полимеризацией, поликонденсацией и полирекомбинацией), показана возможность их разнообразного применения [1—3].

Нами разработан метод синтеза ферроценсодержащих полимеров по поликонденсации 1, 1'-дигалоидмеркурферроцена с полигалоидпропиевыми: α , β -дибромэтилбензолом, α , β -дибромэтилацетатом, тетрабромэтаном, CCl_4 , дихлордиметилсиланом, дибромпропионитрилом.

Реакция в общем виде может быть представлена следующим образом



где Γ — Cl или Br; R — CH_2-CH_2- ; CH_2-CH_2- ; CH_2-CH_2- ;
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_5 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ CN \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ OOCCH_3 \end{array}$
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -C- \\ | \\ Cl \end{array}$ и $-CHBr-CHBr-$

1,1'-Дихлор- и диброммеркурферроцены получали взаимодействием ферроцена с ацетатом ртути и галоидными солями калия [4] с выходами соответственно 29,8 и 35 % от теоретич.

α , β -Дибромэтилбензол, дибромпропионитрил и α , β -дибромэтилацетат были получены бромированием соответствующих винилпроизводных, а тетрабромэтан — бромированием ацетилена. Физико-химические константы всех исходных мономеров соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию 1,1'-дигалоидмеркурферроцена с полигалоидпропиевыми проводили при атмосферном давлении в токе азота либо в из-