

4. Н. Накаяма, Т. Нигасимура, С. Окамура, Kobunshi Kagaku, 23, 433, 439, 537, 1966; 24, 261, 1967.
5. А. Леони, С. Франса, Г. Полья, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3187, 1968.
6. Э. С. Шрейнер, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 156, 396, 1964.
7. И. М. Паписов, Т. А. Писаренко, А. А. Панасенко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 156, 669, 1964.

УДК 678.742:539

## К ВОПРОСУ О ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

*В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов*

Известно, что проводимость полимерных диэлектриков носит в основном ионный характер [1], что подтверждается отсутствием заметной фотопроводимости в этих материалах, ибо потенциал ионизации полимерных молекул весьма высок. Однако, как показали исследования, проведенные в работе [2], некоторые полимерные материалы могут содержать примеси

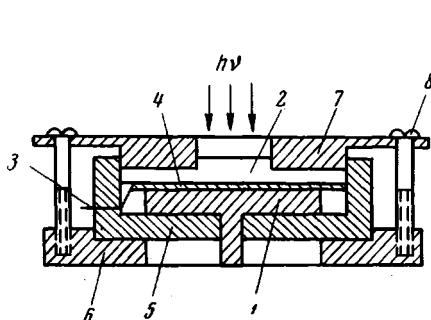


Рис. 1

Рис. 1. Конструкция зажимов для образца:

1 — измерительный электрод из латуни с посеребренной поверхностью (электролитическим методом); 2 — высоковольтный электрод из отшлифованного прозрачного кварцевого стекла, на нижнюю поверхность которого нанесен тончайший проводящий слой  $\text{SnO}_2$ , полученный высокотемпературной возгонкой из  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 3 — посеребренная проволока, через которую осуществляется контакт с высоковольтным электродом; 4 — образец (пленка 50—100  $\mu\text{m}$ ); 5 — вкладыш из фторопластика; 6, 7 — прижимные фланцы; 8 — крепежная шпилька

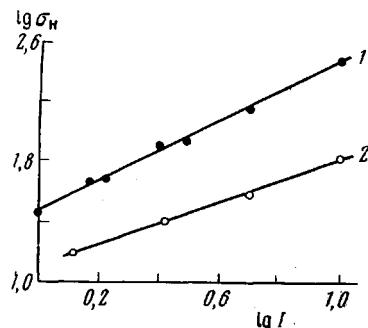


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость наведенной электропроводности ( $\sigma_h$ ) от интенсивности облучения ( $I$ ):  
1 — ПЭ низкой плотности, 2 — радиационно синтезированный полиэтилен

1 — ПЭ низкой плотности, 2 — радиационно синтезированный полиэтилен

с низким потенциалом ионизации ( $<5$  эв). Наличие таких примесей должно привести к возникновению заметной фотопроводимости, начиная с некоторой пороговой длины волны [3].

Нами была исследована фотопроводимость технического полиэтилена (ПЭ) низкой плотности (пленка 50  $\mu\text{m}$ ) и радиационно синтезированного ПЭ (пленка 100  $\mu\text{m}$ ). В качестве источника светового облучения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-1000. Измерения проводили в вакууме  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  мм при комнатной температуре. Погрешность измерений тока не превышала 10 %. Конструкция зажимов для образца представлена на рис. 1.

С помощью цветных оптических светофильтров был установлен порог возникновения фотопроводимости, соответствующий  $\lambda = 2800$  Å для ПЭ низкой плотности и  $\lambda < 2800$  Å для радиационно синтезированного ПЭ.

После предварительного выдерживания образцов ПЭ низкой плотности в гексане в течение 1 часа (и последующего высушивания) фотопроводимость уменьшилась в  $\sim 10$  раз. При последующем выдерживании отмытых в гексане образцов на воздухе в течение нескольких суток фотопроводимость возвращалась к исходному значению. Выдерживание образца в атмосфере кислорода увеличивает его фотопроводимость в  $\sim 3$  раза по сравнению с исходным значением. Нами было обнаружено, что фотопроводимость ПЭ низкой плотности по мере освещения не остается постоянной, а довольно быстро уменьшается и по истечении нескольких часов практически исчезает. При последующем выдерживании образцов на воздухе фотопроводимость восстанавливается до исходного значения. Фотопроводимость радиационно синтезированного ПЭ не зависела ни от предварительного выдерживания в атмосфере кислорода, ни от дозы светового облучения.

Полученные нами данные подтверждают предположение, высказанное в работе [2], что получение ПЭ низкой плотности сопряжено с возникновением в нем продуктов окисления примесей, имеющих низкий потенциал ионизации ( $\sim 4,4$  эв). Под действием ультрафиолетового света эти продукты окисления, вероятно, разрушаются. Возможно, что это разрушение происходит в результате взаимодействия продуктов окисления примесей с алкильными радикалами, возникающими в ПЭ низкой плотности при ультрафиолетовом облучении [4].

Наличие заметной фотопроводимости в радиационно синтезированном ПЭ, вероятно, связано с наличием в нем примесей металлов (либо их окислов) с низким потенциалом ионизации, занесенных в исследованный нами материал при его получении. Активационный анализ подтвердил наличие в небольших количествах примесей различных металлов в ПЭ, полученным данным способом радиационного синтеза.

Интересно отметить, что в случае радиационно синтезированного ПЭ, когда донорные примеси стабильны (не изменяются при действии светового облучения или кислорода), зависимость наведенного тока от интенсивности облучения носит тот же характер, что и в случае действия  $\gamma$ -облучения ( $i_n \sim I^\Delta$ , где  $i_n$  — наведенный ток,  $I$  — интенсивность облучения), причем значения коэффициента  $\Delta$  совпадают в пределах ошибки опыта (погрешность измерения не превышала 0,04):  $\Delta_{\text{св. обл}} = 0,68$ ;  $\Delta_{\gamma\text{-обл}} = 0,65$ . В случае же ПЭ низкой плотности, когда донорные примеси изменяются при действии светового облучения, наблюдается различие в значениях коэффициента  $\Delta$ :  $\Delta_{\text{св. обл}} = 1,00 \pm 0,11$ ;  $\Delta_{\gamma\text{-обл}} = 0,84 \pm 0,04$  (рис. 2).

## Выводы

1. Фотопроводимость исследованных материалов обусловлена примесями или продуктами их окисления, имеющими низкий потенциал ионизации ( $\sim 5$  эв).
2. Фотопроводимость полиэтилена низкой плотности падает с дозой светового облучения.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
2. R. H. Partidge, Chem. Phys., 45, 1679, 1966.
3. H. J. Wintle, A. Charlesby, Photochem. Photobiol., 1, 231, 1962.
4. A. Charlesby, R. H. Partidge, Proc. Roy. Soc., A283, 1394, 1965.