

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, Высоко-молек. соед., Б11, 712, 1969.
 2. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. органич. химии, 35, 1577, 1965.
 3. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, И. С. Охрименко, Сб. Химия органических соединений фосфора, изд-во «Наука», 1967, стр. 238.
 4. К. Мигата, А. Тегада, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2989, 1966.
 5. Н. Могаветз, У. Рубин, J. Polymer Sci., 57, 687, 1962.
 6. Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, Э. А. Ишмаева, А. Н. Пудовик, Докл. АН СССР, 173, 135, 1967.
 7. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. органич. химии, 37, 1307, 1967.
-

УДК 537.531 : 539.107

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА В ПОЛИМЕРАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ РАДИОЛИЗУ

В. П. Сичкаръ, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов

Известно, что термостимулированный ток (ТСТ) в неорганических полупроводниках и диэлектриках [1] характеризует природу захватывающих центров, а также их распределение по энергии. Установлено, что полимерные материалы, предварительно подвергнутые γ -облучению Co^{60} при низкой температуре, имеют значительный по величине термостимулированный ток, причем кривые ТСТ имеют максимумы [2]. Изучение природы этих максимумов, а также влияния УФ-облучения на термостимулированный ток, позволяет сделать определенные выводы о природе захватывающих центров (ловушек) в полимерах и их распределении по энергии.

Нами были исследованы кривые ТСТ для полимерных пленок ($d = 25-30 \text{ мк}$) полиэтилена высокого давления (ПЭВД), политетрафторэтилена (ПТФЭ), поликарбоната (ПК), предварительно подвергнутых γ -облучению Co^{60} при низкой температуре ($\sim 130^\circ \text{ К}$). Доза облучения составляла 0,45 Мрад, скорость нагревания при снятии кривой ТСТ была постоянной и составляла 0,9–1,2 град/мин. Для всех исследованных материалов кривые ТСТ снимали как для откаченного образца, так и для образца с повышенным содержанием растворенного кислорода. В работе [3] было показано, что на кривых ТСТ образцов ПЭВД, имеющих повышенное содержание растворенного O_2 , наблюдается хорошо выраженный дополнительный максимум.

Аналогичные исследования, проведенные на образцах ПТФЭ и ПК, показывают, что кривые ТСТ для этих материалов также имеют аналогичный дополнительный максимум. Мы определили температуры этих максимумов T_{\max} с точностью $\pm 3^\circ \text{К}$, а также кажущуюся энергию активации освобождения носителей тока из ловушек, обусловливающих эти максимумы E , приведенные ниже.

Материал	ПЭВД	ПТФЭ	ПК
T_{\max} , $^\circ\text{К}$	182	176	179
E , эв	0,25	0,24	0,22

(абсолютная погрешность определения E составляла $\pm (0,05-0,07)$ эв).

Значения энергии активации E были получены из наклона линейного участка кривой $\lg \sigma_h = f(10^3/T)$ в области нарастания электропроводности σ_h в максимуме (рис. 1).

Параметры T_{\max} и E , характеризующие эти максимумы, совпадают для исследованных материалов в пределах погрешности измерений. Такое совпадение указывает, по-видимому, на то, что максимумы ТСТ в исследованных материалах, обусловленные растворенным кислородом, связаны скорее с термическим выбросом носителей тока из «кислородных» ловушек, чем с движением и рекомбинацией кислорода и радикалов (когда либо

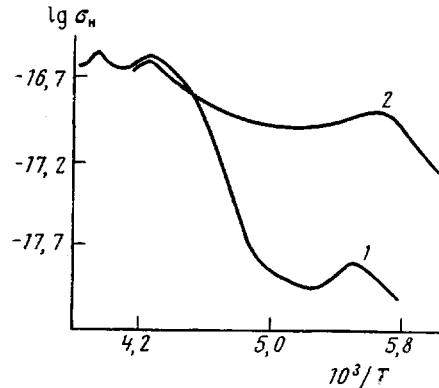


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость σ_h (в логарифмической шкале) от $10^3/T$ для ПК, облученного дозой 0,45 Мрад:

1 — образец предварительно откачивался, 2 — тот же образец, но с повышенным содержанием растворенного кислорода, скорость нагревания 0,020 град/сек

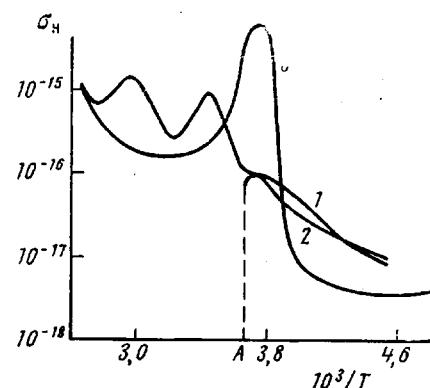


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость σ_h от $10^3/T$ для ПЭВД:

1,2 — после облучения дозой 0,3 Мрад при низкой температуре ($\sim 130^\circ\text{K}$); 2 — в точке А образец охладился до низкой температуры; 3 — после облучения светом с длиной волны 3000—4000 Å

кислород, либо радикал содержит захваченный носитель тока) в результате молекулярных движений полимерных цепей [4, 5].

Было установлено, что если нагревание при снятии кривой ТСТ полиэтилена высокого давления прекратить при 273°K (рис. 2, точка А), затем охладить образец до $\sim 130^\circ\text{K}$ и облучить при этой температуре в течение ~ 5 мин. светом ксеноновой лампы ДКсШ-1000 с цветным оптическим светофильтром, пропускающим свет с длиной волны 3000—4000 Å, то при повторном нагревании наблюдается значительный термостимулированный ток при температурах $\leq 273^\circ\text{K}$ (рис. 2). При аналогичных опытах, но без действия ультрафиолетового света ТСТ, так же как и радиотермолюминесценция [5], при температурах $\leq 273^\circ\text{K}$ пренебрежимо мал. Из рис. 2 видно, что возрастание ТСТ при температурах $\leq 273^\circ\text{K}$ сопровождается уменьшением его при более высоких температурах ($> 282^\circ\text{K}$).

Приведенные данные указывают на наличие перераспределения носителей тока по ловушкам, опустошенным в результате первичного нагревания (рис. 2, кривая 2). Носители тока, optически освобожденные из заполненных более глубоких ловушек, могут повторно захватываться как глубокими, так и мелкими ловушками. Если концентрация опустошенных мелких ловушек значительно больше концентрации опустошенных глубоких ловушек, то повторное прилипание будет иметь место в основном на мелких ловушках, что приводит к завышенным значениям ТСТ при повторном нагревании (рис. 2, кривая 3). На основании полученных экспе-

риментальных данных, а также данных, приведенных в работе [6], можно предположить, что ловушки носителей тока в ПЭВД распределены в широком интервале энергий, причем мелких ловушек значительно больше, чем глубоких.

Выводы

1. Установлено, что при кратковременном освещении УФ-светом предварительно γ -облученного при $\sim -140^\circ$, отогревого до $\sim 0^\circ$ и вновь охлажденного полиэтилена, возникает сильный пик термостимулированного тока (ТСТ) при более низкой, чем 0° , температуре, а при более высоких температурах уровень ТСТ снижается.

2. Установлено, что для ряда полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен, поликарбонат) наблюдается максимум ТСТ, связанный с растворенным в полимере кислородом, и что этот максимум для всех исследованных полимеров имеет место при одной и той же температуре ($-94 \pm 3^\circ$ при скорости нагревания $0,9-1,2$ град/мин).

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

Поступила в редакцию
20 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

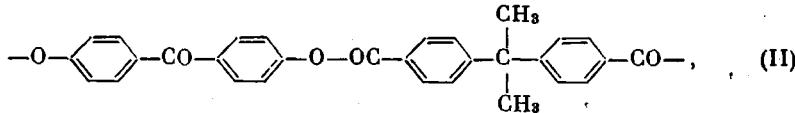
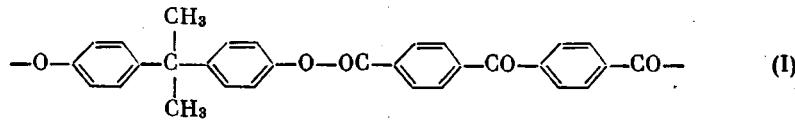
1. Р. Бюб, Фотопроводимость твердых тел, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б12, 510, 1970.
3. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 3, 438, 1969.
4. В. Г. Никольский, И. И. Чхейдзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 88, 1964.
5. B. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170, 180, 1963.
6. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, И. А. Словохотова, И. В. Черняк, Химия высоких энергий, 3, 452, 1969.

УДК 678.7

ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ 9,9-бис-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)АНТРОНА-10 И 2-ФЕНИЛ-3,3-бис-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИНА

*С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Т. М. Павлова,
С. Н. Салазкин, В. В. Коршак*

Химическое строение элементарного звена является одним из основных факторов, определяющих физические свойства полимеров. При сопоставлении описанных в литературе [1] полиарилатов, например



можно обнаружить значительные изменения свойств при изменении расположения одних и тех же элементов структуры по отношению к карбониль-