

ряду с уравнением (4), в принципе можно определить параметры Q и e винильных мономеров (монозамещенных этилена) по спектроскопическим данным. В таблице приведены вычисленные значения Q и e некоторых мономеров, для которых известны как $\lambda_{\text{п-п}}$, так и $\delta_{\text{сн}}$. Из сравнения «спектроскопических» значений Q и e со значениями, определенными по данным сополимеризации, вытекает, что первые следует рассматривать как ориентировочные.

В последнее время в радикальной полимеризации и сополимеризации широко применяют комплексующие модификаторы типа льюисовых кислот. При изучении методом ИК-спектроскопии комплексов мономеров с льюисовыми кислотами обычно анализируют $\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C=N}}$. Однако наблюдаемые значения смещения частоты валентных колебаний двойной связи обычно незначительны, кроме того, эти изменения трудно приписать какому-либо определенному эффекту. По-видимому, более перспективной для этих целей является полоса $\delta_{\text{сн}}$, поскольку она высокочастотна, частота ее меняется в широком интервале, и, как показано выше, ее изменение можно сопоставить с вполне определенными электронными эффектами.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
18 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Ito, T. Otsu, M. Imoto, J. Polymer Sci., B4, 81, 1966
2. Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. Д. Егоров, Ж. теорет. и экспер. химии, 1, 311, 1965.
3. А. Н. Егорочкин, Ю. Д. Семчиков, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хорошев, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 775.
4. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069, 1961.
5. Р. У. Трафт, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
6. Y. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., 36, 275, 1959.
7. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
8. W. Y. Potts, R. A. Nyquist, Spectrochim. acta, 15, 679, 1959.
9. Цурата Тайдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
10. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., A12, 553, 1970.

УДК 541.64:537.311

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Ю. И. Химченко, М. М. Хворов, Л. С. Радкевич

Свойства полимерных композиций, содержащих в качестве наполнителей дисперсные металлы, определяются природой полимера и металла, концентрацией, дисперсностью и состоянием поверхности металлического наполнителя и существенно зависят от способа введения наполнителя в полимер. Последнее обстоятельство во многом определяет характер взаимодействия полимера с поверхностью дисперсных частиц металла. Так, Левиной и Лобановой [1] было показано, что композиция полизопрен — железо в зависимости от метода получения может обладать свойствами полупроводников *n*- и *p*-типа. Изменение характера проводимости в таких системах авторы связывают с возможностью химического взаимодействия полизопрена с железом.

С этой точки зрения представляет интерес изучение полупроводниковых свойств металлополимеров, являющихся продуктами химического взаимодействия полимеров с поверхностью коллоидных частиц металлов [2]. В данном сообщении приведены результаты исследований полупроводниковых свойств металлополимеров на основе поликарбоната (ПКА) и дисперсного железа, полученных термическим методом [3].

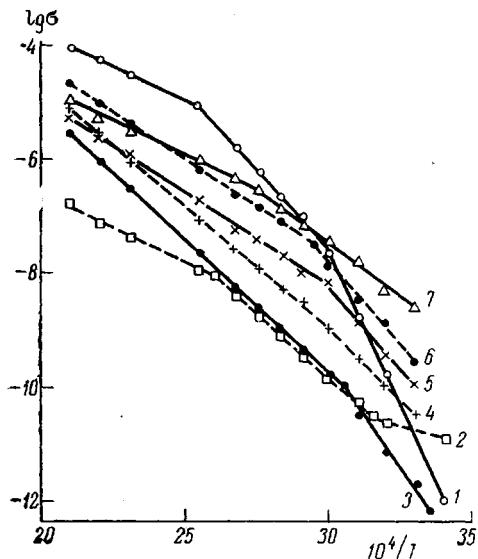


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma$ от обратной температуры. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у прямых – номера образцов в таблице

Рис. 2. Зависимость α от температуры, 8 – ПКА+60 вес.% железа

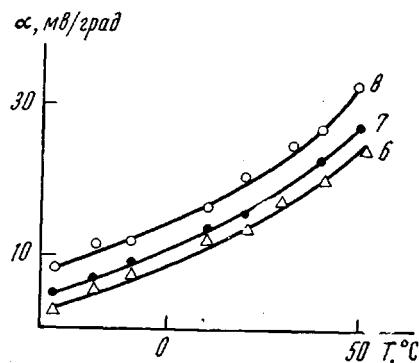


Рис. 2

Диапазон значений удельной электропроводности ρ металлополимеров составляет 16–18 порядков от 10^{-16} у низконаполненных систем до $10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ у высоконаполненных металлополимеров серебра. Металлополимеры с $10^{-2} \leq \rho \leq 10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$ в зависимости от типа и концентрации металла попадают в область, характерную для полупроводников.

В данной работе исследовали температурную зависимость проводимости и дифференциальной термо-ЭДС металлополимеров на основе ПКА и железа.

Концентрацию металла варьировали от 10 до 60 вес.%. Измерения проводили на образцах цилиндрической формы (диаметр 10 и высота 5–6 мм), полученных литьем под давлением. Во избежание контактных явлений измерения электропроводности проводили в ячейке с электродами из металла, входящего в состав металлополимера. Перед измерениями образцы высушивали вакуумированием в течение 10 час. при 100°. В тех случаях, когда исследовали влияние адсорбированной воды на электропроводность образцов, последние выдерживали в камере с относительной влажностью 98% на протяжении суток. Измерение температурной зависимости проводимости осуществляли в ячейке, позволяющей обеспечить нагревание образцов со скоростью 0,5 град/мин в интервале температур 20–200°. Измерения электропроводности проводили с помощью тераометра Е6-3 и потенциометра постоянного тока Р348.

Температурную зависимость дифференциальной термо-ЭДС измеряли с помощью ячейки, позволяющей менять температуру образца в диапазоне –70–70° с любым градиентом температур и потенциометра постоянного тока Р348.

Зависимость электропроводности металлополимеров от концентрации железа имеет нелинейный характер с изгибом в области концентраций, являющихся «критическими» для данной системы. Область «критических» концентраций лежит в пределах 40–50 вес. % [4]. Вольт-амперные характеристики таких систем подчиняются закону Ома во всем диапазоне концентраций железа.

Зависимости логарифма удельной объемной проводимости σ от обратной температуры для металлополимеров железа представляют собой пря-

мые с изломом, имеющие различные углы наклона к оси температур (рис. 1). Характерным для металлополимеров железа является то, что положение точки перегиба на кривых зависит от концентрации и смещается в область более высоких температур с ростом содержания металла. На температурных зависимостях проводимости исходного полимера, не содержащего металла, в отличие от металлополимеров, наблюдаются два излома: один в области $40-45^\circ$, второй в области $90-120^\circ$. В зависимости от содержания влаги кривая для исходного полимера имеет различные углы наклона в области температур до первого перегиба (45°). Угол наклона уменьшается с увеличением содержания влаги, а точка перегиба смещается в область более низких температур.

Обсуждение результатов

Энергии активации E_a для металлополимеров железа и ПКА, рассчитанные по уравнению [5]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\Delta E_a}{kT} \right), \quad (1)$$

существенно отличаются для образцов различного состава и имеют разные значения до и после температуры перегиба (таблица); излом на кривых для металлополимеров связан со стеклованием ПКА. Так как температура стеклования T_c кристаллизующихся полимеров в основном определяется наличием аморфных областей, то повышение температуры

Энергии активации проводимости ΔE_a и температуры стеклования ПКА и металлополимеров железа на его основе

Образец, №	Состав металлополимера, вес. %		ΔE_a (эв) в области температур		
	капрон	железо	$T < T_c$	$T > T_c$	$T_c, ^\circ C$
1 *	100	0	2,5	1,28	64
2 **	100	0	0,74	0,5	45
3	90	10	1,4	0,82	54
4	80	20	1,25	0,81	55
5	70	30	1,26	0,47	60
6	60	40	1,29	0,6	67
7	50	50	0,76	0,34	90

* Дегидратированный ПКА. ** ПКА, содержащий адсорбированную воду.

стеклования ПКА, входящего в состав металлополимера, с ростом концентрации металла можно объяснить упорядочением аморфных областей под влиянием дисперсных частиц металлов. Такие представления об изменении степени кристалличности полимера под влиянием дисперсного железа подтверждаются проведенными рентгенографическими, термографическими и электронно-микроскопическими исследованиями [3, 6]. Введение даже небольших концентраций железа в ПКА (до 5 вес. %) приводит к резкому увеличению степени кристалличности полимера. Для ПКА, не содержащего железа, излом на кривой в области $45-50^\circ$ связан с переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Второй излом на кривой наблюдается в области $90-110^\circ$. В металлополимерах подобный переход в исследованном диапазоне температур не наблюдается, что обусловлено резко выраженным влиянием металлических частиц на первичную и надмолекулярную структуру ПКА.

По вопросу механизма проводимости металлополимеров, и в частности полиамидов, не существует в настоящее время единой точки зрения. В ли-

тературе имеются данные, свидетельствующие о протонном механизме [7, 8], и работы, указывающие на наличие электронной проводимости в таких системах [9]. Наконец, рассматриваются оба из перечисленных механизмов переноса заряда в полиамидах [10].

Авторы работы [8] связывают проводимость в полиамидах с переносом протонов амидных групп, делокализованных на межмолекулярных водородных связях, происходящим в основном в аморфных областях полимера, и высказывают предположение о том, что подобный механизм не может наблюдаться в кристаллических полимерах из-за большой энергии связи молекулярных сегментов в них. Поскольку степень кристалличности ПКА в металлополимерах резко растет с ростом концентрации металлической фазы, можно сделать вывод, принимая точку зрения авторов [8], что протонная составляющая электропроводности должна уменьшаться с ростом концентрации металлов в пределах малых концентраций. Этим можно объяснить небольшое снижение электропроводности металлополимера по сравнению с исходным полимером при малых концентрациях металлической фазы (до 5 вес. %). Однако большие значения термической энергии активации проводимости для нейлона-6,6, полученные Сейнором [10], и ее величины того же порядка, полученные нами для ПКА и металлополимеров на его основе, указывают на то, что электропроводность этих систем не может быть объяснена только переносом протонов.

Доказательством непротонного механизма проводимости в области низких температур являются линейные вольт-амперные характеристики ПКА и металлополимеров на его основе и приведенные Сейнором [10] данные по отсутствию выделения водорода на электродах ячейки при измерении нейлона-6,6 в области температур ниже T_c .

В данной работе в соответствии с данными Сейнора [10] установлено, что ΔE_a возрастает для сухого ПКА по сравнению с увлажненными образцами в четыре-пять раз и составляет 2,4–2,6 эв. Адсорбированная вода может служить пластификатором, увеличивающим подвижность сегментов цепей, особенно в аморфных областях, что в свою очередь приводит к уменьшению молекулярного порядка, а также дополнительным источником протонов, участвующих в процессе проводимости. В области температур выше 90–120° проводимость полиамидов и металлополимеров на их основе обусловлена в основном переносом протонов. Но в металлополимерах этот процесс осложняется следующими факторами: дисперсные металлы за счет хемосорбционного взаимодействия с полимером увеличивают его упорядоченность, снижая количество аморфных областей; дисперсные металлы химически связывают часть полярных групп макромолекул полимера [11, 12]; металлические частицы в некоторых областях раздвигают макромолекулы полимеров на расстояния, делающие невозможным образование водородных связей. Все эти факты уменьшают протонную проводимость в металлополимерах. Наряду с этим, дисперсные металлы увеличивают роль электронной составляющей проводимости.

С ростом концентрации металлической фазы толщина диэлектрических прослоек между коллоидными частицами металла уменьшается, что приводит к снижению высоты потенциальных барьеров, и в электропроводность системы электронная составляющая начинает вносить все больший вклад.

Увеличение электропроводности при нагревании может быть обусловлено как ростом концентрации n , так и повышением подвижности носителей μ , так как [5]

$$\sigma = \sum_i q_i n_i(T) \cdot \mu_i(T) \quad (2)$$

Для выяснения этого вопроса была измерена дифференциальная термо-ЭДС α в металлополимерах при различных температурах (-50 – 50°).

Термоэлектрические свойства обнаружены только у образцов с большой концентрацией дисперсной металлической фазы. Коэффициент α имел отрицательный знак и изменялся для разных образцов в пределах $-(4-40) \text{ мв/град}$ (рис. 2). Для всех образцов α растет при нагревании, что свидетельствует об активировании подвижности носителей [13].

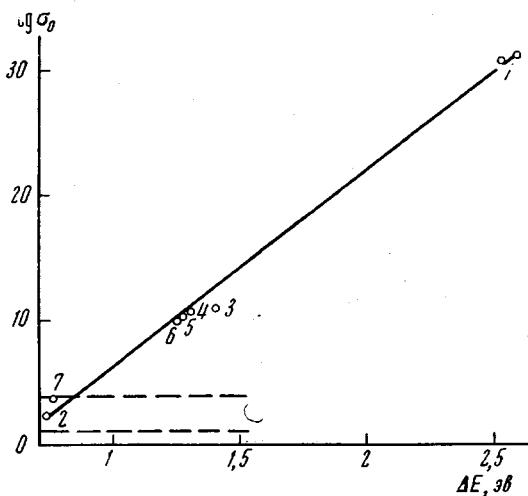


Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma_0$ от ΔE_a

Обычно для полимерных полупроводников предполагают справедливость гетерогенной структуры: наличие высокопроводящих областей, сильно конденсированных или обладающих высокой степенью полисопряжения, разделенных диэлектрическими прослойками. В металлополимерах аналогом подобных проводящих областей могут являться дисперсные частицы металла. Для выяснения механизма проводимости главным вопросом является перемещение носителей между такими частицами, поскольку именно этой стадией лимитируется суммарный процесс электропроводности во всем объеме металлополимера.

В органических полимерных веществах перекрытие волновых функций соседних молекул мало, что приводит к энергетической модели, поэтому для них применима энергетическая модель узких разрешенных зон ($\sim kT$). Возможны и другие механизмы проводимости, кроме зонного, например туннельный или перескоковый.

Если предположить, что к ненаполненному ПКА применима обычная зонная энергетическая схема для диэлектрика: узкие разрешенные зоны разделены довольно широкой (2,5–3 эВ) запрещенной зоной, то к металлополимерам с очень малыми концентрациями металла можно применить эту же схему с добавлением локальных уровней энергии в запрещенной зоне, число и положение которых определяются концентрацией металла, типом металла и полимера и теми нарушениями, которые вносит дисперсная частица в упорядоченную структуру полимера или наоборот — структурирующим действием частицы на полимер. С увеличением концентрации металла частицу все труднее рассматривать как редкое локальное нарушение структуры полимера, и применение зонного механизма становится все менее обоснованным.

Для металлополимеров железа наблюдается корреляция между ΔE_a и $\lg \sigma_0$ в выражении для электропроводности (эффект компенсации) (1). В зависимости σ от температуры предэкспоненциальный множитель не постоянный, а является функцией температуры и величины энергии активации [14]. На рис. 3 представлен компенсационный эффект для металло-

полимеров железа. С достаточной степенью точности выполняется так называемое правило Мейера — Нелделя [14]

$$\lg \sigma_0 = \alpha + \beta \Delta E_a, \quad (3)$$

где α , β — постоянные.

Эли [15] предлагает следующие механизмы возникновения и движения носителей тока в полимерных полупроводниках, которые приводят к корреляции между ΔE_a и σ_0 : 1) объемная термическая генерация и переход носителей над молекулярными барьерами (прыжковый механизм); 2) объемная генерация с последующим туннелированием через межмолекулярные барьеры; 3) инжекция электронов или дырок из электродов в зону проводимости в случае больших ΔE_a .

Для металлополимеров в качестве первого механизма можно предположить перескок носителя над потенциальным барьером между дисперсными частицами металла. Роль механизма 2 может играть туннелирование через барьеры между частицами.

В работе [15] показано, что механизм 1 может дать большие значения $\lg \sigma_0$, механизм 2 можно принять для ограниченной области $\lg \sigma_0$ от -4 до 1 , механизм 3 допускает рост $\lg \sigma_0$ лишь до $1,6$. Анализ кривой $\lg \sigma_0(\Delta E_a)$ для металлополимеров железа показывает, что все экспериментальные точки образцов всех концентраций попадают в диапазон больших значений $\lg \sigma_0$, т. е. по Эли для металлополимеров железа необходимо принять перескоковый механизм проводимости, особенно в области малых концентраций. В области концентраций дисперсного металла $\geq 50\%$ появляется возможность туннелирования носителей через барьеры.

Институт коллоидной химии
и химии воды

Поступила в редакцию
23 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Докл. АН СССР, 132, 1140, 1960.
2. Ю. И. Химченко, В. А. Компаниец, Л. С. Радкевич, Э. М. Натансон, II республиканская конференция по высокомолекулярным соединениям, «Наукова думка», 1970, стр. 65.
3. Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, Э. М. Натансон, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, вып. 3, «Наукова думка», 1971.
4. Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, В. А. Компаниец, Э. М. Натансон, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, вып. 2, «Наукова думка», 1970.
5. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», 1970.
6. Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, В. А. Компаниец, Э. М. Натансон. Сб. Получение, свойства и применение тонких металлических порошков, «Наукова думка», 1971, стр. 197.
7. D. M. McCall. J. Chem. Phys., 32, 237, 1960.
8. D. D. Eley, D. J. Spivey. Trans. Faraday Soc., 57, 2280, 1961.
9. R. Buvet. Compt. rend., 251, 2520, 1960.
10. D. Seanor. J. Polymer Sci., C17, 195, 1967.
11. В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., 4, 642, 1962.
12. В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, Н. С. Майзель, Л. З. Шен菲尔ль, В. С. Журавлев, Н. Г. Шибря. Электропроводящие полимерные материалы, «Химия», 1968.
13. Н. А. Бах, А. В. Ваников, Успехи химии, 34, 1733, 1965.
14. A. A. W. Meueg, H. Neldell, Z. Techn. Phys., 18, 588, 1937.
15. D. D. Eley, J. Polymer Sci., C17, 73, 1967.