

**ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ  
С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ  
НА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

***B. B. Колесникова, О. В. Колчинов, В. К. Милинчук,  
С. Я. Пшежецкий***

Существуют различные способы модификации полимеров, позволяющие получать полисопряженные системы с целью создания материалов с полупроводниковыми свойствами. Как правило, они осуществляются путем термического, светового, радиационного воздействия, либо путем воздействия химических реагентов. Обширная литература, описывающая эти методы, представлена в ряде монографий [1, 2].

Цель данной работы — подбор таких условий обработки полимеров, которые бы придали им полупроводниковые свойства, сохранив при этом их исходные физико-химические характеристики. Этого можно достичь, если придать полупроводниковые свойства только тонкому поверхностному слою полимера, не затрагивая при этом его объема.

Такой полупроводниковый слой на поверхности полимеров в виде пленок, волокон или готовых изделий можно получить, производя фотохимическое хлорирование поверхности полимерного материала в газовой фазе с последующей обработкой аммиаком [3].

В данной статье приведены результаты исследований электронных спектров и фотоэлектрических свойств пленочных образцов поливинилхлорида (ПВХ), модифицированных с поверхности.

**Методика эксперимента**

В качестве объекта исследования использовали суспензионный ПВХ, из которого были получены пленки толщиной 10—60  $\mu\text{m}$  осаждением из раствора в дихлорэтане. Для удаления остатков растворителя пленки вакуумировали при 50° в течение 8 час. Затем пленки ПВХ подвергали фотохимическому хлорированию, для чего их помещали в стеклянную ампулу, которую заполняли газообразным хлором до давления 1 атм и облучали светом ксеноновой лампы ДКсШ-1000 в области от 300 до 500  $\text{nm}$  через стеклянный фильтр СЗС-14 и водяной фильтр. Интенсивность падающего на образец света составляла 0,5  $\text{вт}\cdot\text{см}^{-2}$ . Время фотохимического хлорирования изменяли от 0,5 мин. до 6 час. После хлорирования пленки промывали четыреххлористым углеродом, этиловым спиртом и высушивали. Хлорированные пленки ПВХ помещали в стеклянную ампулу, вымораживали аммиак, ампулу запаивали и выдерживали в жидким аммиаке при комнатной температуре в течение 6 час. Обработанные таким образом пленки промывали дистиллированной водой, высушивали и откачивали в вакууме  $10^{-5}$   $\text{мм}$  в течение 6 час. Обработку жидким аммиаком проводили также при 80° и при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при 25° (доза 15  $M\text{rad}$ ).

Исследование фотоэлектрических свойств поверхностных слоев проводили на пленках ПВХ толщиной 10  $\mu\text{m}$  методами конденсаторной фото-ЭДС и фотопроводимости на постоянном токе. Для измерения фотопроводимости применяли ячейку типа «сэндвич» с защитно-кольцевым устройством. Полупрозрачные электроды на пленки наносили напылением алюминия в вакууме. Образцы освещали лампой ДКсШ-1000 через монохроматор ЗМР-3. Сигнал фототока регистрировали электрометрическим усилителем УI-2.

Спектральный анализ образцов проводили в ИК-области на спектрофотометре UR-10, а в видимой и УФ-областях на приборе SP-700.

**Результаты и их обсуждение**

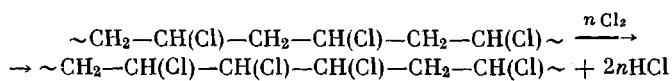
Обработку ПВХ проводили в две стадии: после фотохимического хлорирования в газовой фазе ПВХ обрабатывали жидким аммиаком. В результате реакций  $\text{NH}_3$  с хлорированным ПВХ происходит дегидрохлорирование полимера, и образуются полисопряженные системы.

Таблица 1  
Влияние времени хлорирования ПВХ на содержание хлора

Время обработки ПВХ хлором, часы	Содержание хлора, %		Время обработки ПВХ хлором, часы	Содержание хлора, %	
	после хлорирования	после обработки аммиаком		после хлорирования	после обработки аммиаком
—	56,1	56,1	1,0	57,8	51,9
0,25	57,1	51,9	2,0	58,6	50,9
0,5	57,4	51,9	6,0	61,0	50,0

Фотохимическое хлорирование ПВХ в отсутствие растворителя известно [4]. Данные химического анализа показали, что в зависимости от времени хлорирования в пленку ПВХ толщиной 50 мкм входит от 1 до 4% хлора (табл. 1).

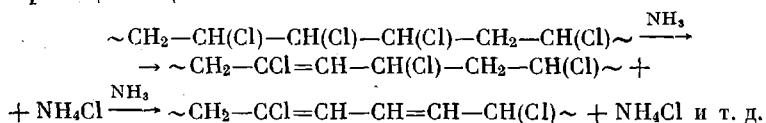
Имеющиеся в литературе данные о структуре хлорированного ПВХ, полученные спектроскопическими методами, показывают, что хлорирование достигается замещением водорода хлором в группе  $\text{CH}_2$  [5]. Поэтому один из возможных путей хлорирования можно представить следующим образом:



В процессе обработки газообразный хлор находится в контакте с поверхностью пленки ПВХ, так что обрабатывается в основном поверхностный слой на глубину диффузии атомов хлора. Изменяя температуру, длительность и интенсивность облучения светом, концентрацию хлора в реакционном сосуде, хлорирование можно провести на разную глубину полимера и до различной степени.

При обработке хлорированных пленок ПВХ аммиаком происходил процесс дегидрохлорирования полимера с образованием сопряженных двойных связей в цепях. Исследование механизма термического дегидрохлорирования ПВХ посвящены многочисленные работы, из которых следует, что этот процесс в основном идет по цепному механизму. Причем необходимым условием реакции является создание в макромолекулах ПВХ центров, способствующих росту цепи. Такими центрами предполагаются обычно нарушения структурной регулярности цепей [6–8].

При взаимодействии аммиака с хлорированным ПВХ, по-видимому, сначала образуются двойные связи в местах полимерной цепочки, в которых произошло замещение водорода хлором в процессе фотохимического хлорирования. Дополнительно введенные атомы хлора нарушают в макромолекуле ПВХ регулярное расположение атомов и создают структурный дефект, от которого в первую очередь отщепляется молекула  $\text{HCl}$ , давая развитие реакции в цепи по схеме



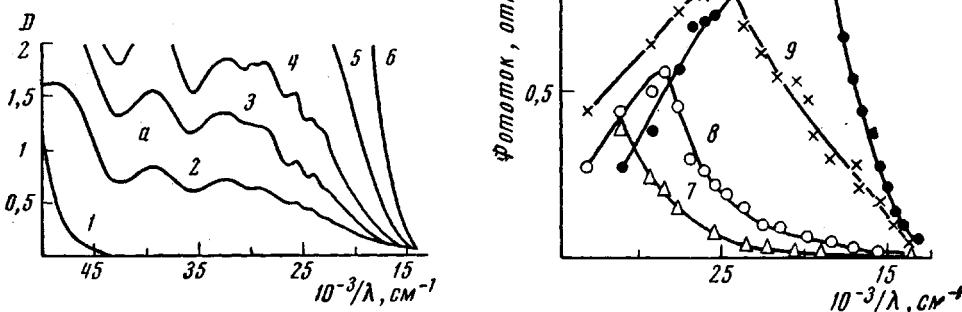
Важная роль дополнительного введенного атома хлора для инициирования этих реакций следует также из того, что с пленками ПВХ, не подвергнутыми предварительному хлорированию, аммиак практически не реагирует, и дегидрохлорирование полимера не наблюдается.

Элементным анализом обнаружено, что при дегидрохлорировании в пленки ПВХ входит 1% азота и выделяется хлора на 5% больше, чем его вошло при хлорировании.

Приведенная выше схема подтверждается химическим анализом твердых продуктов реакции. С помощью реагента Несслера и соли  $\text{AgNO}_3$  установлено, что при взаимодействии хлорированного ПВХ с аммиаком выделяется соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

После обработки хлором и жидким аммиаком пленки ПВХ приобретают желтую окраску, которая углубляется и переходит в коричнево-красную с увеличением времени обработки хлором от 0,5 мин. до 6 час.

Фотомикроскопические исследования срезов пленок показали, что указанная обработка осуществляется с обеих сторон пленок в виде поверхностных слоев толщиной в 3–5 мкм. За окраску ответственны главным образом эти поверхностные слои.



УФ-спектры (а) и спектральное распределение фототока для модифицированного ПВХ (б) при временах фотохимического хлорирования 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 8 (4), 30 (5), 120 (6), 5 (7), 60 (8), 90 (9) и 120 мин. (10). Время обработки аммиаком — 6 час.

Образование сопряженных двойных связей в цепях в результате хлорирования и последующего дегидрохлорирования регистрировали по появлению полосы поглощения  $1620 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-области, обусловленной валентными колебаниями этих связей.

Наличие системы полисопряжения подтверждают также УФ-спектры (рисунок, а). В результате проведенной обработки появляется поглощение в ближней УФ- и видимой областях спектра до  $14000 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры поглощения имеют систему полос, относящихся к полиенам различных длин сопряжения. Предлагаемое отнесение полос проведено на основании данных работы [9].

$\lambda, \text{nm}$	204	254	310	332	345	385	412	437
$n$	1	2	4	5	5	7	8	9

Для  $n < 7$  наблюдается колебательная структура полос.

Исследования электронных спектров пленок модифицированного ПВХ в зависимости от времени фотохимического хлорирования показали, что со временем хлорирования форма спектров не изменяется, а происходит равномерное увеличение интенсивности полос во всей области поглощения. Это свидетельствует об одинаковом увеличении концентрации полиенов всех длин сопряжения и об отсутствии роста длины цепи сопряжения.

Повышение температуры обработки жидким аммиаком существенно ускоряет процесс образования системы полисопряжения. При  $80^\circ$  необходимое время обработки жидким аммиаком снижалось с 6 до 2 час. без заметных изменений в спектрах поглощения.

В результате образования сопряженных двойных связей поверхностные слои пленок модифицированного ПВХ приобретали полупроводниковые свойства. Темновое сопротивление  $\rho_{300^\circ\text{K}}$  исходного ПВХ составляет  $4 \cdot 10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . После обработки оно уменьшалось до  $5-8 \cdot 10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$ .

В области оптического поглощения сопряженных двойных связей была обнаружена фотоэлектрическая чувствительность. На рисунке, б приведены кривые спектрального распределения фототока для различных образцов, отнесенные к единице интенсивности падающего света. С увеличением времени фотохимического хлорирования возрастает фототок модифицированного ПВХ, а максимум фотоэлектрической чувствительности смещается в длинноволновую область. Поскольку форма спектров поглощения хлорированного ПВХ после обработки  $\text{NH}_3$  сохраняется при увеличении времени фотохимического хлорирования, то указанный сдвиг

Таблица 2

Температурная зависимость механических свойств ПВХ и его модифицированных продуктов

Поливинилхлорид	$T, ^\circ\text{C}$	Предел прочности при растяжении, $\text{kG}/\text{cm}^2$	Удлинение, %
Исходный необработанный	20	480	39
	150	2,5	80
	200	0,5	300
	250	0,2	180
Хлорированный	20	500	20
	150	2,7	90
	200	0,5	240
	250	0,2	180
Хлорированный и обработанный аммиаком	20	540	15
	150	50	5
	200	20	2,4
	250	20	1,8

можно объяснить возрастающей ролью поверхности обработанного слоя, где с повышением оптической плотности возрастает концентрация носителей и, следовательно, увеличивается скорость их рекомбинации. Увеличение фототока связано в основном с повышением концентрации полиенов с большой длиной сопряжения.

В зависимости от длины волн падающего света для различных образцов величина наблюдаемого фототока при напряжении 100 в изменялась от  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $4 \cdot 10^{-11} \text{ a}$ . Кратность возрастания фототока в максимуме полосы спектрального распределения при интенсивности падающего света  $0,05 \text{ eT} \cdot \text{cm}^{-2}$  составляла  $\sim 4$ .

Конденсаторным методом фото-ЭДС установлено, что основными носителями фототока являются дырки.

Обработкой хлорированного ПВХ жидким аммиаком при комнатной температуре  $\gamma$ -излучением (доза 15 Мрад) фотоэлектрическую чувствительность пленки удавалось повысить. Кратность возрастания фототока в максимуме полосы спектрального распределения достигала  $\sim 10$ .

Были проведены исследования механической прочности на разрыв пленок модифицированного ПВХ толщиной 50 мкм. После обработки ПВХ хлором и жидким аммиаком образующийся на поверхности тонкий слой, содержащий сопряженные двойные связи, является ответственным за улучшение механических свойств ПВХ с модифицированной поверхностью. Увеличение механической прочности модифицированного ПВХ по сравнению с исходным становится особенно заметным при температурах выше  $100^\circ$ , при которых чистый ПВХ практически теряет свою прочность (табл. 2).

Так как обработка подвергается только поверхностный слой, то прочность пленки определяется ее толщиной. Чем больше соотношение между

обработанной и необработанной частью пленки ПВХ, тем выше ее прочность, а разрыв происходит при более высоких температурах. Так, у пленки толщиной 27 мкм при 200° прочность на разрыв составляет 32 кГ/см<sup>2</sup>, а пленка толщиной 130 мкм выдерживает 11 кГ/см<sup>2</sup>.

Хотя исследованные образцы не обладают высокой фотоэлектрической чувствительностью, мягкие условия обработки позволяют надеяться на возможность улучшения полупроводниковых свойств с сохранением полученных конструкционных параметров материала.

### Выводы

1. Предложен новый метод модифицирования термоэластичных полимеров путем фотохимического хлорирования с последующей обработкой жидким аммиаком. В результате такой обработки на поверхности поливинилхлорида (ПВХ) создается тонкий слой, содержащий сопряженные двойные связи.

2. Установлено, что модифицированный таким способом ПВХ обладает фотоэлектрической чувствительностью в видимой и УФ-области спектра.

3. Механическая прочность полупроводникового полимера на основе ПВХ по сравнению с исходным полимером при комнатной температуре не изменяется, а при повышенных температурах увеличивается.

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

Поступила в редакцию  
16 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, под. ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968, стр. 425.
2. Н. А. Бах, А. В. Ваников, А. Д. Гришина. Электропроводность и paramагнетизм полимерных полупроводников, изд-во «Наука», 1971.
3. С. Я. Пшежецкий, В. К. Милинчук, Авт. свид. 231108. Бюлл. изобретений, 1968, № 35.
4. F. Seidel, W. Singer, H. Springer, H. Heinrich. Пат. ФРГ 1110873, 1961.
5. M. Kolinsky, D. Doskocilova, B. Scheider, J. Stokr, J. Polymer Sci., 9, A-1, 791, 1971.
6. R. F. Boyer, J. Phys. Chem., 51, 80, 1947.
7. B. Baum, L. H. Wartman, J. Polymer Sci., 28, 537, 1958.
8. D. H. Davies, D. H. Everett, D. J. Taylor, Trans. Faraday Soc., 67, 382, 1971.
9. К. С. Минскер, Э. О. Крапц, Высокомолек., соед., А13, 1205, 1971.

УДК 541.64 : 539.55

### ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

*В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина,  
С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. Я. Малкин*

Особенности реологического поведения разбавленных растворов жесткокепных полимеров достаточно полно описаны в литературе [1, 2]. Наличие жестких анизодиаметрических частиц придает полимерной системе ряд своеобразных гидродинамических и механических свойств, в частности аномально высокое значение показателя  $\alpha$  в уравнении Марка – Хаузинка ( $\alpha > 1$ ), чрезвычайно резкое падение вязкости  $\eta$  с ростом напряжения  $\tau$  или скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , существование значительных по величине нор-