

Введение в состав молекулы полиэфиров азотсодержащих гетероциклов способствует повышению термостойкости отверженных образцов (рисунок). Температура начала разложения полимеров составляет 295—340°, а при 380—450° деструкция протекает с максимальной скоростью, при этом потеря в весе составляет 50—55 %. Показательно, что полиэфиры, содержащие изоксазолиновые гетероциклы, имеют лучшие показатели, чем таковые с изоксазолидиновыми фрагментами, причем оптимальное количество модификатора соответствует соотношению: 1 моль модификатора на четыре кратные связи полиэфира.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию
17 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, Angew. Chemie, 74, 30, 1962.
2. Р. Хюзген, Успехи химии, 35, 150, 1966.
3. А. Н. Чистоклетов, Докторская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
4. К. Тада, Н. Нумата, Т. Катсумура, J. Appl. Polymer Sci., 15, 161, 1971.
5. Д. Халси, Д. Фурукава, С. Ямасита, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Inds, Japan, 43, 807, 1970.
6. К. Тада, Н. Нумата, К. Исиака, Т. Катсумура, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Inds, Japan, 43, 996, 1970.
7. А. П. Григорьев, О. А. Федотова, Практикум по технологии поликонденсационных пластических масс, «Высшая школа», 1971.
8. В. И. Кошутин, В. И. Емашев, В. А. Смирнов, Л. М. Данюшин, Авт. свид. 466254; Бюлл. изобретений, 1975, № 13.
9. L. Horner, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.

УДК 541.64 : 537.31

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Магрупов М. А., Абдурахманов Ю.

В работах [1, 2] изучено влияние всестороннего давления на электропроводность термически обработанного ПАН. По мнению авторов работы [1], для подобных исследований не подходят порошкообразные образцы, так как их сопоставление зависит от контактов между частицами, тогда как волокна представляют собой монолитные образования. Однако волокна не позволяют получить сведения о переносе носителей тока в широком интервале давлений, так как они разрушаются при нагрузке выше 8000 кГ/см² [3].

Цель настоящей работы — выяснение величины давления, выше которой порошкообразные образцы термообработанного ПАН проявляют свойства монолитного образования, и определение зависимости их электропроводности от больших давлений (выше 8000 кГ/см²). Исследования проведены на образцах, обработанных в широком интервале температур. Это необходимо для проверки предположения [1], что давление в основном действует на потенциальные барьеры, которые разделяют области с делокализованными электронами. Следует отметить, что подобные исследования необходимы также для учета контактных явлений между частицами порошкообразных образцов при интерпретации их электрических свойств.

Для приготовления образцов использовали порошкообразный ПАН с $\bar{M}_v=170000$, полученный окислительно-восстановительным инициированием. Образцы термообрабатывались последовательно в интервале от 250 до 800° с удалением летучих веществ по методике, описанной в работе [4]. Электрическое сопротивление измеряли при давлениях до 30 000 кГ/см² с помощью цилиндрической пресс-формы, в которой давление на образец можно считать квазивсесторонним. Электрическое сопротивление в постоянном поле измеряли на приборах М218М и Е6-3, а в переменном поле — резонансным методом на приборе Е9-4.

На рис. 1 видны две области зависимости σ от p : с повышением p до ~ 3500 кГ/см² σ резко растет, что связано с уплотнением порошкообразного образца и увеличением контактной поверхности между его частицами.

Известно [5], что средняя пористость пресс-порошка в зависимости от прилагаемого давления монотонно убывает и при определенных давлениях становится равной нулю. При этом плотность и σ образца соответственно приравниваются плотности и σ отдельных частиц порошка. Очевидно, что для порошков термообработанного ПАН величина давления, при котором их плотность и σ практически приравниваются плотности и σ отдельных частиц, лежит в области 3500—4000 кГ/см². Примерно с этой области давления начинается вторая область зависимости σ от p , где экспериментальные точки в координатах $\lg \sigma - p$ практически складываются на прямые линии, описываемые выражением

$$\sigma = \sigma_{p=0} \exp\left(\frac{ap}{kT}\right), \quad (1)$$

где a — константа, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Предэкспоненциальный множитель $\sigma_{p=0}$ в случае монолитного образца соответствует удельной электропроводности при

Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ от давления p для порошкообразных полупроводников на основе ПАН, полученных при различной температуре:

1 — 400, 2 — 450, 3 — 500, 4 — 550, 5 — 600, 6 — 650, 7 — 700, 8 — 750, 9 — 800^b. А — повышение, Б — понижение давления

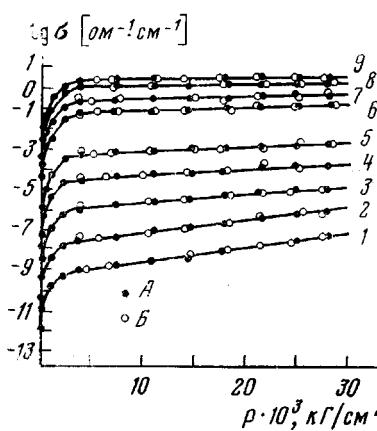
атмосферном давлении [1]. В случае порошкообразного образца $\sigma_{p=0}$ характеризует электропроводность при атмосферном давлении, когда проводимость не зависит от контактов между частицами, т. е. $\sigma_{p=0}$ соответствует монолитному состоянию порошка при атмосферном давлении. Нетрудно представить, что истинное значение $\sigma_{p=0}$ для порошка определяется экстраполяцией линейной части зависимости $\lg \sigma - p$ к нулевому давлению. Определенные таким образом значения $\sigma_{p=0}$ и результаты расчета величины константы a по формуле (1) для образцов, термообработанных при различных температурах, приведены в табл. 1. С повышением температуры термообработки образца значение a уменьшается, величина $\sigma_{p=0}$ увеличивается.

Экспериментальные точки температурных зависимостей удельной проводимости σ при различных давлениях в координатах $\lg \sigma - 10^3/T$ хорошо складываются на прямые линии, описываемые выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где E — термическая энергия активации проводимости.

Выражение (2) справедливо для модели активированных перескоков, описывающей механизм проводимости в полимерных полупроводниках, как переход носителей тока через потенциальные барьеры, которые разделяют области с делокализованными электронами [3, 6]. Результаты



расчета параметров электропроводности образцов при различных давлениях приведены в табл. 2. Из табл. 1, 2 и рис. 1 следует, что влияние давления на параметры электропроводности уменьшается с повышением температуры обработки образца.

Приведенные выше экспериментальные данные можно объяснить, если считать правильным предложенный Гейдерих, Давыдовым и Кренцелем [3, 7] механизм накопления системы сопряженных связей при

Таблица 1
Зависимость $\sigma_{p=0}$ и величины a от температуры термообработки ПАН [1]

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{p=0}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$a \cdot 10^{-6}, \frac{\partial \sigma}{\partial T} / \text{Г/см}^2$	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{p=0}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$a \cdot 10^{-7}, \frac{\partial \sigma}{\partial T} / \text{Г/см}^2$
400	$3,97 \cdot 10^{-10}$	4,2	650	$3,97 \cdot 10^{-2}$	1,1
450	$1,41 \cdot 10^{-8}$	3,68	700	$1,58 \cdot 10^{-1}$	8,85
500	$6,25 \cdot 10^{-7}$	2,65	750	$8,85 \cdot 10^{-1}$	5,9
550	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1,84	800	1,77	3,6
600	$2,94 \cdot 10^{-4}$	1,69			

Таблица 2
Параметры электропроводности образцов термообработанного ПАН при различных давлениях

$p \cdot 10^3, \text{Г/см}^2$	Temperatura termoobrabotki, $^\circ\text{C}$									
	400			550			700			$E, \text{эз}$
	$\sigma_{20^\circ\text{C}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E, \text{эз}$	$\sigma_{20^\circ\text{C}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E, \text{эз}$	$\sigma_{20^\circ\text{C}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E, \text{эз}$	
0,001 *	$1,41 \cdot 10^{-12}$	$7,80 \cdot 10^{-6}$	0,39	$4,17 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,26	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,13	
4,00	$7,04 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	0,37	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	0,25	$1,77 \cdot 10^{-1}$	14,1	0,11	
10,80	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	0,34	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \cdot 10^{-1}$	0,23	$2,24 \cdot 10^{-1}$	12,0	0,10	
18,00	$7,61 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,31	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$3,84 \cdot 10^{-1}$	0,22	—	—	—	
21,40	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0,30	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-1}$	0,21	$3,71 \cdot 10^{-1}$	13,4	0,09	

* Данные, соответствующие виброуплотненному состоянию порошка в кварцевых цилиндрах при атмосферном давлении.

термическом превращении ПАН. Процесс термопревращения ПАН можно разбить на две стадии: низкотемпературную (до 250°) и высокотемпературную (выше 250°). На второй, высокотемпературной, стадии происходит как развитие процесса накопления системы полисопряженных связей, так и объединение образовавшихся на первой, низкотемпературной, стадии областей с делокализованными электронами. Таким образом, с повышением температуры термообработки толщина прослоек и, следовательно, высота потенциальных барьеров для носителей тока между областями полисопряжения уменьшается.

Правильность такого заключения можно проверить путем анализа формы линий ЭПР, так как при отсутствии в системе обменного взаимодействия между изолированными областями с делокализованными электронами, т. е. когда расстояния между ними достаточно большие, линия имеет гауссовскую форму; при наличии обмена — смешанную форму; при сильном обмене линия приобретает только лоренцовскую форму [8, 9]. Анализ линий ЭПР, проведенный сравнением экспериментальных линий поглощения с теоретическими, показывает, что линия ЭПР ПАН с температурой термообработки до 350° имеет гауссовскую форму, в интервале 350 – 600° имеет смешанную, а свыше 600° только лоренцовскую форму [10]. После достижения температуры термообработки порядка 600° электропроводность резко растет (рис. 1). Значит с повышением температуры термолиза доля хорошо проводящих областей растет, а при температуре

термообработки выше 600° они занимают подавляющую часть объема вещества.

Таким образом, уменьшение эффекта влияния давления на параметры электропроводности с повышением температуры термообработки образцов дает основание заключить, что области с делокализованными электронами менее сжимаемы, чем прослойки между ними. Прослойки являются более рыхлыми, и под действием давления толщина их уменьшается. Следовательно, предположение, сделанное в работе [1], что давление в ос-

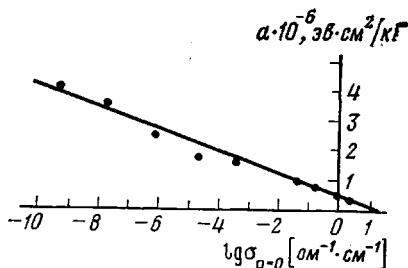


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость предэкспоненциального множителя $\sigma_{p=0}$ в соотношении (1) от величины константы a для термообработанных образцов ПАН

Рис. 3. Зависимость электропроводности в переменном поле от частоты для термообработанного при 500° ПАН при давлении: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^3$; 3 – $3.5 \cdot 10^3$; 4 – $10 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{см}^2$

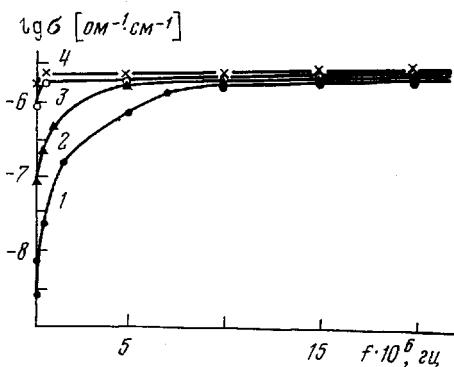


Рис. 3

новном влияет на величину потенциальных барьеров, которые разделяют области с делокализованными электронами, является правильным.

Для раскрытия физического смысла константы a в уравнении (1), которая практически не зависит от температуры, необходимо рассмотреть ее связь с $\sigma_{p=0}$ и энергией активации E проводимости. На рис. 2 показана линейная зависимость $\lg \sigma_{p=0}$ от a . Связь между a и $\sigma_{p=0}$ антибатна. Методом наименьших квадратов рассчитывали коэффициенты b и c в уравнении

$$a = b + c \lg \sigma_{p=0}, \quad (3)$$

которые соответственно равны $0,456 \cdot 10^{-6}$ и $-0,382 \cdot 10^{-6}$. Из данных табл. 2 следует, что E линейно уменьшается с повышением давления p . Путем экстраполяции линейной зависимости E от p к нулевому давлению можно найти энергию активации проводимости монолитного состояния порошка при атмосферном давлении. Найденные таким образом значения E на $0,01$ – $0,02$ эв меньше, чем значения E , соответствующие виброплотненному состоянию порошка. Изменение значения E с изменением давления связано соотношением

$$E_1 - E_2 = -a(p_1 - p_2) \text{ или } \Delta E = -a \Delta p, \quad (4)$$

где E_1 и E_2 – энергии активации проводимости при давлениях p_1 и p_2 , соответственно, коэффициент пропорциональности a в уравнении (4) есть константа a в соотношении (1). Таким образом можно заключить, что a есть физическая величина, зависящая от природы вещества и характеризующая изменение параметров электропроводности образца под влиянием давления.

Следует отметить, что в линейной части зависимости $\lg \sigma - p$ изменение σ с давлением является обратимым (рис. 1). На основании этого

можно заключить, что в описываемой выражением (1) части зависимости $\lg \sigma - p$, начало которой соответствует области давления 3500 кГ/см², порошкообразные образцы термолизованного ПАН проявляют свойства монолитного образования. Правильность этого заключения можно проверить исследованием проводимости образцов под давлением в переменном токе. Так как проводимость волокна (монолитного образования) термолизованного ПАН не зависит от частоты [1], то постепенное исчезновение частотной зависимости проводимости с повышением давления (рис. 3) является доказательством сделанного выше заключения.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аверкин, А. В. Айрапетянц, Э. А. Луценко, Ю. В. Иславский, В. С. Серебряников, Докл. АН СССР, 152, 1140, 1963.
2. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, Электрохимия, 1, 1140, 1965.
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
4. М. А. Магрупов, Б. Д. Юсупов, М. К. Ахтаров, И. Гафуров, У. Абдурахманов, Высокомолек. соед., A18, 2203, 1976.
5. М. А. Магрупов, А. М. Берлянд, С. И. Урецкая, С. З. Бондаренко, Узбекск. химич. ж., 1971, № 2, 26.
6. А. М. Паушкин, Р. Н. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971.
7. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
8. Д. Ингрэм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.
10. М. А. Магрупов, У. Абдурахманов, Х. М. Гафуров, Докл. АН УзбССР, 1978, № 8, 34.

УДК 541.64 : 547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Ушанов С. М., Илавник Г. М., Нанушьян С. Р.,
Епифанов Г. И., Кожевников А. И., Аксенов А. П.

Использование метода малоуглового рентгеновского рассеяния позволило ряду авторов установить микрогетерогенность пространственно-сетчатых сополимеров, образующихся в процессе привитой сополимеризации непредельных соединений в среде эластомера, и оценить размеры дисперсной фазы вулканизирующего агента [1, 2].

В данной работе изучена структура вулканизатов, полученных на основе полиорганосилоксанового (ПОС) каучука с полимерной массой ≈ 75 000, имеющего 2–3 винильные группы на концах цепи, и линейного олигоорганогидридсилоксана (ОГС) с молекулярной массой ≈ 1000, содержащего 0,5–0,6 % SiH-групп со статистическим распределением их по цепи. Вулканизация протекала в присутствии платинового катализатора по реакции гидросилилирования при температурах 100–150° с образованием полимеризатов, в которых силоксановые цепи структурированы этиленовыми мостиками.