

сильно поглощающимся светом заселяет ловушки в приповерхностном слое носителями зарядов, а быстрое изменение температуры при освещении и размораживании перераспределяет эти заряды по ловушкам, в результате чего на измерительном электроде может появиться пироэлектрическое напряжение, сравнимое по величине с напряжением, обусловленным фотопроводимостью. В работе [3] высказывается предположение, что температурная зависимость возникающего при освещении пироэлектрического напряжения должна носить (при нагревании ПТФЭ от низких температур) экспоненциальный характер с энергией активации ~0,1 эв. Приблизительно такой характер носит температурная зависимость поверхностной фотопроводимости ПТФЭ.

Следует отметить, что природа поверхностной фотопроводимости в вакууме и на воздухе, по-видимому, различная. Так, энергия активации поверхностной проводимости ПТФЭ до облучения низка (~0,35 эв) (рис. 1) и совпадает с энергией активации, вычисленной из кривых термостимулированного тока (рис. 3). Значения поверхностной проводимости в процессе освещения в вакууме мало изменяются с течением времени. Однако при натекании воздуха в измерительную ячейку они заметно возрастают до некоторой определенной величины, после чего начинается гиперболический спад до значительно более низких значений, чем в вакууме, обусловленный, вероятно, дополнительной поляризацией поверхности материала после натекания воздуха.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова
Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Франкевич, Химия высоких энергий, 1, 567, 1967.
2. С. Э. Вайсберг, Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973, 376.
3. А. В. Ванников, В. С. Лиховидов, В. П. Сичкарь, Высокомолек. соед., Б21, 742, 1979.
4. A. Rose, R. C. A Review, 12, 362, 1951.
5. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Изд-во технико-теоретич. лит-ры, 1951.

УДК 541(64+14):537

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИДИФЕНИЛБУТАДИЕНА С ПОЛИИЗОПРЕНОМ

*Мисин В. М., Балабанов Е. И., Евин И. А.,
Румянцев Б. М., Фартунин В. И., Черкашин М. И.*

В последнее время в связи с развитием термопластического способа записи информации широко исследуются смеси фоточувствительных органических соединений (низкомолекулярных или полимерных) с термопластическим связующим [1]. Известно, что высокой фотоэлектрической чувствительностью обладают полимеры с системой сопряженных связей. Однако температуры текучести этих соединений, как правило, находятся в интервале 150–300°. Использование слоев на основе их смесей с синтетическими каучуками может позволить получить материал с удовлетво-

рительными фотоэлектрическими и термопластическими свойствами. Для изучения возможности создания фототермопластического материала нами была изучена фотоэлектрическая чувствительность слоев различного состава на основе полидифенилбутадиена (ПДФБА) и полизопрена.

Полизопрен получен анионной полимеризацией мономера в растворе ТГФ в присутствии бутиллития. Фоточувствительный полимер ПДФБА получен анионной полимеризацией дифенилбутадиена в присутствии мелкодисперсного калия в растворе ТГФ [2]. Образцы для электрофотографических измерений готовили поливом толуольных растворов смесей с концентрацией ~5% на полированые алюминиевые пластины размером $20 \times 20 \text{ mm}^2$. После испарения растворителя образцы высушивали в вакууме в течение 2 час. Толщину пленок определяли на поляризационном микроскопе МИС-4. Исследование фоточувствительности слоев проводили в электрофотографическом режиме [3] при зарядке отрицательным коронным разрядом. Величину фоточувствительности S определяли по формуле $S = \Delta v/dIt$, где $\Delta v = v_{\max}/2$ — спад потенциала поверхности слоя за время t при освещении светом лампы накаливания; v_{\max} — максимальный потенциал зарядки слоя, I — освещенность поверхности слоя, которая обычно составляла 10^3 люкс , d — толщина образца, равная 5–15 $\mu\text{м}$.

Электронно-микроскопические исследования проведены на приборе BS-500 фирмы «Tesla». Образцы, полученные из толуольного раствора (концентрация 0,05%) в виде тонких пленок на поверхности воды или углеродной подложки, контрастировали в парах четырехокиси осмия [4].

Методом электронной микроскопии была изучена морфология смесей полимеров с различным содержанием ПДФБА. Обнаружено, что смеси представляют собой микрогетерогенные системы. На рис. 1, а показана электронно-микроскопическая фотография слоя при содержании 30 вес.% ПДФБА в полизопрене. Белые вкрапления на этом снимке являются микрогетерогенной фазой ПДФБА со средним радиусом $r=0,1-0,2 \text{ мкм}$, а сплошная темная фаза — полизопреном. При увеличении содержания ПДФБА до 50 вес.% размер частиц микрофазы практически не менялся, но микрофаза состояла из цепочек контактирующих, а иногда и сливающихся областей ПДФБА (рис. 1, б). Наконец, при содержании ПДФБА 65% наблюдали инверсию фаз (рис. 1, в). В этом случае непрерывную фазу образует ПДФБА, а полизопрен включен в нее в виде контактирующих темных областей.

На рис. 2 показана зависимость фоточувствительности слоев S от весовой концентрации ПДФБА c_b в полизопрене. Видно, что при $c_b < 20\%$ почти не увеличивается S с ростом концентрации ПДФБА («индукционный» период). При $c_b > 20\%$ значительно увеличивается фоточувствительность. Такое поведение зависимости $S - c_b$ может быть объяснено следующим образом.

Генерация носителей заряда, осуществляющих нейтрализацию поверхности заряда слоя, происходит в микрофазе ПДФБА, обладающей значительно более высокой эффективностью генерации носителей, чем матрица полизопрена. Генерированные носители должны обладать длиной дрейфового смещения l , сравнимой с толщиной образца d , $l = \mu \cdot E \cdot t$, где μ — подвижность носителей, t — время их жизни, E — напряженность электрического поля.

Однако в полимерах, не обладающих развитой системой сопряжения, величина μ настолько мала, что величина $l \ll d$ и генерированные носители заряда не могут участвовать в нейтрализации поверхности заряда. Поэтому необходимо предположить, что транспорт носителей осуществляется вдоль цепочки контактирующих частиц микрофазы, состоящих из полисопряженных молекул. Таким образом, необходимым условием высокой фоточувствительности слоев на основе смеси ПДФБА с полизопреном является наличие таких цепочек. Длина последних должна быть, по крайней мере, равна толщине образца d . При среднем радиусе частиц микрофазы r для образования цепочки необходимо $N = d/2 \cdot r$ частиц. Вероятность образования такой цепочки можно оценить, пользуясь фор-

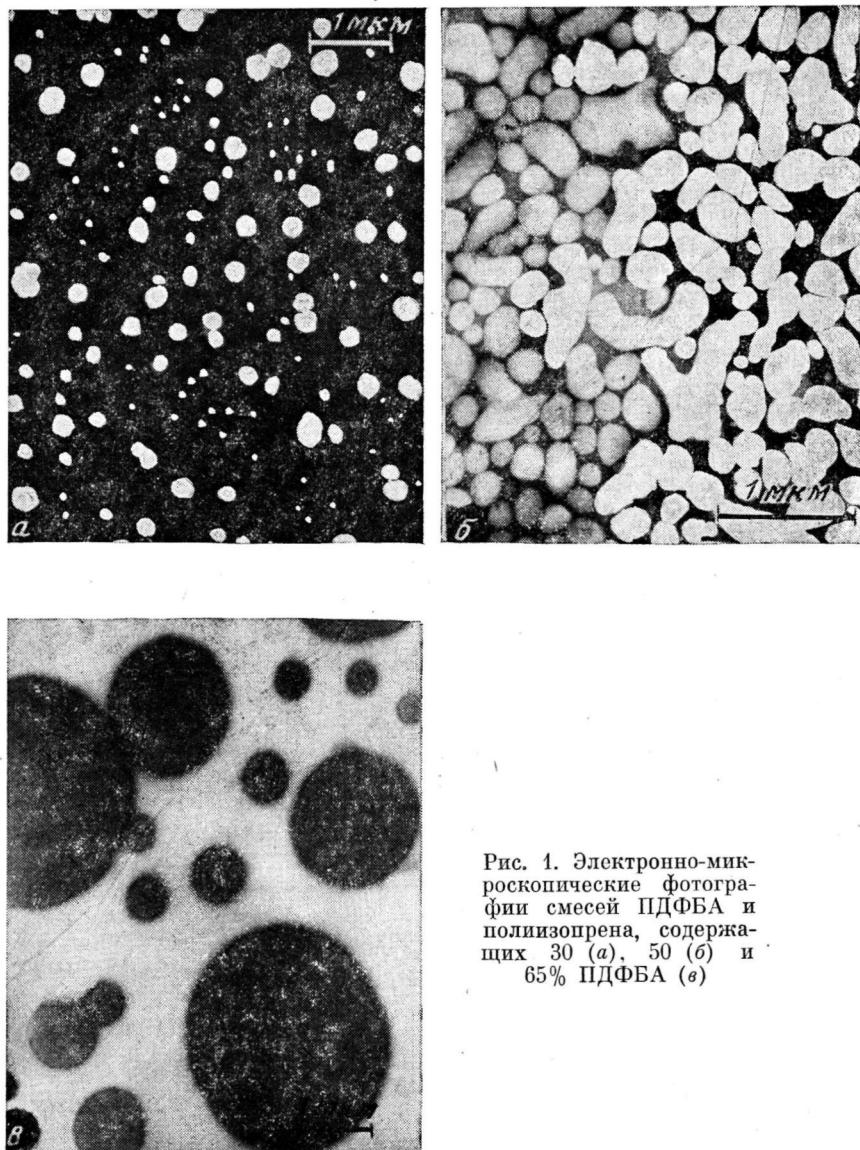


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии смесей ПДФБА и полиизопрена, содержащих 30 (а), 50 (б) и 65% ПДФБА (в)

мулой Пуассона для флуктуаций из N частиц в определенном объеме v при среднем числе частиц в этом объеме \bar{N} [5]

$$W_N = \frac{N^{-N} \exp(-\bar{N})}{N!}$$

Среднее число частиц \bar{N} можно выразить через объемную концентрацию ПДФБА c

$$\bar{N} = \alpha_1 \cdot \frac{cv}{v_{\text{мф}}},$$

где $v_{\text{мф}}$ — объем частицы микрофазы ПДФБА, α_1 — коэффициент, определяемый геометрией микрофазы и не зависящий от c .

Величина c связана с концентрацией выражением

$$c = \frac{c_b \cdot \rho_1}{c_b \cdot \rho_1 + \rho_2 (1 - c_b)},$$

где ρ_1 — удельный вес полизопрена, ρ_2 — удельный вес ПДФБА. Принимая $N = \alpha_2 \cdot v/v_{\text{мф}}$ (α_2 — коэффициент, зависящий от объемного соотношения сплошной и включенной фаз) и $\alpha = \alpha_1 \cdot \alpha_2$, получаем окончательно для вероятности образования в слое «сквозной» цепочки из контактирующих частиц микрофазы

$$W(c) = k \frac{(\alpha c N)^N}{N!} \exp(-\alpha c N), \quad (1)$$

где k — коэффициент, не зависящий от c и учитывающий вероятность ориентации цепочек перпендикулярно поверхности слоя; α — коэффициент, имеющий значение ~ 4 для шарообразных частиц.

Анализ выражения (1) показывает наличие периода «индукции» по концентрации c , т. е. $W \ll 1$ для $c < c_1$, определяемого величиной N .

Например, $c_1 = 0,2$ для $N = 10$, $c_1 = 0,4$ для $N = 100$ и т. д. Из рис. 2 можно определить для нашего случая $c_1 \approx 0,25$, что соответствует $10 < N < 100$.

Действительно, на рис. 1 видно, что $\bar{r} = 0,1 - 0,2 \text{ мкм}$. При толщине слоя $d = 5,0 \text{ мкм}$ получаем

$$N = \frac{d}{2\bar{r}} = \frac{5}{(0,1-0,2)2} = 12-25$$

Значительный рост W наблюдается в интервале концентраций $c_1 < c < c_2$, где c_2 — концентрация, при которой W достигает максимума. Например, $c_2 = 0,5$ для $N = 100$, $c_2 = 0,55$ для $N = 10$ и т. д.

Таким образом, результаты измерения фоточувствительности слоев на основе гетерогенной смеси ПДФБА и полизопрена подтверждают предположение о том, что генерация носителей заряда происходит в микрофазе ПДФБА, транспорт их осуществляется по цепочке их контактирующих областей. Полученный результат, конечно, может быть применен для любой гетерогенной смеси в том случае, если подвижность генерированных зарядов в полимерной матрице низка ($\mu \ll 10^{-6} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$), например, для низкомолекулярного органического фотопроводника в полимерном связующем. Поскольку добавление в фоточувствительные слои полисопряженных полимеров ухудшает термопластические свойства, содержание их в слое должно быть минимально. Из выражения (1) следует, что вероятность образования цепочки длиной d для малого числа частиц микрофазы большого размера гораздо выше, чем для большого числа их с малым размером \bar{r} . Поэтому для получения заметной фоточувствительности слоя при минимальном содержании фоточувствительного компонен-

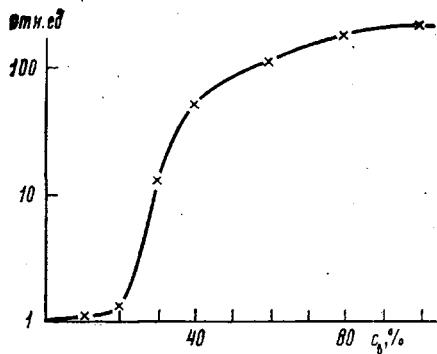


Рис. 2. Зависимость фоточувствительности слоев S в электрофотографическом режиме от весового содержания ПДФБА в смеси

та выгодно иметь минимальную величину $N = d/2 \cdot \bar{r}$, уменьшение которой можно достичь за счет возможно большего размера частиц \bar{r} .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1979

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, А. И. Бабчин, М. С. Бородкина, Ф. З. Джабаров, Ч. А. Максимова, Успехи научной фотографии, 16, 3, 1972.
2. В. М. Мисин, П. П. Кисилица, Н. И. Болондаева, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., A18, 1726, 1976.
3. Р. Шафферт, Электрофотография, «Мир», 1968, стр. 24.
4. К. Каго, Polymer Engng Sci., 7, 38, 1967.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лишиц, Статистическая физика, «Наука», 1964, стр. 422.

УДК 541.64 : 542.95

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С СОЛЯМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Экстрип Ф. А., Окладнов Н. А., Трушина О. А.,
Гусев Л. С., Куликова А. Е.

Ранее нами было показано, что сложноэфирные группы ПММА проявляют высокую реакционную способность с такими активными реагентами, как хлористый водород и хлористый алюминий [1, 2]. При этом образуется полимер, обладающий более высокой термостабильностью, чем исходный ПММА.

Представляло интерес изучить взаимодействие ПММА с менее активными соединениями такими, как соли двухвалентных металлов и жирных кислот.

В работе использовали литьевой ПММА марки ЛСОМ, ТУ 6-01-836-73 и марки Дакрил-2М, ТУ 6-01-707-72. Каприлаты свинца, бария, кадмия, цинка и кальция, а также капронат свинца синтезировали взаимодействием натриевых солей соответствующих жирных кислот и азотнокислых солей соответствующих металлов. Содержание металла в полученных солях, определенное по работе [3], соответствовало рассчитанному количеству.

Порошкообразные смеси ПММА марки ЛСОМ с 6–9 вес. ч. каприлатов металлов на 100 вес. ч. полимера (в расчете 0,0002 г/атома металла на 1 г полимера) готовили механическим смешением в ступке. Литьевые образцы из Дакрила-2М, содержащие 0,02–0,75 вес. ч. каприлата цинка на 100 вес. ч. полимера, получали смешением через расплав на экструдере.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с KBr*.

Термостабильность полимеров определяли методом ДТА и ТГА в динамических условиях на дериватографе Паулик – Паулик – Эрдэи в атмосфере воздуха. Нагревание образцов вели со скоростью 5 град/мин. Эталоном служила окись алюминия.

Идентификацию летучих продуктов проводили методом ГЖХ по временам удерживания на двух колонках в условиях, описанных в работе [1].

* ИК-спектры были сняты и интерпретированы Э. Г. Померанцевой.