

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown A., Gillbro T. J. Polymer. Sci. A-2, 1971, v. 9, p. 1509.
2. Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1626.
3. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 306.
4. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 358.

Отделение Института химической физики
АН СССР

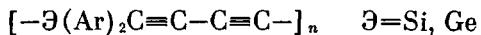
Поступила в редакцию
10.XII.1980

УДК 541.64:547.345

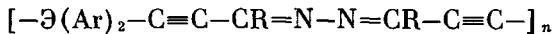
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Фомин А. М., Васнеева Н. А., Лежава Л. Д.,
Сладков А. М.*

Термической дегидрополиконденсацией бисэтильных производных кремния и германия были получены элементоорганические полимеры с сопряженными тройными связями [1-3] общей формулы



На основе кремний- и германийацетиленовых карбонилсодержащих соединений были синтезированы полишиффовые основания (ПШО) и полиазины (ПА) [4, 5]



Для выяснения наличия полупроводниковых свойств полученных полимеров мы изучили их электрофизические свойства.

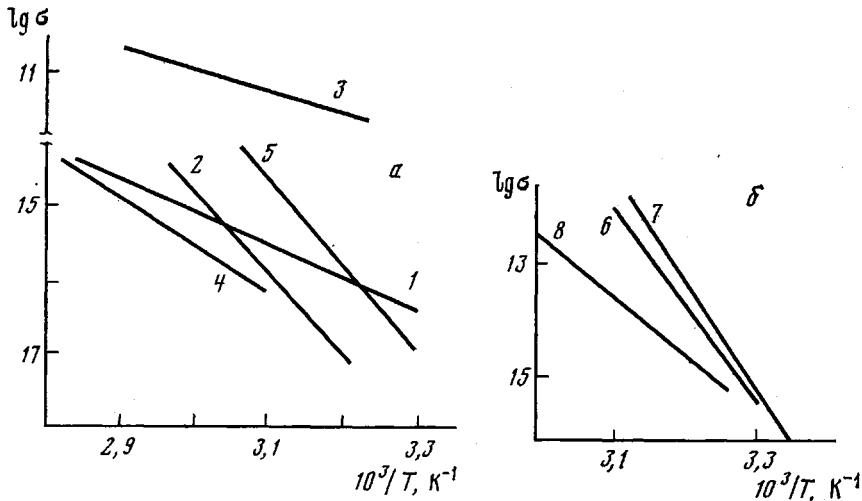


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для полиинов (а) и ПШО и ПА (б) (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

Были исследованы температурные зависимости проводимости на постоянном и переменном токе. Измерения проводили на пленках по методике работы [6] при 80–60°, частоте $f=1000$ Гц и разных напряжениях. Проверка результатов и повторные измерения дают хорошую воспроизводимость. Для исключения инжекционных явлений прикладываемое к образцу напряжение всегда выбирали на омическом участке

вольтамперной характеристики ($<10^3$ В/см). Существование все же некоторой зависимости от напряжения, по-видимому, можно объяснить наличием в пленках микронеоднородностей, обусловленных различной пленкообразующей способностью полимеров. Микронеоднородности могут создавать потенциальные барьеры в объеме полимера, а внешнее поле, приложенное к полимерному образцу, понижает их, в результате чего проводимость при увеличении напряжения несколько увеличивается.

Проводимость всех исследованных полимеров экспоненциально возрастает с температурой (рис. 1). Экспериментальные данные хорошо описываются линейной зависимостью

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

Расчетные данные электрофизических параметров по графикам представлены в таблице.

Параметры электропроводности на постоянном токе для исследованных образцов

№ Образец,	Формула	E_a , эВ	σ_0 , $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{300 \text{ K}}$, $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
I	$[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	0,48	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
II	$[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	2,22	$5,0 \cdot 10^{18}$	$1,26 \cdot 10^{-18}$
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,03 *	—	$1,28 \cdot 10^{-19} *$
III	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,68	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$
IV	$[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	1,20	—	$1,23 \cdot 10^{-17}$
V	$[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	1,58	$5,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
VI	$[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}=\text{CH}-]_n$	2,13	$1,9 \cdot 10^{11}$	$1,20 \cdot 10^{-15}$
VII	$[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	3,56	$4,0 \cdot 10^{43}$	$1,60 \cdot 10^{-16}$
VIII	$[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	3,90	$3,2 \cdot 10^{49}$	$1,00 \cdot 10^{-16}$
IX	$[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	2,26	$2,5 \cdot 10^{28}$	$3,80 \cdot 10^{-17}$
X	$-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	0,56	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-18}$
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$			

* Полимер получен в растворе дифенилметана.

Для проверки возникшего предположения о существовании диэлектрической релаксации в ПШО и ПА, обусловленной молекулярным движением, были проведены диэлектрические измерения ϵ' и $\tan \delta$. Наличие диэлектрической релаксации могло внести искажение в значения E_a образцов полимеров. В результате проведенных исследований можно считать, что в области низких частот диэлектрическая релаксация, обусловленная молекулярным движением, в ПШО и ПА отсутствует.

Диэлектрические потери $\tan \delta$ (рис. 2) экспоненциально возрастают с температурой; максимумов на температурной зависимости $\tan \delta$ не обнаружено. По зависимости $\lg \tan \delta$ была рассчитана E_a на переменном токе для ПШО и ПА. Значения E_a на переменном токе равны 0,45 (образец VI), 0,62–0,68 эВ (образец VII). Видно, что E_a , рассчитанная по измерениям на переменном токе, для исследованных образцов хорошо коррелирует с изменением E_a на постоянном токе. По-видимому, на переменном токе происходит емкостное шунтирование потенциальных барьеров. Разница в E_a при постоянном и переменном токе (1000 Гц), которая сохраняется для образцов VI и VII, является косвенным свидетельством в пользу этого предположения. Проводимость на переменном токе выражает

зависимость от структуры цепи полимера, исключая влияние гетерогенности микроструктуры (пленки). Поэтому значения E_a на переменном токе отвечают, возможно, движению носителей тока между областями полисопряжения [7], а большие значения E_a , полученные на постоянном токе, связаны с преодолением потенциальных барьеров.

Из таблицы видно, что с увеличением E_a σ_0 возрастает. В координатах $\lg \sigma_0 - E_a$ как для полиинов, так и для ПШО и ПА точки хорошо ложатся на прямую (рис. 3). Таким образом, в этих полимерах наблюдали положительный компенсационный эффект в широком диапазоне изменения σ_0 (на ~60 порядков). Это свидетельствует также о том, что величины, опи-

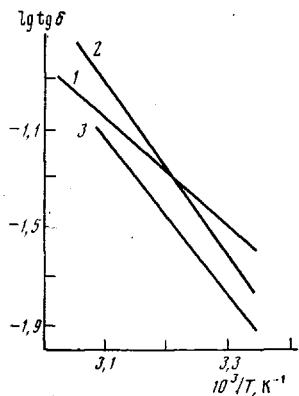


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для образцов VI (1), VII (2), VIII (3)

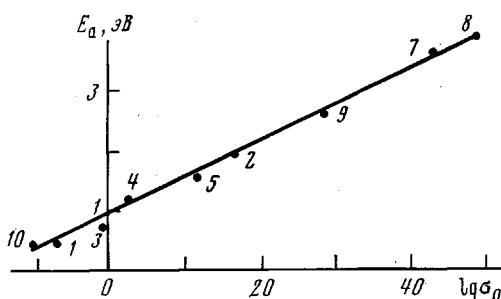


Рис. 3

Рис. 3. Компенсационный эффект в полимерах (номера точек соответствуют номерам образцов в таблице)

сывающие проводимость данных полимеров носят не случайный характер, а связаны с различной молекулярной структурой. Все синтезированные полимеры являются высокоомными полупроводниками при комнатной температуре.

Представляло интерес сравнить параметры компенсационного эффекта для изученных полимеров с экспериментальными результатами, приведенными в первой работе по компенсационному эффекту в полимерах [8]. Для компенсационного эффекта можно записать

$$E_a = a + b \lg \sigma_0$$

$$\sigma = \sigma_0' \exp(E_a/kT) \exp(-E_a/kT_0),$$

где σ_0' и T_0 – характеристические параметры компенсационного эффекта. По данным работы [8] нами были определены значения $T_0 = 305$ К и $\sigma_0' = -8 \cdot 10^{-14}$ Ом⁻¹·см⁻¹, хорошо согласующиеся с параметрами $T_0 = 302 \pm 10$ К и $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-16}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для полученных в настоящей работе полимеров. Это может свидетельствовать о едином механизме проводимости высокомных полупроводников, осуществляемом путем туннельных переходов с активированных уровней сквозь межмолекулярные потенциальные барьеры, тогда как условия туннелирования могут определяться структурой макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

- Лунева Л. К., Сладков А. М., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Серия химич., 1968, № 1, с. 170.
- Лунева Л. К., Васнева Н. А., Сладков А. М., Коршак В. В. Ж. общ. химии, 1975, т. 65, № 6, с. 1036.
- Васнева Н. А., Гаврилова О. Н., Сладков А. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1978, № 9, с. 2149.

4. Лунева Л. К., Лежава Л. Д., Коршак В. В., Сладков А. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 8, с. 1890.
5. Лежава Л. Д., Сладков А. М., Гвердцители И. М. Сообщ. АН ГрузССР, 1978, т. 4, № 4, с. 317.
6. Фомин А. М., Мисин В. И., Беркович Л. А., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1454.
7. Лунин А. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1978, с. 138.
8. Балабанов Е. И., Берлин А. А., Парини В. П., Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л., Черкашин М. И. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, с. 1123.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
11.XII.1980

УДК 541.64:539.199

ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ ПРОСТОЙ МОДЕЛИ ГРЕБНЕОБРАЗНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Гросберг А. Ю.

Явление адсорбции макромолекул весьма существенно для многих практически важных процессов, например для процесса склеивания [1]. В таких процессах используются макромолекулы самой разнообразной структуры. Между тем с чисто теоретической точки зрения сравнительно подробно изучена адсорбция только линейных цепей (см. работу [2] и список литературы в ней). В качестве первого шага к теории адсорбции разветвленных полимеров в данной работе мы обсудим проблему адсорбции одиночной гребнеобразной макромолекулы без объемных взаимодействий.

Мы покажем, что адсорбция гребнеобразной макромолекулы, так же как и линейной [3, 4], как правило, имеет характер фазового перехода II рода¹. Будут исследованы зависимости характеристик перехода — критической температуры и скачка теплоемкости — от основных параметров макромолекулы. С методической точки зрения предлагаемая теория является обобщением теории Лифшица [3] на новый класс макромолекул.

В качестве простейшей модели макромолекулы мы рассмотрим так называемую модель «бусинок, связанных гибкими нитями». Из опыта исследования линейных цепей [4, 6] известно, что эта модель очень полезна для качественного выяснения тех свойств макромолекул, которые обусловлены самим фактом связности мономерных звеньев в цепь («линейной памятью») независимо от конкретной структуры близкодействующих корреляций.

Рассмотрим сначала случай, когда боковые цепи макромолекулы содержат всего по одному мономерному звену (рис. 1)². В этом случае конформация цепи определяется набором радиус-векторов мономеров основной \mathbf{x}_i и боковых \mathbf{y}_i цепей. Пренебрегая объемными взаимодействиями, функцию распределения системы можно записать в виде

$$\rho = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N [\varphi_x(\mathbf{x}_i) + \varphi_y(\mathbf{y}_i)] / T \right\} \prod_{j=1}^N g_{||}(\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j) \prod_{j=1}^N g_{\perp}(\mathbf{y}_j - \mathbf{x}_j) \quad (1)$$

Здесь N — число боковых цепей в макромолекуле; φ_x и φ_y — эффективные

¹ Как и в случае линейных цепей, исключением является адсорбция на тонком прямом стержне, имеющая характер фазового перехода бесконечного рода [5].

² В конце статьи мы кратко обсудим противоположный предельный случай очень длинных боковых цепей.