

На основании кинетических кривых, полученных при 70, 80 и 90° (рис. 3), была определена энергия активации реакции прививки АН и ПКА; она оказалась равной 41,9 кДж/моль.

Исследование влияния pH реакционной среды на количество привитого ПАН (рис. 4) показало, что максимальный выход привитого полимера достигается при значении pH 6,5 (pH среды, создаваемое раствором АН). При изменении pH реакционной среды как в сторону уменьшения (до pH 2), так и увеличения (до pH 11) количество привитого полимера понижается. Уменьшение выхода привитого ПАН при увеличении значения pH до 11 обусловлено резким понижением скорости полимеризации и активности АН в щелочной среде [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muchin B. A., Andričenko Ju. D., Družinina T. V., Gabrieljan G. A., Rogovin Z. A.* Faserforsch. und Textiltechn., 1976, B, 27, № 6, S. 277.
2. *Желтобрюхов В. Ф., Эфрос А. В., Андриченко Ю. Д., Коршунов М. А., Дружинина Т. В., Роговин З. А.* Химич. волокна, 1978, № 6, с. 47.
3. Габриелян Г. А., Чернухина А. И., Роговин З. А. А. с. 840051 (СССР) – Опубл. в Б. И., 1981, № 23.
4. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 370.
5. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Джалилов А. Т. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2643.
6. Плисс Е. М., Александров А. А., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 6, с. 1441.
7. Заботин К. П., Троицкий Б. Б. Тр. по химии и химич. технология, 1967, вып. 1, с. 82.

Московский текстильный институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
19.XII.1980

УДК 541.64:539.124

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИУРЕТАНАХ

*Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.,
Ольховиков О. А.*

Электронные процессы в низкомолекулярных соединениях, в частности в некристаллических, сравнительно подробно изучены [1, 2]. Проводилось рассмотрение подобных процессов и в некоторых высокомолекулярных соединениях [3, 4], в результате которого выяснилась справедливость основных представлений зонной теории применительно к ним [3, 5].

Оценка ширины запрещенной зоны с использованием различных приближений возможна в рамках теоретического рассмотрения [6]. Но современное состояние теории таково, что методы расчета энергетического спектра системы взаимодействующих молекул далеки от завершения [7]. Поэтому наряду с теоретическими оценками оказываются полезными результаты экспериментальных исследований.

Особенности энергетического спектра электронов в пленках и блочных образцах полиуретана (ПУ) на различных стадиях уретанообразования, возможность вклада электронных процессов в механизм электропроводности, термоэлектрические и другие явления с участием электронов для ПУ мало изучены. Поэтому задача настоящей работы сводилась к экспериментальному исследованию некоторых электронных процессов в ПУ на основе электрофизических и оптических измерений.

Выбор методов исследования был сделан в соответствии с известными работами по изучению электронных процессов в некристаллических твердых телах [1]. Однако оказалось, что применение электронного парамагнитного резонанса и измерений ЭДС Холла к ПУ затруднительно, посколь-

ку число парамагнитных центров в некоторых случаях лежит на границе регистрации методом электронного парамагнитного резонанса, а удельные объемные сопротивления так велики, что экспериментальная техника не позволяет регистрировать ЭДС Холла. Поэтому экспериментальное исследование проводилось главным образом на основе рассмотрения электрон-

Таблица 1

Положение красной границы электронных спектров в ПУ

Образец	Фазовое состояние	$\frac{1}{hv \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}$ (Дж) для	
		раствора	пленки
ПУ-2	Аморфное	3,45	3,2
ПУ-3	Частично-кристаллическое	3,65	3,5
ПУ-4	Аморфное	—	2,9
	Частично-кристаллическое	3,37	2,0
ПУ-9	Аморфное	—	2,7
ПУ-10	Частично-кристаллическое	—	3,1

ных спектров и температурной зависимости удельного объемного сопротивления.

В число изучаемых объектов входили полиуретаны на основе полиэтиленгликольадипината с $M=2000$ и дифенилметандизоцианата-1, полибутиленгликольадипината с $M=2000$ и дифенилметандизоцианата-2, полиэтиленбутиленгликольадипината и дифенилметандизоцианата-3, полибутиленгликольадипината и толуилендиизоцианата-4, полиокситетраме-

Таблица 2

Значения предэкспоненциального множителя и E_T для ПУ

Образец	$\frac{E_T}{1,6 \cdot 10^{-19}}$, Дж	$\rho_0 \cdot 10^2$	$\frac{E_T}{1,6 \cdot 10^{-19}}$, Дж	
			выше температуры плавления полизифирной компоненты	$\rho_0 \cdot 10^2$
ПУ-4	1,60	0,012	1,44	0,15
ПУ-1	0,95	$6,61 \cdot 10^3$	—	—
ПУ-3	0,56	$6,40 \cdot 10^4$	1,51	0,018
ПУ-2	1,24	7,44	1,08	$5,19 \cdot 10^3$
ПУ-5	—	—	1,15	10,10
ПУ-8	0,20	$9,10 \cdot 10^9$	1,13	1,00

тиленгликольадипината и дифенилметандизоцианата-5, полиэтиленгликольадипината и дифенилметандизоцианата, содержащие 4 моля бутандиола на 1 моль полизифира-6, полиэтиленгликольадипината и дифенилметандизоцианата, содержащие 7 молей бутандиола на 1 моль полизифира-7, полигексаметиленадипината и дифенилметандизоцианата, содержащие бутандиол и гександиол в пропорции диолы : полизифир = 0,8 : 1–8; полиэтиленбутиленгликольадипината и дифенилметандизоцианата, содержащие 3 моля бутандиола на 1 моль полизифира-9; полиокситетраметиленгликольадипината и дифенилметандизоцианата, содержащие бутандиол и дифенилметандизоцианат в пропорции 4 и 5 молей на 1 моль полизифира-10.

Рассматриваемые объекты аналогично халькогенидным стеклам имеют атомы кислорода с двумя вспомогательными электропарами, не принимающими участия в химических связях.

Результаты изучения электронных спектров показали, что спектры растворов ПУ в ДМФ со стороны больших длин волн имели либо экспоненциальный спад, либо более слабую, по сравнению с характеристической, полосу. Экспоненциальный спад наблюдался в ПУ с размерами микронеоднородностей, определенных методом малоуглового рентгеновского рассеяния, $<0,35 \cdot 10^{-8}$ и $>0,70 \cdot 10^{-8}$ м. При промежуточных размерах неоднородностей наблюдалась полоса, ширина которой составляла в среднем $1,11 \cdot 10^{-10}$ Дж.

Таблица 3

Сравнение величины $2E_T$ с шириной оптической щели

Образец	$\frac{2E_T}{1,6 \cdot 10^{-10}}$, Дж	Уменьшенная в $1,6 \cdot 10^{-10}$ раз ширина оптической щели (по спектру раствора), Дж
ПУ-8	0,39	3,59
ПУ-3	1,13	3,67
ПУ-1	1,90	3,65
ПУ-2	2,50	3,50
ПУ-4	3,20	3,37

По сравнению со спектрами растворов в спектрах пленок отмечался лишь батохромный сдвиг края оптического поглощения в области больших длин волн (табл. 1).

Экспоненциальный спад коэффициента поглощения, затягивающийся иногда на несколько электрон-вольт, обычно связывают с наличием экситонов в веществе [1].

Если принять во внимание возможность образования экситонов, то по разности частот полос УФ-спектра (характеристической и отнесенной к экситонам) можно определить энергию связи зарядов в экситоне [1]. Расчет этой энергии для ПУ-4 дает значение $>0,48 \cdot 10^{-19}$ Дж. Такая энергия связи намного превосходит тепловую энергию, и поэтому представляется мало вероятным разрыв экситона, если он существует, и образование за счет этого свободных зарядов.

Если бы в изучаемом веществе был возможен переход электронов из одного состояния в другое, связанный с преодолением потенциального барьера, то следовало бы ожидать компенсационного эффекта Кобеко [3] при условии описания изменений удельного объемного сопротивления ρ от температуры зависимостью

$$\rho = \rho_0 \exp(E_T/kT) \quad (1)$$

Значения E_T и предэкспоненциального множителя приведены в табл. 2, из которой видно, что компенсационный эффект, характерный для процессов, определяемых вероятностью преодоления потенциальных барьеров, не выполняется. Эти результаты свидетельствуют о несущественном вкладе «межобластных» перескоков электронов в электропроводность.

Измерения показали отсутствие зависимости величины удельного объемного сопротивления от толщины образцов. Это свидетельствует о том, что инжекционные токи, ограниченные пространственными зарядами, тоже отсутствуют [3].

Экспериментальные результаты обнаружили выполнение условия практического совпадения ширины оптической щели с удвоенным значением энергии активации электропроводности для некоторых ПУ, что обычно имеет место при наличии электронного вклада в электропроводность. Такое совпадение наблюдается, например, в случае органических полупроводников (табл. 3). На наличие электронного вклада в электропроводность ПУ

указывает и изменение оптической щели при изменении структуры ПУ.

В кристаллизующихся ПУ выше температуры плавления энергия активации электропроводности имеет значение $(1,6-2,4) \cdot 10^{-19}$ Дж и мало изменяется при переходе от образца к образцу.

Изменение ближнего порядка при кристаллизации полиэфирной компоненты приводит к изменению относительной доли ионной и электронной проводимостей. В частично закристаллизованном ПУ разброс значений E_t при переходе от одного вещества к другому возрастает от $0,32 \cdot 10^{-19}$ до $2,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

В пользу возможности электронного вклада в электропроводность по зонному механизму говорят и сами значения ширины запрещенной зоны в пленке ПУ-2, полученной из раствора, нагретой до 75° и переохлажденной до 25° , значения ширины оптической щели $4,95 \cdot 10^{-19}$ Дж. В ПУ-4 аналогично измеренная ширина оптической щели менее $4,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Пленка ПУ-9 имеет ширину оптической щели $\sim 4,3 \cdot 10^{-19}$ Дж. Эти значения весьма близки к соответствующим значениям полупроводников.

И наконец, некоторую информацию о поведении электронов могут дать значения предэкспоненциальных множителей в выражении (1). Если исходить из современной теории электронных состояний в неупорядоченных системах, значения предэкспоненциальных множителей температурной зависимости удельного объемного сопротивления при наличии возбуждения на край зоны $\sim 1 \cdot 10^{-2}$, при наличии проводимости как в собственном полупроводнике $\sim 10^{-5}-10^{-6}$ Ом·м. При условии преобладания перескоковой подвижности между локализованными уровнями предэкспоненциальный множитель $> 10^{-2}$ [1]. Результаты расчета (табл. 2) показывают, что некоторые кристаллизующиеся ПУ, согласно этому критерию, имеют электроны, возбужденные на край зоны проводимости.

Таким образом, несмотря на отсутствие надбарьерного механизма «межобластных» перескоков электронов, существуют экспериментальные факты, указывающие на возможность электронного вклада в электропроводность по типу перескоковой подвижности между локализованными уровнями, примыкающими к зонам, а в некоторых случаях заброшенными в зону проводимости электронами.

Измерения величины удельного объемного сопротивления в ПУ-1, 2, 3, 5 и 8, отличающихся полиэфирной компонентой, показывают, что уменьшение ширины оптической щели при переходе от образца к образцу от $5,77 \cdot 10^{-19}$ до $5,1 \cdot 10^{-19}$ Дж сопровождается линейным уменьшением сопротивления на три порядка. Аналогичная связь между изменениями ширины оптической щели и удельным сопротивлением наблюдается и при уретанообразовании. Сужение оптической щели в процессе уретанообразования ПУ-2 на $\sim 0,16 \cdot 10^{-19}$ Дж сопровождается падением удельного объемного сопротивления образца более чем на порядок, а уменьшение оптической щели ПУ-6 на $0,8 \cdot 10^{-19}$ Дж — на 2,5 порядка при 30° . По-видимому, эту связь между изменениями ширины запрещенной зоны и абсолютными значениями величины удельного объемного сопротивления также можно объяснить электронным вкладом в электропроводность по зонному типу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, с. 472.
2. Адлер Д. Успехи физ. наук, 1978, т. 125, вып. 4, с. 707.
3. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. М.: Химия, 1970, с. 57, 87.
4. Гуль В. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2163.
5. Gubbin W. L. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 8, № 6, p. 507.
6. Andre J. M., Leroy G. Chem. Phys. Letters, 1970, v. 5, № 2, p. 71.
7. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978, с. 25.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
23.XII.1980