

О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.

Существует ряд экспериментальных фактов по электропроводности ПУ, которые можно объяснить, допустив лишь наличие электронного вклада в электропроводность по зонному механизму [1]. Величину электронного вклада в электропроводность ПУ можно изменять физическими воздействиями, например термообработкой [2].

Известны также экспериментальные данные, указывающие на изменение электронных состояний в ПУ при их аморфизации [3], связанные с превращением типа диэлектрик — аморфный полупроводник. Полученные в работе [3] выводы об изменении электронного вклада в электропроводность при изменении размера кристаллита в области плавления полиэфирной компоненты ПУ согласуются с известными фактами о влиянии размера частиц, активирующих электропроводность, на величину проводимости [4, 5]. Однако выводы, сделанные в работе [3], позволяют надеяться на то, что в отличие от известных способов создания электропроводящих материалов путем составления композиции или применения высоких давлений [4–6] можно найти новые способы, которые бы обеспечили решение задачи создания электропроводящих материалов, изменения только условия самоармирования в отсутствие высоких давлений и исключая присущие известным методам получения электропроводящих материалов недостатки [6].

Один из путей активации электропроводности — изменение условий кристаллизации в слоях разной толщины. Очевидно, что при одних и тех же условиях кристаллизации в слоях одинаковой толщины полимеры различного химического состава способны давать кристаллиты различной структуры, находящиеся в аморфной матрице более или менее структурированной. Это может привести к тому, что при одинаковых размерах кристаллитов и аморфных слоев между ними величина электропроводности будет различной вследствие, например, различий контактных разностей потенциалов на границах кристаллит — аморфная матрица или на границах микронеоднородностей в случае аморфных полимеров, возникших из-за разных распределений электронных плотностей.

Экспериментальные результаты работы [5] и других показали, что наиболее высокой электропроводностью обладают пленки полимеров, содержащие обычно мелкие зерна кристаллической фазы.

В задачу настоящей работы входило экспериментальное исследование пленок кристаллизующихся ПУ на основе полистиленгликольадипината (ПУ-I), полибутиленгликольадипината (ПУ-II) и 4,4'-дифенилметандизоцианата и пленок на основе полибутиленгликольадипината и изомеров 2,4- и 2,6-толуилендизоцианата в пропорции 20 : 80 (ПУ-III) с целью сопоставления с помощью акустических методов особенностей электронных процессов в них и выявления возможности обнаружения признаков проводящего и сверхпроводящего состояний в ПУ.

Используемые ПУ обладают в области плавления полиэфирного компонента ($M=2000$) эффектами оптического переключения и термооптической памяти [6].

Пленки ПУ получали свободным поливом растворов в ДМФА на стеклянную подложку и исследовали импульсным методом на частоте 0,66 МГц. Коэффициент поглощения ультразвука измеряли по первой полуволне сигнала, а скорость его распространения по времени задержки, сопоставляя исследуемый сигнал и сигнал с линии сравнения [7].

Электрическое сопротивление измеряли омметром Р383 с использованием измерительной ячейки прибора ТР-84М.

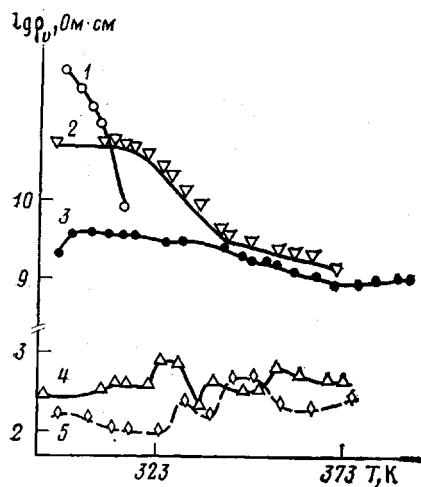


Рис. 1

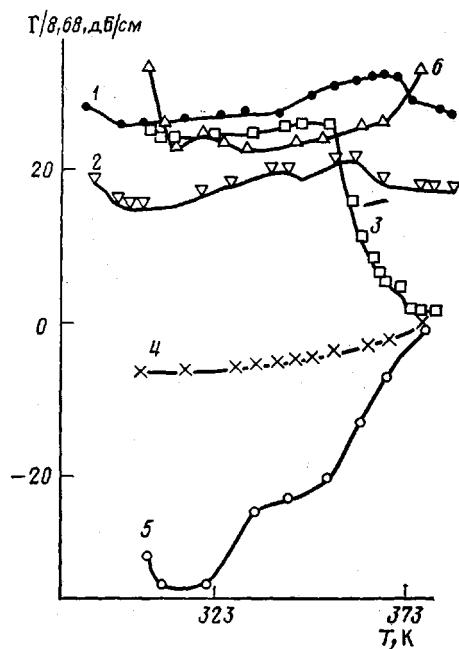


Рис. 2

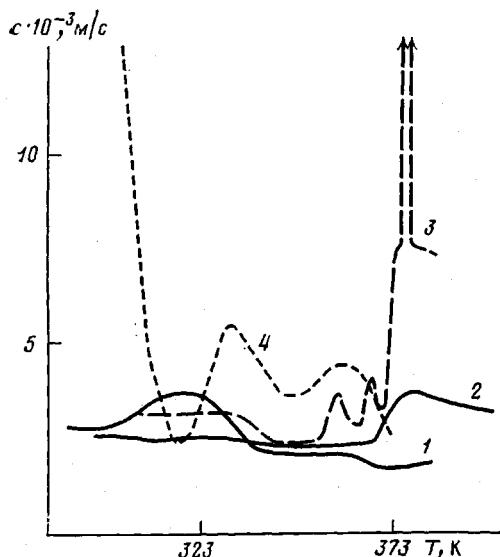


Рис. 3

Известно [2], что слои ПУ толщиной в несколько миллиметров являются высокоомными (рис. 1). Однако пленки ПУ-I, в отличие от других ПУ, имеющих толщину такого же порядка, имеют совершенно иные электрические (рис. 1) и акустические свойства (рис. 2 и 3).

Эксперимент показал, что пленки ПУ-I, толщина которых составляла 60–400 мкм (на порядок выше толщин, рассмотренных в работе [5]) уже при атмосферном давлении обладали электропроводностью, характерной для специально составленных электропроводящих композиций или полимеров, подвергнутых деформации сжатия. Очевидно, что при переходе к пленкам ПУ-I по сравнению с другими ПУ происходит более существенное увеличение вклада электронных процессов в электропроводность.

Рис. 1. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления:
1 – ПУ-I в слое толщиной 3 мм, 2 – пленка ПУ-II толщиной 500 мкм,
3 – пленка ПУ-III толщиной 260 мкм,
4 – пленка ПУ-I толщиной 325 мкм,
5 – повторное нагревание пленки ПУ-I

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука: 1 – ПУ-III, 2 – ПУ-II, 3 – ПУ-I, 4 – повторное нагревание ПУ-I, 5 – третье нагревание пленки ПУ-I, 6 – поперечный срез ответвления седалищного нерва человека

Рис. 3. Температурная зависимость скорости распространения ультразвука: 1 – ПУ-III, 2 – ПУ-II, 3 – ПУ-I, 4 – поперечный срез ответвления седалищного нерва человека

В отличие от других ПУ пленки ПУ-І обладали признаками присутствия в них электронов в свободном состоянии. К таким признакам можно отнести следующие: 1) обнаружение при повторных измерениях температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвуковых волн в ПУ-І отрицательных значений его величины, что характерно, как известно [7], для полупроводниковых материалов, имеющих свободные электроны (рис. 2); 2) низкие значения величины удельного объемного сопротивления (рис. 1), обычно присущие полимерам с добавками веществ, имеющих свободные электроны [5, 8]; 3) вырождение экспоненциальной зависимости электропроводности (рис. 1), характерной обычно для полимеров со связанными электронами [8]; 4) наличие максимумов [9] на температурной зависимости скорости распространения ультразвука (рис. 3) как у сверхпроводящих материалов.

Из изложенного выше следует, что изменение толщины слоя полимера само по себе еще не вызывает превращения из высокоомного в низкоомное состояние, хотя и стимулирует увеличение электронного вклада в электропроводность.

В зависимости от химической природы кристаллизующегося блока в пленках той же толщины в одном случае имеются свободные электроны, а в другом свободных электронов либо мало, либо они отсутствуют (рис. 1).

Размеры кристаллических зерен в пленках примерно одинаковой толщины, как показали наблюдения структур в поляризованном свете, близки. Более того, размер кристаллитов ПУ-ІІІ был даже несколько меньше, и они лучше агрегировали в цепочечную структуру. Размер кристаллитов ПУ-І только после двух повторных нагреваний становился сопоставимым вследствие их измельчения с размерами кристаллитов в высокоомном ПУ-ІІІ.

Тип кристаллической решетки при переходе от ПУ-І к ПУ-ІІ и ПУ-ІІІ, как известно [10], изменяется. Поэтому вполне возможно изменение величины внутренних электрических полей при переходе от одного ПУ к другому. Согласно работе [11], при получении пленок ПУ происходит разделение полиэфирного и уретанового компонентов так, что на стороне пленки, обращенной к воздуху, содержание полиэфирного компонента оказывается большим. Это также способствует образованию внутренних электрических полей, различных по величине в случае различного полиэфирного блока.

Отмеченный в эксперименте факт усиления ультразвука пленками ПУ-І показывает, что в ПУ-І в отличие от других ПУ, внутренние электрические поля значительно по величине. Только при наличии достаточно сильного электрического поля скорость дрейфа свободных электронов образца достигает значений, больших скорости звука в образце, и становится возможной передача энергии от электрического поля ультразвуковой волны [7].

Состояние ПУ-І, соответствующее наличию в нем электрического поля, по-видимому, является более равновесным, так как при повторных нагреваниях образца именно это состояние оказывается предпочтительнее (рис. 2). Причем переход в это состояние сопровождается большими силовыми неустойчивостями во взаимодействии электронов. Скорость звука при повторном нагревании имеет, как в случае многих сверхпроводников и металлов [12], осциллирующий характер, который сглаживается при последующем нагревании.

Интересно сопоставить поведение ПУ-І с природными электропроводящими материалами (например, входящими в состав нервных волокон). С этой целью проведено измерение на поперечном срезе ответвления седалищного нерва человека (рис. 3). Сопоставление показало, что общим для поведения ПУ-І и нервного волокна является наличие больших по величине значений скорости ультразвуковых волн при некоторых температурах и неустойчивость значений скорости при изменении температуры. Это сви-

действует о сильном электромагнитном взаимодействии электронов и о его неустойчивости при изменении температуры.

Таким образом, анализируя результаты проведенных экспериментов, можно отметить, что в пленках ПУ-1 электронные процессы развиты наиболее существенно. Этот ПУ ближе других подходит по акустическим свойствам и электропроводности к веществам в проводящем состоянии, обнаруживающим признаки присутствия спаренных электронов. В частности, по некоторым свойствам он сходен с веществами нервных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В., Ольховиков О. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 226.
2. Волкова А. В., Домкин В. С., Демина А. И., Страхов В. В., Каган Г. И., Васильев В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 860.
3. Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 867.
4. Глауберман А. Е., Дроздов В. А., Дроздов М. А., Погапенко Я. Л. А. с. 498665 (СССР).—Опубл. в Открытия, изобретения, промышл. образцы, товарные знаки, 1976, № 1, с. 162.
5. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Овчинников А. А., Ениколов Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 6, с. 1386.
6. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Галашина Н. М. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1402.
7. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1979, с. 399.
8. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 376.
9. Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β-вольфрама. М.: Мир, 1977, с. 434.
10. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 205.
11. Hu C. B., Sung C. S. P. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 156.
12. Крэйнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми. М.: Атомиздат, 1978, с. 349.

Владимирский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
3.X.1984

УДК 541.64:539.2

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИ-γ-БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТ — ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Гинзбург Б. М., Сыромятникова Т. А., Френкель С. Я.,
Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д.,
Шабельс Б. М., Иванова Р. А.

Растворы поли-γ-бензил-L-глутамата (ПБГ) при определенных условиях находятся в ЖК-состоянии; мезофазы, образованные ПБГ, являются хорошими моделями биологических систем [1].

Кроме ЖК-аналогов среди биологических структур особую роль играют гели, которые могут быть как изотропными, так и анизотропными. Пример гелей в человеческом организме — большая часть соединительных тканей, синовиальные жидкости, стекловидное тело между хрусталиком и сетчаткой глаза и т. д.

Однако растворы ПБГ могут быть исследованы не только как модельные объекты для изучения лиотропных жидких кристаллов, но и для изучения гелеобразного состояния.

В литературе показано, что в зависимости от растворителя, концентрации полимера и прочих условий молекулы ПБГ в растворе могут иметь конформацию гауссова клубка, α-спирали или образовывать β-структуры [2–5]. Для перехода в ЖК-состояние необходимым условием является