

УДК 541.64:537.312

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.

Рассмотрено влияние надмолекулярной структуры на проводимость полимеров. Предполагается, что перенос электронов осуществляется солитонами гравитационных волн по «опушкам» фибрилл. Найдены характерные температуры, которые определяют области проводимости металлического типа или проводимости, реализуемой по активационному механизму. Сформулированы требования к полимерам и композициям на их основе, необходимые для получения проводимости металлического типа.

Экспериментальные исследования проводящих полимеров [1, 2] показывают, что наряду с рассмотренными в работах [3–5] механизмами проводимости существенную роль играет надмолекулярная структура (НМС). Так, например, все легированные полиацетилены, имеющие проводимость металлического типа, обладают фибрillярной НМС, причем, как это было показано в работе [6], проводимость осуществляется в основном по краю фибриллы (диаметр фибриллы $\sim 200 \text{ \AA}$, толщина «металлической области» $\sim 5 \text{ \AA}$). Очень примечательны в этом смысле результаты, полученные в работе [7], когда легирование химическим путем привело к незначительному увеличению проводимости ПММА и ПА, в то время как физическое диспергирование при малом количестве легирующих добавок очень сильно увеличило проводимость. Более подробно роль морфологического фактора в проводимости легированных полимеров обсуждена в обзоре [8].

Ввиду того, что НМС может существенно влиять на проводимость легированных полимеров, оценим вклад НМС в проводимость таких систем на основании предложенного в работе [9] механизма образования НМС. Найденные ниже соотношения позволяют сформулировать ряд требований к типу НМС, их геометрическим размерам, а также к полимерам, образующим сами НМС.

Согласно работе [9], образованная глобулами-макромолекулами НМС должна состоять из плотного ядра (сферы, если это глобулярная НМС, или цилиндра, если это фибрillярная НМС) и рыхлой «опушки», причем толщина опушки H значительно меньше радиуса ядра R .

Рассмотрим распространение гравитационных волн в опушке, обусловленных тепловыми возмущениями. Заметим, что здесь речь идет о гравитационных волнах такого типа, которые образуются на воде под действием ветра или движения корабля [10]. Так как $H/R \ll 1$, имеем ситуацию, которая возникает на «мелкой воде» (в прибрежной зоне), когда длина волны λ значительно больше глубины (в данном случае толщины опушки H). Распространение волны конечной амплитуды на «мелкой воде» описывается с помощью нелинейного уравнения Кортевега – де Вриза [11], которое имеет вид

$$h_x - \frac{1}{H} hh_x - \frac{\varepsilon^2 H^2}{9} h_{xxx} = 0, \quad (1)$$

где h – амплитуда волны, $h=f(x)$; H – глубина невозмущенного водного слоя (в нашем случае толщина опушки фибриллы); ε – некоторый малый параметр разложения; $h=H+\varepsilon^2 \eta_1 + \varepsilon^4 \eta_2 + \dots$; η_1, η_2 – функции, которые

определяются в процессе решения задачи; h_x , h_{xxx} – первая и третья производные по x от h .

Уравнение (1) в качестве одного из решений имеет уединенную волну (солитон), распространяющуюся без изменения формы и способную к переносу энергии и массы. Солитонное решение h_s с точностью до константы можно записать как

$$h_s = a \operatorname{sech}^2 \alpha x, \quad (2)$$

где a – амплитуда солитона, $\alpha = \frac{1}{2H} \sqrt{\frac{3a}{H}} = \frac{1}{\delta}$, δ – ширина солитона.

Скорость распространения солитона

$$v_s = \sqrt{gH} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{a}{H} \right)$$

Рассмотрим теперь, как осуществляется захват и перенос электронов солитонами, распространяющимися на опушке. Так как солитоны на «мелкой воде» связаны с потенциальным движением, деформации межмолекулярных и химических связей макромолекулы не происходит, т. е. опушка является несжимаемой. Взаимодействие электрона с солитоном, которое в работе [12] названо электронно-конформационным взаимодействием $\sigma_{\text{экв}}$, возникает из-за того, что в солитоне происходит локальная перестройка поворотных изомеров в направлении движения солитона и пропорциональное его амплитуде h_s . При этом свободные потенциальные ямы поворотных изомеров будут тоже перемещаться вместе с солитоном. В результате на пути движения электрона в солитоне возникнет потенциальный барьер

$$W(x) = - \frac{\sigma_{\text{экв}} h_s}{\operatorname{ch}^2 \alpha x} = - \frac{\Delta V}{\operatorname{ch}^2 \alpha x},$$

где ΔV – величина потенциального барьера внутри поворотного изомера.

Уравнение движения электрона в солитоне будет иметь вид

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} \left(E + \frac{\Delta V}{\operatorname{ch}^2 \alpha x} \right) \Psi = 0, \quad (3)$$

где Ψ – волновая функция электрона, m^* – эффективная масса электрона, учитывающая электрон-фононное взаимодействие его с полимерной цепью. Согласно работе [4], $m^* \approx 6m_e$, m_e – масса свободного электрона.

Решение уравнения (3) дано в работе [13]. Согласно этой работе, уровни энергии электрона

$$E_n = - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m^*} \left[-(1+2n) + \sqrt{1 + \frac{8m^* \Delta V}{\alpha^2 \hbar^2}} \right]$$

Полагая, так же как в работе [4], что потенциальная яма может захватить только один электрон с уровнем E_0 , а все остальные уровни $E_1=0, E_2, \dots >0$, найдем соотношение между m^* и параметрами солитона ΔV и α . Из условия $E_1=0$ следует, что

$$m^* = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{\Delta V}$$

Или, деля m^* на m_e и выражая α через ширину солитона δ , согласно формуле (2), получим

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\hbar^2}{m_e \delta^2 \Delta V}$$

Учитывая, что в полимерах $\Delta V \approx 2 \cdot 10^{-20}$ Дж, что соответствует 0,13 эВ, выражение m^*/m_e можно записать

$$\frac{m^*}{m_e} \approx \frac{52}{\delta^2}$$

При $m^*/m_s=6$, как в работе [4], $\delta \approx 3$ Å, т. е. ширина солитона соответствует размеру повторяющегося звена полиацетилена. Таким образом, найденная в работе [4] эффективная масса электрона является максимальной в случае электронно-конформационного взаимодействия.

В области металлической проводимости зависимость проводимости полимера в целом σ от геометрических характеристик НМС и температуры T можно получить, воспользовавшись классической формулой проводимости Друде [14] и учитывая, что в проводящем состоянии находится только опушка,

$$\sigma = \frac{e_s^2}{M_s} n \tau \frac{S_{\text{оп}}}{S_f}, \quad (4)$$

где e_s — заряд солитона; M_s — масса солитона; n — число носителей заряда, приходящихся на единицу объема опушки фибриллы; $S_{\text{оп}}$ — площадь поперечного сечения опушки, равная $2\pi R_f H$; R_f — радиус фибриллы; H — толщина опушки; S_f — площадь поперечного сечения фибриллы, равная πR_f^2 ; τ — время рассеяния солитона; $\tau = \lambda_f/v_s$; λ_f — длина фибриллы; v_s — скорость солитона.

Выражение (4) после раскрытия смысла входящих в него параметров $S_{\text{оп}}$, S_f , τ и v_s , можно записать

$$\sigma = \sigma_0 f(T), \quad (5)$$

где $\sigma_0 = \frac{2e_s^2}{M_s \sqrt{g/l_0}} \frac{\lambda_f}{R_f} n$. Величина σ_0 от температуры не зависит и цели-

ком определяется типом и концентрацией легирующей добавки через n , размером НМС (через λ_f/R_f), химическим строением повторяющегося звена через l_0 , $l_0 \sim V_0^{1/3}$. V_0 — ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена, $f(T) = \frac{(H/l_0)^2}{1+a/2H}$, $f(T)$ — функция, определяющая температурную зависимость проводимости.

Температурная зависимость σ из выражения (5) определяется в основном температурной зависимостью толщины опушки H . Согласно работе [15], в объемном приближении

$$H = \frac{l}{\sqrt{-2Bn_g}}, \quad (6)$$

где l — размер сегмента; $l = l_0 \exp(\Delta E/k_B T)$; l_0 — длина звена; ΔE — разность энергий поворотных изомеров; B — вироальный коэффициент; n_g — плотность в сердцевине глобулы, которая по порядку величины равна плотности полимера.

Опушка, согласно работе [16], имеет две характерные точки: $T_{\text{кр}}$ — критическая температура полимера, когда происходит переход глобула — клубок, и T^* — температура, когда опушка исчезает. Соответственно относительно этих температур вироальный коэффициент B можно записать как

$$-2B = \beta \frac{T_{\text{кр}} - T}{T - T^*}, \quad (7)$$

$$\text{а } H = \frac{l_0}{\sqrt{\beta n_g}} \varphi(T), \text{ где } \varphi(T) = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \left(\frac{T - T^*}{T_{\text{кр}} - T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Полагая, что β и a от температуры не зависят, получим, что зависимость $\sigma(T)$ имеет четыре характерные точки

$$\begin{aligned} T &= T^*, \text{ где } \sigma(T^*) = 0 \\ T &= T_{\text{кр}}, \text{ где } \sigma(T_{\text{кр}}) \rightarrow \infty \end{aligned}$$

$$T = T_{\max} = \frac{T_{kp} + T^* + (T_{kp} - T^*) \sqrt{1 - \frac{2k_B T_{kp} T^*}{\Delta E (T_{kp} - T^*)}}}{2 \left[1 + \frac{k_B}{2\Delta E} (T_{kp} - T^*) \right]} \quad (8)$$

$$T = T_{\min} = \frac{T_{kp} + T^* - (T_{kp} - T^*) \sqrt{1 - \frac{2k_B T_{kp} T^*}{\Delta E (T_{kp} - T^*)}}}{2 \left[1 + \frac{k_B}{2\Delta E} (T_{kp} - T^*) \right]} \quad (9)$$

Температуры T_{\max} и T_{\min} соответствуют $\sigma(T_{\max}) = \sigma_{\max}$, а $\sigma(T_{\min}) = \sigma_{\min}$ и определяются из условия $\partial\Phi(T)/\partial T = 0$.

Участок от T_{\max} до T_{\min} — область проводимости полимера металлического типа. Ее размер зависит от T_{kp} , T^* и ΔE , которые определяются химическим строением и способом формования полимера. При определенных условиях, когда $T_{\max} = T_{\min}$, полимер не будет иметь участка с металлическим характером проводимости и проводимость будет носить активационный характер. Это условие можно получить из выражений (8), (9) и оно имеет вид

$$\frac{2k_B T_{kp} T^*}{\Delta E (T_{kp} - T^*)} \leq 1 \quad (10)$$

Чтобы оценить T^* и T_{kp} , входящие в выражение (10), конкретизируем смысл этих температур. В работах [17, 18] показано, что в области температуры σ_{\max} (у нас T^*) имеет место резкое уширение линий ЯМР [18] и излом дилатометрической кривой [17]. Авторы работы [17] связывают эти изменения с переходом части полимера в стеклообразное состояние. Учитывая отмеченный выше факт, будем отождествлять T^* с температурой стеклования T_c , когда опушка фибриллы НМС переходит в стеклообразное состояние. Температуру T_{kp} будем связывать с температурой плавления, так как большинство проводящих полимеров находятся в кристаллическом состоянии.

Так как $T_{kp} = T_{pl}$, $T^* = T_c$, написанное выше условие (10) примет вид

$$T_c \leq \frac{\Delta E}{2k_B} \left(1 - \frac{T_c}{T_{pl}} \right) \quad (11)$$

Поскольку $\Delta E \leq \Delta U$, где ΔU — высота потенциального барьера в поворотном изомере, а согласно правилу Бимена $T_c/T_{pl} = 2/3$, то $T_c \leq \Delta U / 6k_B$. Обычно в полимерах $\Delta U \approx 12,6$ кДж/моль. Поэтому $T_c \leq 250$ К.

Имеющиеся экспериментальные данные [19] для аморфных ароматических полимеров и композиций на их основе подтверждают сделанные выше выводы. Ароматические полимеры с высокой температурой стеклования с введенными в них малыми добавками элементоорганических соединений обладают проводимостью активационного типа. Наблюдается снижение электрического сопротивления с повышением температуры. Одновременно следует заметить, что даже небольшое количество металла или его окислов, высвобождающихся из элементоорганического соединения в процессе нагревания самой пленки, приводит к резкому возрастанию проводимости [19], что можно объяснить формированием проводящих структур только в опушках глобул или фибрill.

Таким образом, можно сформулировать следующие требования к полимерам, чтобы они имели металлический характер проводимости: чередование сопряженных связей [3]; минимальное значение T_c/T_{pl} ; из полимеров с минимальной величиной T_c/T_{pl} необходимо взять полимеры с максимальной величиной ΔE , т. е. в проводимость вносят вклад только те состояния поворотного изомера (а поворотный изомер обычно характеризуется только двумя гош-состояниями — левым и правым), которые характеризуются

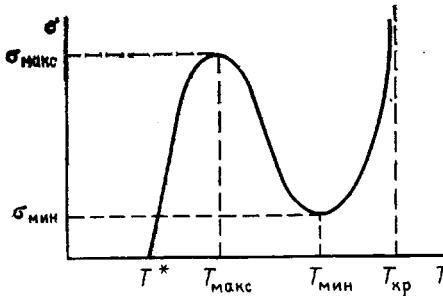
наибольшей разностью энергий поворотных изомеров. Кроме того, ядро фибриллы предпочтительно должно находиться в кристаллическом состоянии. Если ядро фибриллы находится в аморфном состоянии, область металлической проводимости у полимера, как правило, отсутствует.

На рисунке изображена температурная зависимость σ . Полученная зависимость для легированного полимера аналогична температурной зависимости проводимости кристаллического полупроводника, когда носители ми являются поляроны [20].

Из выражения (5) следует, что с помощью НМС можно существенно повлиять на величину σ_0 проводимости полимеров — это достигается получением НМС с большими длинами фибрилл λ_f . Большую λ_f можно получить либо в процессе формирования НМС, либо за счет ориентации полимера.

Как показывают экспериментальные данные [21], при ориентации полиацетилена его проводимость растет. Аналогичное явление (влияние ориентации на перенос) наблюдается при диффузии газов в полимерах [22, 23], что свидетельствует об общности этих механизмов (проводимости и переноса), обусловленных солитонами в опушке НМС.

Структура формулы (5) показывает, что вклад в проводимость вносит не вся фибрилла, а только ее незначительная часть — опушка, так как сердцевина фибриллы, как и в случае с полиацетиленом, вытесняет



Качественный характер температурной зависимости проводимости полимеров $\sigma=f(T)$

легирующие добавки. Поэтому для существенного повышения проводимости необходимо получать такие НМС, чтобы у них радиусы фибрилл R_f имели минимальные значения. В этом плане представляется заманчивой идея использования блок-сополимеров, которые также могут образовывать структуры типа фибриллярных (микрофибриллярные) при расслоении. При этом, если в качестве одного из блоков сополимера, попадающих в опушку, взять сопряженный полимер (полупроводник, например, полиацетилен), а в качестве другого блока, попадающего в ядро фибриллы, взять полимер, кристаллизующийся и имеющий высокую температуру плавления, проводимость полимера с такой микрофибриллярной структурой можно значительно увеличить, что продемонстрировано в работе [24]. Блок-сополимеры имеют еще одно преимущество. Если в гомополимере ядро фибриллы находится в стеклообразном состоянии, нельзя получить металлическую проводимость. В блок-сополимере из-за разных температур стеклования ядра фибриллы и опушки можно получить металлическую проводимость, даже при стеклообразном состоянии ядра фибриллы.

Кроме того, размеры фибрилл НМС можно регулировать традиционными способами: путем подбора растворителя, тепловой обработкой, через ММР (определить, какие ММ дают максимальное значение H/R_f).

Из выражения (5) также следует, что на проводимость можно повлиять путем подбора и увеличения концентрации легирующих добавок, как сейчас и поступают со всеми проводящими полимерами. Однако этот способ имеет ограниченные возможности, поскольку из-за малой толщины опушки очень быстро наступает ее 100%-ное легирование.

До сих пор речь шла о проводимости фибриллы в направлении ее оси. Однако в полимерах, имеющих фибриллярную НМС, можно говорить и о проводимости в направлении, перпендикулярном оси фибриллы, если солитон совершает спиральное движение по поверхности фибриллы и возбуждает солитоны на поверхностях соседних фибрилл. В этом случае возникает ситуация, чем-то напоминающая проводимость в «сверхрешетке» [25].

Примененный выше подход для описания проводимости полимеров не является единственным. В настоящее время аналогичные вопросы анализируются с позиций теории протекания. Однако рассматриваемая там

среда является, как правило, полностью неупорядоченной. Вопросы, связанные с характером и строением НМС требуют учета степени упорядоченности системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heeger A. J. // *Comments Solid State Phys.* 1981. V. 10. № 2. P. 53.
2. Kawaguchi A., Isoda S., Petermann J., Katayama K. // *Colloid and Polymer Sci.* 1984. V. 262. № 6. P. 429.
3. Овчинников А. А., Украинский И. И., Квенцель Г. Ф. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 81.
4. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 4. p. 2099.
5. Бразовский С. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1980. Т. 78. Вып. 2. С. 677.
6. Rice M. J., Timonen J. // *Phys. Letters.* 1979. V. 73A. № 4. P. 368.
7. Tanaka M., Uno T. // *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.* 1980. № 8. P. 1260.
8. Epstein A. J., Miller J. S. // *Scient. Amer.* 1979. V. 241. № 4. P. 48.
9. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1365.
10. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., 1954. 796 с.
11. Сретенский Л. Н. Теория волновых движений жидкости. М., 1977. 816 с.
12. Волькенштейн М. В. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1971. № 6. С. 805.
13. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Квантовая механика (перелягистская теория). М., 1963. 704 с.
14. Харрисон У. Теория твердого тела. М., 1972. 616 с.
15. Либшиц Е. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. Вып. 3. С. 353.
16. Либшиц Е. М., Гросберг А. Ю. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1973. Т. 65. Вып. 6(12). С. 2439.
17. Steinitz M. O., Vallee R. // *Solid State Commun.* 1984. V. 52. № 11. P. 899.
18. Ikehata S., Druy M., Woerner T., Heeger A. J., Mac Diarmid A. G. // *Solid State Commun.* 1981. V. 39. № 11. P. 1239.
19. Никольский О. Г., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Механика композитных материалов. 1980. № 5. С. 901.
20. Морт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М., 1982. 368 с.
21. Chiang C. K., Gau S. C., Park Y. W., Heeger A. J., Mac Diarmid A. G. // *Bull. Amer. Phys. Soc.* 1978. V. 23. № 3. P. 304.
22. Smith T. L., Adam R. E. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 13. P. 299.
23. Музовская Н. Ю., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2624.
24. Galvin M. E., Wnek G. E. // *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints.* 1984. V. 25. № 2. P. 229.
25. Келдыш Л. В. // Физика твердого тела. 1965. Т. 4. С. 2265.

Всесоюзный центральный
научно-исследовательский
институт охраны труда

Поступила в редакцию
25.IV.1986

EFFECT OF MORPHOLOGY ON CONDUCTIVITY OF POLYMERS

Matveev Yu. I., Askadskii A. A.

Summary

The effect of supermolecular structure on conductivity of polymers is discussed. The electrons transfer is assumed to be perform by solitons of gravitational waves in fibrils «edges». The characteristic temperatures related with the regions of conductivity of the metalline type or following the activation mechanism were found. The requirements to polymers and their compositions to obtain the conductivity of the metalline type are formulated.