

При низких глубинах додирования резко повышается вклад в процесс додирования побочных реакций. Можно предположить, что заряженные состояния, возникающие при обработке пленок полиацетилена HCl, вызваны не прямым взаимодействием полиацетилена с HCl, а додированием полиацетилена продуктами взаимодействия HCl с остатками катализатора [11], или взаимодействием HCl с гидроксильными и гидроперекисными группами окисленного полиацетилена по схеме, предложенной Фрумкиным для объяснения механизма образования на полисопряженных системах двойного электрического слоя [12].

Таким образом, можно утверждать, что непосредственное взаимодействие полиацетилена с HCl не сопровождается образованием заряженных состояний. Появление незначительной доли заряженных состояний при обработке HCl пленок полиацетилена вызвано действием примесей. Вероятно, взаимодействие полиацетилена с HCl протекает за счет образования комплекса с переносом заряда, например, комплекса полимерной цепи с протоном. В таких комплексах доля переноса заряда в основном состоянии значительно меньше единицы. Образование комплекса с переносом заряда позволяет объяснить низкую проводимость полиацетилена, обработанного HCl, и высокий коэффициент фотопреобразования на контакте с Al. Цис-транс-изомеризация является следствием образования комплекса и может быть использована для наблюдения за кинетикой процесса при использовании цис-полиацетилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. McDiarmid A. G., Kaner R. B., Mammone R. J., Heeger A. J. // J. phys. colloq. 1983. V. 44. P. 3.
2. Mammone R. J., McDiarmid A. G. // Synt. Met. 1984. V. 9. P. 143.
3. Pron A., Budrowski G., Prsytki Y. // Polymer. 1984. V. 24. № 8. P. 1294.
4. Tanaka M., Watanabe A., Watanabe A., Tanaka I. // J. Chem. Sci. 1981. V. 17. № 1-5. P. 131.
5. Horovitz B. // Sol. State Commun. 1982. V. 41. № 10. P. 729.
6. Chen Y. C., Ni F. L., Shiramatsu T., Izeng S. S. // Polymer Commun. 1984. V. 25. № 10. P. 345.
7. Tsukamoto J., Ohigashi H., Matsumura K., Takahashi A. // J. Appl. Phys. 1981. V. 2. P. 127.
8. Wegner G. // Makromolek. Chem. Suppl. 1981. № 4. S. 155.
9. Edwards J., Fisher R., Vincent B. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 3. S. 393.
10. Jolivet M., Cadene M., Abadie J. M., Abadie J. M., Rolland M. // Phys. Stat. Sol. A. 1984. V. 28. № 1. P. 257.
11. Pron A., Budrowski C. // Synth. Met. 1984/85. V. 10. P. 79.
12. Кучинский Е., Бурштейн Р., Фрумкин А. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. № 4. С. 441.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VI 1987

УДК 541.64 : 537.2

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ 1 — ПОЛИМЕР — МЕТАЛЛ 2

Гольдаде В. А., Воронежцев Ю. И., Пинчук Л. С.

Протекание термостимулированных токов в системах металл 1 — полимер — металл 2 (M₁ — П — M₂) приводит к электрической поляризации полимера, возникновению электретного состояния [1, 2]. Новый тип поляризованного состояния получил название металло полимерные электреты [3]. Изучение термостимулированных токов в системах M₁ — П — M₂

позволило высказать предположение об электрохимической природе напряжения разомкнутой цепи, возникающего между электродами [4, 5].

В работах [6, 7] была предложена электрохимическая модель, в которой электродные реакции на поверхности раздела металл — полимер рассматриваются как основа возникающего напряжения разомкнутой цепи. Если систему М1 — П — М2 представить как гальванический элемент с твердым электролитом, то в зоне контактирования полимера с металлом должны протекать электродные процессы, сопровождающиеся образованием новых веществ — продуктов электрохимических реакций. Предположение о возможности образования металлоорганических соединений, которые при термостимулированной деполяризации (ТСД) разрушаются, генерируя ток, позволяет объяснить тот факт, что заряд электрета, измеренный индукционным методом, значительно меньше заряда ТСД [2].

В настоящей работе исследованы некоторые особенности электрической поляризации полимеров в контакте с металлами, обусловленные образованием и разрушением металлоорганических соединений.

Использовали полимерные пленки толщиной 200 ± 10 мкм, полученные методом горячего прессования между электродами из металлической фольги. Оптимальные режимы изготовления металлонаполненных электретов, полученных при поляризации между электродами из разнородных металлов, а также значения эффективной поверхностной плотности заряда, измеренной бесконтактным индукционным методом [8], приведены в табл. 1. Объемный заряд исследовали методом ТСД. Для этого от поляризованного образца отслаивали электроды, снимали поверхностный заряд, окуная пленку в спирт, вакуумным напылением наносили на обе стороны образца электроды из алюминия и проводили деполяризацию. Скорость нагревания образцов при ТСД составляла 3 град/мин. Для сравнения термодеполяризации подвергали также неполяризованные образцы, т. е. полимерные пленки, термообработанные в режиме поляризации, но с разомкнутыми электродами. Результаты электрофизических измерений дополняли исследованиями теплофизических свойств (Q-1000, ДСК-2) и структуры полимерных материалов (UR-20; ДРОН-2,0; МХ-1303).

На рис. 1 приведены термограммы образцов поливинилбутираля (ПВБ) и пентапласта, поляризованных в контакте с электродами из меди и алюминия. Анализ температурной зависимости тока ТСД, имеющей несколько экстремумов, показывает, что образование поляризационного заряда происходит по разным механизмам. Для ПВБ (рис. 1, а, кривая 1) первый максимум находится в области стеклования ($\sim 60^\circ$) и обусловлен, по-видимому, релаксацией заряда, образовавшегося вследствие электронной эмиссии при расслаивании адгезионного соединения полимер — металл. Об этом свидетельствует тот факт, что такой же максимум тока проявляется на термограмме образца, термообработанного в режиме поляризации с разомкнутыми электродами (рис. 1, а, кривая 2). Поскольку релаксационные параметры заряда деполяризации связаны со структурой полимера, можно ожидать примерного равенства или близкого сходства значений энергии активации процесса, обусловливающего первый пик на термограмме, и энергии активации сегментальной подвижности. Действительно, значения этих величин равны соответственно 1,28 и 1,14 эВ [8], т. е. увеличение сегментальной подвижности в области температуры стеклования и вызванное им разрушение ловушек приводят к высвобождению заряда и появлению пика на термограмме ТСД.

Аналогичный пик, только в области температуры плавления ($\sim 180^\circ$), наблюдается на термограммах образцов из частично кристаллического пентапласта, как поляризованного, так и неполяризованного (рис. 1, б). Происхождение второго и третьего пиков обусловлено особенностями поляризации полимера в контакте с разнородными металлами, так как на термограмме неполяризованных образцов они отсутствуют (рис. 1, кривые 2).

Ранее было экспериментально установлено, что поляризация полимера в контакте с разнородными металлами сопровождается переходом метал-

Таблица 1

Режимы изготовления и заряды металлополимерных электретов

| Полимер | Температура поляризации, °С | Время поляризации, мин | $\sigma_{\text{эф}}$ (нКл/см²) для пар электродов | | | | | | | $t_{\text{хр}}^{**}$, сут | |
|------------------------|-----------------------------|------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|----|
| | | | Al—Cu | Zn—Cu | Fe—Cu | Ni—Cu | Ti—Cu | Al—Cu | Al—Pt | | |
| ПЭ | 165 | 120 | 1,8 | 1,5 | 1,1 | 0,8 | 0,5 | — | 0,4 | 0,7 | 14 |
| ПВБ | 134 | 65 | 15,0 | 8,5 | 2,0 | 6,0 | 4,0 | 1,2 | 2,0 | 4,2 | 12 |
| Пентапласт | 205 | 110 | 7,0 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 8,5 | 1,5 | 2,5 | 8,0 | 20 |
| ПВХ | 130 | 90 | 3,1 | 2,8 | 1,5 | 1,4 | 3,1 | 0,2 | 2,1 | 2,3 | 19 |
| ПП | 160 | 170 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 0,9 | — | 1,1 | 1,0 | 24 |
| ПС | 140 | 85 | 7,0 | 4,5 | 4,5 | 4,3 | 5,1 | 0,8 | 2,5 | 2,0 | 30 |
| ПА | 220 | 80 | 7,0 | 6,0 | 6,0 | 3,1 | 3,1 | 0,5 | 4,1 | 4,5 | 25 |
| Эпоксидная смола ЭД-40 | 40 | 24 ч * | 2,4 | 2,0 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 0,2 | 1,5 | 1,5 | 23 |

* Время отверждения.

** Время хранения электрета, в течение которого $\sigma_{\text{эф}}$ уменьшается в e раз.

ла из электродов в полимерную матрицу. Следы металлов в поляризованных образцах зарегистрированы методами аналитической химии и микрорентгеноспектрального анализа, причем металлическая структура идентифицирована на глубине до 20–30 мкм [9, 10]. Однако до сих пор оставался неясным механизм перехода металла в полимер. В работах [2, 3] нами обсуждались три возможных механизма поляризации полимеров в контакте с металлами: диффузия атомов и ионов металла в полимер, инжекция электронов, образование металлоорганических соединений. Полученные новые данные свидетельствуют о том, что первый и третий из

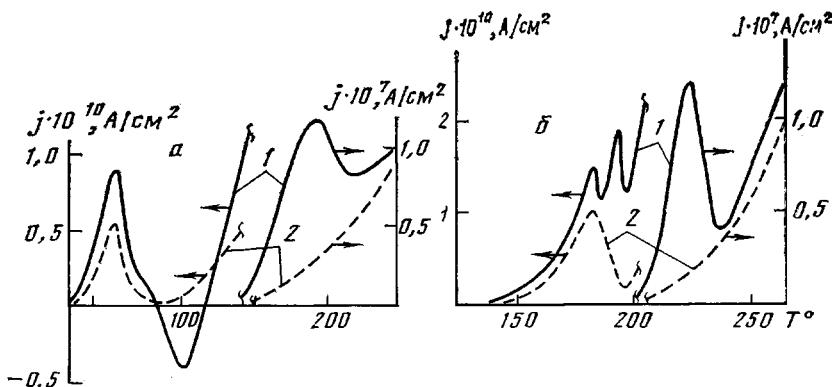


Рис. 1. Температурные зависимости плотности токов ТСД для ПВБ (а) и пентапласта (б) для замкнутых (сплошные) и разомкнутых электродов (штриховые линии)

них могут рассматриваться как ступени или стадии одного процесса. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Факт образования металлоорганических соединений при контактном окислении полимеров на границе с металлом установлен в работе [11]. Более того, показано [12], что при ТСД полимерных электретов возможны окислительно-восстановительные реакции, протекающие с переменой валентности металла и приводящие к образованию металлоорганических соединений и свободных носителей зарядов. Анализ ИК-спектров поляри-

Таблица 2

**Изменение оптической плотности D полосы поглощения 1610 см^{-1}
в ИК-спектрах пленок из ПВБ**

| $h, \text{ мкм}$ | D при $\tau, \text{ мин}$ | | | | |
|------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
| | 20 | 50 | 90 | 120 | 180 |
| 0 | 0,02 | 0,04 | 0,09 | 0,11 | 0,12 |
| 10 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,08 | 0,09 |
| 20 | 0 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,07 |
| 30 | — | 0,01 | 0,03 | 0,05 | 0,05 |
| 40 | — | 0 | 0,02 | 0,04 | 0,05 |
| 50 | — | — | 0,01 | 0,03 | 0,03 |
| 60 | — | — | 0 | 0,01 | 0,01 |
| 70 | — | — | — | 0 | 0,01 |
| 80 | — | — | — | — | 0 |

Примечание. Пленки поляризовали между электродами Cu—Al. Температура поляризации 410° ; h — толщина слоя, снятого со стороны Cu-электрода; τ — время поляризации.

зованных образцов из ПВБ и ПЭ позволил сделать вывод об образовании медных солей карбоновых кислот в приэлектродном слое полимера при поляризации в контакте с парой металлов Cu—Al. Накопление металлсодержащих соединений происходит в слое полимера толщиной до 80 мкм (табл. 2). В контрольных образцах также обнаружены соли карбоновых кислот, однако после снятия приэлектродного слоя толщиной 20–30 мкм соответствующая им полоса поглощения 1610 см^{-1} исчезает.

Обобщая полученные результаты и опираясь на известные данные, можно предположить механизм поляризации полимеров в системах M1—П—M2 как сочетание электрической и электрохимической поляризации. При работе гальванической пары, образованной двумя электродами и полимерной прослойкой, происходит электрохимическая поляризация, сопровождающаяся изменением состояния поверхности электродов и образованием в приэлектродных слоях полимера новых веществ. По температурной шкале процесс поляризации можно разделить на три этапа (рис. 2). На первом этапе в результате электрохимических реакций металла с присутствующими в полимере карбоновыми кислотами происходит образование в прикатодной области частиц солей карбоновых кислот.

$C, \text{ отн. ед.}$

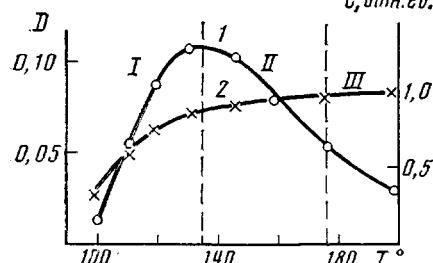


Рис. 2. Влияние температуры поляризации ПВБ в контакте с Cu—Al на оптическую плотность полосы 1610 см^{-1} в ИК-спектрах (1) и количество металлической меди в образце (2)

Наиболее вероятными зонами локализации этих частиц являются пустоты и дефекты полимерной матрицы, по которым могут диффундировать ионы металла [13].

Во второй температурной зоне происходит разложение образовавшихся солей с выделением металлических частиц. В третьей высокотемпературной зоне соли практически отсутствуют, а металлические частицы, возможно, начинают окисляться.

На основе изложенных представлений можно объяснить высокотемпературный пик на кривых ТСД, соответствующий аномально большому заряду. Разложение накопленных в прикатодной зоне металлоорганических соединений приводит к возникновению в полимерной прослойке неравновесного распределения носителей электрического заряда по нормали к поверхности электродов. Восстановление равновесия, сопровождающееся

переносом зарядов внутри полимера, обуславливает протекание тока во внешней цепи. ТСД образцов, поляризованных в режиме III и не содержащих солей карбоновых кислот, сопровождается окислением металла, что также может вызывать появление неравновесного распределения носителей электрического заряда.

В приэлектродных слоях полимера, контактирующих с анодом (Al), не обнаружено следов металлоорганических соединений. По-видимому, ионы алюминия переходят в полимер по фарадеевскому механизму, локализуясь на структурных ловушках и обеспечивая тем самым наличие σ_{eff} в металлокомплексных электретах. Кроме того, электретный заряд может быть обусловлен поляризацией Максвелла — Вагнера на поверхностях раздела частиц металлоорганических соединений и полимера.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что механизм возникновения электретного заряда, обусловленный образованием и разрушением металлоорганических соединений, может играть важную роль в процессе электрической поляризации полимеров в системах M1 — П — M2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 132.
2. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1985. № 3. С. 48.
3. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987. 231 с.
4. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 575.
5. Belyi V. A., Goldade V. A., Neverov A. S., Pinchuk L. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 3193.
6. Ieda M., Sawa G., Nakamura Sh., Nishio Y. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 6. P. 2796.
7. Vrij A. K. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 5. P. 3764.
8. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 184 с.
9. Белый В. А., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 11. С. 65.
10. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 534.
11. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 2. С. 397.
12. Кузьминский А. С., Зайцева В. Д., Лежнев Н. Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1682.
13. Евдокимов Ю. А., Потеха В. Л. // Трение и износ. 1982. Т. 3. № 3. С. 478.

Институт механики
металлокомплексных
систем АН БССР

Поступила в редакцию:
20.VI 1987

УДК 541.64 : 547.315

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Аксенов В. И., Мурачев В. Б., Зиборова В. П.,
Аносов В. И.

Ранее нами показано, что при полимеризации диенов в присутствии никелевых [1] и хромовых [2] катализаторов Циглера — Натта введение дополнительного количества мономера после завершения первой стадии полимеризации приводит к возобновлению полимеризационного процесса. Часто для обеспечения на второй стадии тех же кинетических характе-