

ПАЦ. Минимальное содержание *транс*-изомера ~5% для синтеза, проведенного при 203 К.

Наличие в спектрах полосы поглощения 1370 см<sup>-1</sup> свидетельствует о слабом допировании ПАЦ в ходе полимеризации или формирования пленок [8]. Обработка пленки ПАЦ газообразным аммиаком с последующей отмыкой спиртом в инертной атмосфере приводит к уменьшению интенсивности полосы 1370 см<sup>-1</sup> (рис. 4, кривая 2). Это дает основание предполагать, что допирование ПАЦ вызывается остатками катализатора.

Измерения проводимости пленок ПАЦ, допированных иодом, показали, что максимальное значение проводимости для пленки содержащей 27 мол. % иода составляет 35 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Зависимость проводимости пленок ПАЦ от глубины допирования аналогична наблюдаемой для пленок, полученных по методу Ширакавы [7]. Проводимость допированных пленок падает во времени. За три месяца хранения на воздухе при комнатной температуре проводимость уменьшается на пять порядков.

Сравнение полученных результатов с описанными для пленок, полученных по методу Ширакавы, показывает, что основные характеристики пленок совпадают. Но метод получения пленок из суспензии имеет технологические преимущества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shirakawa H., Ikeda S. // Polymer J. 1971. V. 2, № 2. P. 231.
2. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. // Polymer J. 1973. V. 4. № 4. P. 460.
3. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
4. Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R., Jr., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. Y. // Appl. Phys. Letters. 1978. V. 33. № 2. P. 188.
5. Enkelmann V., Lieser G., Muller W., Wegner G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. B. 94. № 1. S. 105.
6. Horovitz B. // Solid State Commun. 1982. V. 41. № 10. P. 729.
7. Fincher C. R., Pubbles D. L., Heeger A. G., Drerey M. A., Matsumura G., MacDiarmid A., Shirakawa H., Ikeda S. // Solid State Commun. 1978. V. 27. P. 489.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12.II.1988

УДК 541(64+13)

## ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Гольдаде В. А.

Протекание тормостимулированного тока (ТСТ) в системах металл 1—полимер — металл 2 (Mt1—П—Mt2), происходящее без приложения внешнего электрического напряжения, приводит к электрической поляризации полимерной прослойки и образованию металлополимерных электретов (МПЭ). В работах [1, 2] рассмотрены некоторые механизмы электрической поляризации полимерных материалов в контакте с металлами, в том числе электрохимическое взаимодействие компонентов системы Mt1 — П — Mt2, приводящее к образованию металлоорганических соединений.

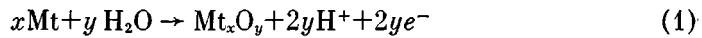
Аналогия между системой Mt1 — П — Mt2 и гальваническим элементом с высоким внутренним сопротивлением позволила качественно объяснить ряд экспериментальных данных, в частности образование электродвижущей силы разомкнутой цепи, диффузию ионов металла в объем полимера и другие. Однако если бы взаимодействие металлов-электродов и поли-

мерной прослойки в такой, например, системе, как Cu – П – Al, происходило, как в гальваническом элементе, наблюдалось бы преимущественное растворение алюминиевого электрода, а количество меди в поляризованных образцах не менялось бы по сравнению с контрольными неполяризованными. Результаты экспериментов свидетельствуют о том [3], что количество меди и алюминия в поляризованных образцах растет с увеличением времени поляризации. Следовательно, механизмы поляризации систем Mt1 – П – Mt2 и гальванических элементов существенно отличаются.

В настоящей работе рассмотрено влияние электродных процессов, происходящих на поверхности раздела полимер – металл, на токообразование в системах Mt1 – П – Mt2.

В экспериментах использовали пленки из поливинилбутираля (ПВБ), электродами служили металлы Al, Ti, Zn, Fe, Ni, Pb, Cu, Ag, Pt, Au в виде фольги или напыленные на пленки в вакууме. Систему Mt – П – Mt нагревали со скоростью 4 град/мин, замыкая электроды на измерительный прибор В7-27, фиксирующий ТСТ. При формировании МПЭ из ПВБ использовали следующие режимы: температура поляризации 408 К, время поляризации 65 мин. Объемный заряд в МПЭ определяли методом термостимулированной деполяризации (ТСД), эффективную поверхностную плотность заряда  $\sigma_{\text{эфф}}$  измеряли бесконтактным индукционным методом.

Изучению процесса токообразования в системах Mt1 – П – Mt2 в последние годы уделяется большое внимание. В работах ряда авторов [4–9] с привлечением широкого круга полимеров исследованы спонтанные токи, которые очень похожи на ТСТ и зависят от напряжения разомкнутой цепи, возникающего между электродами. Вийх [10] предложил электрохимическую модель возникновения напряжения разомкнутой цепи, суть которой в следующем. Система Mt1 – П – Mt2 рассматривается как батарея (или гальванический элемент), отрицательный электрод которой реагирует с влагой окружающей среды с образованием окисла металла по формуле:



Таким образом, на отрицательном электроде получается пара Mt –  $\text{Mt}_x\text{O}_y$  с ее собственной характеристикой электродного потенциала. Освобождающиеся протоны инжектируют в полимер и участвуют в проводимости.

Если рассматривать эту модель для системы, один электрод которой не окисляется в исследуемом интервале температур (в работе [10] в качестве такого эталонного электрода взято золото), то она хорошо описывает экспериментальные данные. Для других случаев целесообразно учитывать процесс окисления металла по схеме (1) на обоих электродах. Тогда напряжение разомкнутой цепи, а следовательно, и возникающий ток будут обусловлены разностью окисных электродных потенциалов  $\Delta U_{\text{ок}}$  двух металлов Mt1 –  $\text{Mt}_x\text{O}_y$  и Mt2 –  $\text{Mt}_x\text{O}_y$ .

Рассмотрим температурные зависимости ТСТ в ПВБ, соответствующие различным парам электродов (рис. 1). Независимо от материала электродов в интервале температур 433–443 К наблюдается максимум тока, причем для систем Mt1 – П – Mt2 величина тока более чем на порядок преисходит таковую для систем с электродами из одинаковых металлов. Возникновение тока связано с увеличением проводимости ПВБ при его нагревании, обусловленной ростом количества и подвижности носителей заряда.

Энергии активации ТСТ на начальном участке подъема кривых в диапазоне температур 393–413 К имеют значения 1,00 эВ (кривая 1), 1,07 эВ (кривая 2), 1,15 эВ (кривая 3) и близки по величине к энергии активации протонной проводимости [7]. Близость этих величин не позволяет однозначно утверждать, что только протоны ответственны за токообразование, но на возможность их образования указывает формула (1), а участие их в проводимости вполне вероятно. Рост проводимости ПВБ

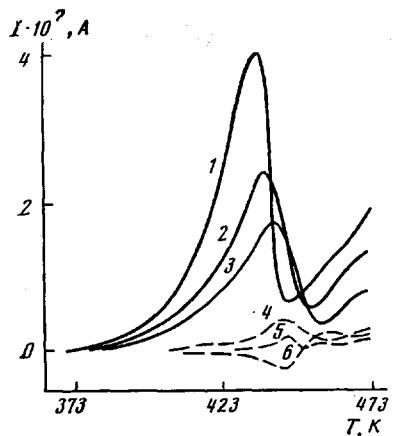


Рис. 1

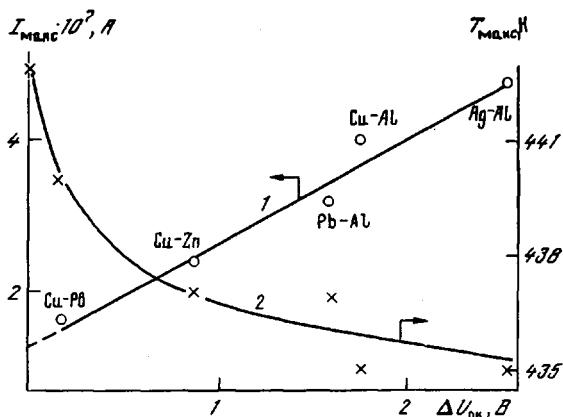


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость ТСТ в ПВБ (толщина полимерной прослойки 600 мкм) с электродами из следующих пар металлов: Cu—Al (1), Cu—Zn (2), Cu—Pb (3), Al—Al (4), Cu—Cu (5), Pb—Pb (6)

Рис. 2. Зависимость величины максимального тока (1) в образцах из ПВБ и температуры максимума (2) от разности электродных потенциалов окисных пар металлов Mt<sub>1</sub> и Mt<sub>2</sub>

с температурой обусловлен появлением в полимерной прослойке активных групп. Вначале (при  $T \sim 353$ –373 К) это, по-видимому, ионы  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ , образующиеся в результате диссоциации воды, и группы R—OH макромолекул, затем (в области  $T \sim 413$ –433 К и выше, когда ПВБ разлагается) это продукты термодеструкции с группами  $=C-O-$ ,  $=C=O$ ,  $=C=C=$  и др. [2, с. 84].

Если металлы электродов одинаковы, ток в системе Mt—Π—Mt должен быть сравнительно слабым, а напряжение разомкнутой цепи обусловлено в основном внутренним сопротивлением полимерной прослойки. Электродные процессы на границе полимер—металл будут в определенной мере протекать с образованием продуктов по схеме (1), что подтверждается малыми значениями токов и их неопределенной полярностью для систем с одинаковыми электродами (кривые 4–6 на рис. 1).

Величина максимального тока  $I_{\max}$  на рис. 1 определяется природой металлов, образующих электроды. Наблюдается корреляция между величиной  $I_{\max}$  и разностью электродных потенциалов окисных пар металлов (рис. 2, таблица). Из рис. 2 видно, что экстраполяция прямой 1 до оси ординат дает ненулевое значение тока при  $\Delta U_{\text{ок}} = 0$ . Этот факт может служить качественным подтверждением возникновения незначительного тока в системе Mt—Π—Mt с электродами из одинаковых металлов. Заметим, что некоторое отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости  $I$  вполне объяснимо, поскольку такие металлы, как, например, Ag, Cu, образуют многочисленные окислы, а значения  $\Delta U_{\text{ок}}$ , приведенные в работе [10], являются результатом усреднения потенциалов этих окислов.

Некоторый сдвиг положения пика тока по температурной оси (рис. 2, кривая 2) вызван протеканием электродных процессов в зоне контактирования полимера и металла. Чем больше  $\Delta U_{\text{ок}}$ , тем интенсивнее происходит перемещение носителей заряда, тем быстрее ток достигает максимальной величины. Поэтому для пар электродов из одинаковых металлов интенсивность токообразования значительно слабее, чем для разнородных металлов-электродов, а сам процесс «запаздывает» по времени, т. е. максимум тока при линейном нагревании образца достигается при более высокой температуре.

**Плотность заряда  $\sigma_{\text{эф}}$  МПЭ, полученных в контакте с различными парами электродов, и некоторые электродные характеристики металлов**

Пары электродов	$\Delta U, \text{ В}^*$	$\Delta U_{\text{ок}}, \text{ В}^{**}$	$\Delta \varphi, \text{ эВ}^{***}$	$\sigma_{\text{эф}}, \text{ нКл}/\text{см}^2$
Pt – Al	$1,2 - (-1,66) = 2,86$	—	$6,27 - 4,20 = 2,07$	2,0
Ag – Al	$0,8 - (-1,66) = 2,46$	$1,18 - (-1,35) = 2,53$	$4,45 - 4,20 = 0,25$	4,2
Cu – Al	$0,34 - (-1,66) = 2,00$	$0,42 - (-1,35) = 1,77$	$4,45 - 4,20 = 0,25$	14,5
Pb – Al	$-0,13 - (-1,66) = 1,53$	$0,25 - (-1,35) = 1,60$	$4,00 - 4,20 = -0,2$	—
Au – Cu	$1,5 - 0,34 = 1,16$	—	$5,20 - 4,45 = 0,75$	1,2
Cu – Zn	$0,34 - (-0,76) = 1,10$	$0,42 - (-0,42) = 0,84$	$4,45 - 4,00 = 0,45$	8,5
Cu – Fe	$0,34 - (-0,44) = 0,78$	—	$4,45 - 4,77 = -0,32$	2,0
Cu – Ni	$0,34 - (-0,25) = 0,59$	—	$4,45 - 4,75 = -0,3$	6,0
Cu – Pb	$0,34 - (-0,13) = 0,47$	$0,42 - 0,25 = 0,17$	$4,45 - 4,00 = 0,45$	—

\*  $U$  — стандартный электрохимический потенциал металла.

\*\*  $U_{\text{ок}}$  — электродный потенциал окисной пары  $Mt-Mt_xO_y$  (значения взяты из работы [10]).

\*\*\*  $\varphi$  — работа выхода металла.

С помощью предложенной модели можно объяснить изменение полярности тока в системах  $Mt_1 - \Pi - Mt_2$ , где медь находится в паре с одним из благородных металлов [11]. При нагревании на поверхности медного электрода образуются закись меди  $Cu_2O$ , окись меди  $CuO$ , гидрат окиси меди  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  и другие соединения. С ростом температуры происходит перестройка окисного слоя, превращение одновалентной меди в двухвалентную, что приводит к изменению величины, а возможно, и полярности электродного потенциала окисной пары  $Cu - Cu_2O_y$ . Поскольку Pt и Au практически не окисляются при температурах экспериментов, а потенциалы их окисных пар близки к нулю, изменение полярности тока в системе  $Mt_1 - \Pi - Mt_2$  может быть обусловлено только изменением знака электродного потенциала окисной пары меди. Системы Cu — полимер — благородный металл составляют исключение из правила, определяющего направление тока в цепи  $Mt_1 - \Pi - Mt_2$ : от электрода с большим значением стандартного электрохимического потенциала  $U$  к электроду с меньшим значением  $U$  (таблица).

Известны другие объяснения возникновения ТСТ в системах  $Mt_1 - \Pi - Mt_2$ . Например, авторы работы [8] пытались показать, что напряжение разомкнутой цепи в системе с прослойкой из поливинилового спирта зависит от разности работ выхода электродов. Это объяснение вряд ли приемлемо хотя бы потому, что на поверхности металла всегда имеется окисная пленка, претерпевающая межфазные превращения на границе полимер — металл. Из таблицы видно, что разность работ выхода не коррелирует ни с величиной тока в системах  $Mt_1 - \Pi - Mt_2$ , ни с его направлением (например, для пар Pb – Al, Cu – Fe, Cu – Ni разность работ выхода не соответствует экспериментально определенному направлению тока). Еще одна слабость подхода, основанного на учете работ выхода, состоит в том, что не удается объяснить изменение полярности тока в некоторых системах, образование тока в системах с одинаковыми электродами, появление максимумов тока вблизи температур релаксационных переходов полимеров [12].

Таким образом, электрохимическая модель позволяет наиболее полно описывать процессы токообразования в системах  $Mt_1 - \Pi - Mt_2$ . Несколько сложнее объяснить закономерности образования электретного заряда, возникающего в результате протекания тока. Анализ данных, приведенных в таблице, не позволяет установить четкой корреляции между плотностью заряда и электродными характеристиками металлов. Можно заметить слабую тенденцию к понижению величины заряда при уменьшении разности стандартных электродных потенциалов, если отбросить пары, в которых один из электродов выполнены из благородного металла. Это

допущение в принципе объяснимо, поскольку значения электродных потенциалов золота и платины в рассматриваемых системах не определены экспериментально. Приведенные в таблице значения  $\Delta U$  представляют собой разность электрохимических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте водным электролитом; они могут лишь качественно характеризовать соотношение истинных электродных потенциалов в системе Mt1 – Π – Mt2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1985. № 3. С. 48.
2. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987. 231 с.
3. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 534.
4. Ieda M., Sawa G., Nakamura S., Nishio Y. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 6. P. 2796.
5. Radhakrishna S., Haridoss S. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 1. P. 301.
6. Pillai P. K. C., Mollah M. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1979. V. 16. № 3. P. 327.
7. Juhasz C., Gil-Zambrano J. L. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1982. V. 15. № 1. P. 327.
8. Shareef A. U., Saraf K. K., Srivastava A. P. // Phys. Stat. Solid. A. 1983. V. 77. № 2. P. 381.
9. Bhardwaj R. P., Quamara J. K., Nagpaul K. K., Sharma B. L. // Phys. Stat. Solid. A. 1983. V. 80. № 2. P. 325.
10. Vrij A. K. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 6. P. 3621.
11. Гольдаде В. А., Воронежцев Ю. И., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1983. № 3. С. 58.
12. Crine J.-P., Vrij A. K. // Mater. Chem. and Phys. 1984. V. 11. № 1. P. 85.

Институт механики металлокомплимерных  
систем АН БССР

Поступила в редакцию  
29.II.1988

УДК 541.64 : 547.96

#### СТАТИСТИЧЕСКИЕ И РЕГУЛЯРНЫЕ ГЕТЕРООЛИГОПРОТЕИНЫ НА ОСНОВЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА И ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ РИБОНУКЛЕАЗЫ

Горячева Л. К., Пономарева Р. Б., Кузнецова Н. П.,  
Самсонов Г. В.

Реакции поликонденсации при взаимодействии биополимеров с бифункциональным спивающим агентом позволяют получать высокомолекулярные гетеролигомеры белков, обладающие комплексом новых свойств [1]. Проведение подобных процессов основано на способности бифункциональных реагентов образовывать ковалентные связи с функциональными группами белков. Часто в качестве спивателя используют глутаровый альдегид. Ввиду химической неоднородности глутарового альдегида, представляющего собой смесь мономеров и продуктов собственной полимеризации [2], механизм процесса поликонденсации белков с диальдегидом до сих пор не ясен. Предполагается несколько механизмов взаимодействия альдегида с белками [3–5]. Известно, что при модификации глутаровым альдегидом белков, реакция идет с участием аминогрупп N-концевых и ε-лизиновых аминокислотных остатков, при этом образуется альдиминная связь, которая в результате сопряжения с двойной этиленовой связью на молекуле альдегида оказывается стабильной к кислотному гидролизу [2]. В присутствии восстановителя, например боргидрида натрия, происходит восстановление альдиминной связи  $-\text{CH}=\text{N}-$  в более стабильную