

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Краткие сообщения*

Том (Б) XXXI

1989

№ 11

УДК 541.64:539.124

© 1989 Г. М. Топчишвили, В. В. Киреев, П. А. Ратман, Л. Н. Григоров

## ДОЛГОЖИВУЩИЕ КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СИЛИКОНОВОМ КАУЧУКЕ

Методом газоразрядной визуализации в вулканизованном полидиметилсилоксановом каучуке СКТВ обнаружены участки с высокой локальной проводимостью, обусловленные предположительно, долгоживущими коллективными возбуждениями электронов.

Современные теоретические концепции связывают возможность получения высокой электропроводимости для органических материалов, содержащих молекулы с длинными полисопряженными участками. Однако проводимые в последние годы исследования позволяют предполагать, что весьма неожиданные электронные свойства могут проявлять и некоторые полимеры, не имеющие полисопряженных цепей. Наиболее заметны эти свойства в композитах, наполненных каким-либо электропроводным наполнителем, что выражается в виде аномальной магниточувствительности удельного сопротивления саженаполненных силиконовых каучуков [1], а также в нелинейных и необратимо изменяющихся вольт-амперных характеристиках композиций ПП с графитом [2]. В ряде случаев переключационный порог начала проводимости композита оказывается значительно ниже теоретической величины, что позволяет предположить участие в проводимости не только частиц наполнителя, но и тонких полимерных прослоек между ними.

Такая точка зрения была подтверждена при исследовании локальных электрических свойств сверхтонких пленок чистого ПП [3, 4] и в измерениях удельного сопротивления ПП на пленках толщиной  $\sim 5$  мкм [5]. Экспериментальные результаты привели авторов работы [4] к выводу о существовании в полимере локальных областей с высокой электропроводностью, названных суперполяронами в теоретической работе [6], где были показаны возможные причины их возникновения. Согласно предложенной работе [6] концепции, суперполяроны представляют собой спонтанно возникающие области высокой концентрации электронов проводимости, образование которых становится термодинамически выгодным в любом полимере при выполнении условия  $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty \geq 3$  ( $\varepsilon$  – зависящая от частоты диэлектрическая проницаемость). Наиболее легко это условие может выполняться для полярных полимеров с низким модулем, в первую очередь для каучукоподобных полимеров. Свойства суперполярных образований электронов могут оказаться весьма необычными, о чем свидетельствует обнаруженный в окисленном атактическом ПП скачкообразный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние [7].

Таким образом, дальнейшее развитие и проверка суперполярной теории требует решения двух задач: во-первых, разработки экспериментальных методов визуализации суперполярных областей в полимерах; во-вторых, поиска суперполярных в полимерах, отличающихся от ПП по

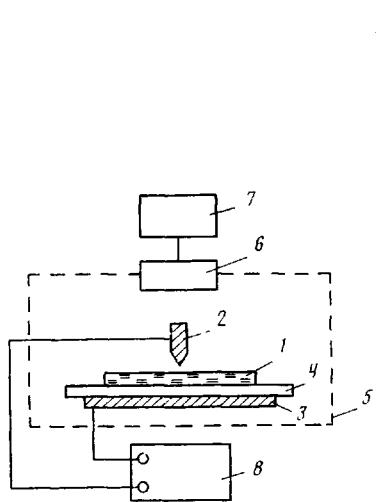


Рис. 1

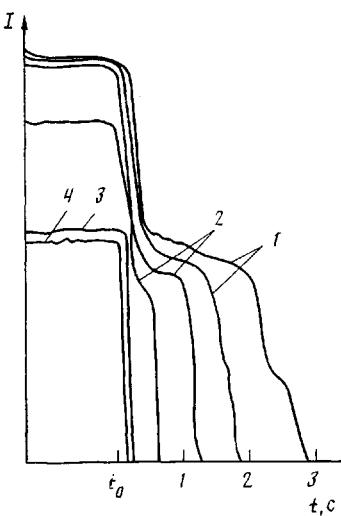


Рис. 2

Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки, использованной для исследования методом поверхностной ГРВ; 1 – исследуемый объект, 2 – игольчатый электрод, 3 – металлический плоский электрод, 4 – диэлектрическая пластина, 5 – светонепроницаемый кожух, 6 – фотоэлектронный умножитель, 7 – регистрирующий прибор, 8 – источник напряжения

Рис. 2. Временные характеристики разрядного процесса после отключения напряжения: 1 – шитый при 200° СКТВ (положение игольчатого электрода над проводящим образованием); 2 – то же при произвольном положении электрода; 3 – нешитый каучук; 4 – контрольный образец полиэтиленовой пленки. 1 – относительная интенсивность процесса,  $t_0$  – момент отключения напряжения

своему химическому строению, но удовлетворяющих указанному выше условию.

В качестве перспективного кандидата для проверки был выбран силиконовый каучук марки СКТВ, для которого величина  $\epsilon_0/\epsilon_\infty \approx 1,6$  близка к критерию термодинамической выгодности суперполяров.

Изготовление образцов осуществляли следующим образом: на первой стадии готовили гомогенный раствор каучука в толуоле (соотношение 1:1), затем в раствор добавляли отвердитель – диэтиламинометилтриэтоксисилан (АДЭ-3; 3–5 вес. ч. на 100 вес. ч. СКТВ) и после тщательного перемешивания термообрабатывали при 200° тонкие пластиинки эластомера.

Эксперименты проводили по методу газоразрядной визуализации (ГРВ) [8] с помощью установки, схематически изображенной на рис. 1. В ходе эксперимента с помощью фотоумножителя ФЭУ-79 регистрировали интенсивность свечения, возникающего при подаче на игольчатый электрод высоковольтного высокочастотного напряжения (эффект Кирлиан). Известно, что интенсивность свечения в этом методе существенно зависит от локальной электропроводности того участка образца, над которым расположен игольчатый электрод [8]. В частности, в проведенных нами контрольных экспериментах, в которых на поверхность диэлектрической пластины помещали отдельные крупинки графита, интенсивность свечения возрастила вдвое, когда при сканировании вдоль поверхности игла проходила над такой крупинкой. При выключении подаваемого на иглу напряжения свечение немедленно прекращалось во всех контрольных экспериментах, в которых образцами служили тонкие пленки ПЭ, ПТФЭ, сажеполненной кремнийорганической резины с концентрацией наполнителя не менее 20 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера, металлические пластиинки и т. д. (рис. 2).

Следует отметить, что специальные спектральные исследования источника свечения в этом методе, проводившиеся ранее на самых различных образцах и подробно рассмотренные в сборе [8], показали, что светится лишь газоразрядный промежуток между образцом и иглой, без возбуждения флуоресценции самих образцов.

Поскольку задачи исследования не ограничивались поиском суперполяров в каучуке, но распространялись и на определение момента их

возникновения, изучению подвергли как образцы несшитого каучука (рас текшаяся на подложке плексигласа), так и температурно-сшитые в присутствии АДЭ-3 вулканизаты. Отметим, что образцы чистого, не прошедшего температурной обработки, каучука как в присутствии сшивающего агента, так и без него, в условиях высокочастотного разряда практически не показали сколь либо существенных отличий от других исследованных диэлектриков (рис. 2).

При сканировании иглой над поверхностью слоя каучука, спитого прогреванием (толщина слоя  $\sim 1$  мм, расстояние между иглой и полимером  $<1$  мм) были обнаружены две интересные особенности. Во-первых, в  $\sim 7\text{--}8\%$  точек для образцов, прошедших термообработку в присутствии сшивающего агента, и в  $3\text{--}4\%$  точек для пленок чистого каучука, прогретого при  $200^\circ$  (6 ч), над которыми располагалась игла, интенсивность свечения была примерно вдвое выше, чем во всех прочих точках. Из этого следует, что в данных точках локальная электропроводность полимерного слоя значительно ближе к электропроводности графита, чем к электропроводности диэлектрика. Такой вывод не является строго однозначным, поскольку на интенсивность свечения, согласно работе [8], могут влиять не только изменения электропроводности, но и локальные изменения диэлектрической проницаемости или работы выхода  $\phi$ . Однако для столь сильного изменения интенсивности свечения изменения как  $\epsilon$ , так и  $\phi$  должны быть настолько велики (минимум на десятки процентов), что они сами могут быть только следствием очень существенных локальных изменений электронного состояния вещества.

Во-вторых, в тех точках, где резко возрастает свечение, после выключения напряжения на игле наблюдается длительное послесвечение (рис. 2). Так как при прекращении разряда свечение газа затухает за  $10^{-3}\text{--}10^{-2}$  с, столь длительное свечение по-видимому указывает на то, что в этих точках имеет место возбуждение полимерного вещества высокочастотным разрядом. Релаксация возбуждения происходит медленно и сопровождается испусканием квантов света с энергией не менее 1 эВ (длинноволновая граница чувствительности ФЭУ), что однозначно указывает на электронный характер возбуждения.

Хотя полученные для силиконового каучука результаты являются, вероятно, первым зарегистрированным случаем электронного возбуждения исследуемого образца в методе ГРВ, тем не менее релаксацию этого возбуждения ни в коем случае нельзя рассматривать как обычную (хотя и очень медленную) фосфоресценцию. Действительно, фосфоресценция, представляющая собой совокупность независимых актов испускания света незаимодействующими друг с другом электронами, характеризуется строго экспоненциальной кинетикой затухания свечения. В то же время, как видно из рис. 2, свечение после длительного участка с почти постоянной интенсивностью внезапно прекращается. Подобная кинетика затухания свечения возможна лишь при коллективном процессе, в котором участвует большое число взаимодействующих друг с другом электронов, локализованных в небольшом объеме.

Таким образом, полученные результаты показывают, что метод ГРВ может быть весьма эффективным при визуализации участков полимера с высокой локальной проводимостью. С его помощью впервые удалось показать, что в результате прогревания не только ПП, но и совершенно иной по химическому строению силиконовый каучук способен к формированию локальных участков с особыми электронными свойствами, которые в условиях высокочастотного разряда проявляются как долгоживущие коллективные возбуждения электронов. Это можно рассматривать как экспериментальное подтверждение теории суперполиаронов в каучукоподобных полимерах, не имеющих полисопряжения в основной цепи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчишвили Г. М., Киреев В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 3.
2. Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 840.
3. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
4. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
5. Усиченко В. М., Лосото А. П., Ванников А. В., Будницкий Ю. М., Акутин М. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1414.
6. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
7. Смирнова С. Г., Демичева О. В., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 420.
8. Баньковский Н. Г., Коротков К. Г., Петров Н. Н. // Радиотехника и электроника. 1986. Т. 31. № 4. С. 625.

Грузинский научно-исследовательский институт  
энергетики и гидротехнических сооружений

Поступила в редакцию  
11.10.88

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

УДК 541.64:539.199

© 1989 В. Ф. Мищенко

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С бис-три-*n*-БУТИЛОВООКСИДОМ

Методами химической кинетики, ИК-спектроскопии, вискозиметрии выявлен температурный интервал конформационных переходов терполимеров *n*-бутилметакрилат – малеиновый ангидрид – стирол (винилацетат), винилхлорид) при этерификации их бис-три-*n*-бутилововооксидом. Конформационный переход оказывает существенное влияние на кинетику химического процесса.

Одним из основных отличий поведения ВМС от низкомолекулярных при химических реакциях являются эффекты, связанные с изменением конформации полимерной цепи в растворе [1, 2]. Наблюдать их в чистом виде очень сложно, так как они в большинстве случаев маскируются другими эффектами. Нами обнаружено, что реакция бис-три-*n*-бутилововооксида (**ТВТО**) с терполимерами малеинового ангидрида (**МА**), содержащими значительное количество звеньев *n*-бутилметакрилата (**БМА**), чувствительна к изменению конформаций макромолекул. Цель настоящей работы – исследование влияния изменения конформаций макромолекул терполимеров **БМА** – **МА** – винилацетат (**ВА**), **БМА** – **МА** – стирол, **БМА** – **МА** – винилхлорид (**ВХ**) на процесс их этерификации **ТВТО**.

Использовали **БМА**, **ВА** квалификации ч., мономеры сушили  $\text{CaCl}_2$ , перегоняли в присутствии гидрохинона,  $n_D^{20}=1,4238$  и 1,3958 соответственно. **МА** квалификации, ч. д. а. перекристаллизовывали из смеси бензол – хлороформ, т. пл. 325,5 К. **ВХ** получали по методике, описанной в работе [3]. **ТВТО** перегоняли под вакуумом (400 Па), отбирали фракцию при 453–458 К,  $n_D^{20}=1,4872$ . ДАК переосаждали из этанола. Полимеры получали полимеризацией в массе и растворах метилизобутилкетона (**МИК**) и *m*-ксилола в присутствии 0,5 вес.% ДАК в течение 1 ч при 333 К и 2 ч при 353 К. Соотношение мономеров в исходной смеси 6:1:1. Полимеры переосаждали в охлажденный этапол, сушили при 333 К. **МА** определяли титрованием с использованием ВЧ-титратора **ТВ-6Л1**. Содержание звеньев **МА** в терполимере **БМА** – **МА** – стирол составило  $11,4 \pm 0,6\%$ , в **БМА** – **МА** – **ВА** –  $12,1 \pm 0,7\%$ , в **БМА** – **МА** – **ВХ** –  $13,8 \pm 0,9\%$ . Содержание звеньев **БМА** определяли спектроскопически по