

© 1990 г. Е. И. Шклярова, С. Г. Смирнова, Л. Н. Григоров

## НОВЫЙ ТИП ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

В работах [1, 2] теоретически обоснована возможность самоионизации полярных эластомеров и последующего формирования металлоподобных структур из свободных электронов, с которыми, по-видимому, связана локальная сверхпроводимость окисленного атактического ПП [3–6]. Поскольку эти структуры, названные в работе [2] суперполяронами, должны обладать высокой поляризаемостью, мы попытались с помощью диэлектрических методов обнаружить появление суперполяронов в пленках атактического ПП на начальных стадиях роста, когда их размеры еще недостаточны для появления высокой проводимости пленки.

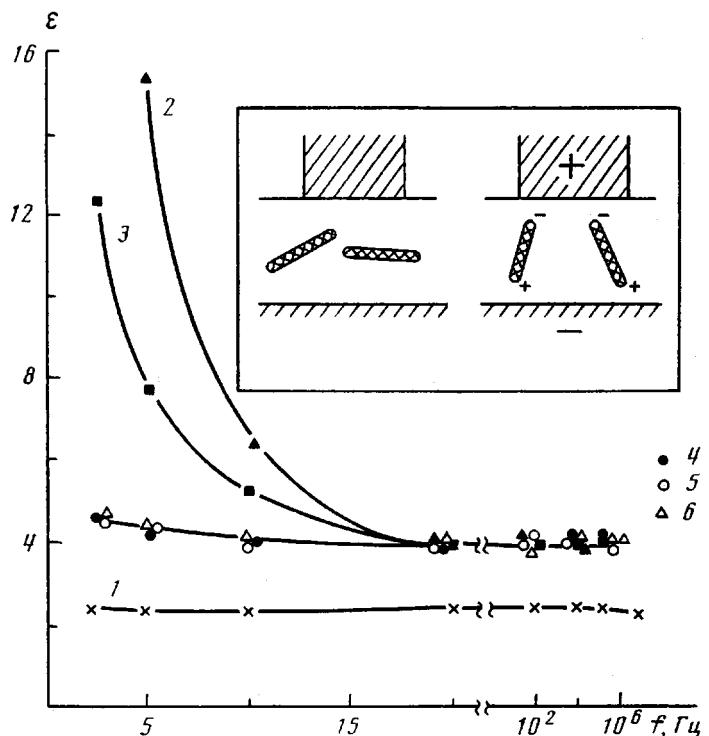
Полимер получали полимеризацией жидкого мономера на катализаторе Циглера — Натта с последующей экстракцией атактической фракции гептаном<sup>1</sup>. Пленки толщиной до 20 мкм готовили напылением аэрозоля раствора в гептане на медную подложку с последующим окислением на воздухе (3 ч при 100°). Измерения  $\epsilon$  до и после окисления в интервале частот 1–10<sup>7</sup> Гц проводили на универсальном приборе «Реотрон-микро» фирмы «Каппа» (СССР), позволяющем исследовать электрические и диэлектрические характеристики тонких пленок полимера, помещенных в плоский конденсатор, в условиях контролируемого давления в диапазоне 10<sup>-4</sup>—10<sup>2</sup> МПа. Во всем диапазоне давлений прибор автоматически измеряет толщину пленки с точностью до 0,01 мкм, что обеспечивает высокую точность измерения диэлектрической проницаемости вещества между обкладками.

Измерения  $\epsilon$  при комнатной температуре проводили на такой стадии внутренних превращений пленок ПП, когда они еще не проявляют высокой проводимости. Для контроля одновременно с исследованием  $\epsilon(f)$  измеряли сопротивление пленок по постоянному току, которое превышало 10 МОм и указывало на диэлектрическое состояние образцов.

Сразу после термоокисления на всех образцах наблюдали увеличение  $\epsilon$  на всех частотах в ~2 раза, что свидетельствует о появлении полярных групп в цепях макромолекул. Однако на стадии, предшествующей появлению высокой проводимости, для ряда образцов удается зафиксировать аномально резкое увеличение  $\epsilon (>10)$  в области низких частот (2,5–10 Гц), причем вид кривых  $\epsilon(f)$  аномальным образом зависит от амплитуды переменного напряжения, подаваемого на конденсатор с образцом, хотя величина напряженности на несколько порядков ниже пробойных значений. Из рисунка видно, что большему напряжению ( $U = 1$  В) соответствует в этой области частот значительно более высокое  $\epsilon$ , чем при низком напряжении ( $U = 0,03$  В).

Поскольку повышение напряженности поля может приводить только к насыщению отдельных видов поляризации полимерной матрицы и вызывать тем самым лишь снижение  $\epsilon$ , увеличение измеряемых значений  $\epsilon$  с ростом напряжения можно объяснить только новым типом поляризации, не связанным с поляризацией собственно полимера. Аномальную зависимость  $\epsilon(U)$  легко понять, если предположить, что в результате термоокисления в пленке формируются электропроводные каналы анизотропной формы, не имеющие, по-видимому, жесткой связи с полимерной матрицей. Под действием внешнего поля каналы поляризуются и их концы начинают притягиваться к электродам (рисунок, изображение в рамке), причем тем сильнее, чем выше приложенное напряжение. В результате

<sup>1</sup> Авторы признателны Н. М. Галашиной и Ф. С. Дьячковскому (ИХФ АН СССР) за любезно предоставленный полимер.



Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в пленки окисленного атактического ПП толщиной 14 мкм до (1) и после окисления (2—6). Амплитуда напряжения конденсатора 1 (2—4) и 0,03 В (5, 6). Давление прижима обкладок 78,0 (2); 54,6 (3, 5) и 15,6 кПа (4, 6). В рамке схематически показано вызванное напряжением конденсатора изменение положения суперполяронов в полимерной пленке

измеряемая емкость определяется не столько диэлектрической проницаемостью полимера, сколько суммарной емкостью микроконденсаторов, образованных плоскостями электродов и приблизившимися концами электропроводных каналов, что приводит к резкому возрастанию значений  $\epsilon$ , рассчитываемых из величины измеряемой емкости.

Интересной особенностью является то, что аномальная зависимость  $\epsilon(U)$  в предпроводящем состоянии пленок ПП наблюдается лишь при повышенном давлении прижима электродов ( $>50$  кПа). Для образца, характеристики которого приведены на рисунке, аномальная зависимость  $\epsilon(U)$  исчезала при снижении давления до 15 кПа. Это показывает, что воздействие внешнего давления может влиять на характер движения каналов (суперполяронов) в полимерной матрице.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 885.
2. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
3. Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988.—Деп. в ВИНИТИ 23.03.88, № 2381-88.
4. Ениколопян Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
5. Смирнова С. Г., Шкарова Е. И., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
6. Демичева О. В., Рогачев Д. Н., Смирнова С. Г., Шкарова Е. И., Яблоков М. Ю., Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 4. С. 228.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступило в редакцию  
30.07.90

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова