

Изменяя количество гидроперекиси трет-бутила при проведении реакции и количество пиридиновых фрагментов в полимерной цепи, удается легко варьировать число краун-эфирных фрагментов в сополимерном продукте III. Максимальное количество краун-эфирных звеньев, которое удалось ввести в сополимерную цепь, составляло 1 звено на 9 звеньев мономера. По-видимому, дальнейшему взаимодействию сополимерной цепи с радикалами краун-эфира мешают пространственные затруднения.

Исследована экстракционная активность полученного соединения III (таблица). Экстракционную активность определяли пикратным методом по отношению к ионам щелочных металлов (в виде гидроокиси) калориметрией ($\lambda=430$ нм) хлороформного раствора этого соединения [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Montanari F., Tundo P. // J. Organ. Chem. 1981. V. 46. № 100. P. 2125.
2. Роска А. С., Кляевинина М. К., Эйдукова С. А., Веверис А. Я., Зицманис А. Х. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1986. № 5. С 625.
3. Хираока М. Краун-соединения. М., 1986. 363 с.
4. Зелечонок Ю. Б., Иванова Л. П., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 372.
5. Minischi F., Vismara E., Fontana F., Morini G., Serravalle M. // J. Organ. Chem. 1987. V. 52. № 5. P. 730.
6. Tamikado T. //J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 489.
7. Beaujean M., Mignani S., Merey R., Janousek L., Viche H. G., Kirch M., Lehn J. M. // Tetrahedron. V. 40. № 21. P. 4395.

Уфимский нефтяной институт

Поступила в редакцию
03.05.89

УДК 541.64:547.852.82:537.31

© 1990 г. С. П. Кабин, С. М. Ватаченко

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ЗАРЯД В ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ И В ВАКУУМЕ

Для пленки ТАЦ с алюминиевыми электродами, нанесенными вакуумным испарением, в атмосферных условиях и вакууме $\approx 10^{-2}$ мм рт. ст. получены вольт-амперные зависимости, состоящие из омического и квадратичного участков, характерных при наличии токов, ограниченных пространственным зарядом. Концентрация центров захвата носителей заряда в том и другом случае $\approx 10^{13}$ см $^{-3}$, которая мало изменяется при увлажнении ТАЦ в атмосфере. Концентрация свободных носителей и удельная проводимость в атмосферных условиях в ТАЦ на два и более порядка выше, чем в вакууме. Обосновано предположение о связи центров захвата с макроскопическими структурными неоднородностями в ТАЦ. Увеличение электропроводности ТАЦ при увлажнении в атмосфере связывается с изменением в приэлектродных слоях, способствующим инжекции носителей заряда. Методом термостимулированной деполяризации показана несущественность влияния заряда, образовавшегося при остаточной поляризации, на электропроводность ТАЦ.

Еще сравнительно недавно ионная природа электропроводности в полимерах, в атмосферных условиях содержащих влагу, казалась очевидной. Однако сейчас в таких полимерах, как ПЭТФ, ПЭ, ТАЦ достаточно надежно установлена электронная природа электропроводности [1–3]. Поэтому вопрос о механизме ее повышения под влиянием влаги нуждается в пересмотре и более детальном изучении. В настоящей работе электропроводность пленок ТАЦ изучалась не только в атмосферных условиях,

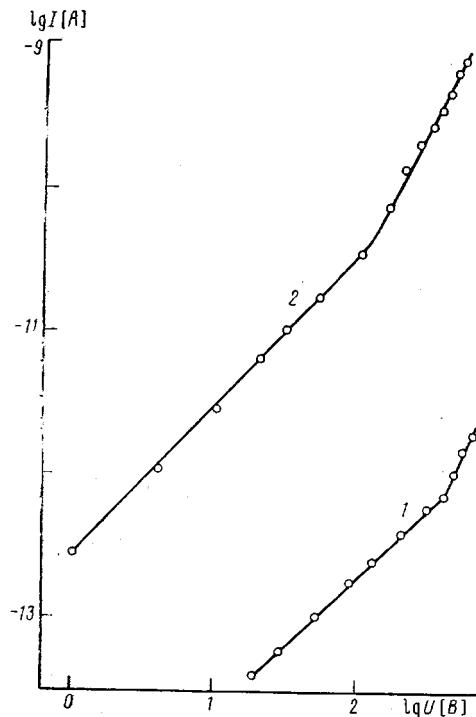


Рис. 1

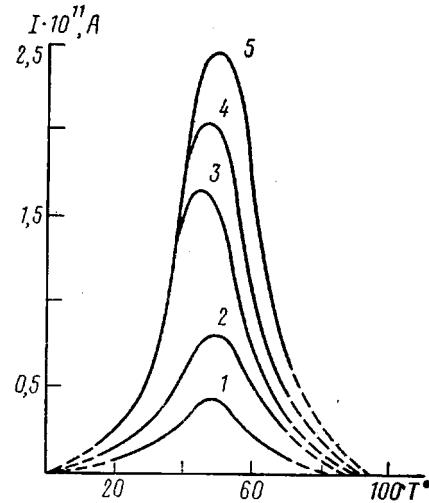


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость тока от напряжения для пленки ТАЦ после вакуумной сушки при $p=5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (1) и увлажнившейся в атмосферных условиях (2). $T=20^\circ$

Рис. 2. Зависимость тока ТСД для пленки ТАЦ, поляризованной при 20° приложенным напряжением 50 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4) и 300 В (5)

но и в вакууме, когда влияние влаги существенно снижается в результате вакуумной сушки.

Для изучения объемного заряда, возникающего в пленках ТАЦ под влиянием предварительной поляризации в постоянном электрическом поле, измерялись токи термостимулированной деполяризации (ТСД). Для определения электропроводности ТАЦ снимались вольт-амперные характеристики (ВАХ) образца толщиной 23,5 мкм с алюминиевыми электродами, нанесенными методом вакуумного испарения. Напряжение на образце изменялось от 1 до 600 В. Измерения проводили при комнатной температуре, как при атмосферном давлении, так и при давлении $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Ток, протекающий через образец, измерялся через 1,5 ч после приложения напряжения, что близко к стационарным условиям.

На рис. 1 представлена ВАХ пленки ТАЦ, полученная в атмосферных условиях и вакууме. Видно, что на характеристиках имеются четко выраженные участки, представляющие собой отрезки прямых разного наклона. В вакууме при напряжении $U < 400$ В, а в атмосферных условиях при напряжении менее 130 В, зависимости представляют собой отрезки прямых с наклоном, равным единице. На этом участке выполняется закон Ома.

$$j = en\mu E, \quad (1)$$

где e — величина электрического заряда носителей, n — концентрация свободных равновесных носителей, μ — подвижность носителей заряда, E — напряженность электрического поля. По данным ВАХ была определена величина удельной электропроводности ТАЦ γ на омическом участке. У высущенного в вакууме образца $\gamma = 4,7 \cdot 10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\rho_v = 2,1 \cdot 10^{18} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). В атмосферных условиях $\gamma = 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\rho_v =$

Таблица 1

Значения n (омическая область), N_t и θ для пленки ТАЦ, измеренной в вакууме и в атмосферных условиях

p , мм рт. ст.	n , см^{-3}	$N_t \cdot 10^{-12}$, см^{-3}	$\theta = \frac{n}{n_t}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^9$	6,4	$8,3 \cdot 10^{-6}$
760	$2,0 \cdot 10^{11}$	2,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$

$=1,2 \cdot 10^{16}$ Ом·см). Таким образом, увлажнение образца в атмосферных условиях приводит к увеличению электропроводности в ~ 200 раз.

Величина подвижности носителей заряда в ТАЦ, определенная нами из зависимости тока ТСД, $\mu=1,5 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. В работе [2] приводилось значение $\mu=3,9 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Предполагая подвижность носителей в атмосферных условиях и вакууме одинаковой и используя среднее значение $\mu=2,7 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, вычислили концентрацию n (табл. 1).

При напряжении выше указанных значений $U>400$ В и $U>130$ В зависимости $\lg I$ от $\lg U$ для ТАЦ в вакууме и в атмосферных условиях имеют также прямолинейный характер, но тангенс угла наклона оказывается равным двум. Можно предположить, что в этом случае зависимость тока от напряжения подчиняется квадратичному закону и удовлетворяет соотношению для токов, ограниченных пространственным зарядом

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \theta \frac{U^2}{d^3}, \quad (2)$$

где $\theta=n/n_t$ — отношение количества свободных носителей к захваченным на ловушки (n_t), U — напряжение на образце, d — толщина образца, ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_0=8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Далее оценим концентрацию центров захвата N_t . Для этого воспользуемся соотношением [3]

$$n=N_c \exp\left(\frac{F-E_c}{kT}\right),$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_c — энергия, соответствующая дну зоны проводимости, F — электронный квазиуровень Ферми,

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right)}$$

(g — коэффициент спинового вырождения уровней захвата),

$$\theta = \frac{n}{n_t} = \frac{N_c}{g N_t} \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right)$$

Предполагая, что $(E_c - F) \approx (E_c - E_t)$, по полученным экспериментальным данным можно оценить N_t

$$N_t = \frac{9 \epsilon_r \epsilon_0 I_{\text{om}} U_{\text{kv}}^2}{8 e d^2 g I_{\text{kv}} U_{\text{om}}},$$

где $U_{\text{ом}}$ и $U_{\text{кв}}$ — напряжение в омической и квадратичной областях; $I_{\text{ом}}$ и $I_{\text{кв}}$ — сила тока, соответствующая $U_{\text{ом}}$ и $U_{\text{кв}}$.

Значения θ , определенные из соотношения (2), и рассчитанные величины N_t приведены выше. Как видно, в образце, увлажнившемся в ат-

Таблица 2

Значения Q , n_p , λ и n_i для пленки ТАЦ (25 мкм), поляризованной в атмосферных условиях при различном напряжении

U , В	$Q \cdot 10^9$, Кл	$n_p \cdot 10^{-12}$, см $^{-3}$	λ , %	$n_i \cdot 10^{-10}$, см $^{-3}$
5	4	0,88	2,0	0,4
150	13	2,5	6,3	1,3
300	18	3,4	8,5	1,7

атмосферных условиях, n и θ возросли на 2–2,5 порядка. При этом концентрация центров захвата N_t изменилась не очень существенно.

В условиях указанного вакуума вес образца уменьшился на 0,9 мг. Концентрация воды, определенная из этой величины, оказалась равной $N_b=10^{21}$ см $^{-3}$. Плотность ТАЦ $D=1,3$ г/см 3 [5] и ММ мономерной единицы $M=288$, тогда можно видеть, что концентрация мономерных звеньев ТАЦ равна $N_m=2,7 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$. Поскольку концентрация ловушек $N_t \ll \ll N_b$ и $N_t \ll N_m$, можно предположить, что центры захвата носителей заряда в ТАЦ имеют макроскопические размеры типа известных неоднородностей структуры в ТАЦ [6] и в других частично кристаллических и аморфных полимерах [7].

При несомненном участии электронов в процессе локального электропереноса знак носителей заряда при его макропереносе нуждается в специальном определении. Так, в работе [8] методом блокирующего электрода было определено, что транспорт электрического заряда между электродами в ацетате целлюлозы осуществляется дырками, несущими положительный заряд. В связи с этим встает вопрос о повышении уровня инжеекции электронов или дырок из электродов в полимер при увеличении его влажности. В работе [9] показано, что увеличение концентрации гидроксильных групп у катода повышает уровень инжеекции электронов из алюминиевого катода в ПЭ. Не исключена возможность того, что аналогичный механизм увеличения электропроводности при увлажнении имеет место и в ТАЦ.

Захват носителей на ловушки ведет к образованию в объеме образца пространственного заряда. Для определения его величины измеряли токи ТСД в пленке ТАЦ, предварительно поляризованной в постоянном электрическом поле. Поляризацию проводили в течение 90 мин при комнатной температуре.

На рис. 2 представлены зависимости тока ТСД от температуры. Видно, что в интервале от 20 до 70° зависимости ТСД имеют характерную форму с четко выраженным максимумом при 50°. Из этих зависимостей был определен абсолютный заряд Q , освобождаемый при термической деполяризации образца. Отсюда легко определялась концентрация захваченных при поляризации на ловушки носителей n_p , зная которую из следующего соотношения $\lambda=n_p/gN_t$ можно легко оценить степень заполнения ловушек λ при поляризации. Далее из соотношения $n_i=n_p\theta$ находится концентрация носителей, образующихся в результате тепловой инжеекции с ловушек. Величины: θ , n_p , n_i и λ , рассчитанные при $\theta=5 \cdot 10^{-3}$, $N_t=2 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ ($p=1$ атм) и $g=2$, представлены в табл. 2.

Видно, что концентрация носителей, инжектированных из числа захваченных ловушками при поляризации, составляет $\sim 0,1$ от концентрации свободных носителей в омической области ВАХ. Очевидно, что остаточный после поляризации объемный заряд не должен заметно влиять на омическую проводимость в слабых электрических полях, когда уровень инжеекции с электродов невелик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабин С. П., Зотов Ю. М. // Тез. докл. Всесоюзн. науч. конф. «Физика диэлектриков и новые области ее применения». Караганда, 1978. С. 38.
2. Kumar A., Nath R. // J. Appl. Phys. Sci. 1983. V. 28. № 8. P. 2483.
3. Кабин С. П., Ватаженко С. М. // Тез. докл. конф. «Процессы электропереноса и накопления заряда в диэлектриках». Сер. 6. М., 1988. С. 8.
4. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973.
5. Грищенко Т. М., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С., Нестеров Л. Е. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 273.
6. Hendeleh A. M., Johnson D. J. // Polymer. 1970. V. 11. № 12. P. 666.
7. Geil P. H. // J. Macromol. Sci. 1976. V. 12. № 2. P. 173.
8. Nath R., Kumar A. IEEE Trans. on Electrical Insul. 1986. El-21. № 3. P. 333.
9. Suzuki Y., Hirotaka M., Guo-xiong C., Jeruyoshi M., Masayuki J. // J. Appl. Phys. Japan. 1984. V. 23. № 1. P. 91

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
10.05.89

УДК 541(49+64+182)

© 1990 г. О. В. Листова, В. А. Изумрудов, В. А. Касаикин,
Н. М. Кабанов, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Методами тушения люминесценции и аналитической скоростной седиментации изучено взаимодействие низкомолекулярных алкилсульфатов и алкилсульфонатов с водорастворимым нестехиометричным полиэлектролитным комплексом. Показано, что мицеллообразующие поверхности-активные вещества могут конкурировать с полиметакрилат-анионами за связывание с поли-*N*-этил-4-винилпиридиниевыми катионами и вытеснять полианионы из частиц комплекса в раствор. В результате такой реакции образуются растворимые быстро седиментирующие частицы полимер-коллоидного комплекса, содержащие все три компонента.

Известно, что водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы (**НПЭК**) способны участвовать в интерполиэлектролитных реакциях, сопровождающихся переносом полианионов. В работе [1] показано, в частности, что сульфат- и сульфонатсодержащие полианионы замещают поликарбоксилат-анионы в их интерполиэлектролитных комплексах с поликатионами.

Недавно мы обнаружили, что мицеллообразующие низкомолекулярные алкилсульфаты и алкилсульфонаты также могут вытеснять полиметакрилат-анионы из поликомплексов, образованных полиметакрилатом натрия (**ПМА-На**) и поли-*N*-этил-4-винилпиридиний бромидом (**ПЭВПБ**) [2]. В данной работе приведены результаты изучения взаимодействия поверхности-активных алкилсульфонатов и алкилсульфатов с НПЭК (**ПМА-На — ПЭВПБ**) в водных растворах.

В качестве объектов исследования использовали алкилсульфонаты натрия ($\text{Alk}-\text{SO}_3\text{Na}$) фирмы «Serva» (ФРГ), содержащие 3, 4, 6, 8, 10 и 12 атомов углерода в алкильном фрагменте, а также додецилсульфат натрия (**ДДС**). Первые два гомолога не способны образовывать мицеллы в водных растворах. Остальные относятся к классу мицеллообразующих ПАВ. Синтез, фракционирование и определение сред-