

деполяризации люминесценции [17] в полизопрене ($N \approx 4 \pm 1$, $S \approx 3-4$), фотонной корреляционной спектроскопии для полиэтилакрилата ($N \approx 4$, $S \approx 6$) [18] и методом ЯМР для полидиметилсилоксана ($N \approx S \approx 5$ мономерных звеньев) [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
2. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
3. Williams G. // Advances Polymer Sci. 1979. V. 33. P. 59.
4. Lee H., Jamieson A., Simha R. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 649.
5. Fytas G., Meier G., Dorfmüller T., Patkowski A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1.
6. Fytas G., Wang C., Fischer E., Mehler K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 8. P. 1859.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990. 255 с.
9. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
10. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
11. Klein J., Briscoe B. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1979. V. 365. P. 53.
12. Берштейн В. А., Никитин В. В., Разгуляева Л. Г. // Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев, 1976. С. 66.
13. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
14. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
15. Chang S. // Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 209.
16. Барацкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 91.
17. Jarry J., Monnerie L. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 637.
18. Fytas G., Patkowski A., Meier G., Dorfmüller T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3.
19. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2031.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
13.04.89

УДК 541(64+14):537.2

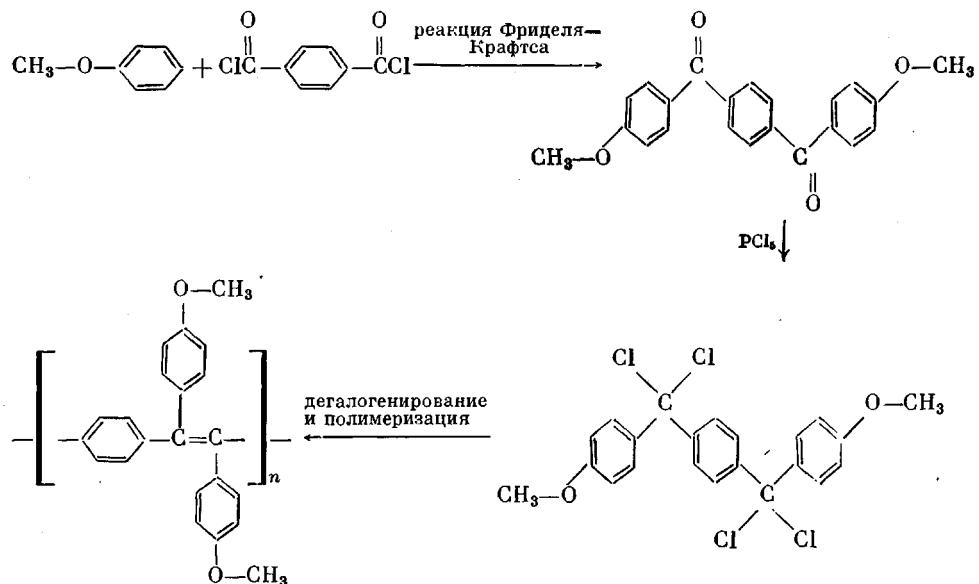
© 1990 г. А. Ю. Крюков, А. Ч. Саидов, А. В. Ванников,
Х.-Х. Хёрхольд, Д. Раабе

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ФОТОПРОВОДЯЩЕМ ПОЛИ(1,4-ФЕНИЛЕН-1,2-ДИ(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ВИНИЛЕНЕ)

Проведено исследование влияния диэлектрической проницаемости ϵ , напряженности электрического поля F и температуры на транспорт дырок в поли(1,4-фенилен-1,2-ди(4-метоксифенил)венилене). Дрейфовая подвижность дырок μ увеличивается, а энергия активации подвижности ΔE уменьшается при увеличении ϵ и F , что интерпретируется в рамках модели Пула – Френкеля. В чистом полимере при $F=4 \cdot 10^7$ В/м и 70° $\mu=10^{-8}$ м²/В·с.

Замещенные полиариленвенилены обладают фотопроводниками свойствами и перспективны для применения в электрофотографии [1, 2], поэтому изучение фотоэлектрических характеристик пленок полиариленвениленов – актуальная задача. В работах [3, 4] изучен транспорт носителей заряда в полиариленвениленах различного строения. Показано, что подвижны дырки, а перенос заряда осуществляется прыжками электронов между соседними блоками сопряжения (БС). В настоящей работе проведено исследование влияния диэлектрической проницаемости ϵ , напряженности электрического поля F и температуры на транспорт дырок в поли(1,4-фенилен-1,2-ди(4-метоксифенил)венилене) (ПФВ).

Синтез ПФВ осуществляется в три стадии по схеме [2, 5, 6]



Среднечисленная ММ $M_n = 28000$, коэффициент полидисперсности $M_w/M_n \sim 2$. Полимер очищали многократным переосаждением из раствора в бензоле или хлороформе изопропанолом или смесью метанол – ацетон. ПФВ обладает электронодонорными свойствами: электрохимические редокс-потенциалы равны $E_{1/2}^{ox} = 0,88$ и $E_{1/2}^{red} = -1,90$ В (Ag/AgCl – электрод сравнения). Потенциал ионизации 7,18 эВ [4–6].

Пленки для измерений толщиной $L = 3–5$ мкм готовили нанесением раствора полимера в CHCl_3 на кварцевые подложки с проводящим слоем SnO_2 . Прямыми времязадержательным методом измеряли время пролета t_π носителей заряда, генерированных сильнопоглощающимся лазерным импульсом, через образец под действием приложенной разности потенциалов и по формуле $\mu = L/F \cdot t_\pi$ находили дрейфовую подвижность. Методика измерений описана в работах [4, 7]. Введением в пленки дополнительно *o*-динитробензола (ДНБ) (дипольный момент 6 Д) изменили ϵ в полимерной матрице. Для сравнения готовили пленки, содержащие 5 вес.% неполярного *n*-ДНБ (дипольный момент 0,5 Д). Толщину L и емкость C пленок измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и измерителя Е7-8 соответственно. Значения ϵ рассчитывали по формуле

$$\epsilon = CL/\epsilon_0 S, \quad (1)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, S – площадь электродов.

В табл. 1 приведены значения дрейфовой подвижности дырок в пленках ПФВ, содержащих различные концентрации *o*- и *n*-ДНБ при различных F и T . Видно, что при увеличении концентрации полярных добавок дрейфовая подвижность дырок несколько увеличивается при $T < 40^\circ$ и мало меняется при $T > 40^\circ$. На рис. 1 представлены температурные зависимости дрейфовой подвижности дырок в пленках без добавок и с добавкой 5 вес.% *o*-ДНБ. Видно, что при $T < 40^\circ$ температурная зависимость μ линеаризуется в координатах $\lg \mu - 1/T$. В табл. 2 приведены рассчитанные значения энергии активации подвижности дырок ΔE для исследованных пленок. Таким образом, при увеличении концентрации полярной добавки, т. е. увеличении ϵ , μ увеличивается, а ΔE снижается. На рис. 2 представлены зависимости $\lg \mu$ от $F^{0.5}$, полученные при различных температурах. В работе [4] подобные линейные зависимости $\lg \mu$ от $F^{0.5}$ наблюдали в пленках ПФВ при различных концентрациях дополнительного ПС.

Совокупность полученных результатов хорошо интерпретируется в рамках модели освобождения из ловушек Пула – Френкеля, по которой энергия ионизации транспортного центра в электрическом поле снижает-

Таблица 1

Дрейфовая подвижность дырок в ПФВ

$F \cdot 10^{-7}$, В/м	T°	Значение $\mu \cdot 10^{10}$ ($\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) в отсутствие и в присутствии ДНБ			
		0	1% o-ДНБ	5% o-ДНБ	5% n-ДНБ
2	22	6,5	7,6	18	6,7
	29	8,6	9,3	30	8,0
	41	21	17	48	16
	50	33	25	60	24
	60	41	33	71	36
	70	45	40	85	
4	22	10	18	40	12
	29	22	26	56	19
	41	43	57	83	30
	50	64	61	99	45
	60	87	66	100	53
	70	100	98	110	

Таблица 2

Энергия активации подвижности в пленках ПФВ *

$F \cdot 10^{-7}$, В/м	ΔE (эВ) при различных добавках ДНБ, вес. %			
	0	1% o-ДНБ	5% o-ДНБ	5% n-ДНБ
2	0,49	0,52	0,35	0,46
4	0,37	0,39	0,30	0,39

* Точность определения энергии активации $\pm 0,01$ эВ.

ся на величину

$$\Delta E_{FP} = \beta F^{0.5}, \quad (2)$$

где $\beta = e^{1.5} / (\pi \epsilon_0 \epsilon)^{0.5}$ — параметр Пула — Френкеля.

Полевые и температурные (при $T < 40^\circ$) зависимости μ хорошо описываются выражением [8]

$$\mu = \mu_0 \exp [(\beta/k) (F^{0.5} - F_0^{0.5}) (T^{-1} - T_0^{-1})], \quad (3)$$

где μ_0 , F_0 и T_0 — характеристические для данной системы параметры, причем μ_0 зависит только от концентрации транспортных центров. Из экспериментальных данных были рассчитаны параметры уравнения (3). Получили совпадающие значения μ_0 , F_0 , T_0 для пленок ПФВ без добавок и с добавками o- или n-ДНБ ($\mu_0 = 10^{-7}$ $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $F_0 = 2,45 \cdot 10^8$ В/м, $T_0 = 400$ К). Значение β уменьшается при увеличении концентрации полярного o-ДНБ. В табл. 3 приведены значения β , найденные из эксперимента и рассчитанные по формуле (2) с использованием измеренных емкостным методом значений ϵ . Хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных значений β является доказательством применимости модели Пула — Френкеля для объяснения зависимости μ от F и ϵ . Следует отметить, что эффект Пула — Френкеля наблюдается только для ловушек, которые заряжены в вакантном и нейтральном в заполненном состоянии. ПФВ легко вступает в обратимые реакции окисления и восстановления благодаря относительно низкому потенциалу ионизации и одновременно относительно высокому сродству к электрону. Заряженными ловушками, по-види-

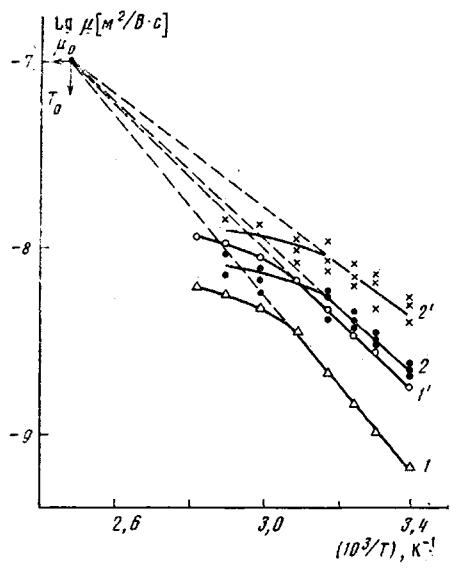


Рис. 1

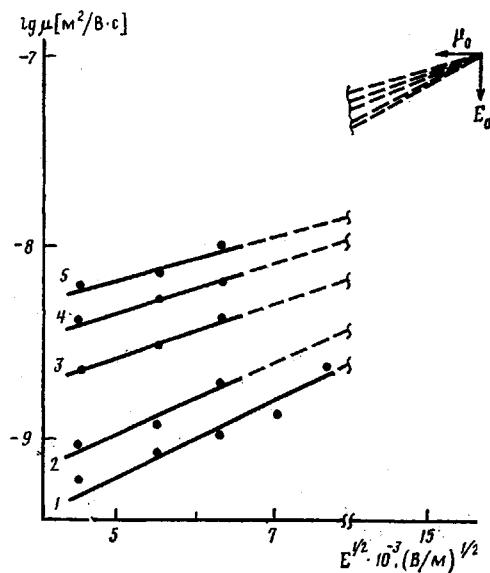


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости дрейфовой подвижности дырок от температуры для пленок ПФВ (1, 1') и ПФВ+5% *o*-ДНБ (2, 2') при напряженностях электрического поля $F=2 \cdot 10^7$ (1, 2) и $F=4 \cdot 10^7$ В/м (1', 2')

Рис. 2. Зависимость дрейфовой подвижности дырок от напряженности электрического поля для пленок ПФВ при 18 (1), 22 (2), 41 (3), 60 (4) и 80° (5)

димому, могут быть продукты окислительно-восстановительных реакций полионной природы, которые образуются при синтезе ПФВ.

В отличие от полученных в данной работе результатов, в работе [9] в системе ПС : трифениламин = 2 : 1 наблюдали уменьшение μ в 300 раз и увеличение энергии активации подвижности при увеличении концентрации *o*-ДНБ в аналогичном интервале концентраций. В работах [10–12] перенос заряда в полимерной матрице описывается в рамках теории Маркуса, по которой энергия активации переноса заряда определяется энергией реорганизации среды и возрастает при увеличении ϵ . Модель Маркуса применима для систем, в которых транспортные центры локализованы и слабо взаимодействуют друг с другом (например, для системы трифениламин в полимерном связующем – ПС). Полифениленвинилены содержат сопряженные двойные связи в полимерной цепи, поэтому можно предполагать возможность образования узких зон. В этом случае реализуется транспорт носителей с многократным захватом на заряженных ловушках, обусловливающих эффект Пула – Френкеля.

Таблица 3

Значения параметра Пула – Френкеля β и диэлектрической проницаемости ϵ для пленок ПФВ с добавками

Добавка	Концентрация добавки, вес. %	$\beta \cdot 10^5, \text{эВ} \cdot \text{В}^{-0,5} \cdot \text{м}^{0,5}$		ϵ
		эксперимент	формула (2)	
Без добавки	–	4,4	4,4	3,0
<i>o</i> -ДНБ	1	4,2	3,9	4,0
<i>o</i> -ДНБ	5	3,2	3,1	6,2
<i>n</i> -ДНБ	5	4,5	4,5	3,0

Как видно из рис. 1, зависимость μ от T при $T > 40^\circ$ не подчиняется уравнению (3). В работе [8] аналогичные отклонения зависимости $\lg \mu - 1/T$ связываются с переходом в высокоэластичное состояние при $T > T_c$. Температура стеклования ПФВ $T_c = 242^\circ$ [6], что значительно превышает рассматриваемый температурный интервал. Наиболее вероятно наблюдаемые отклонения температурной зависимости μ связать с обратимыми изменениями надмолекулярной структуры ПФВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Opfermann J., Hörr H.-H.* // Z. phys. Chem. 1980. B. 261. № 6. S. 1161.
2. *Hörr H.-H., Helbig M., Raabe D., Opfermann J., Scherf U., Stockmann R., Weiss R.* // Z. Chem. 1987. № 4. S. 126.
3. *Krjukow A. J., Wannikow A. W., Opfermann J., Hörr H.-H.* // 2 Tagung über Polymere für Elektrotechnik/Elektronik (Mikroelektronik). T. 2. Berlin, 1989. S. 83.
4. *Крюков А. Ю., Ванников А. В., Пахратдинов А. А., Хёрхольд Х.-Х., Опферманн И.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 348.
5. *Hörr H.-H., Helbig M.* // Makromolek. Chem. Makromolek. Symp. 1987. B. 12. S. 229.
6. *Hörr H.-H., Kowski S., Helbig M., Opfermann J., Raabe D., Reinmann W.* // 2 Tagung über Polymere für Elektrotechnik/Elektronik (Mikroelektronik). T. 1. Berlin, 1989. S. 241.
7. *Тюрин А. Г., Дубенсков П. И., Журавлева Т. С., Царевский А. В., Ванников А. В.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1236.
8. *Pfister G.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 3676.
9. *Тюрин А. Г., Крюков А. Ю., Журавлева Т. С., Ванников А. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 783.
10. *Vannikov A. V., Kryukov A. Yu., Tyurin A. G., Zhuravleva T. S.* // Phys. Stat. Sol. A. 1989. Т. 115. № 1. С. K47.
11. *Sahgun M. R.* // Photographic Sci. and Engng. 1984. V. 28. P. 185.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию
10.05.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Ш. А. Насыбуллин, М. А. Зарипов,
И. Н. Файзуллин

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА ВЫГОРАНИЕ ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрено влияние ориентации образцов на развитие горения и скорость выгорания тонкослойных полимерных материалов с поверхностной массой от 45 до 440 г/м², различающихся структурой и природой полимера – тканей, бумаги, ПЭ-пленки, резинотканевого материала. Разработана модель горения, описывающая экспериментальные зависимости линейной скорости выгорания в диапазоне изменения угла ориентации от 0 до ±(70–90°).

Отличительной особенностью горения тонкослойных полимерных материалов (ТПМ), таких как бумага, полимерные пленки и облицовочные материалы, ткани, лакоткани, резинотканевые материалы и др. является зависимость параметров горючести от толщины материала. Эксплуатация ТПМ в изделиях (одежде, занавесях, тентах, палатках, надувных сооружениях и т. п.) предполагают их различную ориентацию в пространстве. При этом представляется практическим важным знание закономерностей развития очага горения и выгорания ТПМ.

В литературе [1] рассмотрены процессы распространения пламени по поверхности полимеров, в том числе полимерных пленок [2], в основном для двух ориентаций образцов: вертикальном (угол ориентации $\phi = -90^\circ$