

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Панкова С. П. М., 1980. 280 с.
2. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1986. С. 12.
3. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д. // Каучук и резина. 1981. № 7. С. 57.
4. Вишняков И. И., Тюленев А. И. // Доклад на Международной конференции по каучуку и резине. М., 1984. С. 132.
5. Петрова Г. П., Васильева М. А., Курлянд С. К., Лобач М. И., Чурлова Л. А., Корнер В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2186.
6. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. С. 238.
7. Ельяшевич Г. К. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30. № 8. С. 1700.
8. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. 350 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14.11.89

УДК 541.64 : 537.3

© 1990 г. О. В. Демичева, Е. И. Шклярова, А. В. Волкова,
С. Г. Смирнова, В. М. Андреев, Д. Н. Рогачев, Л. Н. Григоров

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИУРЕТАНА

Ряд электрофизических аномалий пленок полиуретана аналогичен аномалиям некоторых эластомеров, которые предположительно являются сверхпроводящими в области комнатной температуры.

Теория [1, 2] показывает, что в полярных эластомерах без полисопряжения могут самопроизвольно образовываться суперполяроны — металлоподобные структуры с аномальными электрофизическими свойствами. Такие аномалии — электрические, диэлектрические и магнитные — недавно обнаружены у окисленного атактического ПП [3–5] и у окисленного силиконового каучука марки СКТ [6]. Важно выяснить, насколько для возникновения суперполярных аномалий необходимо сочетание высокоэластичности с высокой полярностью, а не химическое строение полимера.

Для исследования выбран ПУ со значительной исходной полярностью, представляющий собой блок-сополимер на основе полибутиленгликольдиципината с $M \sim 2 \cdot 10^3$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Этот материал с кристалличностью $\sim 40\%$ (при 20°) полностью переходит в высокоэластическое состояние уже при слабом нагревании. Пленки толщиной 82 и 500 мкм готовили поливом раствора ПУ в ДМФА на стекло с последующей сушкой в вакуумном шкафу при 75° . Пленку толщиной 500 мкм за 1–2 сут до измерений раздавливали прессованием до толщины 25 мкм при 95° и давлении 10 МПа, а пленку толщиной 82 мкм никакой дополнительной обработке не подвергали.

Локальную электропроводность ПУ измеряли при 20° по методике работы [7] электродами диаметром 30 и 100 мкм с максимальным давлением прижима 250 кПа, исключающим возможность протыкания за-кристаллизованной пленки ПУ. Усредненное по площади сопротивление R и диэлектрическую проницаемость ϵ пленок ПУ измеряли в плоском конденсаторе с электродами диаметром 4 мм на приборе, позволяющем изменять давление прижима электродов и контролировать толщину

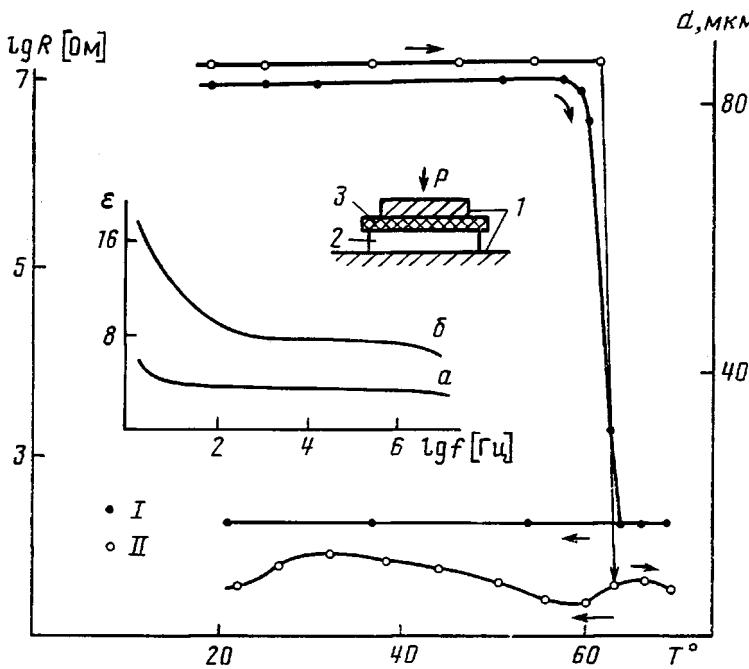


Рис. 1. Изменение толщины (I), нелокального сопротивления (II) и частотной зависимости диэлектрической проницаемости (на вставке) пленки ПУ с исходной толщиной 82 мкм в результате цикла нагревания под давлением 0,55 МПа и охлаждения под давлением 0,16 МПа. $\varepsilon(f)$ измеряли при комнатной температуре под давлением 0,08 МПа до начала термоциклирования (а) и после его окончания (б). На вставке показана схема измерения ε : 1 – верхний и нижний электроды; 2 – образец пленки ПУ; 3 – фторопластовая пленка толщиной 5 мкм

пленки с точностью 1 мкм непосредственно в ходе измерения. Для исключения погрешности, связанной с малой величиной R при измерении ε верхний электрод дополнительно изолировали 5 мкм фторопластовой пленкой (рис. 1), а поправку к величине ε вычисляли из формулы для двух последовательно соединенных конденсаторов.

При нагревании под постоянным давлением 0,55 МПа пленка ПУ толщиной 82 мкм остается диэлектриком вплоть до 62–64°, когда кристаллы плавятся и полимер расстекловывается, что видно из падения толщины слоя до 18 мкм. Одновременно электропроводность пленки скачком возрастает более чем на 6 порядков. Очевидна электронная, а не ионная природа этой проводимости, так как при охлаждении практически отсутствует температурная зависимость сопротивления¹.

Таким образом, переход в высокоэластическое состояние полярного ПУ (низкочастотная $\varepsilon=4$ –6 из кривой а на вставке рис. 1) вызывает переход в высокопроводящее состояние, которое стабилизируется охлаждением ниже 64°. Из рис. 1 видно, что переход сопровождается резким возрастанием и изменением формы зависимости $\varepsilon(f)$, которая «замораживается» вместе с высокой проводимостью пленки ПУ. Обращает на себя внимание сходство этих результатов с данными работ [5, 8], в которых высоко-проводящее состояние пленок окисленного ПП вызывалось давлением ~0,1 МПа в области высокоэластичности, что коррелировало с ростом величины ε , причем это состояние «замораживалось» при охлаждении ниже T_c .

¹ Практически такая же зависимость $R(T)$ была ранее получена А. В. Волковой (Владимирский педагогический институт) при давлении 0,1 кПа на аппаратуре иной конструкции, которая, однако, не позволяла контролировать изменение пленки ПУ по толщине и изменять давление на пленку непосредственно в ходе измерения.

Одним из предсказаний суперполярной модели [1] является принципиально локальный характер проводимости, подтвержденный микрозондовыми измерениями пленок ПП и СКТ [6, 9, 10]. Аналогичные измерения на пленке ПУ, прошедшей цикл нагревания и охлаждения под давлением (рис. 1), показали, что «замороженная» проводимость также обусловлена локальными высокопроводящими участками пленки. Как и в работе [10], при статистическом зондировании вероятность обнаружить такой участок пропорциональна площади зонда и составляет 35% при диаметре 100 мкм и ~5% при диаметре 30 мкм. Это показывает, что диаметр самих высокопроводящих участков во всяком случае заметно <30 мкм. Существенно, что измеряемое в этих участках сопротивление не зависит от площади зонда и составляет тот же порядок величины, что и сопротивление локальных участков ПП и СКТ, которое имеет контактное происхождение.

Принципиальную роль высокоэластичности в возникновении электропроводности показывают результаты, полученные на ПУ, предварительно раздавленном прессованием до 25 мкм и являющимся диэлектриком в исходном состоянии. Если нагреть пленку до перехода в высокоэластическое состояние (немного $>60^\circ$) и выдержать в этом состоянии 4–5 ч, то сразу же после охлаждения до комнатной температуры сопротивление пленки составляет несколько Ом (измерение на участке диаметром 4 мм). Без приложения внешнего давления к пленке ее высокопроводящее состояние оказывается метастабильным с временем жизни от десятков минут до нескольких часов, после чего ПУ скачком возвращается в диэлектрическое состояние.

Высокая проводимость такой пленки, подвергавшейся длительному прогреванию, может быть повторно получена с помощью небольшого давления в области 10–100 кПа. После нескольких циклов нагружения, в ходе которых зависимость $R(P)$ изменяется, устанавливается стационарная зависимость (рис. 2), сохраняющаяся более 20 сут. При этом наблюдается точно такая же корреляция между зависимостями $R(P)$ и $\varepsilon(P)$, как и для высокопроводящих пленок окисленного ПП [8].

Таким образом, сравнительный анализ трех полимеров принципиально различного химического строения — ПУ и окисленных ПП и СКТ — показывает, что их высокопроводящее состояние вызывается одним и тем же путем — длительным прогреванием в высокоэластическом состоянии, независимо от способа создания высокой полярности полимера — окислением или реакциями в ходе синтеза.

Для всех трех полимеров оказывается чрезвычайно похожим и ряд электрофизических свойств: микролокальность проводимости, корреляция зависимостей $R(P)$ и $\varepsilon(P)$, способность к стабилизации высокой проводимости ниже температуры стеклования или кристаллизации полимера. Общим является и неизмеримо малое собственное сопротивление проводящих участков ПУ, ПП и СКТ (как показано в работах [3, 8, 9] и позже подтверждено в работе [5], измеряемое в эксперименте значение R обусловлено сопротивлением подводящих контактов). Последнее указывает на локальную высокотемпературную сверхпроводимость всех трех полимеров, аналогичную обнаруженной для ПП в работах [3, 9] и подтверждаемой измерениями критического тока [11]. Такой вывод объясняет результаты работы [12], где для композиции ПУ — сверхпроводящая керамика наблюдали скачок сопротивления на 6 порядков при -196° .

Случайное совпадение столь большого числа электрофизических аномалий у трех совершенно различных полимеров совершенно исключено, так как с учетом принципиальных различий методов их синтеза различаются не только химическая структура макромолекул, но и состав посторонних примесей. Поскольку окисленные ПП и СКТ с нагретым ПУ объединяют только высокоэластичность и высокая полярность, полученные результаты можно считать экспериментальным подтверждением пред-

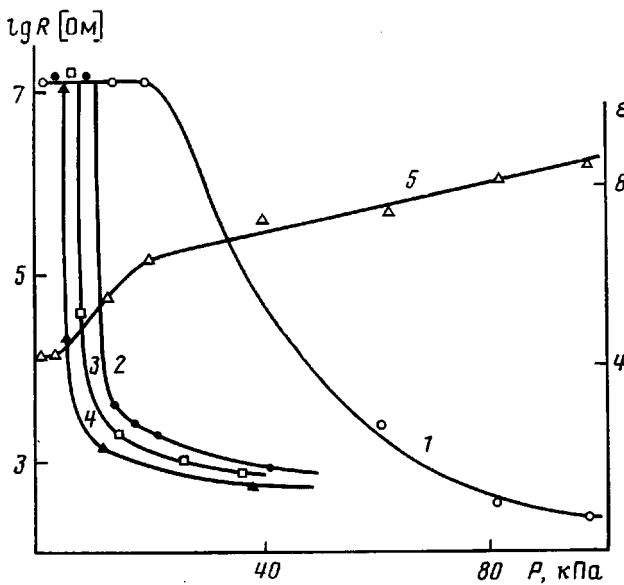


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления R и диэлектрической проницаемости ϵ пленки ПУ (толщиной 23 мкм), прогретой 4–5 ч в высокоэластическом состоянии. Измерения при комнатной температуре спустя 2 сут после прогревания: 1–3 – последовательность циклических нагрузений пленки; 4 – окончательная стационарная зависимость $R(P)$, которой соответствует стационарная кривая 5 $\epsilon(P)$ (измерения на частоте 1 кГц)

ложенного в работах [1, 2] механизма возникновения суперполяронов в полярных эластомерах.

Действительно, конденсация поляронов в диэлектрической матрице полимера должна приводить к возникновению локализованных многоэлектронных структур, в которых подвижность отдельных электронов должна быть не ниже, чем в металлах. Способность таких структур перемещаться при тепловом и механическом воздействии на пленку объясняет как наблюдаемые электрические эффекты, так и необычно высокие значения ϵ , резко изменяющиеся уже при малых давлениях, которые заранее не способны вызвать серьезные структурные изменения макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
- Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 885.
- Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988 – Деп. в ВИНТИИ, 23.03.1988. № 2381-В 88.
- Смирнова С. Г., Демичева О. В., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 212.
- Архангородский В. М., Гук Е. Г., Ельяшевич А. М., Ионов А. Н., Тучкович В. М., Шлиман И. С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 603.
- Демичева О. В., Смирнова С. Г., Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 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.
- Смирнова С. Г. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1989.
- Ениколопян Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
- Смирнова С. Г., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
- Демичева О. В., Рогачев Д. Н., Андреев В. М., Шклярова Е. И., Смирнова С. Г., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 4.
- Van Woerf H. C., Brumlik G. C. // Advances Polymer Technol. 1988. V. 8. № 1. P. 63.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
24.11.89