

УДК 541(64+15):537.3

АНОМАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИОКТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1998 г. Т. В. Дорофеева, А. В. Краев, Е. И. Шклярова, Л. Н. Григоров

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 07.10.97 г.
Принята в печать 25.11.97 г.

Обнаружено, что УФ-облучение тонких пленок полиоктилметакрилата индуцирует аномалии их магнитных и электрических свойств, подобные тем, которые наблюдались в тонких пленках окисленного атактического полипропилена и полидиметилсилоксана. В результате обработки УФ-светом в исходно диамагнитных и диэлектрических образцах возникают ферромагнитно упорядоченные структуры, а также появляется заметная электропроводность в направлении, перпендикулярном плоскости образца.

В работах [1–3] сообщалось, что обработанные УФ-светом тонкие пленки некоторых полярных эластомеров, таких как окисленный атактический полипропилен (АПП), ПДМС и некоторые полиуретаны, могут проявлять аномальные электрические и магнитные свойства. В указанных пленках в результате окисления и последующего воздействия УФ-облучения возникали электропроводящие участки диаметром около 1 мкм. Вследствие этого появлялись заметная электропроводность пленок в направлении, перпендикулярном плоскости образца, и одновременно с электропроводностью аномальные магнитные свойства – слабый ферромагнетизм [4]. Последний с течением времени мог превращаться или в “метамагнитное” [5], или в аномально сильное диамагнитное состояние, которое могло быть разрушено в магнитном поле ($H = 0.2$ Тл) [6].

Теоретическая модель [7], предложенная для объяснения наблюдаемых эффектов, предполагала, что для возникновения данного явления принципиальное значение имеет высокоэластическое состояние и определенная степень полярности полимера. При этом низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_0 должна заметно превосходить высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ . В то же время конкретная химическая природа полимера, хоть и может оказывать влияние на процессы формирования электронных структур, ответственных за появление магнитной упорядоченности и электропроводности, принципиального значения не имеет. В связи с этим представлялось весьма интересным выяснить, в каких же еще классах полимеров возможно возникновение аномалий, подобных тем, что имели место в пленках окисленного АПП, ПДМС и некоторых ПУ.

В качестве объекта исследования мы выбрали полиоктилметакрилат (ПОМА) – один из представителей ряда полиалкилметакрилатов. Этот полимер хорошо соответствует требованиям, предъявляемым теоретической моделью [7] к полимерам, в тонких пленках которых возможно возникновение структур с аномальными электрическими и магнитными свойствами. Диэлектрическая проницаемость ПОМА $\epsilon_0 \approx 3.2$, а температура стеклования $T_c = -38^\circ\text{C}$ [8]. Таким образом, в условиях нашего эксперимента (приготовление и исследование образцов проводили при 20°C) ПОМА находился в высокоэластическом состоянии. По сравнению с АПП и ПДМС полиоктилметакрилат имеет ряд преимуществ: в отличие от АПП его не нужно предварительно окислять, поскольку карбоксильные группы COO с большим дипольным моментом содержатся в каждом мономерном звене. Кроме того, при обработке УФ-светом ПОМА менее склонен к фотосшиванию, чем ПДМС.

ПОМА синтезировали в блоке при инициировании перекисью лаурила. Концентрация инициатора составляла 3×10^{-2} моль/л. Полученный полимер имел $M = 4.0 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 2$. Очистка мономера и инициатора, а также условия синтеза подробно описаны в работе [9]. До приготовления растворов полимер хранили в запаянных ампулах.

Тонкие 5–10 мкм пленки ПОМА готовили поливом 1–2%-ного раствора ПОМА в толуоле (или распылением 1%-ного раствора полимера в толуоле) на стеклянные и золотые подложки. После высушивания при комнатной температуре образцы облучали ртутной лампой ДРТ-125, электрическая мощность которой составляла ~60 Вт. Чтобы избежать слишком сильной деструкции

полимера светом с длиной волны $\lambda < 250$ нм, излучение пропускали через фильтр ФС-6 толщиной 2 мм, максимум пропускания которого приходился на $\lambda = 380$ нм, а коэффициент пропускания при $\lambda = 280$ нм составлял около 10%. Чтобы исключить возможность попадания нежелательных загрязнений, УФ-обработку пленок ПОМА проводили в герметичной ячейке, размещенной на расстоянии 0.05 м от лампы. Температуру ячейки, при которой проходило облучение полимерных пленок, поддерживали в пределах 30–35°C.

Магнитные и электрические характеристики пленок ПОМА определяли как до, так и после их обработки УФ-светом. Измерение магнитных характеристик проводили на магнитных крутильных весах по методу Фарадея, как подробно описано в работе [5]. Проводимость пленок по постоянному току контролировали в направлении, перпендикулярном плоскости образца. Для этого использовали пленки толщиной 6 мкм, приготовленные на поверхности полированных до зеркального блеска (12 класс) позолоченных медных дисков диаметром 20 мм. Вторым электродом являлся полированный (12 класс) никромовый диск диаметром 3–4 мм, прижимавшийся к поверхности пленки (давление $p = 5 \times 10^3$ Па). При этом максимальное напряжение, прикладываемое к пленке, составляло 0.1 В, а максимальный ток не мог превышать 10 мкА. Необходимо отметить, что способ приготовления пленок (полив или распыление раствора полимера) не влиял на характер полученных результатов.

До обработки пленок УФ-светом магнитная восприимчивость образцов χ всегда была отрицательной и составляла величину порядка 10^{-6} , т.е. пленки были диамагнитными (рис. 1, кривая 1). Исходное сопротивление любого участка пленки превышало техническую бесконечность омметра (20 МОм). В результате воздействия УФ-излучения на пленки ПОМА на фоне исходного диамагнетизма появлялся слабый ферромагнитный сигнал (кривая 2), который возрастал по мере увеличения времени экспозиции в течение 2 ч. Дальнейшее увеличение времени экспозиции не вызывало заметных изменений магнитных свойств полимера. Интересно отметить, что конечная величина магнитного момента и соответственно максимальная концентрация ферромагнитно упорядоченных спинов в полимерной пленке (порядка 10^{23} спин/ m^3) не зависела от того, облучали образец через фильтр или открытой лампой. Конечная концентрация спинов также не зависела от того, облучали ли образец сразу в течение 2 ч или порциями по 0.5 ч в течение четырех дней. Характерная зависимость ферромагнитного момента образца P_m от напряженности магнитного поля для пленки, обработанной УФ-светом в течение 2 ч представлена на рисунке (кривая 3).

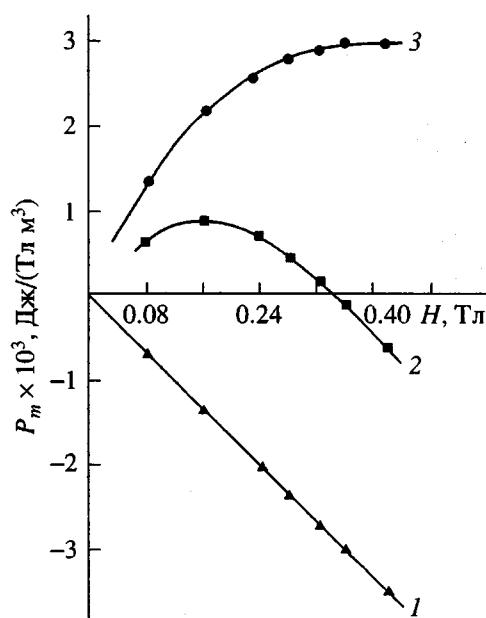


Рис. 1. Типичная зависимость магнитного момента P_m образца от напряженности магнитного поля для пленок ПОМА толщиной 5–10 мкм. 1 – исходная пленка; 2 – пленка, обработанная УФ-светом в течение 2 ч; 3 – ферромагнитная составляющая магнитного момента, полученная как разность кривых 2 и 1.

Электрические свойства пленок ПОМА также менялись в результате облучения их УФ-светом. После экспозиции в течение 2 ч пленка становилась электропроводящей, причем проводимость, как и в случае пленок окисленного АПП или ПДМС, носила локальный характер. Концентрация проводящих участков в пленках ПОМА толщиной 6 мкм составляла по крайней мере 10 см^{-2} , а их характерное сопротивление было 0.1–10 Ом.

Таким образом, в тонких пленках ПОМА в результате воздействия УФ-облучения появляются аномалии электрических и магнитных свойств, аналогичные тем, которые имеют место в тонких пленках окисленного атактического ПП и ПДМС. Тем самым обнаружен представитель еще одного класса полимеров – поликарбонатов, в тонких пленках которого возможно формирование ферромагнитно упорядоченных электропроводящих структур.

Авторы выражают искреннюю признательность Р.В. Тальрозе за предоставленный ПОМА, Н.В. Редькину и В.И. Струку за помощь в изготовлении экспериментального оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ениколопян Н.С., Груздева С.Г., Галашина Н.М., Шклярова Е.И., Григоров Л.Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.

2. Демичева О.В., Смирнова С.Г., Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 3.
3. Демичева О.В., Шклярова Е.И., Волкова А.В., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 659.
4. Смирнова С.Г., Демичева О.В., Григоров Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 212.
5. Григоров Л.Н., Рогачев Д.Н., Краев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1921.
6. Ениколопян Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
7. Григоров Л.Н. / Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 10. С. 45.
8. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. С. 14.
9. Королев Б.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.

Anomalous Electric and Magnetic Properties of Thin Films of Irradiated Poly(octyl methacrylate)

T. V. Dorofeeva, A. V. Kraev, E. I. Shklyarova, and L. N. Grigorov

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—UV irradiation of thin poly(octyl methacrylate) films was established to produce anomalies in their magnetic and electric properties similar to those observed in thin films of atactic poly(propylene) and poly(dimethylsiloxane). The treatment by UV light leads to the formation of ferromagnetically ordered structures in initial diamagnetic and dielectric samples and gives rise to a marked electric conductance in the direction perpendicular to the plane of the sample.