

05

Электропроводящие и оптические свойства сополимера поливинилхлорид—полиацетилен

© С.И. Расмагин, В.И. Крыштов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 июня 2019 г.

В окончательной редакции 13 июня 2019 г.

Принято к публикации 24 декабря 2019 г.

Исследована температурная зависимость проводимости пленок термообработанного поливинилхлорида, содержащего в цепи своих макромолекул сопряженные двойные углеродуглеродные связи и представляющего собой сополимеры поливинилхлорид-полиацетилен. В образцах с превышением „пороговой“ концентрации сопряженных двойных связей углерода и связанных с ними носителей заряда (π -электроны) обнаружены переключения проводимости на 10 порядков величины по мере увеличения температуры. Обнаружена неустойчивость состояния с полупроводящей проводимостью в интервале температур, ширина которого зависит от концентрации сопряженных двойных углерод-углеродных связей и связанных с ними носителей заряда. Качественно увеличение концентрации сопряженных двойных углерод-углеродных связей контролировалось посредством фиксации фотолюминесцентных спектров и инфракрасных спектров поглощения.

Ключевые слова: поливинилхлорид, фотолюминесцентные спектры, инфракрасные спектры, температурная зависимость удельного сопротивления.

DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49281.238-19

Введение

Наибольшее практическое применение в реальной жизни имеют органические высокомолекулярные полимеры. Например, при легировании иодом I_2 и литием Li полиацетилена получили полупроводниковые полимеры соответственно с n - и p -типом проводимости. К сожалению, полиацетилен является малотехнологичным полупроводниковым полимером, поэтому необходимо использовать другие полимеры, например поливинилхлорид (ПВХ). При термообработке ПВХ при высоких температурах происходит создание фрагментов сопряженных двойных углерод-углеродных связей или другими словами в ПВХ образуются фрагменты полиацетилена (ПАЦ). При этом в созданном сополимере ПВХ–ПАЦ сохраняется высокоэластичность, пластичность и другие технологические свойства. Для получения информации об оптических и электрофизических свойствах сополимера ПВХ–ПАЦ используются различные методы, например метод определения удельного сопротивления от температуры измерения образцов. Температурная зависимость удельного сопротивления (проводимости) является информативным методом выявления физических механизмов переноса носителей заряда в полимерных, полупроводниковых и композитных материалах. Ионный механизм Френкеля–Шоттки [1,2] и прыжковые механизмы проводимости в модели Мотта описываются феноменологической формулой для удельного сопротивления

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(-(W/T)^{\gamma}), \quad (1)$$

где константы ρ_0 и W определяются из эксперимента, а коэффициент γ определяет наклон прямой в координатах $\ln(\rho) \langle = \rangle 1000/T$. Если в исследуемом образце реализуется прыжковый механизм Мотта [2], то $\gamma = 1/4$, для механизма Френкеля–Шоттки — $\gamma = 1$. В металлоподобных материалах с частично заполненной зоной изменение проводимости от температуры обнаруживает положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС). В полупроводниках ТКС отрицателен, поскольку увеличение температуры приводит к появлению частиц носителей заряда с большими энергиями, которые могут переходить в зону проводимости. Это приводит к увеличению подвижности зарядов и соответственно увеличению частоты и дальности прыжков. Для широкозонных полимерных материалов со свойствами, близкими к изоляторам, предлагается ионный тип проводимости. Повышение температуры приводит к высвобождению зарядов (в том числе и ионов) из дефектных узлов, ловушек и примесей. Характерная зависимость сопротивления термопластичного полимера в координатах $\log(\sigma) \langle = \rangle 1000/T$ имеет кусочно-линейный вид [1]. Участки, соответствующие стеклообразному состоянию полимера, хорошо аппроксимируются отрезками прямых, а вязко-текучее состояние скорее напоминает криволинейный отрезок.

Экспериментальная часть

В качестве исходного ПВХ использовали гранулы размером 150–200 μm суспензионного ПВХ мар-

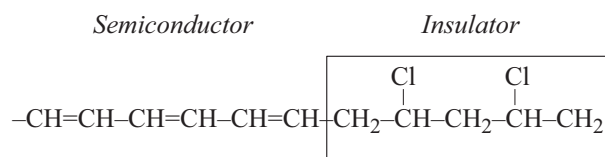


Рис. 1. Структура макромолекул сополимера ПВХ–ПАЦ (в реальных образцах макромолекулы ориентированы хаотически).

ки С-7058М. Согласно техническим характеристикам, данная марка ПВХ содержит не более 16 различных примесей (олефиновые группы, третичный углерод, кислород и др.). Эти примеси содержатся в незначительных количествах (менее 0.1%), как правило, электрически нейтральны и поэтому дают малый вклад в проводимость, которым можно пренебречь. Из исходного ПВХ в растворе тетрагидрофурана была получена пленка без термообработки [3]. Из исходного ПВХ методом термоллиза в растворе ацетофенона были приготовлены пленки при разных временах процесса термообработки [3,4]. В результате получили четыре образца: первый образец 1 (исходный) термообработка в течение 0 min, второй 2 — 240 min, третий 3 — 320 min и четвертый 4 — 420 min. Полученные пленки 2–4 являются сополимерами ПВХ–ПАЦ. Провели исследования температурной зависимости сопротивления образцов сополимера ПВХ–ПАЦ для различных концентраций сопряженных двойных углерод–углеродных связей (СДС). В таких сополимерах наблюдаются обратимые, спонтанные и стимулированные внешними воздействиями переключения проводимости из состояния низкой проводимости (СНП) в состояние высокой проводимости (СВП) с перепадом на 10 порядков величины [4,5]. В настоящей работе с целью выявления физических механизмов аномальных переключений выполнены исследования температурной зависимости в диапазоне $t = 15\text{--}85^\circ\text{C}$ электропроводности для серии образцов сополимеров ПВХ–ПАЦ с различным содержанием фрагментов сопряженных двойных связей углерода. На рис. 1 представлена структура молекулы сополимера ПВХ–ПАЦ.

Для количественного подтверждения различной степени нагрева исходного ПВХ и корреляции ее со временем термообработки в растворе дополнительно проводилось исследование фотолюминесцентных свойств полученных пленок [6]. В данной работе исследовались температурные зависимости для образцов с разным содержанием СДС углерода. А контроль относительного содержания сопряженных двойных связей углерода в испытуемых образцах сополимеров проводился методом фотолюминесценции на спектрометре Joben Ivon — U1000 [5]. Спектрометр имел разрешение 0.2 nm, в качестве источника излучения использовали ультрафиолетовый светодиод с максимумом спектра 365 nm и мощностью 1 mW. Для пленок сополимера ПВХ–ПАЦ обнаружен

один пик фотолюминесценции (рис. 2). По мере роста концентрации СДС углерода и связанных с ними сопряженной системы π -электронов происходит увеличение максимума фотолюминесценции. С увеличением длины цепочки сопряженных двойных связей углерода, которое зависит от числа СДС углерода, максимум фотолюминесценции смещается в длинноволновую область (т.е. в сополимере наблюдается батохромный эффект). Максимумы фотолюминесценции в зависимости от времени термообработки смещаются от 515 до 550 nm. Данное смещение в длинноволновую область для полупроводниковых полимеров можно объяснить привлечением понятий молекулярных орбиталей: нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) и высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО). Отметим, что энергетический интервал между ВЗМО и НСМО в сопряженных полимерах можно условно уподобить ширине запрещенной зоны в неорганических полупроводниках. По мере увеличения времени термообработки растет число сопряженных двойных связей углерода в фрагментах ПАЦ и следовательно количество молекулярных орбиталей, а также связанных с ними π -электронов в сополимере ПВХ–ПАЦ. При этом энергетический интервал НСМО–ВЗМО уменьшается с ростом молекулярных орбиталей. Следовательно, энергия НСМО–ВЗМО уменьшается, а максимумы фотолюминесценции смещаются в длинноволновую область. Другими словами, наблюдается смещение максимумов фотолюминесценции в зависимости от числа сопряженных двойных связей углерода в цепи сопряжения. Так как длина цепей сопряжения в наших пленках составляет порядка 4–9 nm, можно говорить о квантово-размерном эффекте в сополимере ПВХ–ПАЦ.

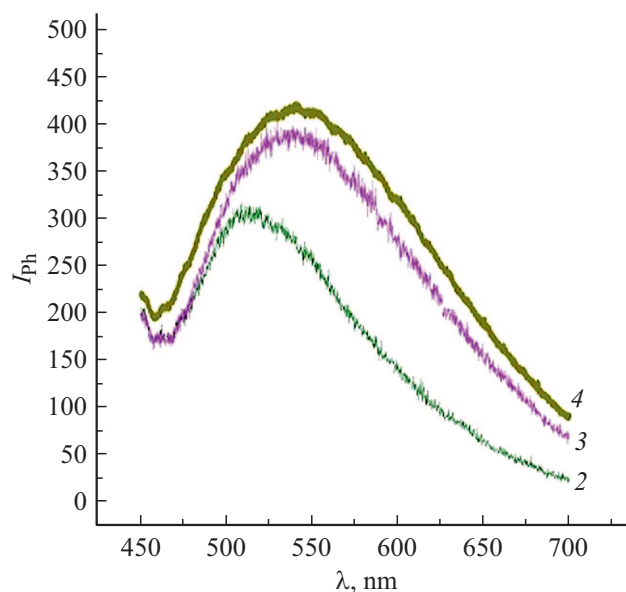


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции: 2 — пленка сополимера ПВХ–ПАЦ, термообработка 240 min; 3 — пленка сополимера ПВХ–ПАЦ, термообработка 320 min; 4 — пленка сополимера ПВХ–ПАЦ, термообработка 420 min.

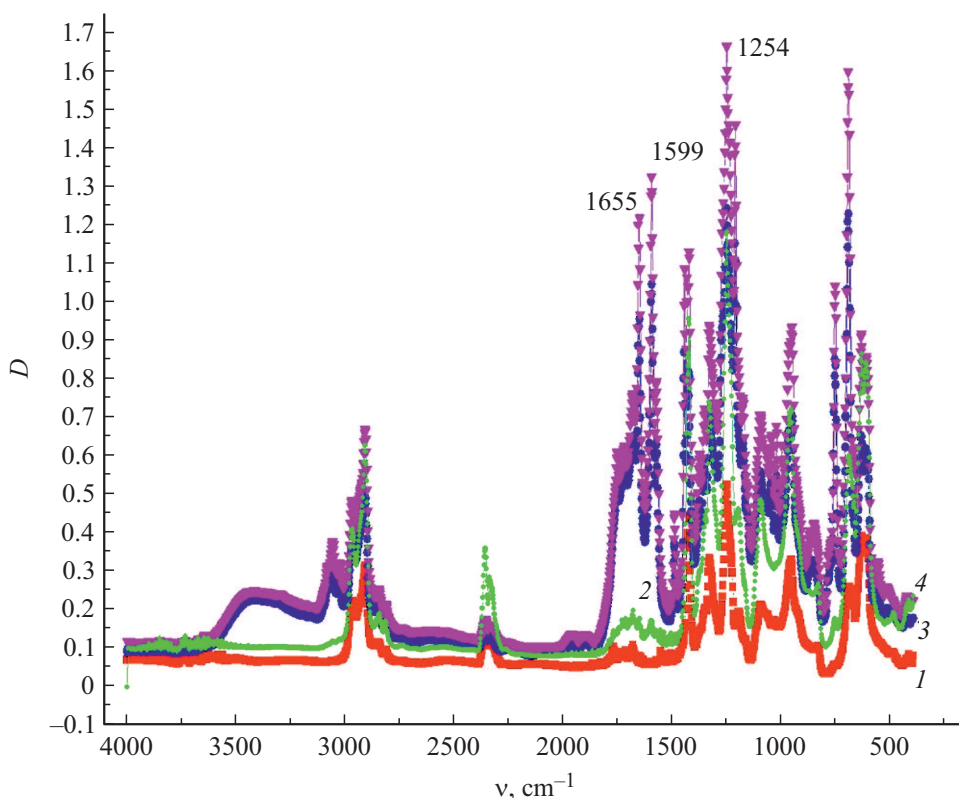


Рис. 3. Спектры FTIR: 1 — чистая пленка ПВХ, 2–4 — пленки сополимера ПВХ–ПАЦ.

Для подтверждения образования двойных связей углерода были сняты спектры FTIR (рис. 3).

Пики 1599 и 1655 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям двойных связей углерода ($\text{C}=\text{C}$). А пик 1254 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$. На рис. 3 видно, что пики 1599 и 1655 cm^{-1} растут по мере длительности времени термообработки, что непосредственно свидетельствует об увеличении двойных связей углерода ($\text{C}=\text{C}$). Пики 1254 cm^{-1} также увеличиваются с длительностью термообработки. Это говорит о росте количества $\text{C}-\text{H}$, которые дополнительно образуются в результате выделения молекул HCl и косвенно подтверждают образование $\text{C}=\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

У исходной ПВХ пленки и всех сополимеров ПВХ–ПАЦ пленок были измерены объемные сопротивления при разных температурах нагрева. Для измерения использовали стандартный метод измерения сопротивления (тераомметр, измерительная ячейка, система нагрева), описанный в работе [7]. В качестве электродов использовали хорошо отполированные латунные контакты. Максимальная погрешность измерений сопротивлений пленок составляла порядка 10%. На всех ПВХ пленках также были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), например, для образца 4 ВАХ измерена при тем-

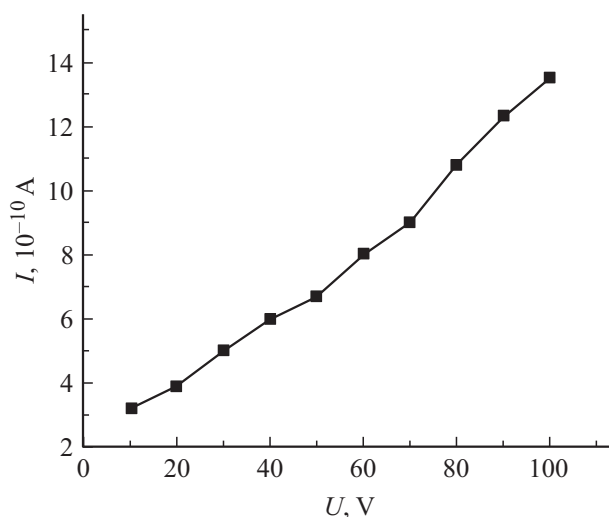


Рис. 4. ВАХ пленки 4 при температуре измерения $t = 22^\circ\text{C}$.

пературе $t = 22^\circ\text{C}$ (рис. 4) и при температуре $t = 80^\circ\text{C}$ (рис. 5).

Для измерения ВАХ использовали источник питания с регулируемым напряжением до 120 V , наноамперметр и балластное сопротивление $10\text{ M}\Omega$. Из рис. 4 и 5 видно, что в диапазонах от $10\text{--}110$ и $0.5\text{--}3\text{ V}$ сила тока от напряжения имеет практически линейный вид, поэтому контакты металл-полимер можно считать нейтральными.

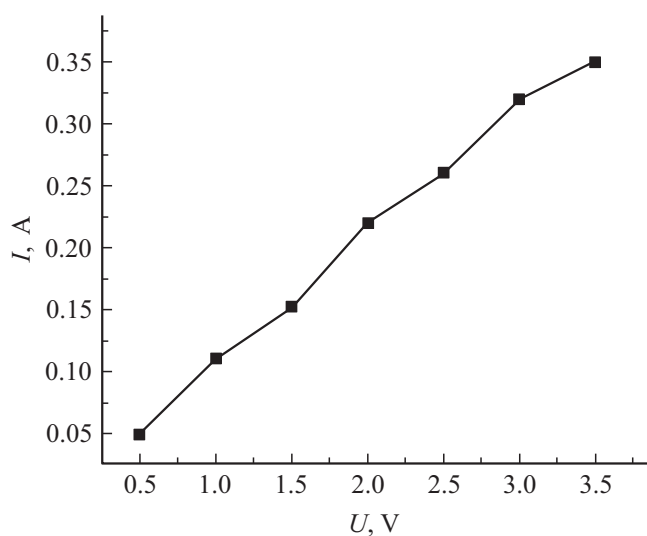


Рис. 5. ВАХ пленки 4 при температуре измерения $t = 80^\circ\text{C}$.

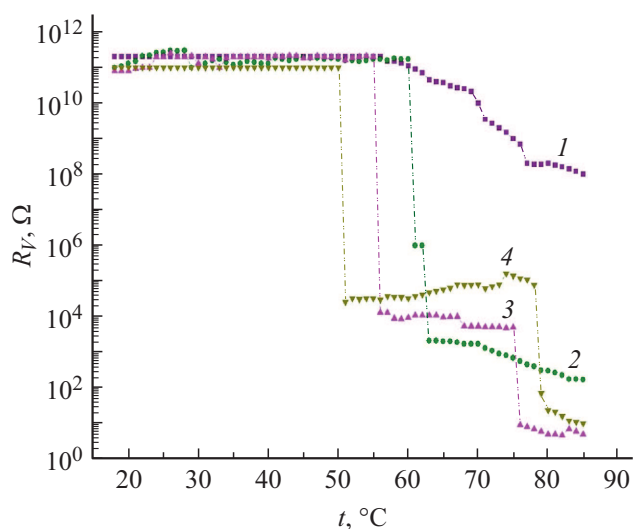


Рис. 6. Температурная зависимость объемного сопротивления $R_V(\Omega)$ образцов ПВХ и ПВХ–ПАЦ. 1 — исходный ПВХ, 2 — термообработка 240 min, 3 — термообработка 320 min, 4 — термообработка 420 min.

Следовательно, инжекция электронов с контактов в образец ПВХ мала, и вклад в силу тока давали носители заряда самих пленок сополимера ПВХ–ПАЦ.

Для наших пленок гистерезис температурной зависимости сопротивления не наблюдался. При нагреве сополимеры ПВХ–ПАЦ переходили в полупроводящее состояние при температурах $t = 70\text{--}80^\circ\text{C}$ и при дальнейшем охлаждении оставались в этом же полупроводящем состоянии $10^3\text{--}10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. В таком состоянии сополимеры могли находиться достаточно долго (в течение нескольких дней).

В наших экспериментах зависимость проводимости образцов сополимеров не соответствует ни одному из известных перечисленных во введении типов темпера-

турной зависимости материалов (рис. 6). Исключения составляют зависимости сопротивления для образцов 1–4 в температурном диапазоне $60\text{--}80^\circ\text{C}$ [8]. Данные зависимости можно объяснить переходами с одной цепи сопряжения на макромолекулу на другую цепь сопряжения другой макромолекулы [7]. Эти межмолекулярные переходы происходят за счет активационного прыжкового механизма.

Ситуация радикально изменяется уже при небольших количествах примесей фрагментов молекул ПАЦ. Так, для образца с термообработкой в течение 240 min (рис. 6) происходит скачок проводимости более чем на 5 порядков величины при температуре $t = 60^\circ\text{C}$, а затем сопротивление уменьшается до $10^2 \Omega$ при температуре $t = 80^\circ\text{C}$. Переключение проводимости происходит быстрее экспоненциального закона и может быть связано с резким перколяционным переходом из состояния диэлектрика в полупроводниковое состояние, когда при увеличении температуры энергия термически активированных электронов сопряженных π -связей становится достаточной для преодоления потенциальных изолирующих барьеров между фрагментами ПАЦ. Таким образом, наиболее вероятным представляется механизм переноса носителей заряда между проводящими включениями. В качестве проводников могут рассматриваться фрагменты ПАЦ (содержащего СДС), активированные примеси и термодфекты, возникающие в образцах ПВХ при нагреве [9]. Другими словами, происходят межмолекулярные переходы с одной цепи сопряжения на макромолекулу на другую цепь сопряжения другой макромолекулы ПВХ–ПАЦ, а также происходят переходы между проводящими фрагментами, содержащими активированные примеси и термодфекты [10]. Необходимо допустить, что цепь сопряжения является общей для двух или более макромолекул. В дальнейшем при изменении температуры образцов (при приближении к температуре стеклования 80°C) происходит еще один скачок, носящий также ступенчатый характер, при котором значения R_V достигают значений порядка $10^2 \Omega$. Этот скачок можно связать с возможным переходом через температуру стеклования самого сополимера, когда кинетические сегменты макромолекул, содержащих полярные группы, приобретают значительно большую подвижность. Для пленки 2 энергия активации составила $E_A = 1.38 \text{ eV}$. Другой механизм возможного резкого увеличения проводимости может быть связан с локальным саморазогревом токового канала и соответствующим возможным увеличением носителей заряда, которые связаны с сопряженными двойными связями углерода. Точно такой же двухступенчатый характер изменения электропроводности имеют образцы со временем термообработки 320 и 420 min. Однако здесь значения R_V в полупроводниковом состоянии на 2 порядка меньше ($R_V \approx 10^4 \Omega$), чем для образца 2. А полупроводниковое состояние сохраняется в более широком температурном диапазоне $50\text{--}75^\circ\text{C}$. Следует отметить, что первый полупроводниковый скачок происходит при

более низких температурах для образцов сополимеров с большим временем термообработки, т.е. при большем содержании в них СДС углерода (рис. 6), что на качественном уровне соответствует предложенной модели перколяции прыжковой проводимости. Таким образом, можно предположить, что проводимость измененных термообработанных пленок описывается двумя механизмами: механизмом перколяционной прыжковой (в диапазоне температур 50–60°C) и активационной прыжковой (60–75°C) проводимостями.

Таким образом, были получены и исследованы оптические и электрофизические свойства сополимеров ПВХ–ПАЦ, обладающие управляющими полупроводниковыми и фотолюминесцентными свойствами. Данные полупроводниковые сополимеры можно использовать, например, в солнечных элементах в качестве заменителя широко распространенного сополимера полиэтилендиокситиофен–полистиролсульфонат (PEDOT–PSS).

Заключение

Анализируя полученные экспериментальные данные, приходим к следующим выводам:

1. Увеличение доли сопряженных двойных связей углерода (фрагментов ПАЦ) в макромолекулах исходного ПВХ, образующихся в результате увеличения времени термообработки, хорошо согласуется с данными по спектрам фотолюминесценции и инфракрасным спектрам этих же пленок.

2. Пленка исходного ПВХ при нагреве в интервале температур стеклования и размягчения ($t = 15–85^\circ\text{C}$) уменьшает сопротивление на 2–3 порядка и по-прежнему остается в классе диэлектриков.

3. Термообработанные пленки ПВХ, создающие сопряженные двойные связи углерода и связанные с ними π -электроны, способны переходить при увеличении температуры из состояния низкой проводимости в состояние высокой проводимости.

4. Переход для сополимеров ПВХ–ПАЦ из СНП в СВП при увеличении температуры носит двухступенчатый характер и проявляется более ярко при увеличении концентрации СДС в пленках сополимеров ПВХ–ПАЦ. При этом переход носит перколяционный (скачкообразный) характер.

5. На первой ступени перехода (со значениями $R_v \sim 10^4–10^6 \Omega$) пленки сополимеров переходят из класса диэлектриков в полупроводящее состояние. Замечено, чем большее количество СДС углерода содержит пленка, тем при более низкой температуре происходит этот переход.

6. Максимумы фотолюминесценции сополимеров ПВХ–ПАЦ смещаются в диапазоне 515–550 nm в зависимости от числа сопряженных двойных связей углерода (размера цепи сопряжения), т.е. наблюдается квантово-размерный эффект в сополимере.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977.
- [2] Блайт А., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.
- [3] Крыштоб В.И., Расмагин С.И. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1687–1689.
- [4] Крыштоб В.И., Власов Д.В., Миронов В.Ф., Апресян Л.А., Власова Т.В., Расмагин С.И., Кураташвили З.А., Соловский А.А. // Электротехника. 2015. № 8. С. 39–42.
- [5] Власов Д.В., Крыштоб В.И., Власова Т.В., Апресян Л.А., Расмагин С.И. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57. № 3. С. 242.
- [6] Расмагин С.И., Крыштоб В.И. // Успехи современной науки. 2017. Т. 2. № 5. С. 54–57.
- [7] Крыштоб В.И., Власов Д.В., Миронов В.Ф., Апресян Л.А., Власова Т.В., Расмагин С.И., Кураташвили З.А., Соловский А.А. // Электротехника. 2014. № 5. С. 60–63.
- [8] Крыштоб В.И., Расмагин С.И., Власова Т.В. // Электротехника. 2018. № 6. С. 48–50.
- [9] Rasmagin S.I., Krasovskii V.I., Krysh Tob V.I., Feofanov I.N. Optical methods for controlling the degree of dehydrochlorination of polyvinyl chloride / Pulsed Lasers and Laser Applications — „AMPL-2017“ Abstracts of XIII International Conference. 2017. P. 64.
- [10] Dong J., Fredericks P.M., George G.A. // Polymer Degradation and Stability. 1997. Vol. 58. P. 159.