

Электрические свойства дегидратированного поливинилового спирта

© И.Ю. Просанов, Н.Ф. Уваров

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2011 г.)

В работе исследованы электрические свойства полиацетилена, полученного дегидратацией поливинилового спирта, на постоянном и переменном токе. Эти свойства обнаруживают особенность при 325 К. Она связывается с наличием в системе двух фаз. Одна из них обладает прыжковой проводимостью. Вторая фаза при 325 К переходит из высокопроводящего в низкопроводящее состояние с проводимостью зонного типа.

1. Введение

Среди органических проводящих материалов особый интерес представляет полиацетилен как модельное вещество с простой первичной структурой (рис. 1, *a*). Известны различные способы получения полиацетилена [1]. Два наиболее распространенных способа заключаются в полимеризации ацетилена или других веществ — прекурсоров. Изучению полиацетилена, полученного этими способами, посвящено большое количество работ. Менее распространенными способами являются дегидрогалогенирование полимеров [2] и дегидратация поливинилового спирта (ПВС). Наше внимание привлек последний способ. Он позволяет модифицировать продукт, воздействуя на исходный ПВС. Сделать это проще, чем модифицировать непосредственно полиацетилен, так как, в отличие от него, ПВС растворим в различных растворителях, и образует комплексы со многими соединениями.

Полиацетилен, полученный из ПВС, должен наследовать его надмолекулярную структуру, которая может существенно отличаться от надмолекулярной структуры полиацетилена, полученного традиционными способами [1]. Из-за наличия гидроксильных групп, склонных к образованию водородных связей, макромолекулы ПВС образуют относительно плотные глобулы [3]. Можно ожидать, что после дегидратации глобулярное строение будет сохраняться и у продукта (полиацетилена). Существуют способы влияния на вторичную структуру ПВС. В частности, в [4] были выращены волокна ПВС, в которых отдельные молекулы, по-видимому, развернуты во всю длину.

Стоит также отметить, что при дегидратации ПВС sp^3 -гибридизация электронных орбиталей атомов углерода изменяется на sp^2 -гибридизацию. При этом должны

меняться валентные углы и длины углерод-углеродных связей, однако на их изменение может оказывать влияние имеющаяся надмолекулярная структура.

Вследствие указанных особенностей, при дегидратации ПВС могут образовываться продукты, обладающие иными физическими свойствами, чем полиацетилен того же химического состава, полученный традиционными методами. Руководствуясь изложенными соображениями, данную работу авторы посвятили исследованию электрических свойств дегидратированного ПВС.

2. Техника эксперимента

В работе использовался ПВС марки 18-88 фирмы BDH Chemicals Ltd. 10%-ный водный раствор ПВС наносился на стеклянную подложку с проводящим слоем оксида олова и высушивался при комнатной температуре в течение суток. Затем образец прогревался в вакууме ($p \sim 1$ Па) при 475 К в течение 10 h. После этого на слой полученного продукта напылялся алюминиевый электрод площадью ≈ 1 см². Толщина слоя дегидратированного ПВС составляла 50 мкм. Для сравнения был изготовлен контрольный образец с исходным ПВС. Этот образец прогревался в вакууме в течение 30 min при 375 К для более полного удаления влаги. Дегидратации при этом не происходит. Толщина контрольного образца также составила 50 мкм.

Выбор электродов обусловлен особенностями ПВС, имеющего плохую адгезию к стеклу и металлам. Проводящий слой из оксида олова на стеклянной подложке был использован для того, чтобы избежать отслаивания пленки ПВС. Это позволяло сформировать ровную пленку полимера, а также исследовать влияние освещения на ее электрические свойства. В качестве второго электрода был использован слой алюминия, напыленный на поверхность полимера.

Для измерения проводимости на постоянном токе использовался электрометрический усилитель У5-9. Исследования на переменном токе проводились с помощью анализатора диэлектрических свойств и импеданса (Beta High Performance Impedance Analyzer) фирмы

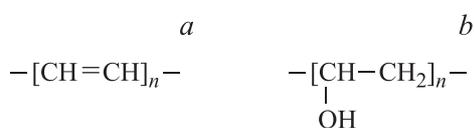


Рис. 1. Структурные формулы полиацетилена (*a*) и ПВС (*b*).

NOVOCONTROL Technologies и измерителя импеданса BM 507.

Освещение образца дегидратированного ПВС производилось полным спектром ртутной лампы высокого давления. Освещенность составляла 100 W/m^2 .

3. Результаты и их обсуждение

На постоянном токе в диапазоне напряженностей электрического поля $0-10^4 \text{ V/cm}$ наблюдалась линейная вольт-амперная зависимость для пленки дегидратированного ПВС. Заметного изменения стационарного тока со временем не было. Удельное сопротивление дегидратированной пленки ПВС при комнатной температуре — $7 \cdot 10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, у контрольного образца — пленки ПВС — $4 \cdot 10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$.

Заметной фоточувствительности у дегидратированного ПВС не обнаружено, ни на постоянном, ни на переменном токе.

При исследовании температурной зависимости проводимости пленки дегидратированного ПВС была обнаружена особенность в районе 325 K . При нагреве до этой температуры ток сначала возрастал, а затем начинал уменьшаться (рис. 2, *a*). На температурной зависимости тока исходной пленки ПВС такой особенности не наблюдается (рис. 2, *b*). В диапазоне $295-375 \text{ K}$ температурная зависимость тока этой пленки имеет вид: $I \sim \exp(-\Delta E/kT)$ с энергией активации $\Delta E = 0.32 \text{ eV}$.

При исследовании на переменном токе при температурах меньше 325 K у дегидратированного ПВС в диапазоне частот $10^{-2}-10^6 \text{ Hz}$ тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ является монотонной функцией частоты (рис. 3). Электрическая емкость системы при комнатной температуре уменьшается в 2 раза с увеличением частоты в указанном диапазоне (рис. 4). Рассчитанная по значению емкости относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 10$ при комнатной температуре на частоте 100 kHz . Проводимость изменяется с частотой

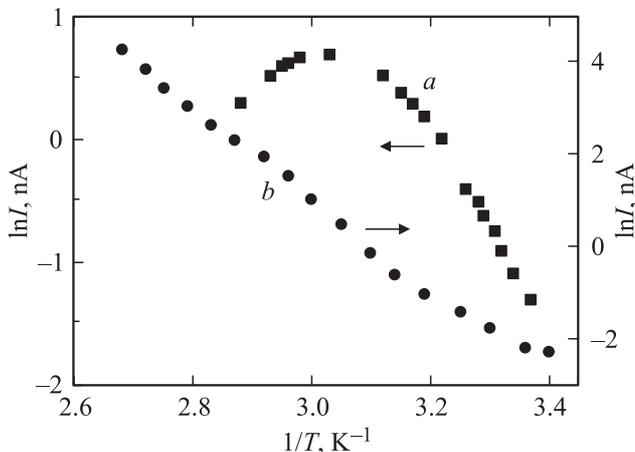


Рис. 2. Температурные зависимости тока проводимости: (а) дегидратированного и (b) исходного ПВС.

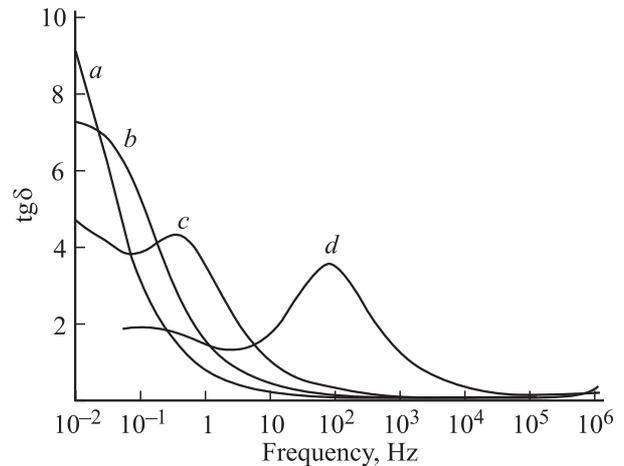


Рис. 3. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ дегидратированного ПВС при 315 (a) , 318 (b) , 328 (c) и 375 K (d) .

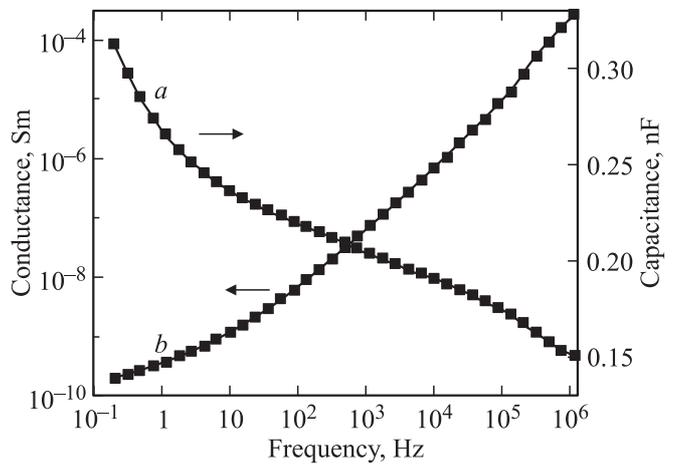


Рис. 4. Частотные зависимости электрической емкости (а) и проводимости (b) конденсатора с дегидратированным ПВС при комнатной температуре.

по закону $S \sim f^n$, где $n \approx 0.9$ и несколько возрастает при увеличении частоты (рис. 4). Такая частотная зависимость обусловлена прыжковым механизмом проводимости в неупорядоченных системах [5]. При температуре выше 325 K характер частотной зависимости $\text{tg } \delta$ меняется. На ней появляется максимум, смещающийся в область высоких частот при повышении температуры (рис. 3). Гистерезиса в этом переходе не наблюдается. Положение максимума $\text{tg } \delta$ связано с температурой экспоненциальной зависимостью $f_m \sim \exp(-\Delta E/kT)$. Энергия активации $\Delta E = 0.5 \text{ eV}$ (рис. 5, *a*). На кривой частотной зависимости проводимости при температурах выше 325 K появляется отчетливо выраженная область, в пределах которой проводимость слабо меняется с частотой (рис. 6). Такое поведение характерно для проводимости зонного типа. Еще одной интересной особенностью является значительное возрастание емкости, особенно выраженное на низких частотах (рис. 6).

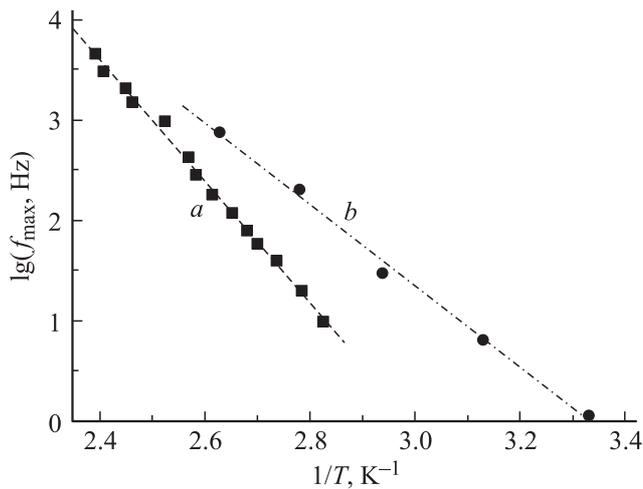


Рис. 5. Температурные зависимости частоты, на которой расположен максимум $\text{tg } \delta$ дегидратированного (а) и исходного (b) ПВС.

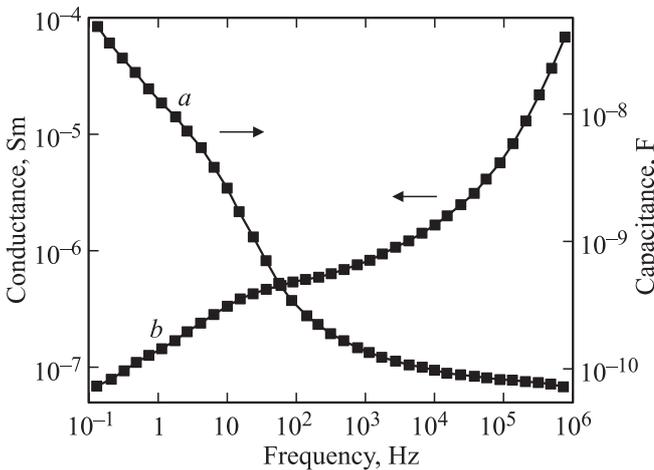


Рис. 6. Частотные зависимости электрической емкости (а) и проводимости конденсатора (b) с дегидратированным ПВС при температуре 375 К.

Так, емкость системы при 375 К на низких частотах примерно на 3 порядка больше емкости при комнатной температуре.

На контрольном образце ПВС мы наблюдали максимум на кривой частотной зависимости $\text{tg } \delta$ во всем исследованном диапазоне температур от 295 до 380 К (рис. 7). Он смещается в высокочастотную область при увеличении температуры. Температурная зависимость положения максимума, как и в случае с дегидратированным ПВС, описывается уравнением Аррениуса (рис. 5, b) с энергией активации $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$. Частотные зависимости емкости и проводимости для контрольного образца аналогичны таковым для дегидратированного ПВС.

В ПВС имеются гидроксильные полярные группы (рис. 1, b), которые могут обуславливать дисперсию

диэлектрической проницаемости и диэлектрические потери. Однако сделанные нами оценки показывают, что при разумных значениях концентраций и моментов диполей, невозможно объяснить наблюдаемую дисперсию. К тому же, согласно данным ИК-спектроскопии [6], в дегидратированном ПВС полярные группы, хотя и присутствуют, но в гораздо меньшем количестве, чем в исходном ПВС. При этом, диэлектрические потери в обоих случаях отличаются не столь сильно. Поэтому мы относим наблюдаемые явления к эффектам межфазной поляризации. К подобному выводу приходят авторы [7]. Наглядно картину можно представить таким образом, что исследуемый образец разделен на две области с различными проводимостями (рис. 8, a). Это известная схема Максвелла–Вагнера [8], которая может быть представлена эквивалентной электрической схемой, изображенной на рис. 8, b. Положим, что в области I проводимость S_I обусловлена прыжковым механизмом $S \sim f^n$, $n \sim 1$. В области II проводимость S_{II} практически не зависит от частоты. $C_I \gg C_{II}$, Отношение емкостей обратно пропорционально отношению характерных размеров областей: $C_I/C_{II} \approx d_{II}/d_I$, $C_I \gg C_{II}$. На низких частотах ток протекает через последовательно включенные со-

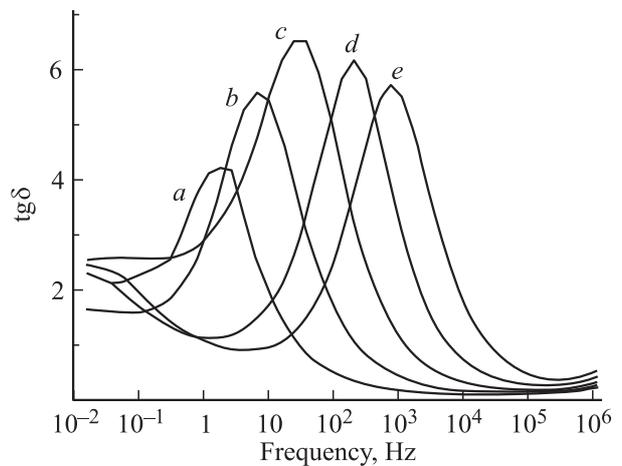


Рис. 7. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ ПВС при 300 (а), 320 (b), 340 (c), 360 (d) и 380 К (e).

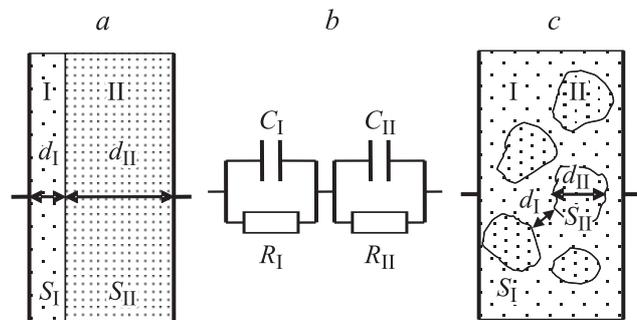


Рис. 8. Структура диэлектрика в схеме Максвелла–Вагнера (а), эквивалентная электрическая схема (b) и реальная структура двухфазного диэлектрика (c).

противления R_I и R_{II} , большее из которых определяет общее сопротивление цепи: $R = 1/S \approx R_I = 1/S_I$. Поэтому на низких частотах общая проводимость системы S должна быть близка к проводимости S_I . На более высоких частотах емкость C_I шунтирует сопротивление R_I и проводимость цепи S будет близка к проводимости S_{II} , не зависящей от частоты. Максимум потерь будет находиться на частоте $f \approx 1/(C_I R_{II})$. На еще более высоких частотах конденсатор C_{II} будет шунтировать сопротивление R_{II} . В общей проводимости снова станет существенной доля S_I .

Схема Максвелла–Вагнера позволяет формально описать электрические свойства материала, состоящего из двух фаз. В простейшем варианте этими фазами являются приэлектродная область и объем диэлектрика. В ПВС мы полагаем, что двумя фазами с различающимися электрическими характеристиками являются макромолекулярные глобулы и границы между ними (рис. 8, *с*). Внутри глобул осуществляется проводимость зонного типа, а между глобулами — прыжковая проводимость. Дегидратированный ПВС при температуре меньше 325 К ведет себя как однофазная система с прыжковой проводимостью. Ее электрические свойства определяются межглобулярными прослойками, формально их можно описать параллельно включенными емкостью и сопротивлением. Наличие второй фазы не обнаруживается из-за ее высокой проводимости. В схеме на рис. 8, *б* этому случаю соответствует $R_{II} \approx 0$. Смещение электронной плотности в глобулах под действием электрического поля происходит без рассеяния на колебаниях полимерной цепи. При 325 К электрические свойства глобул резко изменяются, при смещении заряда возникает рассеяние на колебаниях атомов, что приводит к появлению диэлектрических потерь. Так можно объяснить наблюдаемое уменьшение проводимости на постоянном токе.

4. Заключение

Электрические свойства ПВС можно объяснить наличием двух фаз, одна из которых обладает электронной проводимостью зонного типа и представляет собой макромолекулярные глобулы. Вторую фазу с прыжковой проводимостью образует межглобулярное пространство. В дегидратированном ПВС при температуре 325 К происходит резкое изменение проводимости глобул.

Список литературы

- [1] T. Blythe, D. Bloor. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press (2005). 492 p.
- [2] С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак. *Успехи химии* **60**, 4, 764 (1991).
- [3] М.Э. Розенберг. *Полимеры на основе винилацетата*. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [4] И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко, Б.Б. Бохонов. *ФТТ* **53**, 6, 1234 (2011).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974). 472 с.
- [6] И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко. *ФТТ* **52**, 10, 2056 (2010).
- [7] B. Chandar Shekar, V. Veeravazhuthi, S. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass. *Thin Solid Films*. **348**, 122 (1999).
- [8] Б.М. Тареев. *Физика диэлектрических материалов*. Энергоиздат, М. (1982). 320 с.