

05; 12

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ  
НЕСКОМПЕНСИРОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНАА.Н. Чувывров, З.Х. Куватов,  
Ш.М. Кагарманов

Известно, что в структуре пирополимера сохраняется надмолекулярная структура исходного полимера [1]. В связи с этим представляет интерес исследование свойств пирополимеров, полученных из различных по структуре полимеров.

В данной работе пиролиз полимеров производился в вакууме при фиксированных температурах  $T_p$  в течение 2-х часов.

Исходный полиацетилен (ПА) синтезирован дегидрохлорированием поливинилхлорида (С-65), растворенного в полярном растворителе, в условиях межфазного катализа с использованием в качестве дегидрохлорирующего агента либо водного раствора (для реализации кристаллической модификации), либо гранулированного едкого калия (для реализации аморфной модификации) [2].

Измерение электропроводности проводилось на частоте 10 кГц. Образцы имели форму диска толщиной 0,5 мм и площадью 1 см<sup>2</sup>. Предварительно спрессованные такой формы образцы помещались между плоскими электродами, служащими также и силовыми передающими телами.

Измерения показали, что под действием давления электропроводность пирополиацетилена возрастает и имеет тенденцию к насыщению. На рис. 1 приведены графики зависимости электропроводности от давления, относящиеся к образцам, полученным при  $T_p=500^\circ\text{C}$  аморфного (1) и кристаллического (2) образцов ПА. Как видно, давление до 1 ГПа повышает электропроводность аморфного образца на 3 порядка, а кристаллического – на 1,5 порядка. Без давления начальная проводимость у второго образца ниже, чем у первого. В целом из кристаллического полимера получают менее проводящие образцы, чем из аморфного. Заметим, что и до термообработки кристаллической ПА также являлся менее проводящим, чем аморфный. Согласно [3], это возможно, если с кристаллическостью связано нарушение компланарности участков цепей, сопряженных между частями молекулы.

С ростом температуры термообработки электропроводность образцов возрастает, что согласуется с данными для известных полимеров [4]. Как видно из рис. 2, действие давления на проводимость пирополимера тем выше, чем при более высокой температуре он получен.

На рис. 3 представлена температурная зависимость проводимости  $\sigma$  при постоянных давлениях  $P=0.09$  и  $0.9$  ГПа ( $T_p=500^\circ\text{C}$ ,

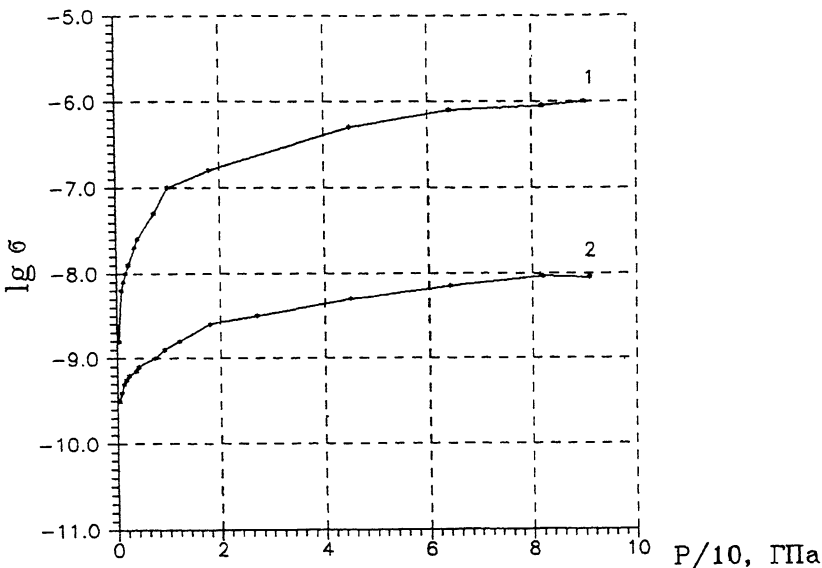


Рис. 1. Зависимость электропроводности ПА, полученного термообработкой при 500 °С от давления (1 - термообработанный аморфный ПА, 2 - термообработанный кристаллический ПА).

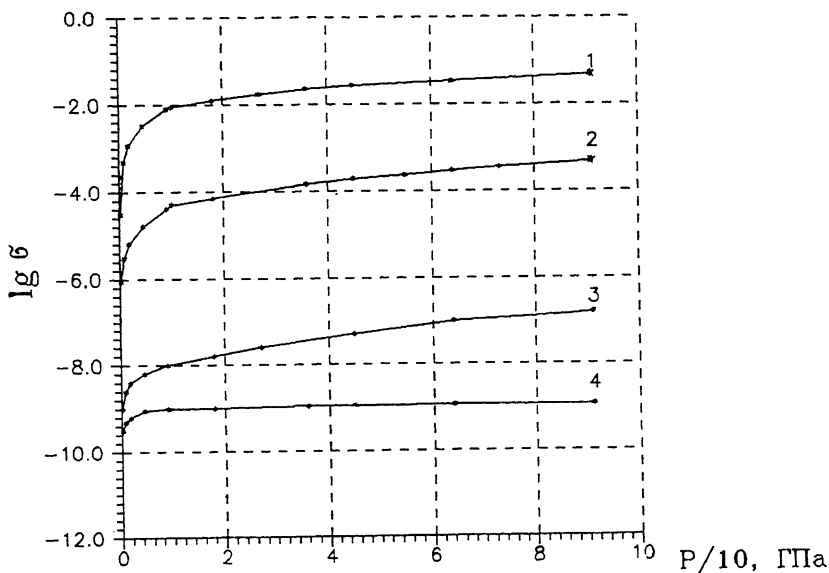


Рис. 2. Зависимость электропроводности аморфного ПА от давления при разных температурах термообработки  $T_p$ : 1 - 700 °С, 2 - 600 °С, 3 - 500 °С, 4 - 400 °С.

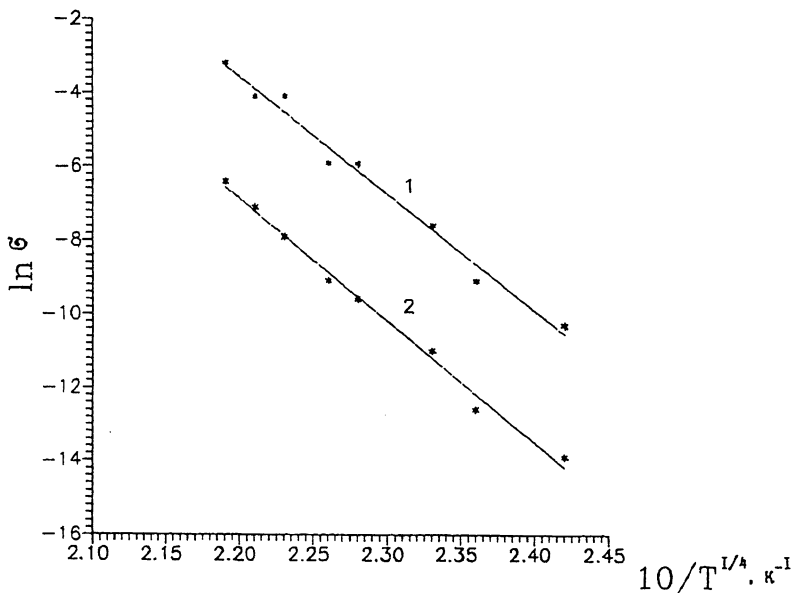


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости ПА при постоянных давлениях: 1 - 0.9 ГПа, 2 - 0.09 ГПа ( $T_p=500$  °С, исходная структура - аморфная).

исходная структура - аморфная). Важно отметить, что здесь  $\ln \sigma = 1/T^{1/4}$ . Эта зависимость хорошо известна и типична для материалов с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка [5, 6]. Применение Андерсоновской модели для объяснения полученной температурной зависимости  $\sigma$  в данном случае может основываться на идее захвата электронов проводимости центрами на узлах полимерной молекулы  $(CH_x)_n$ , имеющей нескомпенсированную связь. Такие центры захвата расположены вблизи уровня Ферми и имеют нескомпенсированный спин. Поэтому при захвате электронов проводимости также большую роль играет магнитное взаимодействие. При наложении внешнего  $P$  уровни захвата не изменяют своего положения, однако энергия Ферми зависит от межатомного расстояния. Смещение энергии Ферми относительно примесных уровней приводит к сильной зависимости  $\sigma$  от  $P$  без существенного изменения ширины запрещенной зоны.

Заметим, что действие давления на электропроводность исследованных образцов носит безгистерезисный характер. В наших экспериментах не удалось зарегистрировать релаксационные явления вплоть до 30 кПа.

## Список литературы

- [1] К а р г и н В.А., Л и т в и н о в И.А. // Высокомол. соед., 1965. Т. 7. С. 262.
- [2] L e p l y n i n G.V., S a l i m g a r e e v a V.N., S a n n i k o v a N.S., C h u y r o v A.N., L e b e d e v Y.A., Y a l y m o v a F.G. // Высокомол. соед. 1990. Т. 32. С. 1291.
- [3] Д а в ы д о в Б.Э., З а х а р ь я н Р.З., К а р п а ч е в а Г.П., К р е н ц е л ь Б.А., Л а п и ц к и й Г.А., Х у т а р е в а Г.В. Докл. АН СССР. 1965. Т. 60. С. 650.
- [4] I n o k u c h i H., S h i r o t a n i I., M i n o m u r a // Bull. Chem. Soc. Japan. 1964. V. 37. P. 1234.
- [5] M o t t N.F. // J. Non-Cryst. Sol. 1968. V. 1. N 1. P. 1-9.
- [6] S h i m a k a w a K., M i y a k e K. // Ph. Rev. B. 1988. V. 39. N 11. P. 7578.

Поступило в Редакцию  
14 июля 1992 г.