

УДК 541.183.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. МЯСНИКОВ, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, А. Ф. ЛУНИН,
О. И. ЯЦКО, С. Г. МОИСЕЕВ

ХЕМОСОРБЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Адсорбция активных частиц на полимерных полупроводниках представляет большой интерес в связи с исследованием свойств таких полимеров по изменению их электрофизических характеристик, а также с возможностью разработки детекторов активных частиц.

В работе делается попытка исследования взаимодействия атомов водорода с органическими полупроводниками — полифенилциануратом (ПФЦ) и полиметилвиниленом (ПМВ). ПФЦ и ПМВ получали по методикам ^(1, 2). Электрофизические свойства полимеров приводятся в табл. 1.

ПФЦ и ПМВ представляют собой термостойкие, растворимые лишь в серной кислоте и частично в диметилформамиде, темноокрашенные по-

Таблица 1

Электрофизические свойства полимеров

Полимер	Электропроводн. в вакууме $\sigma_{20}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Энергия активации проводимости E , эВ	Колич. парамагнитных частиц, спин/г	Термостабильность, °С
ПФЦ	$5,41 \cdot 10^{-8}$	0,128	$5,3 \cdot 10^{18}$	400
ПМВ	$5,54 \cdot 10^{-7}$	0,185	$2,3 \cdot 10^{19}$	400

Таблица 2

Изменение сопротивлений (R , ом) образцов полимеров при 60° С при адсорбции Н-атомов в зависимости от давления водорода

P_{H_2} , мм рт. ст.	ПФЦ			ПМВ		
	$R_{\text{нач}} \cdot 10^{-7}$	$R_{\text{кон}} \cdot 10^{-7}$	$R_{\text{возвр}} \cdot 10^{-7}$	$R_{\text{нач}} \cdot 10^{-9}$	$R_{\text{кон}} \cdot 10^{-9}$	$R_{\text{возвр}} \cdot 10^{-9}$
0,1	4,7	4,5	4,7	3,0	2,7	3,0
0,02	4,7	4,3	4,6	3,0	2,8	3,0
0,01	4,6	4,2	4,4	3,0	2,9	3,0

рошки. Электропроводность полимеров измеряли на таблетках, спрессованных под давлением 10 000 кг/см². По данным термо-э.д.с. было установлено, что они являются полупроводниками n -типа.

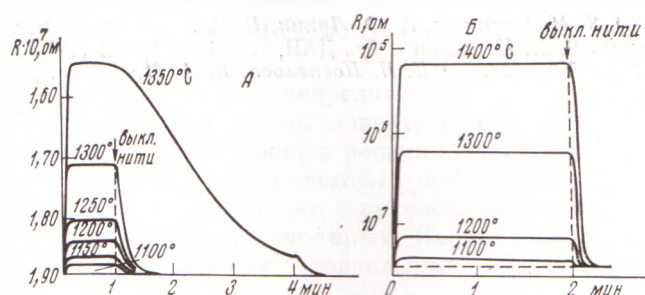
Адсорбцию атомов водорода на полимерах с сопряженными связями изучали в вакуумной установке (вакуум 10^{-5} мм рт.ст.) на таблетках с приклеенными токопроводящим клеем платиновыми контактами. Толщина таблеток составляла ~0,2 мм. Атомы водорода получали пиролизическим методом на платиновой нити. Температура платиновой нити составляла 1100–1400° С.

Изменение электрофизических свойств образцов полимеров при адсорбции атомов водорода представлены на рис. 1 и в табл. 2, 3.

Известно, что при адсорбции атомов водорода на неорганических полупроводниках *n*-типа (^{3, 4}) имеет место увеличение электропроводности. На полимерах с сопряженными связями такие исследования были поставлены впервые.

На рис. 1 видно, что в случае полимерных полупроводников при адсорбции атомов водорода также наблюдается увеличение электропроводности полимеров, т. е. атомы водорода являются донорами электронов по отно-

Рис. 1. Изменение сопротивления полифенилцианурата (450°С) (А) и полиметилвинилена (350°С) (Б) в процессе адсорбции атомов водорода при последовательном повышении температуры пиролизной нити (концентрации Н-атомов)



шению к выбранным нами полимерным полупроводникам. Максимальное давление молекулярного водорода, при котором происходит наибольшее изменение электропроводности образца при адсорбции атомарного водорода, для различных полимеров различно. Так, при температуре 60° для

Таблица 3

Изменение электропроводности ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) образцов полимеров при адсорбции Н-атомов в зависимости от температуры (°С)

Полимер	Давление, мм рт. ст.	$\sigma \cdot 10^3$ при 25°		$\sigma \cdot 10^3$ при 60°		$\sigma \cdot 10^3$ при 100°	
		нач.	конец	нач.	конец	нач.	конец
ПФЦ	0,01	8,0	8,3	23	26	49	50
ПМВ	0,1	3,3	3,5	3,2	3,8	37	40

ПФЦ этим изменениям соответствует наибольшее давление водорода 0,02—0,01 мм рт. ст. (табл. 2), а для ПМВ — 0,1 мм рт. ст.

Температура проведения опытов также влияет на изменение электропроводности полимеров с сопряженными связями под влиянием адсорбции водорода в атомарной форме на их поверхности. Наибольшие изменения электропроводности соответствуют температуре 60°С (табл. 3).

Интересные результаты были получены при адсорбции атомов водорода на ПФЦ. Рис. 1А показывает, что при адсорбции атомов водорода на ПФЦ идут одновременно два процесса: обусловленное адсорбцией атомов увеличение электропроводности полимера (восходящая ветвь) и уменьшение электропроводности вследствие гидрирования полимера (нисходящая ветвь), т. е. превращение двойных связей в простые, а следовательно, и исчезновение полупроводимости полимера.

Сказанное свидетельствует о том, что по изменению электропроводности можно судить не только о донорном или акцепторном характере процесса, но и о качественных и количественных изменениях в полимере.

В случае ПМВ сильное влияние на изменение электропроводности оказывает изменение концентрации свободных атомов водорода, находящихся в пространстве, окружающем полимер (рис. 1Б). Так, при повыше-

нии температуры нити, на которой происходит пиролиз молекул водорода, с 110 до 1400° электропроводность ПФЦ возрастает в 1,22 раза, а ПМВ на 2—3 порядка.

Таким образом, полимерные полупроводники могут быть использованы в качестве чувствительных детекторов таких активных частиц, как атомы водорода.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
1 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, А. Ф. Лукин, В. Р. Мкртчян, ДАН, т. 183, 640 (1968). ² А. Ф. Лукин, Я. М. Паушкин и др., ДАН, т. 196, № 1, 118 (1971). ³ И. А. Мясников, ЖФХ, т. 34, 395 (1960). ⁴ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, ДАН, т. 167, № 3, 625 (1966).