

Изменение электрических и оптических свойств поливинилхлорида в результате термообработки

И. К. Новиков, В. И. Крыштоб, С. И. Расмагин

Проведен сравнительный анализ спектров поглощения растворов и пленок поливинилхлорида, прошедших термообработку. Показаны и объяснены различия характеристик сопряжённых двойных связей углерода в пленках и растворах. Определены удельные сопротивления пленок. Получены результаты о влиянии времени термообработки на спектры поглощения и удельное сопротивление экспериментальных образцов поливинилхлорида.

Ключевые слова: проводящие полимеры, спектры поглощения поливинилхлорида, термообработка поливинилхлорида.

Введение

Наряду с исследованиями параметров неорганических полупроводников, таких, например, как монокристаллический кремний [1–3], в последние время пристально изучаются свойства органических полупроводников [4–6]. Одним из видов органических полупроводников являются полимеры с сопряженными связями. К последним, например, относятся легированный полиацетилен и поливинилхлорид (ПВХ) после термообработки. Полиацетилен, легированный, например, йодом, обладает очень хорошей электропроводностью порядка 10^7 См/м. Однако полиацетилен нестабилен и нетехнологичен, не растворяется в органических растворителях, а также вреден для здоровья. Поливинилхлорид, напротив, достаточно технологичен, хорошо растворяется в органических и неорганических растворителях. Поливинилхлорид безвреден при эксплуатации изделий из него приготовленных и вреден при сжигании, хотя при внедрении соответствующего модификатора можно значительно уменьшить выделение полиароматических и токсичных веществ [7, 8].

Но главное достоинство данного полимера (по сравнению с другими) состоит в возможности целенаправленного изменения физико-механических, электрофизических и оптических свойств. Известно, что поливинилхлорид при нагревании образует сопряженные двойные связи углерода, которые и являются необходимым условием для создания свободных носителей заряда [9]. Носителями заряда в сопряженных полимерах являются либо электроны, если присутствуют легирующие добавки донорного типа литий, натрий, калий, либо дырки, если вводятся акцепторные примеси типа йода, брома или хлора. Носителями тока в поливинилхлориде являются в основном дырки [10, 11]. Это вызвано присутствием большого количества хлора, а также наличием на поверхности пленки атомов кислорода, который всегда изменяет термо-ЭДС в положительную сторону. Соответствующие образцы были получены как в виде растворов, так и в виде пленок. При этом исследованы относительно толстые пленки порядка 50 мкм, так как пленки толщиной меньше 10 мкм достаточно легко при нагревании переходят в полупроводящее состояние с удельным сопротивлением 10^3 – 10^6 Ом·см [12, 13].

В данной работе были проведены исследования оптических и электрофизических свойств поливинилхлорида с целью определения возможности получения полупроводящих пленок с нужными свойствами.

Экспериментальная часть

Исходным материалом для получения растворов и пленок был порошок чистого поливинилхлорида (ПВХ) марки С-7058М. Порошок ПВХ растворили в органическом растворителе ацето-

Новиков Игорь Кимович¹, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Крыштоб Виталий Ильич², старший научный сотрудник, к.х.н.

Расмагин Сергей Иосифович², научный сотрудник, к.ф.-м.н.

¹ Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ.

Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31.

² Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. 8 (499) 503-87-22. E-mail: rasmus123@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28 июня 2017 г.

фенона в соотношении 4 г ПВХ на 100 мл ацетофенона при температуре $t = 22$ °С. Полученный гомогенный раствор помещали в термостат, в котором проводили процесс термообработки. Термообработка проходила при температуре $t = 190$ °С в течение 40, 120, 320, 360, 420 и 480 минут. В итоге получили группу частично дегидрохлорированных ПВХ-растворов, отличающихся временем термообработки. Одна часть этой группы в дальнейшем шла на измерения. А из другой путем сушки (испарение растворителя) при $t = 95$ – 100 °С были приготовлены частично дегидрохлорированные ПВХ-пленки, отличающихся временем термообработки. В результате приготовления получили две группы образцов ПВХ. Первая группа состояла из растворов ПВХ с временами термообработки от 40 до 480 мин., а вторую группу составили пленки с теми же временами термообработки. Условно назовем первую группу – группа растворов ПВХ, а вторую группу – группа пленок ПВХ. Как уже упоминалось выше, все полученные пленки ПВХ имели толщину порядка 50 мкм.

Результаты и обсуждение

Основными методами измерения свойств полупроводниковых материалов можно назвать следующие: оптическое поглощение, измерение удельного сопротивления при фиксированной температуре или в интервале температур, эффект Холла, комбинационное (рамановское) рассеяние света, термо-ЭДС и некоторые другие. Метод Холла очень информативен (в отношении концентрации, подвижности), но в большинстве измерений электрофизических свойств органических полупроводников он не работает [11]. В данной работе также не удалось измерить подвижность носителей в ПВХ с двойными сопряженными связями методом Холла. Это можно объяснить низкой подвижностью носителей заряда $\leq 0,01$ см²/(В с) в пленках ПВХ и малой толщиной пленки (малая площадь для магнитной индукции). Метод комбинационного рассеяния (КР) также очень эффективен и позволяет определить двойные сопряженные связи углерода -C=C- и число сопряжений в сопряженном кластере (длина цепочек -C=C-) [14]. Однако измеренные спектры КР на дегидрохлорированных ПВХ-образцах показали лишь пики C-Cl связи (600–710 см⁻¹) и малозаметный пик C-H связи (1440 см⁻¹). Пик, отвечающий за -C=C- (1515 см⁻¹) не был обнаружен, так как спектры КР были подавлены сильной фотолюминесценцией исследуемых ПВХ-образцов.

Другим информативным методом является метод оптического поглощения. Для исходного и всех ПВХ-образцов (растворы и пленки) были по-

лучены спектры поглощения (оптическая плотность D) в зависимости от длины волны излучения (см. рис. 1)) с помощью спектрометра SpectraSuite и вольфрамовой лампы в качестве источника света. Диапазон спектра поглощения варьировался в пределах 300–1000 нм, так как нас интересовал в основном видимый диапазон.

На рис. 1 образцы с 1 по 7 обозначают пленки, а с обозначениями с 1s по 7s относятся к растворам. Анализируя графики на рис. 1, можно установить следующие экспериментальные факты.

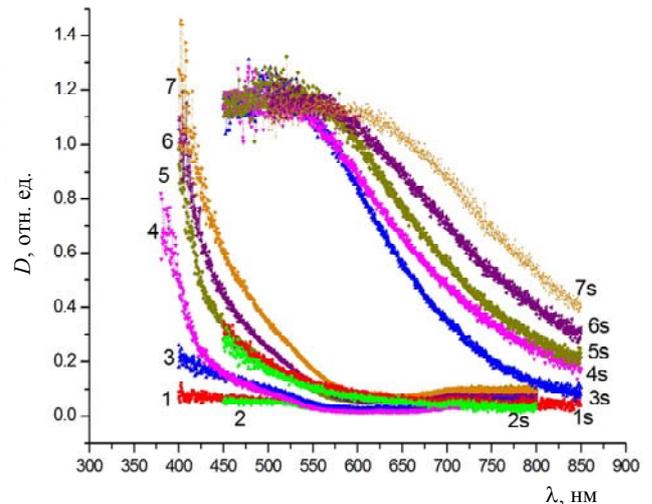


Рис. 1. Оптическая плотность D пленок и растворов ПВХ. Пленки ПВХ, полученные из растворов: 1 – исходная чистая ПВХ пленка, 2 – ПВХ пленка, термообработка 40 мин, 3 – ПВХ пленка, термообработка 120 мин, 4 – ПВХ пленка, термообработка 320 мин, 5 – ПВХ пленка, термообработка 360 мин, 6 – ПВХ пленка, термообработка 420 мин, 7 – ПВХ пленка, термообработка 480 мин.

Растворы ПВХ в ацетофеноне: 1s – исходный чистый ПВХ в растворе ацетофенона, 2s – ПВХ раствор, термообработка 40 мин, 3s – ПВХ раствор, термообработка 120 мин, 4s – ПВХ раствор, термообработка 320 мин, 5s – ПВХ раствор, термообработка 360 мин, 6s – ПВХ раствор, термообработка 420 мин, 7s – ПВХ раствор, термообработка 480 мин.

Спектры поглощения в группе пленок и группе растворов ПВХ растут нелинейно с увеличением времени термообработки. Так, например, при $\lambda = 400$ нм для пленок и $\lambda = 600$ нм для растворов ПВХ интенсивность спектров поглощения увеличилась в 10 раз. Сильное увеличение интенсивности спектров поглощения для пленок начинается с времени термообработки 320 минут. Эти факты свидетельствуют о нелинейном увеличении концентрации двойных сопряженных связей углерода -C=C- в пленках и количества -C=C- в растворах (размера сопряженных кластеров) в зависимости от времени термообработки. Спектры поглощения как в группе пленок, так и в группе растворов ПВХ нелинейно смещаются в длинноволновую область с увеличением времени термообработки,

т. е. явно наблюдается батохромный эффект [15]. Его можно объяснить ростом размеров сопряженных кластеров (длины цепочек -C=C-) с увеличением длительности термообработки. Спектры поглощения группы пленок относительно группы растворов нелинейно смещаются в коротковолновую область спектра. Данное смещение довольно большое, порядка 300 нм, т. е. наблюдается ярко выраженный гипсохромный эффект [15]. Данный эффект можно объяснить значительным сокращением размеров сопряженных кластеров (длины цепочек -C=C-) в результате дополнительного нагрева раствора при температуре $t = 95-100$ °С (процесс испарения растворителя ацетофенона). Например, сравнивая оптический спектр пленки 3 (120 мин.) со спектром раствора 3с, наблюдаем сильное уменьшение двойных сопряженных связей -C=C- до практически близкому к исходному чистому ПВХ.

Итак, используя дополнительный нагрев (температура, время термообработки) можем целенаправленно контролировать концентрацию двойных сопряженных связей углерода -C=C- в образцах. А изменяя концентрацию -C=C-, мы можем изменять прозрачность и электропроводность пленок ПВХ после термообработки.

Еще одним информативным и очень чувствительным является метод измерения объемного удельного сопротивления исследуемых образцов. Для измерения удельного сопротивления пленок ПВХ использовали установку, описанную в работе [16]. Все измерения удельного сопротивления пленок проводились при температуре $t = 22$ °С. Результаты измерения удельного сопротивления пленок свели в табл. 1. Данные спектров поглощения и величин удельного сопротивления хорошо

согласуются для пленок исходного ПВХ и с малой концентрацией -C=C-, в частности, для пленок 1-3. Из табл. 1 видно, что удельное сопротивление, например, пленки 7 (480 мин.) по сравнению с исходной 1 уменьшилось на 9 порядков. Это может быть связано с ростом концентрации носителей заряда в кластерах сопряженных двойных связей углерода -C=C- с акцепторной примесью хлором Cl и увеличением подвижности носителей заряда.

Так как донорные примеси, такие как Na, B, K, в наших пленках практически не обнаружены, то электронной проводимостью в сравнении с дырочной можно пренебречь. Поэтому оценим концентрацию дырок p в пленках ПВХ после термообработки, исходя из стандартной формулы:

$$p = 1 / (\rho_v \mu_p e) \tag{1}$$

где p – концентрация дырок (размерность см^{-3}), ρ_v – объемное удельное сопротивление пленок, e – заряд электрона $1,6 \times 10^{-19}$ Кл, μ_p – подвижность дырок (размерность $\text{см}^2/(\text{В с})$). Пленки 1-3 по величине удельного сопротивления можно отнести к классу малопроводящих с подвижностью порядка $\mu_p = 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В с})$, а пленки 4-7 относятся к полупроводящим с подвижностью $\mu_p = 10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В с})$ [11].

Все оценки концентраций дырок свели в табл. 2. Из неё видно, что увеличение времени термообработки в 12 раз приводит к росту дырок на 6 порядков величины, т. е. концентрация дырок в сопряженных кластерах ПВХ очень сильно зависит от времени термообработки. Таким образом, подбирая различные режимы термообработки и дополнительного нагрева (испарения растворителя) можно получить полупроводящие и полупрозрачные пленки поливинилхлорида.

Таблица 1

Зависимость объемного удельного сопротивления ρ_v от времени термообработки t

t , мин.	0	40	120	320	360	420	480
ρ_v , Ом см	3×10^{15}	3×10^{15}	7×10^{13}	4×10^9	6×10^8	5×10^7	2×10^6

Таблица 2

Зависимость концентрации дырок проводимости p от времени термообработки t

t , мин.	40	120	320	360	420	480
p , см^{-3}	2×10^8	9×10^9	2×10^{11}	1×10^{12}	1×10^{13}	3×10^{14}

Заключение

В работе проведен сравнительный анализ спектров поглощения растворов и пленок поливинилхлорида (ПВХ), прошедших термообработку. Показаны и объяснены различия характеристик

сопряженных двойных связей углерода в пленках и растворах.

В результате определения удельных сопротивлений и анализа спектров поглощения пленок и растворов ПВХ после термообработки можно сделать следующие выводы:

1. спектры поглощения в группе пленок и группе растворов поливинилхлорида растут нелинейно с увеличением времени термообработки, что говорит о нелинейном увеличении концентрации двойных сопряженных связей углерода $-C=C-$;

2. спектры поглощения пленок относительно растворов нелинейно (на величину порядка 300 нм) смещаются в коротковолновую область спектра, что свидетельствует о сильном уменьшении размеров сопряженных кластеров $-C=C-$ после дополнительного нагрева;

3. концентрации дырок p в ПВХ-пленках сильно зависят от времени термообработки и дополнительного нагрева и лежат в интервале $2 \times 10^8 - 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. – М.: Мир, 1977.
2. Кирюхин А. Д., Григорьев В. В., Зувев А. В., Зувев В. В. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 3. С. 271.
3. Расмагин С. И. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 11. С. 1.
4. Barford W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers – Clarendon, Oxford, 2005.
5. Murata N., Malliaras G. G., Uchida M., Shen Y., Kafafi Z. H. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 339. P. 161.
6. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
7. Крыштоб В. И., Расмагин С. И. // Проблемы современной науки и образования. 2017. № 10 (92). С. 19.
8. Krysh Tob V. I., Rasmagin S. I. // Modern Science. 2017. No. 03. P. 8.
9. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1972.
10. Rasmagin S. I., Krasovskii V. I., Vlasov D. V., Apre-syan L. A., Vlasova T. V., Krysh Tob V. I., Feofanov I. N., Kazaryan M. A. // Proc. SPIE. 2015. Vol. 9810. P. 981076.
11. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1977.
12. Крыштоб В. И., Власов Д. В., Миронов В. Ф., Апре-сян Л. А., Власова Т. В., Расмагин С. И., Кураташвили З. А., Соловский А. А. // Электротехника. 2015. № 8. С. 39.
13. Власов Д. В., Крыштоб В. И., Власова Т. В., Апре-сян Л. А., Расмагин С. И. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57. № 3. С. 242.
14. Прохоров К. А., Сагитова Е. А., Николаева Г. Ю. и др. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2013. № 19. С. 39.
15. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986.
16. Крыштоб В. И., Власов Д. В., Миронов В. Ф., Апре-сян Л. А., Власова Т. В., Расмагин С. И., Кураташвили З. А., Соловский А. А. // Электротехника. 2014. № 5. С. 60.

PACS: 33.20.Kf

Change of electrical and optical properties of polyvinylchloride as the result of thermal treatment

I. K. Novikov¹, V. I. Krysh Tob², and S. I. Rasmagin²

¹National Research Nuclear University, MEPHI
31 Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia

²Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: rasmus123@yandex.ru

Received June 28, 2017

A comparative analysis of the absorption spectra of solutions and polyvinyl chloride films after heat treatment was carried out. The differences in the characteristics of conjugated double carbon bonds in films and solutions were shown and explained. The film resistivities are determined. The results on the influence of the heat treatment time on the absorption spectra and the resistivity of the experimental samples of polyvinyl chloride are obtained.

Keywords: conductive polymers, absorption spectra, polyvinyl chloride, heat treatment.

REFERENCES

1. A. G. Milnes, *Deer Impurities in Semiconductors* (New York; M.: Mir, 1977).
2. A. D. Kiryukhin, V. V. Grigoriev, A. V. Zuev, and V. V. Zuev, *Semiconductors* **42** (3), 266 (2008).
3. S. I. Rasmagin, *Inorganic Materials*, **50** (11), 1075 (2014).
4. W. Barford. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers* (Clarendon, Oxford, 2005).
5. N. Murata, G. G. Malliaras, M. Uchida, Y. Shen, and Z. H. Kafafi, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 161 (2001).
6. F. Gutman and L. Lyons. *Organic Semiconductors* (Moscow, Energoatomizdat, 1990) [in Russian].
7. V. I. Krysh Tob and S. I. Rasmagin, *Probl. Sovr. Nauki Obrazov*, No.10 (92), 19 (2017).
8. V. I. Krysh Tob and S. I. Rasmagin, *Modern science*, No. 03, 8 (2017).
9. K. S. Minsker and G. T. Fedoseeva, *Destruction and Stabilization of Polyvinyl Chloride*. (Moscow, Khimiya. 1972) [in Russian].
10. S. I. Rasmagin, V. I. Krasovskii, D. V. Vlasov, L. A. Apresyan, T. V. Vlasova, V. I. Krysh Tob, I. N. Feofanov, and M. A. Kazaryan, *Proc. SPIE* **9810**, 981076 (2015).
11. B. I. Sazhin, *Electrical Properties of Polymers*. (Leningrad, Khimiya, 1977) [in Russian].
12. V. I. Krysh Tob, D. V. Vlasov, L. A. Apresyan, T. V. Vlasova, S. I. Rasmagin, V. F. Mironov, Z. A. Kuratashvili, and A. A. Solovskii, *Russian Electrical Engineering* **86**, 471 (2015).
13. D. V. Vlasov, V. I. Krysh Tob, T. V. Vlasova, L. A. Apresyan, and S. I. Rasmagin, *Polymer Science. Series A*, **57**, 304 (2015).
14. K. A. Prokhorov, E. A. Sagitova, G. Yu. Nikolaeva, et al., *Fiziko-Khimiya Polimer*, No.19, 39 (2013).
15. L. I. Tarutina and F. O. Pozdnyakova, *Spectral Analysis of Polymers*. (Leningrad, Khimiya, 1986) [in Russian].
16. V. I. Krysh Tob, D. V. Vlasov, V. F. Mironov, L. A. Apresyan, T. V. Vlasova, S. I. Rasmagin, Z. A. Kuratashvili, and A. A. Solovskii, *Russian Electrical Engineering* **85**, 318 (2014).