

УДК 678.01:53+678.86.72

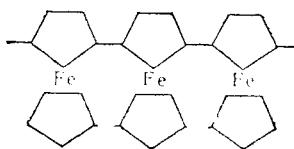
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИ
ОБРАБОТАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

А. А. Дулов, А. А. Слиникин, А. М. Рубинштейн

Полученные в последнее время полиферроцены [1, 2] представляют собой интересный объект для изучения магнитных [3] и электрических свойств. С другой стороны, было показано, что полимеры с сопряженными связями сильно изменяют свои магнитные и полупроводниковые свойства после прогревания в вакууме [4].

В связи с этим, в настоящей работе изучены электрические и магнитные свойства полиферроценов с различным молекулярным весом *, предварительно прогретых в вакууме при 200 и 270°.

Изучены следующие полимеры: 1) полиферроцены [1], полученные в условиях реакции Фриделя-Крафтса нагреванием ферроцина, растворенного в дихлорэтане, в присутствии AlCl_3 (полимеры I, III и V, табл. 1) или нагреванием ферроцина в присутствии дихлорметана и AlCl_3 (полимеры II и IV). Последними работами [5] показано, что молекулы этих веществ, по-видимому, образованы ферроценовыми ядрами, соединенными между собой циклопентапирамидальными кольцами; 2) полиферроцилен [2], синтезированный по реакции полирекомбинации путем нагревания ферроцина в присутствии перекисей (полимер VI, табл. 1). Это соединение, по всей вероятности, представляет собой разветвленную цепь остатков ферроценовых ядер:



Хотя окончательно структуры этих полимеров еще не доказаны, можно считать, что степень сопряжения вдоль молекулярной цепи в случае полиферроцилена VI больше, чем в молекулах полиферроценов I—V.

Электропроводность полимеров измеряли в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. на постоянном токе с образцами, таблеттированными при 5000 ат. Магнитную восприимчивость определяли методом Фарадея при напряженности поля 3000—4500 эрстед. Спектр ЭПР снимали на спектрометре типа РЭ-1301.

Непрогретые полимеры II—VI (табл. 1) мало отличаются друг от друга по электропроводности.

* Препараторы полимеров любезно предоставлены нам Н. С. Кочетковой, Р. Б. Материковой и С. Л. Сосиным, которым мы выражаем глубокую признательность.

Магнитная восприимчивость полимеров II, III, IV и V до прогревания составляла соответственно $+1,4 \cdot 10^{-6}$; $+0,7 \cdot 10^{-6}$; $+0,6 \cdot 10^{-6}$; $-0,1 \cdot 10^{-6}$. Как показано в работе [6], слабый парамагнетизм исходных полимеров на основе ферроцена обусловлен небольшими количествами ($\sim 0,001\%$

Таблица 1

Электрические свойства непрогретых полимеров

№№ ИП	Вещество	Мол. вес	Удельная электропроводность σ (20° С), $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
I	Полиферроцен	520	$5,5 \cdot 10^{-13}$
II	То же	920	$1,5 \cdot 10^{-11}$
III	» »	1250	$1,1 \cdot 10^{-11}$
IV	» »	2070	$9,8 \cdot 10^{-11}$
V	» »	2300	$6,6 \cdot 10^{-11}$
VI	Полиферроцилен	2500	$5,6 \cdot 10^{-11}$

в расчете на ферромагнитные соединения) парамагнитных или ферромагнитных примесей, которые не могут вызвать обсуждаемых в дальнейшем эффектов, возникающих после прогрева.

Температурная зависимость электропроводности σ соответствует экспонциальному закону $\sigma = \sigma_0 e^{-E_\sigma/kT}$

На рис. 1 приведено изменение электропроводности в зависимости от температуры в интервале 20–200° для полимеров IV, V и VI, предварительно прогретых в вакууме при 200°*. Эти данные показывают, что

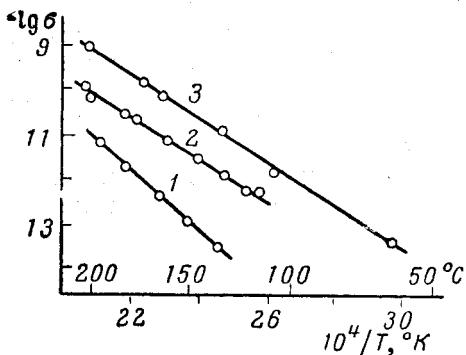


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности σ полимеров, предварительно прогретых в вакууме при 200°.
 1—полиферроцилен VI, $E_\sigma = 1,17 \text{ эв}$; 2—полиферроцен IV, $E_\sigma = 0,91 \text{ эв}$; 3—полиферроцен V, $E_\sigma = 0,92 \text{ эв}$.

наименьшая электропроводность и максимальная энергия активации проводимости наблюдается у полимера VI с наибольшей степенью сопряжения.

Кроме того, результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что молекулярный вес полимеров, возрастание которого должно приводить к росту сопряжения, не оказывает существенного влияния на электрические свойства при измерениях в интервале от 20 до 200°. Такое несоответствие между степенью сопряжения в цепи полимера и его электрическими свойствами нельзя объяснить исходя только из свойств отдельной макромолекулы. Полученные данные, как нам кажется, однозначно свидетельствуют о том, что электрические характеристики полимера определяются как степенью сопряжения в отдельной полимерной цепочке, так и характе-

* В результате прогревания в вакууме до 200° сопротивление всех изученных полимеров необратимо возросло.

ром упаковки и взаимодействия макромолекул в полимере. Можно считать, что при не слишком малой степени сопряжения упорядоченность полимера является основным фактором, определяющим его полупроводниковые свойства. Аналогичные выводы были сделаны нами при исследовании полизофениленов [7].

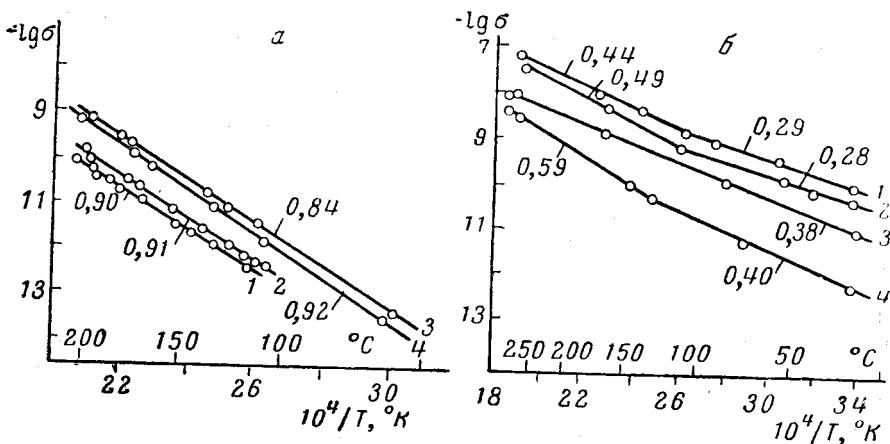


Рис. 2. Электрические свойства полиферроценов, предварительно прогретых в вакууме: а — при 200° , б — при 270° .

1 — полиферроцен II, мол. вес 920; 2 — полиферроцен IV, мол. вес 2070; 3 — полиферроцен III, мол. вес 1250; 4 — полиферроцен V, мол. вес 2300. Цифры у кривых обозначают энергию активации, $E_\sigma, \text{ эв}$.

Прогрев полимеров в вакууме при более высокой температуре (270°) приводит к существенному изменению их физических свойств. Из рис. 2, а видно, что электрическое сопротивление и энергия активации E_σ заметно уменьшаются и что на прямых температурной зависимости электропроводности появляется излом. Магнитная восприимчивость полимеров, прогретых в вакууме при 270° (табл. 2), резко возрастает по сравнению с воспри-

Таблица 2
Магнитная восприимчивость полиферроценов после прогревания
в вакууме при 270°

Вещество	Мол. вес	Напряженность поля H , эрстеды	Восприимчивость $\chi_{\text{уд}} \cdot 10^{-8}$	Намагниченность σ_M
Полиферроцен II	920	3000	455	1,36
		3200	400	1,28
		3500	370	1,29
» » IV	2070	3000	615	1,84
		3200	550	1,77
		3500	500	1,75
» » III	1250	3000	550	1,65
		3200	510	1,63
		3500	480	1,68
» » V	2300	3000	460	1,38
		3200	410	1,32
		3500	370	1,30

имчивостью непрогретых полимеров (на два-три порядка). Появляется сильная зависимость χ от напряженности магнитного поля H , характерная для ферромагнитных веществ, причем удельная намагниченность $\sigma_M = \chi \cdot H$ в примененных полях обнаруживает эффект насыщения.

Такое резкое изменение свойств полимеров после прогревания при 270° может быть обусловлено двумя причинами: 1) появлениею неорганических ферромагнитных примесей, образующихся в результате частичного разложения или окисления полимеров в процессе прогрева или 2) возникновением ферромагнитных металлоорганических соединений железа.

Таблица 3
Зависимость магнитных свойств прогретых в вакууме полимеров от предварительного прессования

Вещество	Мол. вес	<i>H, эрстеды</i>	Температура прогревания, °С								
			200			250			270		
			порошок	таблетка	$\chi_{уд} \cdot 10^6$	порошок	таблетка	$\chi_{уд} \cdot 10^6$	порошок	таблетка	$\chi_{уд} \cdot 10^6$
			σ_M	σ_M	σ_M	σ_M	σ_M	σ_M	σ_M	σ_M	σ_M
Полиферроцен IV	2070	3000	2,4	—	—	3,8	130	0,39	5,0	430	1,29
		3500	2,3	4,8	—	3,7	107	0,38	5,1	370	1,30
		4000	2,4	4,6	—	3,8	96	0,38	5,0	320	1,28

В отличие от исходных и прогретых при 200° полимеров, которые являются аморфными, полимеры, прогретые при 270°, дают на рентгенограммах четкие линии, точно соответствующие линиям γ - Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . Это, казалось бы однозначно свидетельствует в пользу предположения, объясняющего резкое увеличение магнитной восприимчивости при нагревании появлением ферромагнитных окислов железа. Однако из ряда дополнительных экспериментов следует, что дело обстоит гораздо сложнее.

Данные табл. 3 показывают, что нагревание порошка полимера, в отличие от нагревания спрессованного полимера, не приводит к заметному изменению магнитной восприимчивости, хотя по данным химического анализа при нагре-

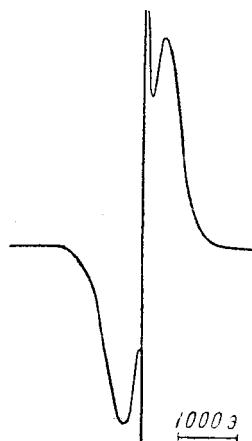


Рис. 3. Спектр электронного спинового резонанса спрессованного полиферроцилена(узкая линия — сигнал дифенилпикрилгидразила).

вании порошка и таблетки до 270° в них происходят одинаковые химические превращения. Следует указать, что сам процесс прессования не изменял восприимчивости полимеров.

Анализ (после прогревания при 270°), %:

Порошок: С 69,73; Н 5,36; Fe 13,97.
Таблетка: С 70,42; Н 5,85; Fe 14,06.

Магнитная восприимчивость полиферроцилена после прогревания в вакууме и на воздухе (мол. вес 2500) выражается в следующих цифрах:

H, эрстеды 3500 4000 4500
 $\chi_{уд} \cdot 10^6$ после прогрева:
 в вакууме (250°) . . . 144 140 136
 на воздухе (230°) . . . 114 111 100

Анализ после прогревания

На воздухе, % С 35,95; Н 2,28; Fe 24,60.
В вакууме, % С 64,47; Н 5,28; Fe 25,61.

Если резкое увеличение магнитной восприимчивости связано с образованием окислов железа, то прогревание на воздухе должно привести к еще большему возрастанию восприимчивости. Однако из данных, приве-

денных выше, видно, что полимер, прогревавшийся в вакууме, имеет более высокое значение восприимчивости несмотря на то, что данные химического анализа свидетельствуют об интенсивных процессах окисления, протекающих в случае прогревания полимера на воздухе.

Присутствие в образцах, прогретых в вакууме, металлического железа мало вероятно, как это следует из приводимых ниже данных о ферромагнитном резонансе.

Спектр ферромагнитного резонанса спрессованных полимеров (рис. 3) после прогревания при 270° обнаруживает широкую слегка асимметричную линию шириной ~ 600 эрстед с $g = 1,98$, в то время как ферромагнитные окислы железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4) дают линию с $g = 2,20$. Обнаруженная линия может быть отнесена к высокодисперсному металлическому железу [8], однако из-за сильной склонности частиц железа к агрегации мало вероятно, чтобы оно сохранилось в данной системе в коллоидном виде. Поликристаллическое железо дает очень широкие линии.

Следовательно, полученные данные можно интерпретировать таким образом, что при прогревании спрессованного полимера в нем образуются металлоорганические ферромагнитные соединения железа с плотнейшей кубической упаковкой атомов железа *.

Однако магнитные измерения для данной системы не позволяют окончательно исключить возможность образования обычных ферромагнитных соединений железа при разложении полимера.

Выводы

1. Показано, что полупроводниковые свойства полимеров на основе ферроцена определяются не только степенью сопряжения вдоль отдельной полимерной цепи, но главным образом характером упаковки и взаимодействия макромолекул в полимере.

2. Полученные данные согласуются с предположением, что заметный ферромагнетизм спрессованных и прогретых в вакууме полимеров ферроцена обусловлен ферромагнитными свойствами металлоорганических соединений железа, хотя для изученных препаратов нельзя полностью исключить возможность термического разложения полимера с образованием обычных ферромагнитных соединений железа.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
3 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Докл. АН СССР, 126, 307, 1959; А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, Докл. АН СССР, 136, 1096, 1961.
2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, 132, 360, 1960.
3. А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский и др., Докл. АН СССР, 137, 1370, 1961; А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн и др., Докл. АН СССР, 138, 125, 1961.
4. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомолек. соед., 4, 174, 1962.
5. S. I. Goldberg, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3022, 1960; А. Н. Несмеянов, А. И. Китайгородский, Н. С. Кочеткова, П. В. Петровский, Э. И. Федин, Докл. АН СССР, 152, № 4, 1963.
6. Ю. С. Каримов, И. Ф. Щеголов, Докл. АН СССР, 146, 1370, 1962.
7. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, В. И. Лиогонький, А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР, 143, 1355, 1962.
8. D. M. S. Baguley, Proc. Roy. Soc., A228, 549, 1955.

* Следует отметить, что количество примеси $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 , необходимое для создания наблюдавшихся ферромагнитных эффектов, по расчету не превышает 5–8% от веса полимера, что лежит на пределе чувствительности рентгенографического метода и, по-видимому, не должно было бы дать четких линий этих окислов на рентгенограммах.

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF THERMALLY TREATED
FERROCENE POLYMERS

A. A. Dulov, A. A. Slinkin, A. M. Rubinshtein

S u m m a r y

It has been shown that the semiconductor properties of polymers on the basis of ferrocene are determined not only by the degree of conjugation along an isolated polymer chain, but predominantly by the nature of the packing and interaction of the macromolecules in the polymer. The data obtained are in accord with the assumption that the marked ferromagnetism of pressed and vacuum heated ferrocene polymers is due to the ferromagnetic properties of the polymer itself, arising from the specificities of the structure formed during the heating process.