

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 11

УДК 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина

Полимеры, обладающие системой сопряженных связей, имеют, как известно, повышенную электропроводность [1—4]. Ранее было найдено [5], что полимерные фталоцианины меди, полученные на основе пиromеллитовой кислоты, обладают электропроводностью порядка $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при энергии активации 7—9 ккал/моль.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования электропроводности полимерных фталоцианинов, синтезированных на основе пиromеллитовой кислоты, и рассмотрены некоторые вопросы влияния газов на их свойства.

Одной из задач настоящего исследования являлась дальнейшая разработка методов синтеза полимерных фталоцианинов, отвечающих более высоким значениям электропроводности.

Синтез и методы обработки полифталоцианинов

Фталоцианиновый плав пиromеллитовой кислоты осуществляли при 180—200° в присутствии мочевины, однохлористой меди как комплексообразователя и молибдата аммония в качестве катализатора при молярном соотношении пиromеллитовая кислота: однохлористая медь = 1:1,8. Как выяснилось, использование катализатора существенно оказывается на повышении выхода продукта реакции, способствуя одновременно углублению его окраски. Полученный плав обрабатывали последовательно горячей водой, разбавленной соляной кислотой, водой, водным раствором аммиака и водой. Выделенные продукты представляли собой темно-окрашенные порошки, нерасторимые в диметилформамиде и хорошо растворимые в концентрированной серной кислоте, что было использовано нами для переосаждения полифталоцианинов (ПФЦ). Переосаждение явилось методом дополнительной очистки их от примесей.

Для удаления следов однохлористой меди переосажденный и отмытый полимер подвергали 60-часовой экстракции кипящим пиридином. Обработка ПФЦ завершалась длительным (80-час.) вакуумированием образцов при $250^\circ/10^{-1} \text{ мм}$ до прекращения выделения сублимирующихся при этом примесей. Более подробно синтез ПФЦ был описан ранее [5].

Синтезированные ПФЦ меди пиromеллитовой кислоты, по данным элементарного анализа, приведенным в таблице), имеют тот же состав, что и описанные ранее [5].

Исследование электрических свойств

Основными измерениями на образцах ПФЦ являлись измерения электропроводности. Их производили, в зависимости от сопротивления образцов, при помощи мегомметра типа МОМ-4 или обычного измерительного моста. Образцы представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0,5—1 мм. Таблетки прессовали из порошка, получаемого в результате синтеза, под давлением 10000 кГ/см². Первые же измерения показали сильную зависимость результатов от условий измерений: сопротивление образцов в вакууме отличалось от сопротивления образцов,

исследуемых в атмосфере воздуха. Это наблюдение заставило нас в дальнейшем измерять сопротивления только в вакууме и использовать образцы, хорошо обезгаженные. В этом случае измерения были воспроизведены. Образцы перед исследованием помещали в специальные ампулы из молибденового стекла, где они находились между двумя плоскими металлическими контактами, сжатыми пружиной. Плоские поверхности образцов для создания надежного электрического контакта покрывались слоем алкодага. Обезгаживание образцов производили в самой ампуле. Для этого ампулу помещали в цилиндрическую печь и при откачке диффузионным насосом нагревали до 250° . После продолжительного нагревания (10—30 час.) вакуум в ампуле достигал $5 \cdot 10^{-6}$ мм. Измерения температурной зависимости электропроводности производили в тех же ампулах. Для этого ампулы с образцами помещали в термостат, где температура их могла быть установлена в диапазоне от 18 до 95° .

Результаты измерения температурных зависимостей электропроводности различных образцов полимера могут быть, как правило, описаны формулой типа $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$.

В таблице приведены значения σ_0 , E и $\sigma_{300^\circ\text{K}}$, измеренные до и после обезгаживания образцов. Из данных таблицы следует, что удельное сопротивление образцов увеличивается, если к веществу имеется доступ воздуха, и уменьшается при обезгаживании образцов в глубоком вакууме. Однако пребывание полимера в атмосфере воздуха после вакуумирования снова повышает его сопротивление. Характерно, что в случае ПФЦ, приготовленных с заведомо повышенной электропроводностью, измеренной в атмосфере воздуха, удельное сопротивление, как правило, менее чувствительно ко времени контакта с воздухом после вакуумирования (таблица, образцы 2 и 4). По-видимому, применяемый комплекс предварительной обработки способствует совершенствованию структуры ПФЦ, понижая ее адсорбционную способность.

Следует отметить, что физический смысл величин σ_0 и E , вообще говоря, не может быть установлен на основании одних только измерений электропроводности. Вполне естественно ожидать, что энергией активации обладают оба процесса, определяющих в конечном счете электропроводность: процесс рождения свободных носителей тока и процесс их движения. Для выяснения характеристик каждого из этих процессов была сделана попытка измерить эффект Холла на полимерных образцах. Измерения производили на установке, в которой образец находился в переменном магнитном поле (50 Гц) и через него протекал переменный ток (70 Гц); регистрацию напряжения Холла производили на разностной частоте. Образец во время измерений находился в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм и мог быть нагрет до 250° . Ни на одном из исследованных образцов ПФЦ эффект Холла обнаружен не был. Оценка чувствительности установки позволяет сделать вывод, что подвижность носителей тока в исследованных образцах при температурах в диапазоне 18 — 250° не превышает $0,3 \text{ см}^2/\text{сек}$. Из этого следует, что сравнительно большая электропроводность образцов обусловлена концентрацией носителей тока большей $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (для $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-4} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Подробному исследованию был подвергнут вопрос о природе и роли газа, выделяющегося при вакуумировании образцов и сильно изменяющего их электропроводность. При этом весьма перспективным оказалось применение масс-спектрометра. Обычный масс-спектрометр позволяет анализировать количества газа вплоть до $10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{мм}$, что при объеме исследуемого образца $0,2 \text{ см}^3$ соответствует концентрации газовых молекул в образце 10^{12} см^{-3} при условии, что эти молекулы могут выйти из образца при нагревании последнего.

Ампулу с образцом присоединяли к напускной системе масс-спектрометра МХ-1302 к трубке, ведущей непосредственно к ионному источнику. Ампулу откачивали диффузионным насосом, затем откачку прекращали

и выделяющиеся при нагревании образца газы анализировали. Регистрировали те пики в масс-спектре, которые увеличивались при нагревании образца. Оказалось, что возрастают со временем следующие пики: $m/e = 16; 17; 18; 28$ и 44 , а также пики с $m/e < 16$. Анализ масс-спектра позволяет заключить, что рост этих пиков обусловлен выделением следующих газов: NH_3 , H_2O , N_2 и CO_2 .

На рис. 1 показана кинетика выделения газов из образца ПФЦ № 5 (см. таблицу). Градуировка масс-спектрометра позволила определить полные количества отдельных газов, выделяющихся из образца в процессе его обезгаживания. Эти количества, рассчитанные на 1 см^3 объема спрессованного образца, таковы:

Молекула	CO_2	N_2	H_2O	NH_3
Концентрация	$2,1 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	$3,7 \cdot 10^{18}$

До обезгаживания сопротивление образца при комнатной температуре было равно $65 \text{ к}\Omega$ (удельная электропроводность $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

После выделения указанных выше газов его сопротивление стало равным $33 \text{ к}\Omega$.

Весьма существенным нам представляется вопрос о том, каково влияние на электропроводность отдельных газов из числа тех, выделение которых мы наблюдаем. Для выяснения этого нами был проведен следующий опыт. Обезгаженный образец, кинетика выделения газа из которого показана

на рис. 1, был помещен в атмосферу сухого воздуха. Вымораживание влаги воздуха производили при -78° , причем сопротивление образца изменялось. Кривая роста сопротивления со временем показана на рис. 2. Можно видеть, что на кривой имеется два участка — сравнительно быстрого изменения сопротивления и медленного.

Образец, пролежавший в атмосфере воздуха длительное время (около 80 часов), был снова присоединен к масс-спектрометру и обезгажен в глубоком вакууме. Кинетика выделения газов из образца показана на рис. 3. Для кривых в левой



Рис. 1. Кинетика выделения газов из образца полифталоцианина меди, исследованного сразу после приготовления:

1 — H_2O ; 2 — CO_2 ; 3 — N_2 ; 4 — NH_3 .

мосфере воздуха длительное время (около 80 часов), был снова присоединен к масс-спектрометру и обезгажен в глубоком вакууме. Кинетика выделения газов из образца показана на рис. 3. Для кривых в левой

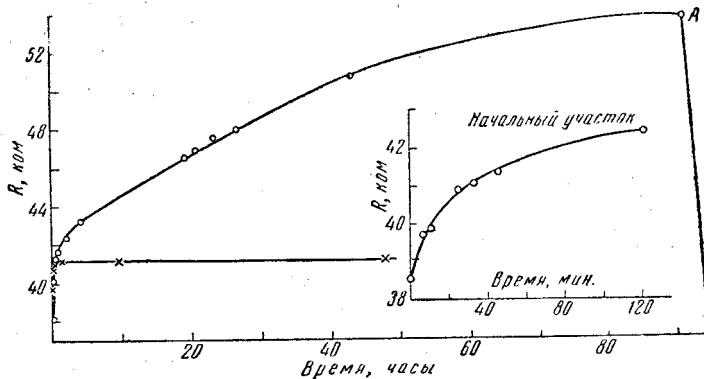


Рис. 2. Изменение сопротивления образца полифталоцианина, помещенного в атмосферу сухого воздуха.

Образец был предварительно обезгажен. Кинетика выделения газов из образца приведена на рис. 1. Начальный участок кривой показан в более крупном масштабе. Нижняя кривая демонстрирует отсутствие влияния кислорода на сопротивление образца, уже пролежавшего в атмосфере воздуха и вакуумированного после этого. В точке А начато вакуумирование диффузионным насосом при 250° .

Исследование электрических свойств полифталоцианинов меди пиromеллитовой кислоты

№/ п.п.	Характеристика полимерного фталоцианина (синтез и способ обработки)	Элементарный состав, %				σ_{300° К до вакуумирования в глубоком вакууме, $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Электрические свойства после обработки в вакууме			Электрические свойства после впуска воздуха		
		C	H	N	Cu		E, ккал/моль	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_{300^\circ} \text{К}, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	E, ккал/моль	$\sigma_0, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_{300^\circ} \text{К}, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
1	Полифталоцианин меди пиromеллитовой кислоты	51,62	2,17	20,99	9,44	10^{-8}	4,4	$10^{-2,5}$	$10^{-5,6}$	6,3	$10^{-1,8}$	$10^{-6,3}$
	Синтез осуществлялся вышеописанным способом; обработка — с явно недостаточным предварительным вакуумированием при $250^\circ/10^{-1}$ м.м	51,70	1,94	21,34	9,34	$10^{-7,9}$ 10^{-9} 10^{-8}	5,2 — 6,0	$10^{-0,5}$ — $10^{-1,2}$	$10^{-4,2}$ 10^{-3} $10^{-5,3}$	8,3 2,8 7,25	$10^{-0,8}$ $10^{-3,6}$ 10^{-2}	$10^{-6,3}$ $10^{-5,6}$ $10^{-6,8}$
	Полифталоцианин меди пиromеллитовой кислоты получен в условиях фталоцианинового синтеза в отсутствие катализатора; обработка обычная, включая переосаждение из конц. H_2SO_4 , экстракцию пиридином и длительное вакуумирование при $250^\circ/10^{-1}$ м.м	49,65 49,87	1,83 2,05	22,95 23,05	8,15 8,35	$10^{-5,5}$ $10^{-5,9}$	5,1 4,9	$10^{-1,6}$ $10^{-1,6}$	$10^{-5,2}$ $10^{-5,1}$	5,1 5,18	$10^{-1,6}$ $10^{-1,7}$	$10^{-5,2}$ $10^{-5,4}$
3	Аналог № 2; синтез и обработка в атмосфере Ar и среде, по возможности исключающей контакт с воздухом	49,96 50,13	2,55 2,32	20,43 20,30	7,77 8,00	10^{-6}	—	—	10^{-4}	—	—	—
4	Полифталоцианин меди пиromеллитовой кислоты, синтез с катализатором, обработка — см. № 2	51,33 51,42	2,33 2,36	21,18 21,20	9,28 9,23	$10^{-4,6}$ $10^{-4,7}$ $10^{-4,5}$ $10^{-5,2}$ $10^{-4,3}$	3,7 4,14 — — —	$10^{-1,6}$ $10^{-1,5}$ — — —	$10^{-4,2}$ $10^{-4,4}$ 10^{-4} $10^{-4,7}$ 10^{-3}	— — — — —	— — — — —	— — — — —
	Аналог № 4; синтез и обработка в инертной среде (Ar)	51,96 51,88	2,59 2,59	20,69 20,51	9,57 9,31	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	$2,8 \cdot 10^{-5}$	—	—	—

части графика температура образца равна комнатной; можно видеть, что выделяются следующие газы: O_2 , CO_2 , N_2 и H_2O . Выделение кислорода весьма небольшое. При нагревании образца выделение всех газов сначала увеличивается, а затем падает. Следует отметить существенную особенность в поведении кислорода — при небольшом повышении температуры образца (примерно, до 50—60°) выход кислорода становится отрицательным, т. е. кислород начинает быстро поглощаться (это установлено по резкому понижению высоты пика кислорода в масс-спектре); выделение H_2O и CO_2 продолжается и после этого. Вакуумирование образца приводит к тому, что сопротивление его

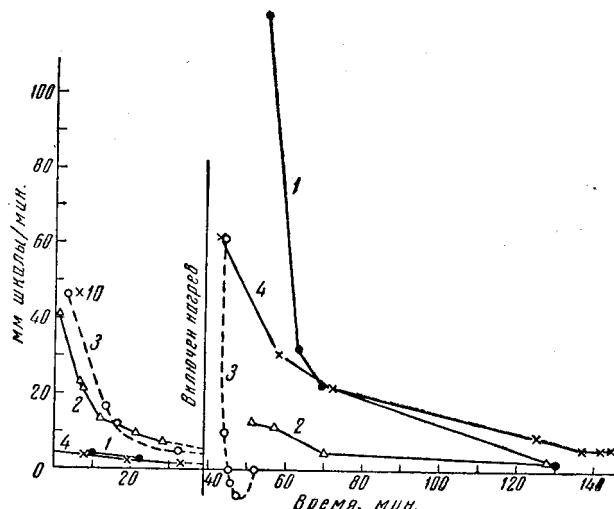


Рис. 3. Кинетика выделения газов из образца полифталоцианина, лежавшего в атмосфере воздуха (см. рис. 2).

Для кривых в левой части графика температура образца 18°; в правой, через ~ 30 мин. после включения нагрева, 250°: 1 — H_2O ; 2 — N_2 ; 3 — O_2 ; 4 — CO_2

снова становится таким же, каким оно было до пребывания образца в кислороде, или даже меньшим. Повторные надпуски кислорода в ампулу с образцом влияют на сопротивление образца в меньшей степени (нижняя кривая на рис. 2), чем первый, но существенным является то, что вакуумирование и нагревание образца после «окисления» постепенно понижают его сопротивление. Нам удавалось уменьшить сопротивление образцов такой обработкой примерно в три раза.

Нами было исследовано также влияние адсорбированной воды на электропроводность воразцов ПФЦ меди. Для этого образец, прогретый в вакууме, приводили при комнатной температуре в контакт с парами воды (давление $H_2O \approx 18$ м.м. рт. ст.). Кинетика изменения сопротивления образца приведена на рис. 4.

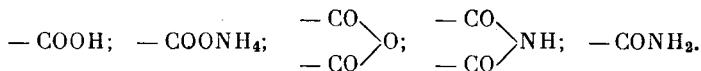
Изменение сопротивления образца происходит довольно

Рис. 4. Изменение сопротивления образца полифталоцианина находящегося в контакте с парами воды при давлении 18 м.м. рт. ст.

быстро — кинетическая кривая достигает насыщения практически через то же время, которое занимает начальный участок кривой изменения сопротивления образца в атмосфере воздуха.

Это подобие начальных участков кривых наводит на мысль, что изменение сопротивления образцов на воздухе обусловливается двумя процессами: 1) адсорбцией воды («быстрый» процесс) и 2) частичным окислением образца, требующим энергии активации и потому идущим медленно. Сравнение наклонов начальных участков кинетических кривых на рис. 2 и 4 позволяет рассчитать парциальное давление паров воды в «сухом» воздухе, используемом для окисления. При таком расчете мы предполагаем, что начальная скорость изменения сопротивления образца пропорциональна парциальному давлению воды. Расчет приводит к парциальному давлению воды, равному $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Такое количество влаги хорошо согласуется с содержанием влаги в воздухе, осушеннем твердой углекислотой. Следует отметить, что использование воздуха или кислорода, обезвоженного при -120° , в значительной степени устраняет «быстрый» процесс увеличения сопротивления.

Совокупность экспериментальных данных, представленных выше, может быть объяснена, например, следующей схемой. В результате синтеза мы получаем полимер, в котором, наряду с «законченными» полимерными звенями фталоцианина меди, имеются «недостроенные», содержащие избыточный водород. Эти «недостройки» нарушают систему сопряжения и приводят к увеличению электрического сопротивления полимера. Боковыми группами молекулы ПФЦ, оставшимися от исходных и промежуточных веществ, могут быть:



Последние могут являться ловушками для носителей тока; их присутствие приводит к понижению электропроводности. Нагревание образца в вакууме вызывает выделение H_2O , HN_3 и CO_2 . Эти молекулы выделяются, по-видимому, в результате разрушения таких ловушек. Пребывание полимера в атмосфере кислорода вызывает окисление связанного водорода, который при последующем нагревании выделяется в виде воды.

Наличие молекул воды в массе полимера снижает его электропроводность. Молекулы воды, обладая большим сродством к электрону, действуют, по-видимому, как ловушки для носителей. Вакуумирование образца и окисление «лишнего» водорода, очевидно, приводят к тому, что образец имеет более длинные участки сплошного сопряжения, что увеличивает его электропроводность.

Авторы весьма благодарны В. Л. Тальрозе и А. А. Берлину за постоянный интерес к работе и ценные дискуссии.

Выводы

1. Синтезированы полимеры фталоцианина меди на основе пиромеллитовой кислоты, обладающие после вакуумировки электропроводностью $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-3} \div 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

2. При помощи масс-спектрометра исследован состав газов, выделяющихся при вакуумировании, и показано, что повышение удельной электропроводности, происходящее при этом, связано с удалением кислородсодержащих молекул, являющихся акцепторами электронов.

3. Показано, что уменьшение удельной электропроводности образцов при пребывании их на воздухе связано с адсорбией воды и с окислением полимера кислородом воздуха.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. R. McNeill, D. E. Weiss, Austral. J. Chem., 12, 643, 1959.
2. A. Erstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 321, 1960.
3. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрове, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашин, Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.
4. А. В. Топчиев, М. Д. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Кагин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
5. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомолек. ссед., 4, 376, 1962.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERIC PHTHALOCYANINES

E. I. Balabanov, E. L. Frankevich, L. G. Cherkashina

Summary

The results of an investigation into the electroconductivity of polymeric copper phthalocyanines, synthesized from pyromellitic acid, in relation to the conditions of the synthesis and the method of treating the samples have been presented. It has been shown that the conditions of vacuum treatment of the specimens greatly affect the electroconductivity, which attains a value of $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ on prolonged heating at 10^{-5} mm Hg . A mass spectrometric study has been made of the gas evolved during evacuation. It has been shown that the fall in specific resistance on degassing is mainly due to removal of oxygen-containing molecules, which are acceptors of electrons. The increase in specific resistance of the polymer on exposure to air is due to adsorption of water and oxidation of the polymer by atmospheric oxygen. Hall's effect was not observed in the specimens investigated.