

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

1964

УДК 678.01 : 53+678.01.54+678.65

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНИМИНА

И. П. Журавлева, Э. А. Згадзай, А. И. Маклаков

В последнее время Никитиной и др. [1] были получены полупроводниковые полимеры, содержащие в основной цепи ароматические кольца, разделенные имингруппами. Подробному изучению некоторых физических свойств одного из них — полифениленимина — посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергали переосажденные и непереосажденные образцы полифениленимина $[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}]_n$, а также образцы, предварительно прогретые в вакууме и на воздухе при $150-300^\circ$ в течение двух часов. Исследованные образцы получали как в присутствии катализатора Al_2O_3 , так и без него. Полимер, полученный без катализатора и переосажденный — как полимер I, непереосажденный — как полимер II, полученный в присутствии катализатора и переосажденный — как полимер III.

Измерения электропроводности производили на постоянном токе при помощи тераомметра Е6-3 в вакууме при давлении $3 \cdot 10^{-2}$ мм. Температурный интервал измерений $20-270^\circ$. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 0,5—1,5 мм под давлением 5000 ат. Электродами служили напесенные на таблетку слои аквадага.

Статическую магнитную восприимчивость исследовали методом Гуи на порошках в полях напряженности $300-5350$ э при $20-100^\circ$.

Рентгенограммы получены на аппарате УРС-55 на медном излучении с никелевым фильтром в цилиндрической камере РКД.

Зависимость $\lg \sigma$ от обратной температуры для исходного полимера I представлена на рис. 1, причем эти результаты получены при проведении измерений как в вакууме, так и на воздухе. При нагревании образца от комнатной температуры до $\sim 120^\circ$ электропроводность меняется по закону $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$. Начиная от 120° и выше, вид этой зависимости меняется: кривая уходит вниз. При охлаждении изменение σ происходит опять по экспоненциальному закону, но с другими значениями σ_0 и E . При последующем нагревании и охлаждении σ изменяется по нижней кривой. Зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$, полученные при измерении на воздухе и в вакууме, практически совпадают.

У предварительно прогретого полимера I в зависимости от температуры прогрева электропроводность при комнатной температуре σ_{20} уменьшается от 10^{-7} до $10^{-14} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (в 10^7 раз) (табл. 1).

Энергия активации E при термообработке увеличивается. Зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ для предварительно прогретых образцов во всем температурном интервале — линейная. Наибольшей σ_{20} обладает непрогретый полимер I, наименьшей —

Таблица 1

Электрические свойства полифениленимина

Полимер	σ_{20} , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	σ_0 , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	E , эз
I при нагревании до 120°	10^{-7}	$4 \cdot 10^{-1}$	0,38
при охлаждении от 260°	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,46
I прогретый в вакууме при 200°	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,44
I прогретый в вакууме при 300°	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,42
I прогретый на воздухе при 200°	$6 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,46
I прогретый на воздухе при 300°	$3 \cdot 10^{-14}$	10^{-1}	0,75
II при нагревании до 120°	10^{-9}	$6 \cdot 10^{-4}$	0,33
при охлаждении от 260°	$3 \cdot 10^{-12}$	10^{-2}	0,55
III при нагревании до 120°	$3 \cdot 10^{-10}$	10^{-1}	0,49
при охлаждении от 260°	$8 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-3}$	0,52

тот же полимер, прогретый на воздухе при 300°. Исходные полимеры II и III обладают худшей проводимостью, чем полимер I, что связано, по-видимому, с наличием загрязнений в первых образцах. Вакуумирование непрогретых образцов приводит к частично необратимому увеличению сопротивления в 1,2—3,0 раза.

Был определен знак возникающей термо-э. д. с.: во всех исследованных образцах он соответствовал положительным носителям заряда (проводимость, в основном, дырочного характера).

Значения статической магнитной восприимчивости χ полимера I в зависимости от напряженности магнитного поля и температуры предварительного нагревания в вакууме приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость магнитной восприимчивости (10^6) полимера I от напряженности магнитного поля H и температуры предварительного нагревания T

Температура, °С	χ при H , кэ					
	0,30	0,78	1,68	2,60	4,40	5,35
20	1,16	1,03	0,69	0,55	0,23	0,17
200	1,33	1,82	1,26	0,93	0,59	0,46
300	10,75	15,59	10,93	8,25	6,23	5,34

Из табл. 2 видно, что вещества обладают положительной восприимчивостью. С ростом напряженности поля восприимчивость χ непрогретого образца монотонно уменьшается; у прогретых при 200 и 300° в вакууме при увеличении H до 780 э

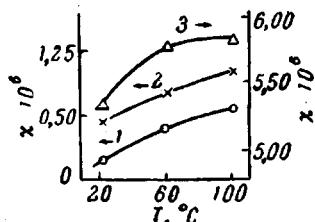


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изменения магнитной статической восприимчивости χ полимера I от температуры измерения (T)
1 — непрогретый полимер, 2 — прогретый при 200° в вакууме, 3 — прогретый при 300° в вакууме

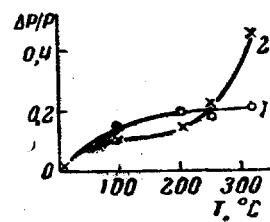


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительного уменьшения веса полимера I ($\Delta P/P_{\text{нач}}$) от температуры (T) предварительного нагревания
1 — нагревание в вакууме, 2 — нагревание на воздухе

χ растет, а затем при дальнейшем росте H — уменьшается. Следует отметить, что зависимость χ от температуры предварительного нагревания при различных значениях H имеет вид, аналогичный полученному ранее [2]. Восприимчивость образца, прогретого при 300° , возрастает на порядок по сравнению с χ исходного полимера, от поля не обнаруживает насыщения, характерного для ферромагнетиков.

На рентгенограммах непрогретых образцов имеются лишь 2 линии приблизительно кристаллической ширины, что указывает на некоторую упорядоченность структуры, которая, по-видимому, не выше газокристаллической [3]. Предварительное нагревание полимера при 200° в вакууме и на воздухе и при 300° в вакууме дает незначительное уменьшение упорядоченности. Нагревание образца на воздухе при 300° приводит к его полной аморфизации. Известного из литературы (см., например, [2]) эффекта упорядочивания структуры при прогреве не наблюдалось. Предварительное нагревание в вакууме менее аморфизует полимер, чем такая же термообработка, проведенная на воздухе.

На рис. 3 представлена кривая зависимости относительного уменьшения веса образца от температуры предварительного нагревания. Из нее видно, что до 250° нагревание в вакууме ведет к более сильному уменьшению веса, чем нагревание на воздухе. Выше 250° потери в весе больше в случае нагревания на воздухе.

Обсуждение результатов

Из рассмотрения электрических свойств следует, что полимер можно отнести к полупроводникам. Как уже указывалось, при 120° и выше происходят изменения электрической природы полимера, выражющиеся в отклонении зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ от линейности. Тот факт, что это изменение происходит практически одинаково в вакууме и на воздухе, говорит о независимости этого явления от кислорода воздуха. Непересажденный образец испытывает аналогичные превращения, что указывает на несущественную роль присутствия растворителя (диметилформамида) и осадителя (CCl_4) на характер этих изменений. Наиболее вероятная причина этих явлений — удаление имеющейся в образце воды [4]. Она может вноситься в полимер при предварительном отмывании его от исходных, при нанесении электродов из аквадага и т. п.; при этом часть воды сильно связывается с молекулами вещества, другая часть остается в несвязанном состоянии. Присутствие воды в двух «фазах», подвижной и локализованной, обнаружено, например, в полисахаридах [5]. Именно свободная, или подвижная, вода удаляется в нашем случае вакуумированием образца при комнатной температуре, несколько уменьшая его проводимость. Локализованная же вода начинает удаляться из полимера при 120° и выше. Уменьшение σ в результате предварительного нагревания при $150-250^\circ$ связано, по-видимому, с постепенным удалением локализованной воды из образца. Этим же объясняется отклонение зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ при первом нагревании от линейной в области $T > 120^\circ$. Зависимость σ от термической истории полимера наблюдалась ранее на обработанном поликарбонитриле [6]. Кривая, аналогичная представленной на рис. 1, может быть получена и при измерении предварительно прогретого образца, при условии, что полимер перед измерением выдерживался некоторое время в воде. Это подтверждает наше предположение о влиянии воды на σ .

Резкое уменьшение проводимости при термической обработке полимера при 300° , т. е. выше его температуры получения, можно объяснить химическим преобразованием молекул, на что указывает резкое изменение энергии активации (табл. 1), магнитной восприимчивости и характера рентгенограмм.

Термограмма термически необработанного образца также показывает, что, начиная с температур порядка 80° и выше ($\sim 250^\circ$), в нем идут процессы с поглощением тепла, типа испарения.

Эта точка зрения на причины изменения σ при нагревании согласуется с характером изменения рентгеновских картин: при нагревании образца при 150 и 200° рентгенограмма его практически не меняется, ибо измене-

ние с обусловлено лишь удалением локализованной воды. Ход уменьшения веса полимера при нагревании его в вакууме и на воздухе также позволяет думать о том, что до 250° идет испарение летучих компонент (в нашем случае, воды), причем они должны интенсивнее испаряться в вакууме, нежели на воздухе, что подтверждается кривыми рис. 3.

Остановимся на магнитной характеристике вещества. Трудно предположить, что его положительная магнитная восприимчивость обусловлена ферромагнитными примесями, на что указывает Дорфман [7], ибо магнитная чистота исходных веществ была экспериментально проверена. Отсутствие насыщения кривой зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля также указывает на отсутствие ферромагнитных загрязнений. Судя по графику $\chi = \chi(T)$, исследованный полимер можно отнести, скорее всего, к антиферромагнетикам, находящимся при температуре ниже точки Нееля. В связи с этим подсчет количества неспаренных электронов по χ при использовании формул, справедливых для парамагнетиков [8], и по спектрам электронного парамагнитного резонанса, как это часто делается, лишен смысла, на что указывает и Дорфман [7].

До сих пор считалось, что термическая обработка полимеров с сопряженными связями увеличивает одновременно χ и σ [9]. В исследованных полимерах этого не наблюдалось.

Отсутствие увеличения упорядоченности в структуре образца при нагревании косвенно указывает на чрезвычайную жесткость полимерных цепей.

В заключение авторы благодарят Р. С. Балакиреву за предоставление образцов.

Выводы

Полифениленимин может быть отнесен к полупроводниковым полимерам. Изучена его электропроводность в зависимости от температуры и предварительной термической обработки. Показано, что при температуре $\sim 120^{\circ}$ и выше образец претерпевает изменения электрической структуры, которые объясняются удалением связанной с полимером воды.

Статическая магнитная восприимчивость полимера всегда положительна. Изучена ее зависимость от температуры измерения и термической обработки.

Порядок в структуре полимера не выше газокристаллического и при термообработке ухудшается.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
16 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 87.
2. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомолек. соед., 4, 174, 1962.
3. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 864, 1959.
4. Н. Rosenberg, A. Vagpelt, J. Chem. Phys., 36, 816, 1962.
5. В. И. Глазков, Высокомолек. соед., 5, 120, 1963.
6. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 148, 605, 1963.
7. Я. Г. Дорфман, Докл. АН СССР, 142, 815, 1962.
8. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд. ин. лит., 1961.
9. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 135, 1450, 1960.

SOME PROPERTIES OF POLYPHENYLENEIMINE

I. P. Zhuravleva, F. A. Zgadzat, A. I. Maklakov

Summary

The physical properties of polyphenyleneimine have been investigated. Determinations were made of the change in electroconductivity of the specimens, depending upon the temperature and the preliminary thermal treatment. It has been shown that at a temperature of $\sim 120^\circ$ and above the specimens undergo change in the electrical structure, which is ascribed to removal of the water bound to the polymer. The static magnetic susceptibility of polyphenyleneimine is always positive. The dependence of χ upon the temperature of measurement and upon the thermal treatment of the polymer has been investigated. Judging from the X-ray photographs order in the structure of the specimens is not greater than gas-crystalline and deteriorates on thermal treatment.