

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 4

УДК 678.01:54+678.746

О ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЛОИДОВ  
С ПОЛИСТИРОЛОМ, ПОЛИВИНИЛТОЛУОЛОМ И СОПОЛИМЕРАМИ  
СТИРОЛА С  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛОМ И 2-ВИНИЛНАФТАЛИНОМ \*

Ю. И. Василенок, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель,  
Б. И. Сажин

Развитие химии высокомолекулярных соединений привело в последние годы к возможности создания полимерных материалов с особыми электрофизическими, в частности полупроводниковыми свойствами. Одним из путей получения полимеров с повышенной электропроводностью является создание полисопряженных систем. Этому вопросу посвящено большое количество исследований. Имеется ряд обзорных работ как в отечественной, так и в зарубежной литературе [1—3].

Большие возможности управления электрофизическими свойствами полимеров представляются также путем создания донорно-акцепторных комплексов или комплексов с переносом заряда (КПЗ) на базе полимерных веществ. Электронодонорными компонентами в этом случае могут служить как сопряженные системы в макромолекуле, так и электронодонорные, в частности ароматические группы, находящиеся или в основной макромолекулярной цепи (например, полифенилен), или в качестве боковых заместителей.

В последние годы появились работы, в которых в качестве полимерной компоненты использовались полистирол [4, 5], поли- $\alpha$ -винилнафталин, поливинилмезитилен, полиаценафтилен, поли-2-винилциридин, сopolимер стирола с 2-винилциридином [5, 6] и поливинилантрацены [7]. В качестве акцепторов применяли йод, бром, тринитробензол, перхлорат серебра, тетрацианэтилен, тетрахлор- $n$ -бензохинон (хлоранил) и 2,3-дихлор-5,6-дициан- $n$ -бензохинон. Обычно исследовали оптические, а в ряде случаев и электрофизические свойства [5, 7]. При этом было показано, что образование КПЗ сопровождается батохромным смещением длинноволнового спада УФ-спектра поглощения полимеров, а также в ряде случаев появлением новых полос, так называемых полос переноса заряда. Иногда (когда акцептором является йод) имеет место гипсохромное смещение полосы поглощения акцептора. Образование комплексов сопровождается повышением электропроводности полимера и уменьшением энергии активации проводимости.

Однако количественная взаимосвязь удельного объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ ) полимерных комплексов с их строением и составом в работах [4—7] изучена недостаточно. Например, не исследовано влияние строения макромолекулы полимера как на способность к образованию КПЗ, так и на электропроводность. В связи с этим настоящая ра-

\* 1-е сообщение из серии «Комpleксы переноса заряда линейных полимеров».

бота посвящена получению и изучению строения и свойств полимерных материалов с повышенной электропроводностью на основе КПЗ полимеров и сополимеров стирола и его производных с галоидами — бромом и йодом.

### Экспериментальная часть

При получении полимерных комплексов в качестве электронных доноров использовали полистирол, поливинилтолуол, сополимер стирола с  $\beta$ -винилнафталином и сополимер стирола с  $\alpha$ -метилстиролом. Акцепторами электронов являлись бром и йод.

Таблица 1  
Применяемые материалы

Полимер	Сокращенное обозначение	Мол. вес	Способ получения	Толщина пленки, $\mu$	Начало длинноволнового спада УФ-спектра, м $\mu$	$\rho_{\text{д}}$ (20°), ом·см
Полистирол	ПС	87000	Блочная полимеризация	20—30	272	$1,0 \cdot 10^{15}$
Поливинилтолуол	ПВТ	252000	Эмульсионная полимеризация	85	280	$6,0 \cdot 10^{15}$
Сополимер стирола с $\beta$ -винилнафталином (7 : 3)	СВН	132000	То же	20—25	300	$9,0 \cdot 10^{15}$
Сополимер стирола с $\alpha$ -метилстиролом (7 : 3)	САМ	190000	»	60	270	$9,0 \cdot 10^{15}$

Полимеры и сополимеры применяли в виде пленок. Методы получения и общие свойства полимеров приведены в табл. 1.

Обработку пленок бромом и йодом проводили в термостатируемой стеклянной колонке. Предварительно колонку с пленкой вакуумировали до  $3—5 \cdot 10^{-2}$  мм, затем

Таблица 2  
Полимерные комплексы с бромом

Наименование комплекса	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	Содержание брома, вес. %	Молярное отношение полимер : бром (на мономерную единицу)	Толщина пленки после обработки, $\mu$
ПС + Br <sub>2</sub>	20	40	14,3		85
То же	20	60	39,4		85
»	20	120	50,3		120
»	20	150	61,0	1 : 1	120
ПВТ + Br <sub>2</sub>	19—23	20	10,0		85
То же	19—23	40	20,6		86
»	19—23	40	29,0		88
»	19—23	60	37,7		100
»	19—23	120	44,7		111
»	19—23	180	55,0	1 : 0,96	
СВН + Br <sub>2</sub>	17—22	40	15,8		23
То же	17—22	60	25,2		26
»	17—22	120	49,0		55
»	17—22	150	50,5		
»	17—22	210	60,0	1 : 1,04	98
САМ + Br <sub>2</sub>	20—23	30	2,82		
То же	20—23	120	37,8		
»	20—23	150	47,6		
»	20—23	180	51,4		
»	20—23	210	55,0	1 : 0,96	

из специального сосуда в нее подавали бром или йод. Температура и продолжительность обработки пленок различных материалов приведены в табл. 2 и 3.

После насыщения пленки галоидом колонку продували в течение 20—30 мин. азотом, а затем вакуумировали для удаления галоида, не связанного с полимером.

Количество поглощенного галоида определяли по увеличению веса пленки, а также микрометодом (по Шенигеру) с последующим титрованием брома азотнокислой ртутью и йода гипосульфитом натрия.

Снятие спектров полимеров и полученных комплексов проводили на спектрофотометре СФ-4 в интервале от 210 до 800 мк.

Снятие спектров в ИК-области проводили на ИК-спектрофотометре «Хильгер» в интервале от 4000 до 700 см<sup>-1</sup> с призмой из NaCl.

Таблица 3  
Полимерные комплексы с йодом

Наименование комплекса	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	Содержание йода, вес. %	Молярное отношение полимер: йод (на мономерную единицу)	Толщина пленки после обработки, м
ПС + J <sub>2</sub>	67	35	4,27		25
То же	67	60	10,6		35
»	67	90	10,9		
»	67	100	15,9		
»	67	150	27,0	1 : 0,38	35
ПВТ + J <sub>2</sub>	95	35	4,5		86
То же	95	45	7,0		
»	95	60	12,4		110
»	95	120	12,5		100
»	95	360	15,1	1 : 0,22	112
СВН + J <sub>2</sub>	75	45	5,47		24
То же	75	60	10,8		28
»	90	90	14,2		29
»	90	120	20,0		
»	90	150	22,7		33
»	90	150	26,9	1 : 0,39	
САМ + J <sub>2</sub>	95	35	6,27		60
То же	95	90	18,5		72
»	95	180	30,9		75
»	95	180	36,6	1 : 0,53	84

Электрическое сопротивление полимерных комплексов определяли при помощи термометра Е6-3 (на воздухе) при комнатной температуре. Электродным устройством служили латунные винтовые прессики с верхним измерительным электродом диаметром 0,7 и 2,0 см. Для лучшего контакта к измеряемым образцам прижимали оловянную фольгу толщиной 15—20 м.

#### Экспериментальные данные и их обсуждение

При поглощении брома и йода полимерные пленки набухали (толщина их увеличивалась в несколько раз) и окрашивались в цвета от желтого до темно-оранжевого.

Из табл. 2 видно, что при обработке пленки ПС бромом в течение 40—150 мин. максимальное содержание брома достигало 61%, что соответствует молярному отношению (на мономерную единицу) 1:1. При этом толщина пленки увеличивалась до 120 м. При взаимодействии ПВТ с Br<sub>2</sub> содержание брома в образце достигало 55%, что соответствует молярному соотношению 1:0,96.

Из табл. 3 видно, что при насыщении указанных полимерных пленок йодом молярные соотношения полимер: йод составляют 1:0,22 — 1:0,53 (на мономерную единицу).

На рис. 1 представлены спектры поглощения полимерных комплексов. Из приведенных данных видно, что с повышением содержания брома и йода происходит смещение длинноволнового спада полосы поглощения в сторону длинных волн (батохромное смещение). Так, например, в случае комплекса ПС с Br<sub>2</sub> при содержании последнего 61,0 и 50,3% положение указанной полосы составляло 570 и 460 мк соответственно (для исходного ПС 270 мк), а для ПВТ + Br<sub>2</sub> (44,7%) соответственно 430 мк (по сравнению с исходным ПВТ 278 мк).

Зависимость батохромного смещения длинноволнового спада полосы поглощения полимерных комплексов от содержания брома и йода пока-

заны на рис. 2. Из этого рисунка видно, что смещение полосы поглощения линейно зависит от содержания брома при концентрации последнего вплоть до 50%, причем это смещение для СВН меньше, чем для двух других полимеров. Следует заметить, что и для комплексов с йодом в пределах концентрации йода до 40% имеет место линейный характер зависимости батохромного смещения от содержания йода, причем для СВН + J<sub>2</sub> кривая имеет наиболее крутой подъем.

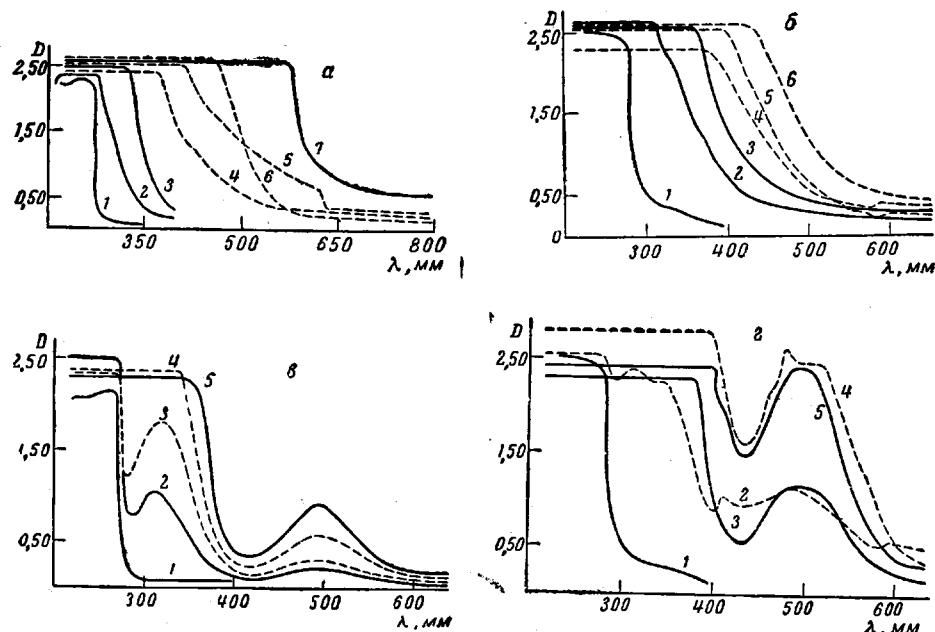


Рис. 1. Спектры поглощения молекулярных комплексов полимеров с бромом и йодом в твердом состоянии: а — полистирол + бром:

1 — полистирол, 2 — 5,8% Br<sub>2</sub>, 3 — 7,78% Br<sub>2</sub>, 4 — 14,3% Br<sub>2</sub>, 5 — 39,4% Br<sub>2</sub>, 6 — 50,3% Br<sub>2</sub>, 7 — 61,0% Br<sub>2</sub>;

б — поливинилтолуол + бром:

1 — поливинилтолуол, 2 — 10% Br<sub>2</sub>, 3 — 20,6% Br<sub>2</sub>, 4 — 29,0% Br<sub>2</sub>, 5 — 37,7% Br<sub>2</sub>, 6 — 44,7% Br<sub>2</sub>;

в — полистирол + йод:

1 — полистирол, 2 — 2,2% J<sub>2</sub>, 3 — 4,2% J<sub>2</sub>, 4 — 10,6% J<sub>2</sub>, 5 — 15,9% J<sub>2</sub>;

г — поливинилтолуол + йод:

1 — поливинилтолуол, 2 — 3,26% J<sub>2</sub>, 3 — 4,5% J<sub>2</sub>, 4 — 12,4% J<sub>2</sub>, 5 — 14,5% J<sub>2</sub>

На рис. 1, в также видно, что при содержании в комплексе ПС 2,2 и 4,27% J<sub>2</sub> в спектре поглощения появляются характерные максимумы в области 310 и 316 м $\mu$  соответственно.

В спектре этого вещества появляются характерные максимумы поглощения и в области 490—500 м $\mu$ . Интенсивность этих максимумов повышается с увеличением содержания йода и при 10,6 и 15,9% составляет соответственно 0,57 и 0,91. Следует отметить, что согласно [4, 8] пары йода имеют максимум поглощения в области 520 м $\mu$ .

Из рис. 1, г видно, что при содержании в комплексе ПВТ 3,26% J<sub>2</sub> в спектре поглощения появляются два характерных максимума в области 315 и 410 м $\mu$ . На этом рисунке также имеются максимумы в области 480—490 м $\mu$ .

Нужно отметить далее, что в спектре поглощения комплексов СВН + J<sub>2</sub> не проявляется полоса в области 310—316 м $\mu$ ; происходит лишь сдвиг длинноволнового спада УФ-спектра в сторону длинных волн, а максимумы полосы поглощения йода находятся в области 490 м $\mu$ . В спектре же погло-

щения комплекса САМ + 6,27% J<sub>2</sub> появляется характерный максимум в области 310 мк. С увеличением содержания йода происходит сдвиг края полосы УФ-спектра, например, до 390 при 36,6% J<sub>2</sub>.

Максимумы поглощения J<sub>2</sub> в этих комплексах расположены в области 495—500 мк, интенсивность которых повышается с увеличением содержания йода и при 18,5 и 36,6% составляет соответственно 0,88 и 1,9.

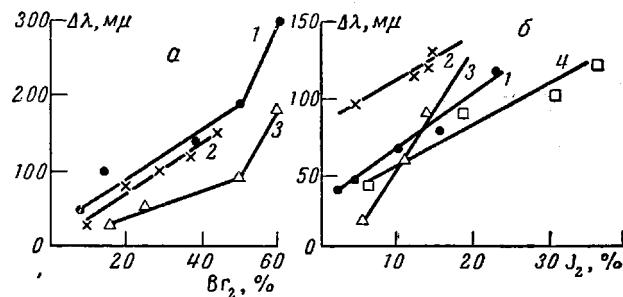


Рис. 2. Зависимость батохромного смещения длинноволнового спада полосы поглощения полимерных комплексов от содержания галоидов: *a* — с бромом:  
1 — полистирол, 2 — поливинилтолуол, 3 — сополимер стирола с  $\beta$ -винилинфталином;  
*b* — с йодом:  
1 — полистирол, 2 — поливинилтолуол, 3 — сополимер стирола с  $\beta$ -винилинфталином, 4 — сополимер стирола с  $\alpha$ -метилстиролом

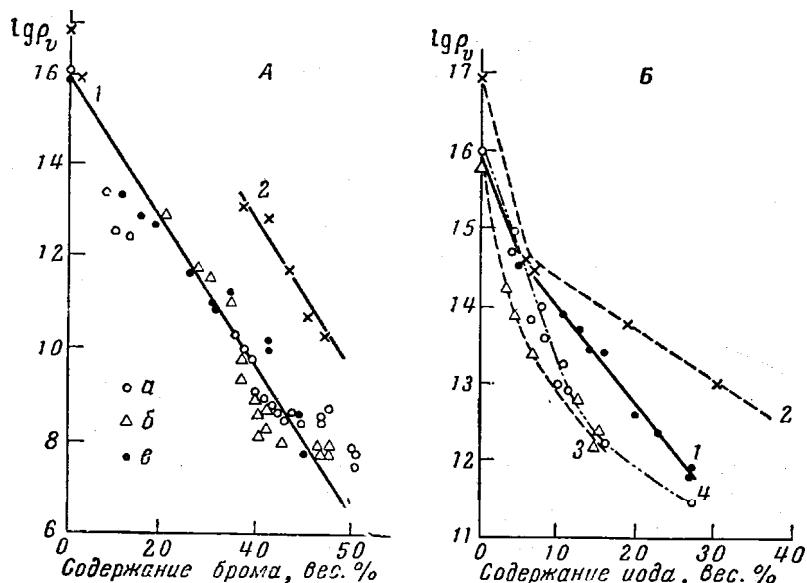


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления полимерных комплексов от содержания галоидов: *A* — с бромом:  
1: *a* — полистирол, *b* — поливинилтолуол, *c* — сополимер стирола с  $\beta$ -винилинфталином; 2: сополимер стирола с  $\alpha$ -метилстиролом  
*B* — с йодом:  
1 — сополимер стирола с  $\beta$ -винилинфталином, 2 — сополимер стирола с  $\alpha$ -метилстиролом, 3 — поливинилтолуол, 4 — полистирол

Появление в спектрах указанных комплексов полос поглощения в области 310, 315 и 316 мк аналогично тому, что имеет место при образовании комплексов йода с бензолом и алкилбензолами [9], а также соответствует

тому, что наблюдал Эванс для комплекса полистирола с йодом [4]. Авторами [4, 9] эта полоса интерпретировалась как полоса переноса заряда. По существу, это запрещенный переход в бензоле с длиной волны  $\lambda = 260 \text{ мкм}$ , который становится разрешенным при образовании комплекса. Наблюдаемое батохромное смещение длинноволнового спада полосы поглощения полимерных комплексов также следует отнести за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Подтверждением образования КПЗ исследуемых полимеров с йодом может служить и так называемое «синее» (гипсохромное) смещение полосы поглощения  $J_2$  в комплексах с ПВТ и СВН по сравнению с комплексами последнего с ПС, к  $480-490 \text{ мкм}$  — с ПВТ, к  $495-500 \text{ мкм}$  — с САМ и к  $490 \text{ мкм}$  — с СВН. По Малликену (10, 11) это смещение обусловлено увеличенным обменным отталкиванием между молекулами йода и донора.

Здесь можно проследить больший рост гипсохромного смещения полосы поглощения  $J_2$  в комплексах с ПВТ и СВН по сравнению с комплексами на основе ПС и САМ, что коррелирует с тенденцией понижения потенциала ионизации донора в этом направлении, а следовательно, повышением степени переноса заряда от донора к акцептору. Таким образом, частичное смещение полосы поглощения  $J_2$  в комплексах на основе простых ароматических молекул, определенное как мера количества переноса заряда [12] (полный перенос будет при полосе поглощения отрицательного иона  $J^-$  в  $400 \text{ мкм}$  [12, 13]), может быть успешно применено для доказательства образования полимерного комплекса переноса заряда.

Исходя из величины гипсохромного смещения полосы поглощения йода в данных полимерных комплексах, ориентировочно можно оценить степень переноса заряда ( $\delta$ ). Для комплексов ПВТ с  $J_2$  величина  $\delta$  равна примерно  $25-33\%$ , для СВН +  $J_2$  — около  $25\%$ , для ПС +  $J_2$  —  $16,6-25\%$  и для САМ +  $J_2$  —  $16,6-20\%$ . Таким образом, увеличение гипсохромного смещения полосы поглощения йода в комплексах в ряду: САМ — ПС — СВН — ПВТ коррелирует с батохромным смещением длинноволнового спада полосы поглощения в этой последовательности, что свидетельствует об усилении донорно-акцепторного взаимодействия и увеличении степени переноса заряда от донора к акцептору.

На рис. 3 показана зависимость электрического сопротивления полимерных комплексов от содержания брома и йода. Для всех комплексов с увеличением содержания акцептора сопротивление понижается. Зависимость логарифма удельного сопротивления от содержания брома близка к линейной. При содержании  $50-60\%$  брома сопротивление комплексов уменьшается на  $7-9$  порядков по сравнению с  $\rho_0$  исходной пленки.

Обращает на себя внимание большее значение сопротивления (меньшее значение электропроводности) комплексов сополимера стирола с  $\alpha$ -метилстиролом с бромом по сравнению с комплексами других полимеров. Следует отметить также, что в ИК-спектре этого комплекса четко проявляются полосы  $940$  и  $965 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие возникновению связи  $C-Br$  в ароматическом кольце. Кроме того, электропроводность комплекса САМ +  $Br_2$ , а также интенсивность указанных полос практически не изменяется в течение по крайней мере  $30$  дней, в то время как в комплексах других полимеров как сопротив-

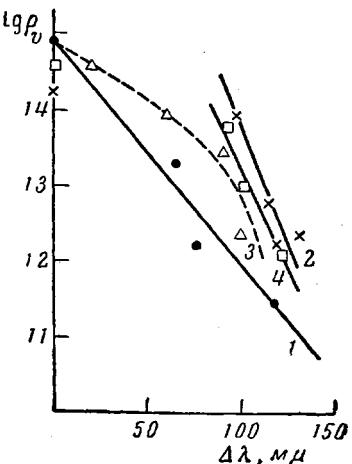


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления полимерных комплексов йода от батохромного смещения длинноволнового спада полосы поглощения:

1 — полистирол, 2 — поливинилтолуол, 3 — сополимер стирола с  $\beta$ -винилбензальдегидом, 4 — сополимер стирола с  $\alpha$ -метилстиролом

ление, так и интенсивность полос, ответственных за замещение брома, со временем возрастают. На основании этого можно сделать заключение, что «старение» комплекса, обуславливающее возрастание сопротивления, вероятно, связано с переходом брома из комплекса в состояние химической связи с кольцом, причем в сополимере стирола с  $\alpha$ -метилстиролом бромирование заканчивается, по-видимому, уже при получении комплекса, в то время как для других полимеров этот процесс происходит более длительно.

Следует сравнить комплексы одинакового состава. При молярном соотношении полимер : акцептор, равном 1 : 0,22, сопротивление комплексов ПВТ и САМ с  $\text{Br}_2$  соответственно составляет  $2 \cdot 10^{-13}$  и  $9 \cdot 10^{14}$  ом·см, а с  $J_2$  соответственно  $2 \cdot 10^{12}$  и  $1 \cdot 10^{14}$  ом·см. Таким образом, и в этом случае комплексы на основе САМ имеют большее сопротивление, чем комплексы других полимеров.

Последнее обстоятельство находится в соответствии со спектральными данными (приведенными выше), свидетельствующими о слабом донорно-акцепторном взаимодействии этого полимера с йодом и бромом.

На рис. 4 представлена зависимость электрического сопротивления от величины батохромного смещения для исследуемых комплексов. Видно, что с ростом батохромного сдвига значение  $\lg \rho_v$  уменьшается примерно по линейному закону. Это показывает, что электропроводность исследуемых материалов в значительной степени определяется комплексообразованием системы полимер — галоид.

Выражаем благодарность Г. П. Фраткиной за измерение ИК-спектров и Н. В. Фадеевой за предоставление образцов полимерных пленок.

### Выводы

1. Установлено, что при обработке пленок полимеров и сополимеров стирола и его производных бромом и йодом происходит образование комплексов с переносом заряда (КПЗ). Наряду с этим происходит замещение бромом водорода в макромолекуле полимера.

2. Батохромное смещение длинноволнового спада полосы поглощения УФ-спектра и гипсохромное смещение полосы поглощения  $J_2$  в комплексах уменьшаются в ряду ПВТ — СВН — ПС — САМ; в этом же ряду уменьшается электропроводность.

3. Метильная группа в  $\alpha$ -положении существенно затрудняет образование КПЗ с  $J_2$  (САМ), а эта же группа в *пара*-положении способствует комплексообразованию с  $J_2$  (ПВТ) и незначительно влияет на образование КПЗ с  $\text{Br}_2$  (ПВТ).

4. Обработка пленок полимеров и сополимеров стирола и его производных бромом и йодом сопровождается повышением их электропроводности на 7–9 порядков.

Государственный научно-исследовательский  
институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
1 VI 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, Изд. АН СССР, 1963.
2. H. Pohl, *Modern Aspects of the vitreous state*, London, 2, 72, 1962; Сб. химия и технол. полимеров, 1963, № 9, 3.
3. N. Juster, J. Chem. Educ., 40, 547, 1963.
4. D. F. Evans et al., J. Chem. Phys., 24, 1244, 1956.
5. W. Slough, Trans. Faraday Soc., 58, 2360, 1962.
6. W. Slough, Trans. Faraday Soc., 55, 1030, 1959.
7. И. Хироо, Н. Кадзую, Т. Такаси, И. Эйдзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 1286, 1962.
8. E. Rabinowitch, W. C. Wood, Trans. Faraday Soc., 32, 540, 1936.

9. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2832, 1948; 71, 2703, 1949.
  10. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811, 1952.
  11. R. S. Mulliken, Rec. trav. chim., 75, 845, 1956.
  12. M. A. Slifkin, Nature, 198, 1301, 1963.
  13. W. C. Price, Chem. Revs, 41, 257, 1957.
- 

**DONOR-ACCEPTOR INTERACTION OF HALIDES WITH POLYSTYRENE,  
POLYVINYL-TOLUENE AND COPOLYMERS OF STYRENE  
WITH  $\alpha$ -METHYLSTYRENE AND  $\beta$ -VINYLNAPHTHALENE**

*Yu. I. Vasilenok, B. E. Davydov, B. A. Krentsel, B. I. Sazhin*

**Summary**

Films of polystyrene (PS), polyvinyltoluene (PVT) and styrene- $\beta$ -vinlynaphthalene (SVN) and styrene- $\alpha$ -methylstyrene (SMS) copolymers were treated with bromine and iodine at 17–23° and 67–95° for 20–210 and 35–360 min., respectively. It was established by UV, visible and IR spectroscopy that such treatment leads to the formation of charge transfer complexes (CTC) and the substitution of hydrogen by bromine in the macromolecule of the polymer. It has been shown that the magnitude of the «red» (bathochromic) shift of the long wavelength depression of the absorption band in the UV spectra and the «blue» (hypsochromic) shift of the  $J_2$  absorption band in the complexes diminish in the order PVT — SVN — PS — SMS, parallel to the decrease in electroconductivity. The  $\alpha$ -methyl group has been found to appreciably hinder the formation of a CTC with  $J_2$  in the case of SMS, whereas in para position (PVT) this group facilitates complexation with  $J_2$ , but only insignificantly affects the complexation with  $Br_2$ . Treatment of the styrene polymer and copolymer films with iodine and bromine can augment their electroconductivities by 7–9 orders of magnitude.

---