

УДК 541.64+678.01:53+678.745

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ**

**Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, И. В. Еремина,
Е. И. Балабанов, А. А. Берлин**

Повышенный интерес к органическим материалам, обладающим полупроводниковыми свойствами, сделал актуальными вопросы приготовления и исследования подобных веществ [1]. Обычно такого рода материалы получаются в виде плохо прессующихся порошков с большим сопротивлением, что затрудняет их исследование и переработку [2]. В связи с этим могут представить интерес полимерные фталоцианины меди 1,2,4,5-тетрацианбензола (ПФ ТЦБ), получающиеся в виде хорошо прессующихся порошков, обладающие в то же время высокой проводимостью [3, 4]. В одном из предыдущих исследований было показано, что синтезированные ПФ ТЦБ стабильны по составу, на 50% кристалличны по структуре [3].

Отсутствие кристалличности в образцах ПФ, приготовленных на основе пиromеллитовой кислоты, по-видимому, было одной из причин, ответственных за ранее не наблюдавшиеся относительно высокие проводящие свойства полифталоцианинов [5—7]. Задачей настоящего исследования являлось изучение условий приготовления ПФ ТЦБ в зависимости от температуры, продолжительности синтеза и вакуумирования, а также выяснение влияния давления в процессе синтеза на структуру и электрофизические свойства.

Образцы исследованных полифталоцианинов приготавливали при соотношении исходных компонентов: 1,2,4,5-тетрацианбензол — 2 г (0,11 моля), однохлористая медь — 0,66 г (0,007 моля), мочевина — 0,125 г (0,002 моля). Тщательно растертую смесь веществ помещали в ампулы емкостью 50 мл, заполняли аргоном и запаивали. Ампулы нагревали в блоке при 275, 300, 325 и 350° в течение 18 час.; в случае опытов, проводимых при 300°, продолжительность нагревания варьировали от 6 до 36 час. Полученные плавы в виде сине-фиолетового * пека с характерным металлическим блеском растирали в ступке и экстрагировали (30—40 час.) кипящим пиридином. Высушенные порошки вакуумировали при соответствующей температуре синтеза и остаточном давлении 10^{-2} — 10^{-3} мм в течение 50 час. для образцов, приготовленных при 275—350°, и в течение 6, 24, 50 час. для каждой из серий опытов, проводимых при 300° продолжительностью нагревания 6, 12, 18, 24, 30 и 36 час. Целью последующего вакуумирования при 275—350° и 10^{-5} — 10^{-6} мм было исчерпывающее обезгаживание образцов перед измерениями их электрических свойств.

* Образец полифталоцианина, приготовленный при 275°, в отличие от других образцов имел темно-зеленую окраску, а спрессованные из него таблетки необычайно хрупки.

На основании данных элементарного анализа полимерные фталоцианины, полученные при 300° , имели в основном однозначный состав, не зависящий от продолжительности опыта и заметно не изменяющийся в результате обработки в вакууме при 300° и 10^{-2} — 10^{-3} мм по истечении 24—50 час.

Элементарный состав ПФ ТЦБ в зависимости от температуры опыта при продолжительности синтеза 18 час. и длительности обработки в вакууме (10^{-2} — 10^{-3} мм) 50 час. приведен ниже:

Образец приготовлен при температуре, $^\circ\text{C}$	300	325	350
Элементарный состав, %:			
C	56,14; 55,95	53,72; 53,90	51,36; 51,80
N	26,88; 26,58	25,96; 26,08	25,55; 25,82
Cu	10,02; 10,14	14,63; 14,82	14,34; 14,95

Данные о зависимости элементарного состава полифталоцианина меди ТЦБ от температуры опыта показали, что проведение синтеза при более высокой температуре (325 — 350°) приводит к изменению соотношения C : Cu, что, судя по расчету элементарного состава, ближе к звену структурированного полифталоцианина [3].

ИК-спектроскопией* исследованных образцов выявлена тенденция к образованию полифталоцианинов смешанной структуры с увеличением продолжительности и повышением температуры опыта (рис. 1, а и б). Как видно из рис. 1, а и б, увеличение общей продолжительности нагревания, включая обработку в вакууме, приводит к закономерному увеличению фона поглощения (рис. 1, а, б, кривые 1—3) и диффузности самих полос поглощения (рис. 1, а и б, от кривой 1 к 3). При этом интенсивность полос поглощения при 2230 и 2297 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы, уменьшается в такой же последовательности. В ИК-спектрах образцов ПФ ТЦБ, приготовленных при 325 и 350° , имелся значительный фон поглощения и диффузные полосы, соответствующие полосам поглощения ПФ ТЦБ, приготовленного при 300° .

Проведенные исследования позволили принять за достаточные (по методу ведения эксперимента) и оптимальные (по электрофизическим свойствам) условия получения ПФ ТЦБ при 300° : продолжительность опыта 25—30 час., обработка в вакууме при 300° и 10^{-2} — 10^{-3} мм — 25—30 час.

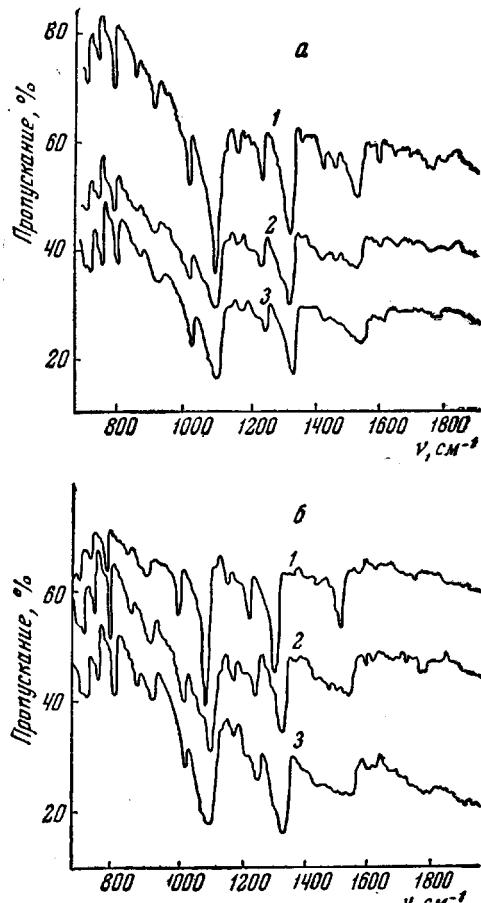


Рис. 1. а и б — ИК-спектры ПФ ТЦБ, полученных при 300° .

Продолжительность опыта: а — 24, б — 36 час.; длительность вакуумирования 300° и 10^{-2} — 10^{-3} мм (часы): 1 — 6, 2 — 24, 3 — 50

* ИК-спектры снимались Ю. Г. Асеевым на спектрофотометре ИКС-14, на призмах из NaCl и LiF ; образцы прессовали с KBr .

Синтез ПФ ТЦБ под давлением. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 125 мл со стеклянным цилиндрическим вкладышем — реактором — помещали смесь исходных веществ в количестве, вдвое превышающем взятое при проведении синтеза в ампулах. Синтез проводили под начальным давлением азота, равным 30, 60, 120 и 240 ат. Развившееся в процессе синтеза давление при 300° (18 час.) составляло 50, 120, 240 и 500 ат, а при 350° (2 час.) — 65, 150, 275 и 525 ат соответственно. Полученные продукты измельчали в тонкий порошок, экстрагировали пиридином (30—40 час.) и вакуумировали при 300° и 10^{-2} — 10^{-3} мм в течение 30 час. Перед измерениями электрических свойств образцы обрабатывали в вакууме, аналогично описанному выше. Характеристика и свойства

Таблица 1

Элементарный состав и электрофизические свойства полимерных фталоцианинов меди ТЦБ, полученных под давлением

Опыт, №	Начальное давление при 20°, ат	Характеристика продукта реакции	Элементарный состав, %				Электрические свойства			Коэффициент кристалличности, %
			C	H	N	Cu	$\sigma_{300^\circ K} \cdot \frac{cm}{ohm}$	$\sigma_0 \cdot \frac{cm}{ohm}$	E, эв	
1	30	Темно-фиолетовое вещество с характерным металлическим блеском	56,98 57,11	2,03 1,89	26,71 26,88	11,00 10,95	$1 \cdot 10^{-2}$	$10^{-0,7}$	0,08	53
2	60	Сине-фиолетовое вещество с преобладанием фиолетового окрашивания	57,90 58,14	1,98 2,23	25,86 25,99	11,10 11,23	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	0,09	41
3	120	Темно-синее вещество зеленоватого оттенка с вкраплениями сине-фиолетового цвета	55,22 55,87	2,06 1,97	25,23 25,55	12,63 12,28	$6 \cdot 10^{-4}$	$10^{-1,4}$	0,10	31
4	240	Пористый пек серовато-черного цвета	48,05 53,89 51,48	2,15 2,10 2,03	21,45 21,16 —	14,25 14,57 14,30	$1 \cdot 10^{-5}$	$10^{-3,1}$	0,12	Аморфный
			52,50	2,66	—	13,87				

продуктов реакции приведены в табл. 1. ИК-спектры показаны на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что по мере увеличения задаваемого давления в ИК-спектре образцов (кривые 1—3) закономерно растет фон поглощения; в той же последовательности возрастает диффузность полос поглощения, что может быть объяснено увеличением частоты спивки, с преобладанием последней в образце 4 (табл. 1), по мере роста давления от опыта 1 к опыту 4 (табл. 1). Об этом свидетельствует также элементарный состав исследованных полифталоцианинов (образцы 1—4, табл. 1).

Данные рентгеноструктурного анализа * показали, что степень кристалличности указанных ПФ закономерно падает от образца 1 (степень кристалличности 53%) к образцу 4, который, как выяснилось, оказался аморфным (табл. 1). В такой же зависимости от структуры ПФ ТЦБ проявляются их электрические свойства (табл. 1).

* Определение степени кристалличности ПФ ТЦБ проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре УРС-50И с медным зеркалом анода. Рентгеновский спектр ПФ ТЦБ имеет максимум дифракции на угле 13° 45'. При обработке рентгеновских спектров вычисляли интегральную площадь части спектра, ответственного за кристаллическую часть полимера, и интегральную площадь аморфного гало [8, 9]: $K = S_k / (S_k + AS_A)$, где K — степень кристалличности, S_k и S_A — интегральные площади, A — коэффициент, учитывающий угловое положение максимума дифракции.

На основании данных табл. 1, наиболее благоприятными условиями для синтеза ПФ ТЦБ под давлением следует признать минимальное, под которым, как было показано специально поставленным опытом (в автоклаве, без давления, с соответствующей загрузкой), обычно протекает аналогичная реакция в ампулах в условиях фталоцианинового синтеза.

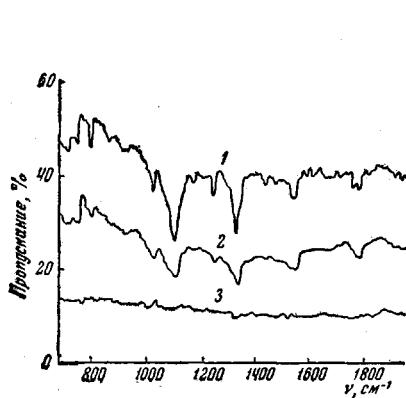


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры ПФ ТЦБ, полученных под давлением азота (ат): 1 — 60, 2 — 120, 3 — 240

Температура синтеза 300°, продолжительность опыта 18 час., вакуумирование при 300° и 10^{-2} — 10^{-3} мм — 30 час.

Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности, измеренной при представлении экспериментальных данных формулой $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/kT}$, от степени кристалличности образцов; сплошная линия построена по рассчитанной зависимости при 290° К

Исследование электрических свойств ПФ ТЦБ производили по ранее описанной методике [6]; результаты исследования представлены в табл. 2 и на рис. 3. Как видно из рис. 3 и табл. 2, энергии активации электропроводности ПФ ТЦБ низки и сильно зависят от кристалличности образцов.

Таблица 2

Электрофизические свойства ПФ ТЦБ

Образец, №	Условия опыта *	$\sigma_{300^\circ\text{ K}}$, $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	σ_0 , $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	E , эВ	Коэффициент кристалличности, %
1	300—6 (6)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-1}$	0,15	48
2	300—12(6)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,9	0,11	55
3	300—24(6)	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,0	0,10	57
4	300—30(6)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-1}$	0,10	57
5	300—36(6)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,07	59
6	300—6 (24)	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,5	0,15	50
7	300—12(24)	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,9	0,13	52
8	300—24(24)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	0,10	57
9	300—30(24)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,08	60
10	300—36(24)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,08	61
11	300—6 (50)	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$	0,14	51
12	300—12(50)	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-1}$	0,09	60
13	300—24(50)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,07	66
14	300—30(50)	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	0,10	57
15	300—36(50)	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	0,08	61

* Первая цифра указывает температуру опыта (°С), вторая — продолжительность опыта (часы), третья — продолжительность вакуумирования при температуре опыта и 10^{-2} мм (часы).

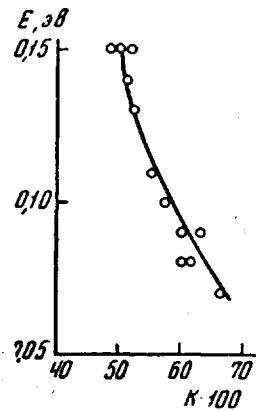


Рис. 3

Ниже делается попытка истолковать эту зависимость. Ранее было показано [4], что рождение носителей тока в этих полимерах практически не требует энергии; активированным является лишь их движение. Возможно, движение связано с преодолением некоторых потенциальных барьеров, обусловленных границами макромолекул или микрокристаллов. Тогда, если барьеры являются межмолекулярными, то они, по-видимому, должны быть весьма прозрачными для туннельных переходов, если их высота не слишком велика и если масса носителей тока близка к массе электрона. Так, например, при ширине барьера 5 Å и высоте 1 эв его прозрачность у основания на 12 порядков выше, чем вероятность надбарьерного перехода, и сравнивается с вероятностью перехода через барьер высотой всего 0,25 эв. «Активированность» подвижности, таким образом, можно понять лишь как движение носителей тока через широкие потенциальные барьеры, когда прозрачность барьера низка. При этом переходы осуществляются не только у основания барьера и, следовательно, требуют некоторого возбуждения, что приводит к зависимости вероятности преодоления барьера от температуры. В исследованных в настоящей работе ПФ ТЦБ имеются кристаллические области, перемежающиеся аморфными прослойками. Естественно предположить, что движение носителей тока в аморфных областях затруднено по сравнению с кристаллическими. С определенной степенью приближения можно представить аморфные области как некие широкие потенциальные барьеры, движение носителей тока сквозь которые происходит описанным выше образом. Ширина такого барьера связана со степенью кристалличности K следующим соотношением

$$l = a\sqrt[3]{1 - K},$$

где a — толщина аморфной прослойки в веществе с низкой степенью кристалличности. Можно показать, что расчет вероятности перехода через барьер с учетом туннельных переходов на разных уровнях относительно основания барьера приводит к следующей зависимости эффективной энергии активации, измеряемой на опыте, от ширины барьера l :

$$E_{\text{эфф}} = \frac{a(kT)^2}{1 - a k T} \left(a = \frac{2l}{h} \sqrt{\frac{2m}{U}} \right),$$

где m — масса электрона, U — высота потенциала барьера.

На рис. 2 показана рассчитанная по этой формуле зависимость энергии активации от степени кристалличности. При расчете параметр a/a был выбран таким, чтобы расчетная и экспериментальная энергия активации совпали при $K = 0,5$. Совпадение экспериментальной и рассчитанной кривой не является, конечно, доказательством возможности представления аморфных прослоек потенциальными барьерами, но дает формулу, хорошо описывающую связь степени кристалличности и измеряемой на опыте энергии активации электропроводности:

$$E, \text{ эв} = \frac{2,68 \cdot 10^{-2} \sqrt[3]{1 - K}}{1 - 1,07 \sqrt[3]{1 - K}}.$$

Выводы

- Установлен оптимальный режим получения полимерных фталоцианинов меди на основе 1,2,4,5-тетрацианбензола (ПФ ТЦБ).
- Найдена зависимость структуры ПФ ТЦБ от температуры, давления, продолжительности синтеза и обработки в вакууме.
- Обнаружена связь степени кристалличности и энергии активации электропроводности синтезированных полимерных фталоцианинов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашина, Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.
2. А. А. Берлин, Успехи химии полимеров, Госхимиздат, 1960, вып. 10, стр. 1189.
3. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
4. Е. Л. Франкевич, Л. И. Бушева, Е. И. Балабанов, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 6, 1028, 1964.
5. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомолек. соед., 4, 376, 1962.
6. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 5, 1684, 1963.
7. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Chem. průmysl, 13 (38), 601, 1963.
8. J. Farrow, Polymer, 2, 409, 1961.
9. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 24, 44, 1961.

THE SYNTHESIS AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERIC PHTHALOCYANINES

*L. G. Cherkashina, E. L. Frankevich, I. V. Eremina,
E. I. Balabanov, A. A. Berlin*

S u m m a r y

The conditions for preparing polymeric copper phthalocyanines from 1,2,4,5-tetracyanobenzene (PF TCB) have been investigated and the effect of pressure during the synthesis on the structure and electrophysical properties has been elucidated. Optimal conditions for preparing PF TCB have been established. The dependence on the structure of PF TCB of the temperature, pressure, duration of the synthesis and treatment in vacuum has been determined. A relation has been found between the degree of crystallinity and the activation energy of conductivity of the synthesized polymeric phthalocyanines.