

УДК 678.01:53

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОЛЬНЫЕ КОЛЬЦА И ГЕТЕРОАТОМЫ  
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

***A. И. Маклаков, Л. И. Маклаков, Г. Г. Шамкина,  
В. И. Никитина, В. М. Беззубов***

Ряд полимеров, содержащих в основной цепочке бензольные кольца и иминогруппы NH, были ранее синтезированы и изучены [1—3].

В данной работе проводится исследование свойств и влияния предварительной обработки на электрические свойства новых полимеров, обладающих аналогичной структурой.

**Экспериментальная часть**

Были изучены пять полимеров, имеющих следующие элементарные звенья:

- 1)  $-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right]-$  — получен из *n*-фенилендиамина и гидрохинона при 260—280°,
- 2)  $-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right]-$  — получен из бензидина и гидрохинона при 300°,
- 3)  $-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right]-$  — получен из бензидина и *n,n*-диоксидифенила при 300°,
- 4)  $-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right] - \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right]-$  — получен из *n*-фенилендиамина и диметилфенилолметана при 260°,
- 5)  $-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right] - \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array}\right]-$  — получен из 2,7-дианифлуорена и диметил фенилолметана идп 220°.

Порядковые номера полимеров будут являться их обозначениями.

Поликонденсацию всех описанных выше полимеров проводили в токе азота в течение 6 час. Измерения электропроводности проводили, как и ранее [2], при 20—200°; вакуум в измерительной ячейке составлял  $8 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 в области 400—4400  $\text{cm}^{-1}$  с призмами KBr, NaCl и LiF. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

УФ-спектры получены на спектрофотометре СФ-4 в области 200—1000 мк. Образцы готовили в виде растворов в концентрированной серной кислоте.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре в атмосфере воздуха.

Предварительную вакуумную тренировку полимеров проводили в измерительной ячейке при давлении  $8 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и температурах, несколько меньших мак-

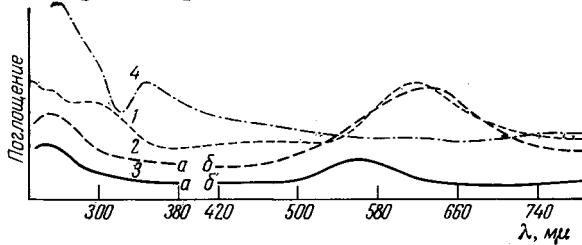
симальных температур измерения ( $90$ — $180^\circ$ ), в течение 1—5 час., до достижения неизменной во времени электропроводности  $\sigma$ .

Очистку образцов проводили кипячением полученных полимеров в растворителях исходных веществ (вода, этиловый спирт и т. п.) в течение 50—100 час.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Все изученные полимеры представляют собой черные кристаллические порошки, исключая образец 5, который обладает аморфной структурой.

Их идентификация, проведенная по ИК-спектрам, показала, что в полимерах 1—4 хорошо проявляются полосы, характерные для *пара*-



Спектры поглощения полимеров в ультрафиолетовой и видимой областях:

1 — образец 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4. Кривые *a* и *b* сняты при разных концентрациях

замещения бензола, в области  $520$ ,  $810$ — $820\text{ cm}^{-1}$ , а также полосы в области  $1500$ ,  $1600$  и  $3030\text{ cm}^{-1}$ , которые характеризуют бензольные кольца, независимо от положения заместителей в них. Полоса  $1300\text{ cm}^{-1}$ , которая наблюдается во всех четырех соединениях, может быть связана с валентными колебаниями  $-\text{C}-\text{N}-$ связи [4]. Полоса деформационного колебания  $\text{NH}$  в области  $1600\text{ cm}^{-1}$  совпадает с полосой колебания бензольного кольца и их трудно различить. Однако строение полосы в

Таблица 1

#### Электрические и магнитные свойства полимеров

Полимер	Электрические свойства				Магнитные свойства — сигналы ЭПР	
	до тренировки при нагреве		после тренировки		ширина линии, эрстеды	количество парамагнитных частиц
	$\sigma_{20}$ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E$ , эв	$\sigma_{20}$ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_0$ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		
1	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,36	$2,8 \cdot 10^{-12}$	0,32	0,64	$11$
2	$6,9 \cdot 10^{-9}$	0,43	$9,6 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,59	$8$
3	$4,0 \cdot 10^{-11}$	0,36	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,55	$13$
4	$8,3 \cdot 10^{-12}$	0,57	$7,3 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-4}$	0,54	$8$
5	$1,2 \cdot 10^{-12}$	0,22	$1,2 \cdot 10^{-14}$	4	0,85	—

этой области сложное и, по-видимому, здесь присутствует как одно, так и другое колебание. С другой стороны, группа  $\text{NH}$  характеризуется слабой полосой валентного колебания около  $3400\text{ cm}^{-1}$ . В полимере 4, кроме того, четко наблюдаются полосы, относящиеся к  $\text{CH}_3$ -группам: валентные колебания —  $2960$  и  $2870\text{ cm}^{-1}$ . Полосы их деформационных колебаний ( $1460$  и  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) проявляются, но менее четко.

Для решения вопроса о наличии хиноидных структур в исследованных полимерах были сняты спектры бензохинона и антрахинона. Полосы, характерные для них, в изученных полимерах отсутствуют.

С целью определения наличия сопряжения в исследуемых полимерах были сняты их электронные спектры. Исходя из структуры образцов,

в исследуемой области можно ожидать появления двух бензольных полос, которые в обычном бензоле имеют длину волны 200 и 260 мкм. В *n*-фенилендиамине происходит их смещение в область 240 и 300 мкм соответственно. Из полученных электронных спектров полимеров (рисунок) видно, что здесь имеет место дальнейший сдвиг длинноволновой полосы в красную область до 550—650 мкм в образцах 1—3 и до 350 мкм в образце 4. Измерения их коэффициентов поглощения ε показало, что для полос 240—260 мкм и длинноволновых они имеют один и тот же порядок — около 20 000 на одно бензольное ядро. Это значение аномально высокое, поскольку ε для длинноволновых полос в бензоле и его производных составляет 200—1500 [5].

Таблица 2

Воспроизводимость свойств полимера 1

Полимер	Электрические свойства				Сигналы ЭПР	
	до тренировки при нагреве		после тренировки		ширина линии, эрстеды	количество парамагнитных частиц
	σ <sub>20</sub> , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	E, эв	σ <sub>20</sub> , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	E, эв		
1а	1,4·10 <sup>-8</sup>	0,36	2,8·10 <sup>-12</sup>	0,64	8	2·10 <sup>18</sup>
1б	6,8·10 <sup>-8</sup>	0,42	1,4·10 <sup>-11</sup>	0,64	7	1·10 <sup>18</sup>
1в	2,6·10 <sup>-9</sup>	0,36	2,0·10 <sup>-12</sup>	0,66	7	3·10 <sup>18</sup>

Все эти факты говорят о том, что в исследуемых полимерах имеется сопряжение по цепи, так как при сопряжении имеет место сдвиг полос в красную область и усиление их интенсивности [5].

Коэффициент поглощения полимера 4 измерить не удалось из-за плохой его растворимости.

Зависимость  $\lg \sigma$  от  $1/T$  для предварительно не тренированных образцов 1—3 имеет такой же вид, как описано ранее [2]: при нагревании образца от комнатной температуры до 120° электропроводность меняется по закону  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$ . Начиная со 120° и выше вид этой зависимости меняется: кривая уходит вниз. При охлаждении изменение σ происходит по экспоненциальному закону, но с другими значениями  $\sigma_0$  и  $E$ . Для образцов 4—5 кривые  $\lg \sigma = f(1/T)$  при нагревании и последующем охлаждении также меняют свой наклон, но загиба не наблюдается. Электрические и магнитные характеристики исследованных полимеров представлены на табл. 1. Из нее видно, что у всех образцов σ до вакуумной тренировки больше, чем после нее. Энергия активации  $E$  после обработки для большинства полимеров возрастает, для образцов 4—5 она практически остается неизменной. Уменьшение  $\sigma_{20}$  после тренировки может быть весьма значительным (на 1—4 порядка). Результаты многократных измерений тренированного образца при нагреве и охлаждении дают совпадающие значения σ и E. Выдержка такого полимера в атмосфере воздуха в течение суток не приводит к изменению  $\sigma_{20}$ . Лишь только после продолжительного его пребывания (2 месяца) электропроводность приближается к  $\sigma_{20}$  нетренированного полимера.

Сигналы ЭПР — синглеты, вид их и количество парамагнитных центров не меняются при вакуумной тренировке образцов. Потери в весе полимеров после обработки лежат в пределах 1—7%. Рентгенограммы порошков до и после тренировки совпадают и состоят из нескольких четких колец в присутствии гало.

Для проверки воспроизводимости электрических и магнитных свойств были синтезированы в совершенно идентичных условиях три партии образца 1 (в табл. 2 отмечены индексами а, в, б).

Как видно из табл. 2, полного совпадения результатов не достигается, причем лучшее согласие достигается на образцах, подвергнутых тренировке. Магнитные свойства почти воспроизводятся.

Влияние предварительной очистки образцов от непрореагировавших исходных проверено на примере полимера 2 и представлено в табл. 3.

Роль очистки хорошо проявляется также на предварительно тренированных образцах. Более тщательное экстрагирование низкомолекулярных веществ ведет к увеличению  $\sigma$  и уменьшению  $E$ . По-видимому, чуть различным содержанием исходных в образцах 1а, 1б и 1в объясняется неполная воспроизводимость электрических свойств полимера (табл. 2).

Присутствие низкомолекулярных исходных влияет и на термостойкость. Так, неочищенные образцы 2 и 3 плавятся при 160—170°, в то время как экстрагированные полимеры не плавятся и при 300°. В дан-

Таблица 3  
Влияние очистки полимера 2 на его электрические свойства

Очистка полимера после синтеза	Электрические свойства			
	до тренировки		после тренировки	
	$\sigma_{20}$ , $\text{O}_{\text{M}}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E$ , $\text{эв}$	$\sigma_{20}$ , $\text{O}_{\text{M}}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E$ , $\text{эв}$
Не очищен	$3,6 \cdot 10^{-12}$	0,86	$8,3 \cdot 10^{-17}$	1,75
Экстрагирован 6 час.	$6,9 \cdot 10^{-9}$	0,43	$9,6 \cdot 10^{-12}$	0,59
Экстрагирован 11 час.	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,32	$2,2 \cdot 10^{-11}$	0,48

ном случае низкомолекулярные вещества играют роль пластификатора, изменяющего как механические, так и электрические свойства полимеров.

Сравнивая полученные электрические характеристики образцов, можно заметить, что повторяющиеся результаты, на которых проявляются действия различных факторов, наблюдаются на предварительно тренированных в высоком вакууме полимерах. Температура тренировки должна быть равной или чуть ниже максимальной температуры измерения  $\sigma$ .

Как известно [2, 3, 6], вакуумирование полупроводниковых полимеров при повышенной температуре оказывает различное влияние на их электрические свойства: так, пиrolизованный полиакрилонитрил при такой обработке увеличивает  $\sigma$  и уменьшает почти до нуля  $E$ . Этот эффект связывается с десорбией газов из полимеров. Результаты наших исследований указывают на совершенно противоположное влияние такой обработки: она уменьшает  $\sigma$  и увеличивает (или оставляет неизмененной)  $E$ . Это связывается с удалением локализованной в них воды (табл. 1). Поэтому, исходя из влияния такой обработки, полупроводниковые полимеры можно разделить, по-видимому, на два класса: 1) увеличивающие  $\sigma$  и уменьшающие  $E$ , 2) уменьшающие  $\sigma$  и увеличивающие  $E$  при их вакуумировании.

Связи между электрическими и магнитными свойствами и структурой молекул полимеров установить не удалось.

### Выводы

Получены полимеры, содержащие в цепи бензольные кольца и имино-группы. По ИК-спектрам проведена их идентификация.

Методом УФ-спектроскопии показано, что в полимерной цепи исследованных полимеров имеется сопряжение.

Изучены электрические и магнитные свойства их. Показано, что тренировка образца в вакууме при повышенных температурах понижает его электропроводность. Тщательная очистка полимеров от низкомолекулярных примесей увеличивает электропроводность.

Казанский государственный университет  
Институт органической химии АН СССР,  
Казань

Поступила в редакцию  
28 V 1965

## 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. П. Журавлева, Э. А. Згадзай, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед.,  
6, 488, 1964.
3. Э. А. Згадзай, А. И. Маклаков, Сб. Тр. итоговой научн. конф. КГУ за 1963 г.  
(точные науки), Казань, 1964, стр. 52.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. иностр. лит., 1963.
5. Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, Изд. Мир, 1964.
6. И. М. Кустович, И. И. Паталах, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, 4,  
167, 1963.

## SEMICONDUCTING POLYMERS WITH BENZENE RINGS AND HETEROATOMS IN CHAIN

*A. I. Maklakov, L. I. Maklakov, G. G. Shamkina, V. I. Nikitina,  
V. M. Bezzubov*

### Summary

It were studied five semiconducting polymers containing benzene rings and imino-groups in chains. They were classified on the IR-spectra. The shift of benzene rings adsorption in ultra-violet region into longer waves and anomalously high extinction point out on the conjugation in molecules. The polymers possess marrow ESR signals. The electrical properties of polymers were studied in vacuo at 20—200° C. The sample vacuum training decreases its conductivity and careful purification from low molecular impurities increase conductivity.