

УДК 678.01:53:678.6

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИХИНОНОВ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ
ОТ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРА

А. А. Дулов, А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький,
А. А. Берлин

Цель данной работы — выяснить, применимы ли установленные нами ранее [1, 2] закономерности влияния химического строения молекул полимера на их электрические и магнитные свойства (в частности, касающиеся роли условий сопряжения в молекуле и влияния различных мостиковых групп) к серии полимерных хинонов, в основную цепь макромолекул которых входят хинонные ядра, связанные различными гетероатомами с неподеленной парой электронов ($-O-$; $-NH-$; $-S-$).

Экспериментальная часть *

Объектами измерения служили полихинондиоксины [3, 4] полихиноноксиды и полихинонтиоксины [5] полихинонамины и полихинонтиазины [6], а также полихинон(хинондимины), полихинон-(нафтохинондимины) и полихинонфенодитиазины [7]. Условия синтеза и предполагаемая структура этих полимеров представлены в табл. 1.

Методика измерений. Электропроводность измеряли на постоянном токе в вакууме порядка 10^{-5} мм в интервале температур 20–200°. Полимеры прессовали под давлением 5 т/см² в виде таблеток, на торцы которых наносили графит. Энергию активации E_a рассчитывали по уравнению $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$.

Концентрацию неспаренных электронов (на воздухе) определяли по сигналу ЭПР, измеренному на радиоспектрометре ЭПР-2.

Результаты измерений электрических и магнитных свойств приведены в табл. 2. Ввиду того, что многие полимеры при повышении температуры измерений в вакууме от 150 до 200° необратимо изменяли свои электрические свойства, в таблице приведены две серии значений E_a и $\lg \sigma_{150}$ — для измерений до 150 и после нагрева до 200°. Для большинства полимеров был исследован ряд образцов, отличающихся условиями проведения синтеза (температурой, растворителем и т. д.). Поэтому имелась возможность достаточно надежно оценить воспроизводимость данных, относящихся к истинной зависимости электрических и магнитных свойств от химического строения полимерных молекул.

Результаты и их обсуждение

Ранее было показано [8], что для соединений типа Ar — X — Ar (X = = O; NH; S) имеет место сопряжение p -электронов гетероатомов лишь с электронной системой одного ароматического кольца, а со вторым — взаимодействие может осуществляться только по индукционному механизму. В ряде работ [2, 9] выяснялось влияние различных гетероатомов в цепи

* В экспериментальной части работы принимал участие А. В. Кучеров.

Таблица 1

Исследованные полихиноны

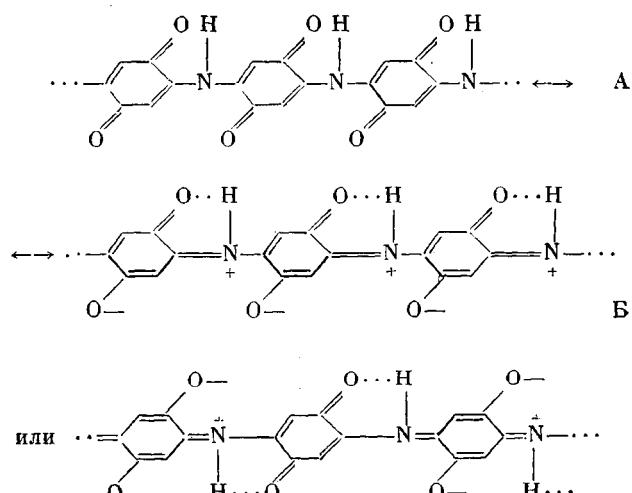
| Полимер | | Исходные соединения | | | Условия синтеза | | |
|-------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------|--------------|----------------------------------|-----------------|-------------|
| элементарное звено | марка полимера | I | II | I : II, моли | растворитель | температура, °C | время, часы |
| Полихиноноксид | П-1 | 2,5-Диоксибензохинон | 2,5-Дибромбензохинон | 1 : 1 | В расплаве | 210 | 64 |
| | П-2 | | | | Дифенилоксид | 180 | 64 |
| | П-3 | | | | N-Метилпирролидон | 180 | 100 |
| Полихинондиоксин | П-4 | 2,5-Дихлор-3,6-диоксибензохинон | — | — | В расплаве | 300 | 100 |
| | П-5 | | — | — | Дифенил | 250 | 100 |
| | П-6 | | — | — | N-Метилпирролидон | 180 | 64 |
| Полихинонтиоксин | П-7 | П-2 | Сера | 1 : 10 | В расплаве | 250 | 10 |
| Полихинонамин | П-8 | <i>n</i> -Бензохинон | NH ₃ | — | C ₂ H ₅ OH | 78—80 | 8,0 |
| | П-9 | | | | ДМАА | 90—100 | 8,0 |
| Полихинонтиазин | П-10 | П-8 | Сера | 1 : 10 | В расплаве | 250 | 10 |
| Полихинон-(хинондиимин) | П-11 | Бензохинон-1,4-бисхлоримид | <i>n</i> -Бензохинон | 1 : 1 | C ₂ H ₅ OH | 78—80 | 1,0 |
| | П-12 | | | 1 : 3 | | | |

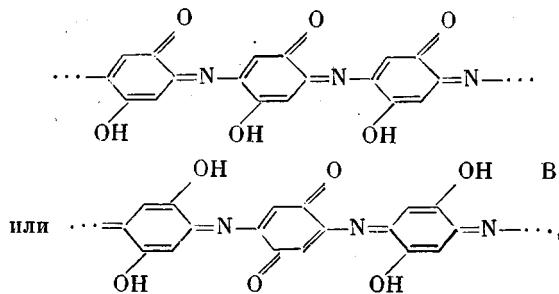
Таблица 1 (продолжение)

| Полимер | Исходные соединения | | | | Условия синтеза | | |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|--------|----------------------------------|--------------|-----------------|
| | элементарное звено | марка полимера | I | II | I : II, моли | растворитель | температура, °C |
| Полихинон-(нафтохинон-1,4-димин) | П-13 | Нафтохинон-1,4-бис-хлоримид | <i>n</i> -Бензохинон | 1 : 1 | C ₂ H ₅ OH | 78—80 | |
| | П-14 | | | 1 : 3 | | | |
| Полихинонфенодитиазин | П-15 | П-11 | Сера | 1 : 10 | В расплаве | 250 | 10,0 |
| | П-16 | П-12 | | | | 200 | |
| | П-17 | П-12 | | | | 250 | |

сопряжения на электрические свойства полимеров. Было установлено, что введение в полимерную молекулу гетероатомов, нарушающих сопряжение π-электронной системы, не приводит к полному исчезновению полупроводниковых свойств этого полимера. В наибольшей степени электропроводность ухудшается при введении кислородных мостиков, гораздо меньше — при введении NH-групп.

Полученные нами результаты подтверждают такой вывод. Найдено, что электропроводность полихинонамилов (П-8) ($E_{\sigma} = 0,54—0,60 \text{ эв}$; $-\lg \sigma_{150} = 8,25—8,95$) на 2—3 порядка превосходит электропроводность полихиноноксидов ($E_{\sigma} = 0,60—0,80 \text{ эв}$; $-\lg \sigma_{150} = 10,40—11,55$). Это различие электропроводности для полимеров, обладающих некоцпланарным строением, согласно модели Стюарта — Бриглеба, по-видимому, можно объяснить возможностью существования для макромолекул полихинонамина как мезомерной (Б), так и крайней таутомерной (В) форм, обладающих системой сопряженных связей





в то время как для полихиноноксида возможно существование лишь мезомерной формы (хотя и в меньшей степени, чем для полихинонамина) и невозможен таутомерный переход [5, 6].

При сравнении полихинонов лестничной структуры видно, что электропроводность полихинондиоксина, содержащих между хинонными цикла-

Электрические свойства полихинонов

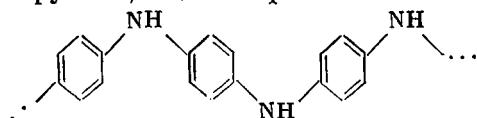
Таблица 2

| Марка полимера | Электрические характеристики | | | | | | Концентрация неспаренных электронов, $N \cdot 10^{16}$, см $^{-3}$ /с | |
|----------------------|------------------------------|--|---------------------|-----------------|--|---------------------|--|--|
| | прогрет до 150° | | | прогрет до 200° | | | | |
| | $E, \text{эВ}$ | $\sigma_0, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$ | $-\lg \sigma_{150}$ | $E, \text{эВ}$ | $\sigma_0, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$ | $-\lg \sigma_{150}$ | | |
| П-1 Исходный | 0,64 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 11,55 | — | — | — | 1,4 | |
| П-2 » | 0,80 | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | 10,40 | — | — | — | 0,5 | |
| П-3 » | 0,60 | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 10,70 | 0,65 | $2 \cdot 10^{-3}$ | 10,42 | 2,4 | |
| | 0,85 | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | 8,45 | | | | 0,5 | |
| | — | — | — | 0,73 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 11,20 | 0,13 | |
| П-4 Исходный | 0,49 | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | 10,05 | 0,47 | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | 9,20 | 5,7 | |
| | 0,68 | 1,60 | 7,90 | | | | 0,80 | |
| П-5 Исходный | 0,60 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 10,90 | 0,60 | $4,5 \cdot 10^{-4}$ | 10,40 | 8,1 | |
| | 0,50 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 10,20 | 0,53 | $3 \cdot 10^{-4}$ | 9,90 | 5,9 | |
| П-6 Исходный | 0,66 | 2,2 | 7,50 | | | | 0,64 | |
| | 0,62 | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | 9,85 | 0,60 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 9,85 | 7,3 | |
| П-7 Исходный | 0,46 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 9,50 | 0,52 | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | 9,00 | 6,1 | |
| | 0,77 | $3 \cdot 10^2$ | 6,25 | — | — | — | 0,46 | |
| П-8 Исходный | 0,43 | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 9,75 | 0,43 | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 9,75 | 8,4 | |
| | 0,53 | $3 \cdot 10^{-4}$ | 9,85 | 0,53 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 9,45 | 9,8 | |
| П-9 Исходный | 0,56 | $5,6 \cdot 10^{-3}$ | 8,95 | 0,54 | $9,0 \cdot 10^{-3}$ | 8,50 | 6,9 | |
| П-10 » | 0,62 | $4 \cdot 10^{-2}$ | 8,80 | — | — | — | 1,2 | |
| | 0,60 | $4,5 \cdot 10^{-2}$ | 8,40 | 0,56 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 8,25 | 8,7 | |
| П-11 Исходный | 0,57 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 8,60 | 0,56 | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | 8,30 | 3,7 | |
| | 0,50 | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 8,20 | 0,50 | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 8,20 | 16,7 | |
| П-12 Восстановленный | 0,53 | $8 \cdot 10^{-2}$ | 7,40 | — | — | — | 0,16 | |
| | 0,40 | $2 \cdot 10^{-3}$ | 7,45 | 0,46 | $8,9 \cdot 10^{-3}$ | 7,50 | 20,2 | |
| П-13 Окисленный | 0,75 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 9,90 | — | — | — | 2,6 | |
| П-14 Исходный | 0,68 | 2,0 | 7,80 | — | — | — | 0,2 | |
| | 0,72 | $8,6 \cdot 10^{-2}$ | 9,20 | — | — | — | 4,7 | |
| П-15 Восстановленный | 0,67 | $5,1 \cdot 10^{-3}$ | 9,65 | — | — | — | 1,6 | |
| П-16 Окисленный | 0,70 | $3 \cdot 10^{-4}$ | 12,25 | 0,72 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 11,10 | 4,7 | |
| Нерастори- мый | 0,75 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 9,95 | 0,76 | $3,5 \cdot 10^{-1}$ | 9,50 | 0,5 | |
| П-17 Исходный | — | — | — | 0,69 | $1,25 \cdot 10^{-3}$ | 11,25 | 3,80 | |
| П-14 Исходный | 0,46 | $5 \cdot 10^{-7}$ | 11,80 | 0,81 | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 11,45 | 3,0 | |
| П-15 Восстановленный | 0,40 | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 7,50 | 0,41 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 7,25 | 41,1 | |
| | 0,65 | $1,7 \cdot 10^{-1}$ | 7,15 | — | — | — | 0,7 | |
| Окисленный | 0,48 | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | 7,90 | 0,48 | $2 \cdot 10^{-2}$ | 7,40 | 33,0 | |
| П-16 Исходный | 0,38 | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 6,45 | — | — | — | 24,4 | |
| П-17 » | 0,43 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 8,0 | 0,43 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 8,00 | 36,7 | |

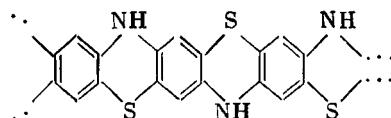
ми диоксиновые мостики ($E_\sigma = 0,46 - 0,62$ эв; $-\lg \sigma_{150} = 9,0 - 10,9$), меньше чем для полихинонтиазинов, в которых мостики образованы атомами азота и серы ($E_\sigma = 0,4 - 0,5$ эв; $-\lg \sigma_{150} = 7,45 - 8,2$). Следует отметить, что в случае полихинонтиоксина и полихинондиоксина наблюдаемые между ними различия не очень велики, и поэтому сделать вывод об относительной роли мостиковых гетероатомов —O— и —S— оказывается затруднительным.

В работе [2] показано, что в случае полимеров, содержащих в цепи сопряжения ароматические ядра, нарушение сопряжения за счет вывода ароматических ядер из копланарности приводит к ухудшению электрических свойств.

Можно было ожидать, что при переходе от линейных полимеров с некoplanарным расположением хинонных ядер к соответствующим лестничным полихинонам, структура которых, формально построенная по модели Стоарта — Бриглеба, близка к копланарной и допускает сопряжение вдоль макромолекулы, электропроводность полимеров должна увеличиваться. Такое предположение подтверждается работой Иноэ, Кида и Имого [10], в которой было обнаружено, что полифениленамин



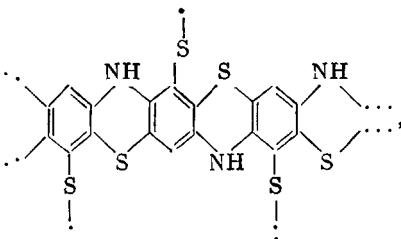
имеет удельное сопротивление при комнатной температуре выше 10^{13} ом·см, тогда как полифенилентиазин, полученный обработкой полифениленамина серой,



обладает сопротивлением порядка $10^5 - 10^9$ ом·см (в зависимости от содержания серы).

Действительно, для всех исследованных полимеров обнаружено, что переход к полихинонам лестничной структуры сопровождается увеличением электропроводности. Наиболее заметное различие электропроводности найдено для полихинон-(хинондиимина) и полученного из него полихинонфенодитиазина (на 2–3 порядка при значительном снижении E_σ от 0,67–0,75 до 0,38–0,43 эв). Возможно, что улучшение электрических параметров полимеров лестничной структуры связано и с некоторым увеличением упорядоченности, хотя последнее довольно незначительно *.

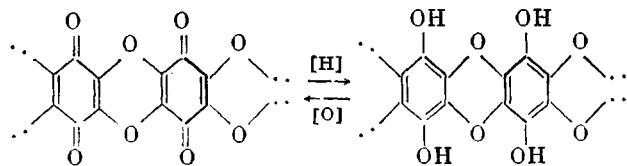
Изменение электропроводности для исследованных нами полихинонов не столь значительно, как в упомянутой выше работе японских авторов. Это можно объяснить тем, что они в большинстве случаев имели дело не с полифенилентиазином, а с полимером спиральной (плоскостной) структуры



* Рентгенограммы указывают на слабую упорядоченность структуры всех исследованных полимеров при отсутствии заметных различий между ними. Можно отметить лишь незначительное увеличение упорядоченности при переходе от линейных полимеров с некoplanарным расположением хинонных циклов к полимерам лестничной структуры [5, 6].

причем в зависимости от исходного соотношения полифениленамина и серы конечный продукт содержал до 35—47% серы. С увеличением числа межмолекулярных спивок электропроводность таких полимеров сильно увеличивается, а энергия активации E_σ уменьшается. Однако для полимера, содержащего 29,05% серы (теоретически рассчитанное содержание серы на элементарное звено полифенилентиазина 26%), электрические характеристики приблизительно того же порядка, что и для полихинонов лестничной структуры (а E_σ даже значительно меньше).

Интересные закономерности в изменении электрических свойств обнаружены для полихинонов при переходе из окисленной в восстановленную гидрохинонную форму: наблюдается увеличение энергии активации и уменьшение удельного сопротивления. Например, при восстановлении полихинондиоксина



энергия активации возрастает с 0,46—0,62 до 0,66—0,77 эв, а величина $-\lg \sigma_{150}$ падает с 9,0—10,9 до 6,25—7,90. Аналогичные изменения происходят и для других полимеров. Интересно отметить, что увеличение E_σ при переходе от полихинонамина к полигидрохинонамину не сопровождается увеличением электропроводности, так как уже в исходном полимере осуществляется межмолекулярная водородная связь

Эти результаты объясняются тем, что при образовании полигидрохинонов, с одной стороны, ухудшаются условия сопряжения внутри самой макромолекулы (например, становятся невозможными мезомерный и таутомерный переходы), что повышает энергию возбуждения электронов в данной сопряженной молекуле. С другой стороны, OH-группы облегчают межмолекулярные взаимодействия за счет образования водородных связей, увеличивая тем самым вероятность электронных переносов в веществе, т. е. повышая его электропроводность. По всей вероятности, именно с таким возрастанием вклада межмолекулярных взаимодействий в полигидрохинонах связан тот факт, что на этих полимерах очень плохо проявляются установленные на полихинонах закономерности, указывающие на связь электрических свойств с химическим строением молекулы.

Весьма важным представляется нам тот обнаруженный для изученных полихинонов факт, что зависимость концентрации неспаренных электронов и электропроводности от строения макромолекул подчиняется одним и тем же закономерностям. Так, для всех полимеров лестничной структуры концентрация неспаренных спинов (N) оказалась существенно больше, чем для линейных полимеров с некoplanарным расположением хинонных циклов (см. табл. 2). Сопоставление значений N для полихинонамина и полихиноноксида ($(3,7-8,7) \cdot 10^{18}$ и $(0,13-2,4) \cdot 10^{18}$ спин/г соответственно), полихинондиазина и полихинондиоксина ($(1,7-2,0) \cdot 10^{19}$ и $(0,4-1,2) \cdot 10^{19}$ спин/г) и т. д. показывает, что введение в качестве мостикового гетероатома кислорода создает для образования парамагнитных центров гораздо большие затруднения, чем гетероатомы $-S-$ или $-NH-$.

Наконец, восстановление полихинонов до гидрохинонной формы неизменно уменьшает N на величину, достигающую одного порядка. Это, по-видимому, также связано с затруднениями для образования парамагнитных центров, возникающими из-за ухудшения сопряжения в макромолекулах.

Выводы

1. Изучены электрические свойства полихинонов, в основную цепь макромолекул которых выходят хинонные ядра, связанные различными гетероатомами с неподеленной парой электронов.
2. Установлена зависимость электропроводности полимеров от природы мостикового гетероатома и копланарности макромолекул. Для полихинонов при переходе в восстановленную форму наблюдается увеличение энергии активации и уменьшение удельного сопротивления.
3. Установлена корреляция электрических и магнитных свойств исследованных полимеров в зависимости от их химического строения.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиогон'кий, А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР, **143**, 1355, 1962.
2. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андреевский, А. С. Занина, С. И. Шергина, Докл. АН СССР, **169**, 111, 1966.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, А. А. Гуров, Е. Ф. Развадовский, Высокомолек. соед., **A9**, 532, 1967.
4. А. А. Гуров, Б. И. Лиогон'кий, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A9**, 2259, 1967.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., **A10**, 1590, 1968.
6. Б. И. Лиогон'кий, А. А. Гуров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A10**, 1890, 1968.
7. Б. И. Лиогон'кий, А. А. Гуров, З. С. Казакова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A11**, 1704, 1969.
8. Л. М. Литвиненко, Е. В. Титов, Р. С. Чешко, М. В. Щавинская, Б. И. Рыбаченко, Ж. органич. химии, **2**, 1857, 1966.
9. А. В. Топчиев, В. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, **147**, 645, 1962.
10. Н. Иноуе, Y. Kida, E. Imoto, Bull. chem. Soc. Japan, **39**, 551, 1966.

ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYQUINONES AND ITS DEPENDENCE ON THE CHEMICAL STRUCTURE OF THE POLYMER

A. A. Dulov, A. A. Gurov, B. I. Liogon'kit, A. A. Berlin

Summary

Electrical behavior of polyquinones with the main chains made up of quinone nuclei bound to varies heteroatoms with odd electron pair has been studied. The dependence of the electroconductivity on the native of the heteroatom and molecular complanarity has been established. Transfer of the polymer into reduced form is accompanied with increase of activation energy and decrease of specific resistance. Correlation of electrical and magnetic behavior of the polymers in dependence on the chemical structure has been observed.
