

лено изоморфным замещением функциональных групп. Строение же кристаллической решетки смешанного эфира определяется строением решетки того гомоэфира, из которого он был получен.

Выводы

1. Для смешанных ацетилцианэтиловых эфиров целлюлозы показана возможность изоморфного замещения функциональных групп с сохранением кристаллической решетки исходного гомоэфира.

2. Высказано предположение, что причиной проявления изоморфизма у ацетилцианэтилцеллюлозы является геометрическое подобие кристаллов эфиров целлюлозы.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Костов, Кристаллография, изд-во «Мир», 1965.
2. Л. Мандельер и, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
3. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова, Высокомолек. соед., 3, 657, 1961.
4. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова, Химич. волокна, 1962, № 1, 55; 1962, № 4, 10.
5. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
6. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, ГИТЛ, 1954.
7. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТЛ, 1952.
8. W. Y. Dulmage, J. Polymer Sci., 26, 277, 1957.
9. H. Temming, H. Grunert, Technical Information on Cotton Cellulose, Glückstadt, 1966.

УДК 541.64:587.311.33

О ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВАХ ПИРОЛИЗОВАННОГО КУПРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО РАДИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

A. K. Цапук, B. M. Воэжеников, И. В. Верещинский

В последнее время проявляется повышенный интерес к органическим материалам с полупроводниковыми свойствами. Полимерные материалы с сопряженными связями занимают среди них особое место. Они могут быть получены либо прямым синтезом полимеров, обладающих развитым полисопряжением, либо превращением полимеров-диэлектриков в полимеры-полупроводники путем различных воздействий, приводящих к возникновению цепи полисопряжения [1].

На примере полиэтилена Бах с сотр. [2—4] показали, что радиационное воздействие и последующий пиролиз полимера приводят к материалу с полупроводящими свойствами, причем предшествующее вакуумному пиролизу низкотемпературное окисление увеличивает диапазон температур термической обработки и выход конечного продукта.

Известно, что преобладающим продуктом γ -радиолиза ацетилена является купрен [5, 6] — аморфный, мелкодисперсный порошок желтого цвета, обладающий рядом специфических свойств: нерастворимостью во всех известных растворителях, термостойкостью и т. д. Исследование электрических свойств купрена и продуктов его превращений представляет известный интерес. Данные об электрических свойствах купрена в литературе, по-видимому, отсутствуют.

Экспериментальная часть

Купрен получали γ -облучением ацетилена в смеси с аргоном при объемном соотношении $C_2H_2 : Ar = 1 : 9$. Облучение проводили в металлических ампулах объемом 1 л при общем давлении 10 ат дозой 120 Мрад. Методика получения полупроводникового материала аналогична описанной в работе [2]. Окисление купрена проводили на воздухе в течение 3 час. при температуре $\sim 300^\circ$, а пиролиз окисленного купрена как в виде порошка, так и в виде таблетки проводили при температурах 420 и 490° соответственно при давлениях порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. (температуру контролировали термопарой). Следует заметить, что пиролизованный купрен в виде порошка плохо прессуется, и изготовление из него таблеток затруднено.

Кривые зависимости сопротивления образцов от температуры измеряли с помощью мегомметра МОМ-4 при подаваемом напряжении 105 в токе азота с непрерывной записью температуры и измеряемого сопротивления. ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрографе UR-10 (образцы готовили в виде таблеток — 1 мг вещества со 150 мг КBr), рентгенограммы — на УРС-50ИМ, спектры ЭПР — на спектрометре РЭ-1301.

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что исходный купрен и продукт его окисления являются хорошими изоляторами (таблица), причем сопротивление образцов вплоть до температур 300° превышает $1 \cdot 10^{13} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Для пиролизованного купрена, сопротивление которого при комнатной температуре порядка $10^9 - 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$, характерна экспоненциальная

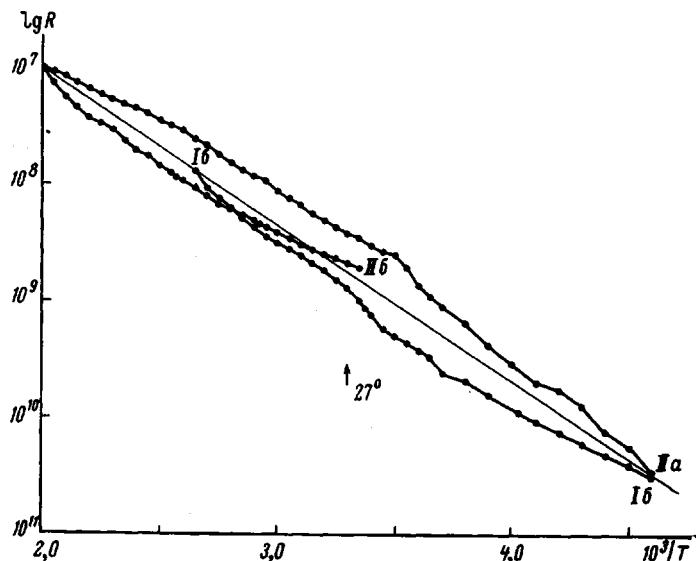


Рис. 1. Зависимость сопротивления пиролизованного купрена (порошок) от обратной температуры: I и II — циклы измерений; a — нагрев; б — охлаждение

зависимость сопротивления — $R = R_0 \cdot e^{E/2kT}$ (рис. 1 и 2). Следует отметить, что сопротивление пиролизованного порошкообразного купрена меньше, чем пиролизованного в виде таблетки (таблица), что, по-видимому, связано с образованием в таблетке пор.

Коэффициент термо-ЭДС равен $+1 \pm 0,1 \text{ мв/град}$ и не изменяется с температурой (в пределах ошибки опыта), что указывает на постоянство носителей тока [7].

ИК-спектры поглощения купрена (рис. 3, кривая I) имеют полосы поглощения, соответствующие ароматическим группам и аналогичны спектру, приведенному в работе [8]. Считают, что купрен представляет собой трехмерную сетку колец типа бензола, соединенных короткими сопряженными алифатическими цепями [5, 8]. Наличие последних обус-

Электрические и магнитные свойства купрена и продуктов его обработки

Вещество	Состав	R , ом	l , см	S , см^2	$\rho = R \frac{S}{l}$, ом·см	$N \cdot 10^{10}$, спин/с	E , эв	$t_{\text{обр}}$, часы
Исходный купрен	$(\text{CH})_n^*$	$>10^{14}$	—	—	—	—	—	—
Окисленный купрен	$(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O})_n$	$>10^{14}$	—	—	—	—	—	3
Пиролизованный купрен (порошок)	$(\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{O})_n$	$5 \cdot 10^8$	0,05	0,25	$2,5 \cdot 10^9$	$1,5 \pm 0,5$	0,55	5,5
Пиролизованный купрен (таблетка)	—	$1 \cdot 10^{11}$	0,1	0,01	$1 \cdot 10^{10}$	$3,0 \pm 0,5$	0,74	2

* Рассчитано в предположении отсутствия в продукте кислорода.

ловливает способность купрена поглощать кислород воздуха, количество которого по нашим данным достигает около 25%. Окисление купрена (рис. 3, кривая 2) и особенно пиролиз (рис. 3, кривая 3) приводят к значительным структурным изменениям; наблюдается резкое уменьшение

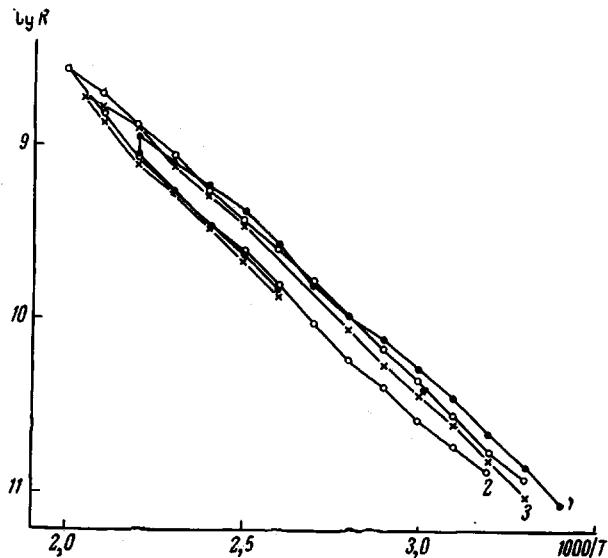


Рис. 2. Зависимость сопротивления пиролизованного купрена (таблетка) от обратной температуры: 1 — 3 — первый, второй и третий циклы нагрев — охлаждение соответственно

интенсивности полос валентных колебаний гидроксильной группы (в области 3400 см^{-1}) и связей $\text{C}-\text{H}$ в группах $=\text{CH}_2$ (2930 см^{-1}), в то время как интенсивность полос поглощения, характерных для валентных колебаний связи $-\text{C}=\text{C}-$ в сопряженных системах (1600 см^{-1}) и связей $=\text{C}-\text{H}$ (3060 см^{-1}), увеличивается [9].

Увеличение фона в спектре поглощения пиролизованного образца указывает на рост количества областей с упорядоченной структурой, в которых должны присутствовать легко подвижные π -электроны, обуславливающие появление проводимости [10].

Рентгенограммы, снятые для окисленного и пиролизованного образцов купрена, указывают на их аморфную структуру. Спектры ЭПР окисленного и пиролизованного купрена состоят из единичного узкого сигнала

шириной ~ 5 эрстед, что характерно для макрорадикалов [7]; g -фактор равен 2,0. Исходный купрен не дает сигнала.

Примерно одинаковая концентрация парамагнитных центров в окисленном и пиролизованном образцах, отличающихся по проводимости на несколько порядков, свидетельствует о том, что парамагнитные центры

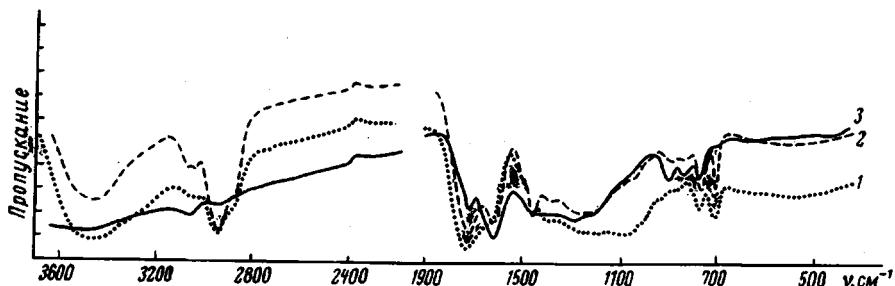


Рис. 3. ИК-спектры купрена: 1 — исходный; 2 — окисленный;
3 — пиролизованный

в радиационно-термически обработанных полимерах не являются источниками носителей тока, как это предположено в работе [11].

В заключение выражаем благодарность А. Т. Подхалюзину за помощь в работе.

Выводы

Исследовали проводимость купрена и продуктов его обработки в диапазоне температур 220—500°. Купрен получали радиационным методом. Найдено, что пиролизованный купрен является полупроводником ($E = 0,55—0,75$ эв), в то время как купрен и продукт его окисления являются изоляторами. Сняты ЭПР- и ИК-спектры и рентгенограммы исследуемых веществ. Из опытных данных следует, что парамагнитные центры не являются носителями тока.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 262.
2. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ваников, А. Д. Гришина. Докл. АН СССР, 144, 135, 1962.
3. Н. А. Бах, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, С. В. Нижний, Успехи химии, 34, 1733, 1965.
4. Н. А. Бах, В. А. Ларин, Высокомолек. соед., А9, 1179, 1967.
5. S. C. Lind, Radiation Chemistry of Gases, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1961, p. 163.
6. J. H. Fittell, L. W. Sieck, J. Phys. Chem., 69, 892, 1965.
7. Ф. Бэк, Химия и технология полимеров, 1965, № 12, 30.
8. A. R. Uopes, J. Chem. Phys., 32, 953, 1960.
9. Б. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. З. А. Маркова, Б. Г. Ершов, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 6, 131, 1964.
11. А. Д. Гришина, А. В. Ваников, Докл. АН СССР, 156, 647, 1964.