

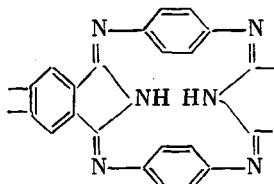
УДК 541.67 : 537.311.33

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНА

*B. B. Коршак, T. M. Хренкова, C. A. Силинг,
M. A. Чубарова, C. B. Виноградова, B. И. Касаточкин*

Широкое применение полимерных материалов в промышленности приводит к разнообразию предъявляемых к ним требований. Особый интерес представляют полимеры, в которых высокая термостойкость сочетается с электропроводностью. Такие свойства присущи обычно полимерам с системой сопряженных связей. С этой точки зрения интересно было исследовать электрофизические свойства термостойкого полимера на основе тетранитрила пиromеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина — полигексазоциклоана (ПФ) [1, 2]. Как было показано в [2], все фенильные протоны этого полимера лежат в одной плоскости, и полимер представляет собой единую сопряженную копланарную систему.

Известно, что полисопряженные полимеры после синтеза обладают низкой проводимостью. При прогревании таких полимеров электропроводность их, как правило, увеличивается. Исходя из этого, представлялось целесообразным изучить влияние термообработки на структуру и свойства ПФ, имеющих формулу элементарного звена



Для выбора оптимальных условий термообработки предварительно была исследована термодеструкция полимера на воздухе и в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм при скорости подъема температуры 5–8 град/мин (рис. 1). При прогревании в вакууме наблюдается значительно меньшее понижение веса полимера, чем при прогревании на воздухе (при оценке этих данных необходимо также иметь в виду, что при 400° и выше помимо деструкции протекает реакция по концевым группам полимера с выделением аммиака, что было установлено прогреванием полимера в токе аргона, а также удаление кристаллизационной воды и адсорбированного кислорода). Основываясь на этих данных, термообработку ПФ осуществляли прогревом в вакууме от 20 до 300, 400, 500, 600, 700, 800 или 900° со скоростью нагревания 5–8 град/мин. У полученных таким образом образцов исследовали электрофизические свойства и структуру.

Электросопротивление порошков полимера измеряли на воздухе под давлением 50 кГ/см^2 по методу разряда конденсатора или по методу зонда в зависимости от величины электросопротивления. Энергию активации определяли по уравнению $\rho = \rho_0 \exp \frac{\Delta E}{2kT}$ на основании исследования температурной зависимости ρ_{ud} от температуры в интервале 20 – 250° .

Все исследованные полимеры дают широкий одиночный сигнал ЭПР, причем интенсивность сигнала тем больше, чем выше температура термообработки T_t полимера. Кривые зависимости величины удельного сопротивления, энергии активации проводимости и концентрации парамагнитных центров от температуры, до которой прогревали полимер, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что при $T_t < 300^\circ$ концентрация парамагнитных центров в полимере практически не изменяется. Повышение температуры

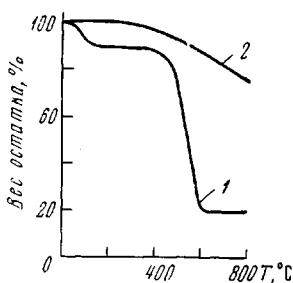


Рис. 1

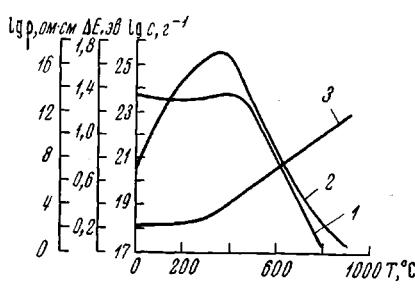


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрические кривые ПФ на воздухе (1) и в вакууме (2)

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления (1), энергии активации проводимости (2) и концентрации парамагнитных центров (3) от температуры термообработки ПФ

термообработки приводит к линейному возрастанию концентрации парамагнитных центров с 10^{18} спин/г при $T_t = 400^\circ$ до 10^{22} спин/г при $T_t = 800^\circ$.

С повышением T_t $\rho_{уд}$ несколько увеличивается, проходя через максимум при $T_t = 400^\circ$, а затем уменьшается с 10^{13} до $0,5 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при $T_t = 900^\circ$. Та же зависимость только в более резкой форме наблюдается и для энергии активации проводимости. Отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и величина энергии активации проводимости $\Delta E = 1,7 - 0,1$ эВ свидетельствуют о том, что полимеры, полученные в результате термообработки ПФ, являются органическими полупроводниками [3].

Естественно было предположить, что изменение электрофизических свойств при термообработке полимера связано с изменением его химического строения и структуры. В таблице приведены данные микроанализа термообработанных полимеров.

Элементарный состав термообработанных полимеров

T_t , °C	Найдено, %			T_t , °C	Найдено, %		
	C	H	N		C	H	N
Исходный по- лимер 20–500	66,33	4,03	—	20–600 20–800	72,04	2,54	16,60
	67,04	3,39	18,70		77,49	1,57	5,84

Из таблицы видно, что элементарный состав полимера при прогревании его до 500° существенно не изменяется. Дальнейшая термообработка полимера приводит к значительному уменьшению содержания H и N и увеличению содержания углерода, что, по-видимому, свидетельствует об образовании полимера со структурой типа угольной.

На рис. 3 представлены ИК-спектры исследованных полимеров. Как видно, в ИК-спектре исходного ПФ наблюдаются полосы ароматических C—H-связей в 1,4- (842 см^{-1}) и в 1,2,4,5-замещенных фенильных ядрах ($720, 842, 910 \text{ см}^{-1}$). Интервал частот 1660 — 1480 см^{-1} обусловлен наличием сопряженной циклической системы из $-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}=\text{C}-$ связей. Четкое отнесение полос в этой области затруднено из-за эффектов сопряжения групп $-\text{C}=\text{N}-$ со связями $-\text{C}=\text{C}-$ ароматических структур.

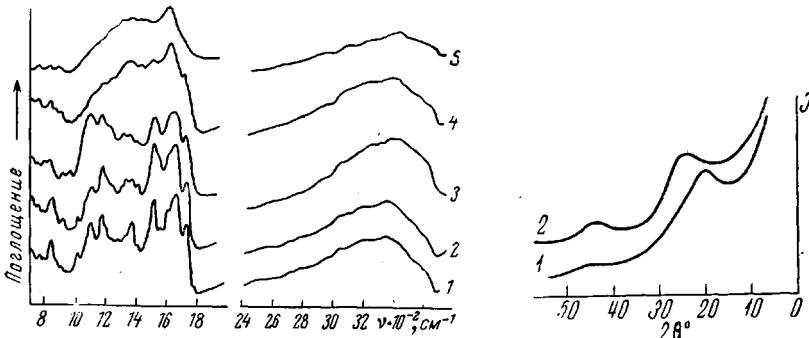


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры исходного ПФ (1) и полимера, прогретого до 300° (2), 400° (3), 500° (4) и 600° (5)

Рис. 4. Дифрактограммы исходного ПФ (1) и прогретого до 900° (2)

Прогрев образца до 300° не приводит к существенным изменениям в ИК-спектре полимера. Следует указать лишь на исчезновение полосы 1370 см^{-1} , связанное с удалением кристаллизационной воды в процессе термообработки, и на уменьшение интенсивности полос N—H-связей, что, вероятно, обусловлено взаимодействием концевых амино- и нитрильных групп.

При прогревании полимера до 400° этот процесс продолжается. Кроме того, в спектре этого полимера наблюдается уменьшение интенсивности полосы 842 см^{-1} (1,4-замещение в бензольном ядре) и увеличение интенсивности полос в области 1000 — 1300 см^{-1} , что, по-видимому, можно объяснить начинаяющимися процессами сшивания. Однако в целом характер спектров сохраняется, и можно полагать, что при термообработке в вакууме до 400° полимер в основном не изменяется.

При прогревании ПФ до 500° в его ИК-спектре наблюдаются значительные изменения. Резкое уменьшение интенсивности полос 1520 — 1540 см^{-1} , характер изменения группы полос в области 850 — 1400 см^{-1} и полосы в области 1600 см^{-1} свидетельствуют о заметном образовании пространственных сопряженных участков, состоящих в основном из $\text{C}=\text{C}$ - и $\text{C}=\text{N}$ -связей.

При $T_t > 500^\circ$ происходит образование участков конденсированных ароматических колец, на что указывают три специфические полосы в области 700 — 900 см^{-1} и широкая полоса в области 1600 см^{-1} .

Структура полимера была исследована нами с помощью рентгеноструктурного анализа. Судя по характеру дифрактограммы (рис. 4), ПФ имеет аморфную структуру. Интенсивное гало отвечает среднему периоду $d_1 = 4,05 \text{ \AA}$. На дифрактограмме отчетливо видна вторая сильно размытая дифракционная полоса, соответствующая периоду $d_2 = 2,01 \text{ \AA}$.

Рентгенографическая дифракционная картина полимера существенно изменяется при повышении температуры термообработки. На рис. 5 показано изменение положения рефлекса d_1 и полуширины первой дифракционной полосы b_1 в зависимости от T_t . Как видно, при прогревании полимера до 400° первая дифракционная полоса смещается в сторону малых углов рассеяния и d_1 достигает максимального значения $4,23 \text{ \AA}$, что указывает

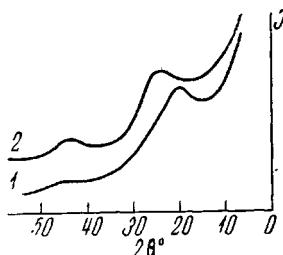


Рис. 4

на нарушение укладки плоских макромолекул и увеличение межмолекулярного расстояния. Увеличение полуширины первой дифракционной полосы b_1 , характеризующей степень упорядоченности полимера, также указывает на то, что ПФ, прогретый до 400° , имеет наименее упорядоченную структуру.

При дальнейшем повышении T_t (500 — 900°) наблюдается смещение первой дифракционной полосы в сторону больших углов рассеяния и уменьшение ее полуширины, что соответствует уменьшению межмолекулярного расстояния и увеличению упорядоченности структуры.

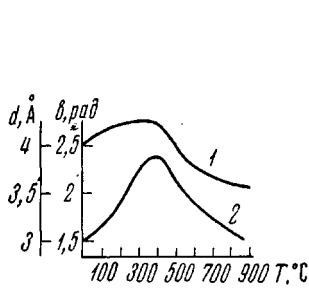


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость положения рефлекса d_1 (1) и полуширины первой дифракционной полосы b (2) от T_t полимера

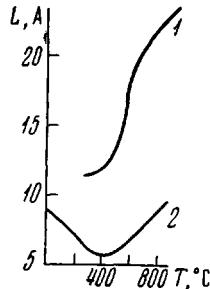


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость величины конденсированного ароматического слоя (1) и величины пакетов ароматических слоев (2) от T_t полимера

Структуру полимеров, прогретых до $T_t > 500^\circ$, можно представить в виде конденсированных ароматических слоев, уложенных в пакеты параллельно друг другу. Средняя величина ароматического слоя (L_a) и средняя величина пакета (L_c) были рассчитаны нами по формуле Уоррена [5]. На рис. 6 показано изменение L_a и L_c в зависимости от T_t ПФ. Как видно из рисунка, в исходном полимере имеет место укладка плоских слоев в пакеты, но диаметр слоев очень мал. С увеличением T_t ввиду разупорядоченности структуры высота пакета уменьшается. При $T_t > 500^\circ$ резко увеличивается как размер конденсированного ароматического слоя, так и высота пакета. Прогретый до 900° полимер дает дифракционную картину (рис. 4), отвечающую полному преобразованию исходной структуры. Преобладающей структурой этого полимера являются пакеты плоских углеродных слоев.

Таким образом, из всех приведенных выше данных видно, что в интервале температур обработки полимера до 300 — 400° происходит незначительное структурирование ПФ. Одновременно наблюдается максимальное нарушение степени упорядоченности исходной структуры, чем, по-видимому, и объясняется увеличение значения ρ и ΔE . При прогреве до 500° продолжается спшивание полимера и начинается упорядочение его структуры. При более высокой T_t наряду с деструкцией ПФ происходит структурирование, которое сопровождается образованием пакетов ароматических слоев, состоящих в основном из конденсированных ароматических ядер, что приводит к значительному уменьшению электросопротивления и энергии активации проводимости полимера.

Экспериментальная часть

Синтез ПФ. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, термометром и барботером для аргона помещали 0,2673 г тетранитрила пиromеллитовой кислоты, 0,3240 г *n*-фенилендиамина, раствор 0,01 г LiCl в 0,1 мл воды и 20 мл

растворителя — фенола. Поликонденсацию проводили при 180° в течение 20 час. Выделяющийся при реакции аммиак поглощали водой и титровали аммиачный раствор 0,1 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Реакцию считали законченной по прекращении выделения аммиака. Степень завершенности реакции по аммиаку 97%.

По окончании реакции раствор полимера в феноле выливали в метанол, полимер отфильтровывали, экстрагировали в аппарате Соуклетта ацетоном и метанолом, сушили в вакууме при 200° в течение 4—6 час. Выход полимера 90%. Полимер не растворяется в органических растворителях.

Термообработку ПФ проводили нагреванием его в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм от 20° до необходимой температуры со скоростью 5—8 град/мин, затем полимер медленно охлаждали в вакууме.

Выводы

1. Термообработкой полигексазоциклона на основе тетранитрила пиromеллитовой кислоты и *p*-фенилендиамина получен ряд органических полупроводников и изучены их электрофизическкие свойства.

2. Строение полимеров исследовано с помощью рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Институт горючих исключаемых

Поступила в редакцию
7 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Packham, F. A. Rackley, Polymer, **10**, 559, 1969.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Л. А. Федоров, Докл. АН СССР, **195**, 1113, 1970.
3. У. Данилэп, Введение в физику полупроводников, Изд-во иностр. лит., 1959.
4. D. E. Ruiter, H. Teclomberg, Brennstoff chemie, **47**, 52, 1966.
5. B. E. Warren, J. Chem. Phys., **2**, 551, 1934; Phys. Rev., **59**, 693, 1941.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERIC SEMICONDUCTORS BASED ON PYRROMELLITIC ACID TETRANITRILE AND *p*-PHENYLENEDIAMINE

*V. V. Korshak, T. M. Khrenkova, S. A. Siling, M. A. Chubarova,
S. V. Vinogradova, V. I. Kasatochkin*

Summary

The heating of the polymer based on pyrromellitic acid tetranitrile and *p*-phenylenediamine (polyhexazocyclane PF) from 20 to 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900° in vacuum 0,005 mm has yielded polymers with specific resistance ρ_{spec} from 10^{13} to 5×10^{-1} ohm·cm and the activation energy of conductivity ΔE from 1,7 to 0,1 eV, depending on the heat treatment temperature. The structure of the polymer has been determined by x-ray diffraction analysis and by IR-spectroscopy. It is shown that at the heat treatment temperature above 500°, along with degradation, polymer undergoes cross-linking accompanied by formation of bundles of aromatic layers consisting mainly of condensed aromatic compounds.