

4. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашкина, Высокомолек. соед., А9, 915, 1967.
 5. М. В. Шаблыгин, Диссертация, 1968.
 6. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. С. Тужикова, Высокомолек. соед., А9, 683, 1967.
 7. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 620, 1964.
 8. В. П. Речета, Г. Н. Пьянков, М. А. Бранкин, Е. Ярмилко, Механика полимеров, 1968, 940.
-

УДК 541.64:537.311:547.672

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ—АНТРАЦЕН

*М. А. Магрупов, И. Гафуров, А. Х. Юнусов,
М. К. Ахаров*

Возникновение полупроводниковых свойств в термолизованном поликарбонитриле (ПАН) обусловлено образованием системы сопряженных связей в результате внутримолекулярной полимеризации нитрильных групп с образованием конденсированных циклических структур и частичного дегидрирования полимера в процессе его термической обработки [1–3]. Следовательно, изменения условия образования системы сопряженных связей при термическом превращении ПАН, можно изменять в широком диапазоне электрические свойства его продуктов термолиза.

В данной работе излагаются результаты исследования электропроводности твердых продуктов термического превращения системы поликарбонитрил — антрацен (ПАН — АН) с целью выяснить влияние АН на термолиз ПАН. Выбор АН обусловлен тем, что соединения с системой сопряженных связей, как образующиеся в процессе реакции, так и специально введенные в реакционную среду, могут являться катализаторами полимеризации [4–6] и процессов разложения [7].

Экспериментальная часть

Способ получения и характеристики ПАН, использованного в данной работе, а также методика приготовления образцов для измерения электропроводности описаны в работе [8]. Антрацен марки ч.д.а. Предварительную термическую обработку ПАН проводили при 200° в вакууме (10^{-3} мм) в течение 25, 50, 75, 100 и 200 час., причем до 25 час. в открытой системе, т. е. с удалением выделяющихся в процессе обработки летучих продуктов, а в дальнейшем в закрытой. Таким образом, предварительно термообработанные при 200° образцы ПАН смешивали в определенных соотношениях с АН. Термическое превращение полученных смесей проводили в запаянных стеклянных ампулах, в которых предварительно создавали вакуум, последовательно при 250, 300, 350 и 400° в течение 3 час. при каждой температуре. При переходе от одной температуры термообработки к следующей вскрывали ампулу и отбирали пробу для исследования, остаток подвергали вакуумированию при комнатной температуре в течение 1 часа и запаивали для дальнейшей термообработки. Отобранные пробы промывали бензолом в аппарате Сокслета в течение 2 час., высушивали в вакууме при 230° до постоянного веса, спрессовывали в таблетки под давлением 150 кГ/см².

Зависимость проводимости от температуры описывается соотношением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT)$. Значения удельной электропроводности при комнатной температуре и энергии ее активации исследованных образцов, вычис-

ленные из зависимости $\lg (\sigma)$ от $1/T$, приведены в таблице. ИК-спектры снимались в таблетках, спрессованных с KBr на приборе UR-10 в интервале 3600–700 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы, проводимость продуктов термического превращения ПАН, полученных в присутствии АН, в зависимости от температуры термообработки и количества АН в системе ПАН–АН на 1–3 порядка выше по сравнению с проводимостью продуктов термообработки чистого ПАН. Эффект увеличения проводимости зависит от времени предварительной термообработки ПАН при 200°. Наибольший эффект увеличения проводимости наблюдается для большинства образцов в случае использования ПАН, предварительно термообработанного при 200° в течение 25–100 час. Энергия активации проводимости образцов, полученных при 250 и 300°, уменьшается с увеличением АН в системе ПАН – АН. Особенность следует подчеркнуть, что несмотря на увеличение проводимости образцов, полученных при 350 и 400°, при увеличении количества АН в системе ПАН – АН и при переходе от 350 к 400° энергия активации проводимости для большинства образцов практически не меняется. Такое явление, т. е. возможность повышения проводимости продуктов термообработки ПАН без изменения энергии активации путем изменения условий обработки, было наблюдано в [2, 9].

Ясно, что обнаруженное увеличение проводимости продуктов термолиза ПАН в замкнутой системе в присутствии АН связано с усилением эффективности сопряжения. Возможно, это наряду с процессами накопления сопряженных систем, описанными в [3, 7, 10], есть результат инициирования АН внутримолекулярной ступенчатой полимеризации нитрильных групп. Такая реакция, по-видимому, может привести к эффекту разделения блоков полисопряжения [11]. Можно также предположить, что увеличение проводимости твердых продуктов термообработки системы ПАН – АН связано с образованием комплекса с переносом заряда между АН и продуктами термообработки ПАН. Если действительно это так, то электрические свойства продуктов термической обработки ПАН в присут-

Значения электропроводности σ_{20° ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и термической энергии активации проводимости E (эв) в вакууме твердых продуктов термического превращения системы ПАН – АН

Время предварительной термообработки ПАН при 200°, часы	Весовое отношение ПАН : АН	250°		300°		350°		400°	
		σ	E	σ	E	σ	E	σ	E
25	1:0	$1,8 \cdot 10^{-16}$	1,58	$8,9 \cdot 10^{-16}$	1,50	$3,9 \cdot 10^{-13}$	1,22	$2,6 \cdot 10^{-10}$	1,10
25	1:0,1	$1,4 \cdot 10^{-15}$	1,46	$2,9 \cdot 10^{-14}$	1,58	$1,9 \cdot 10^{-11}$	0,87	$2,3 \cdot 10^{-9}$	1,14
25	1:1	—	—	$3,4 \cdot 10^{-15}$	1,42	$7,8 \cdot 10^{-11}$	1,18	$5,1 \cdot 10^{-8}$	1,07
50	1:0	$5,1 \cdot 10^{-17}$	1,70	$1,0 \cdot 10^{-16}$	1,93	$1,4 \cdot 10^{-14}$	1,30	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1,07
50	1:0,1	$1,8 \cdot 10^{-16}$	1,62	$3,5 \cdot 10^{-16}$	1,50	$1,9 \cdot 10^{-13}$	1,26	$6,6 \cdot 10^{-11}$	1,07
50	1:1	$5,3 \cdot 10^{-15}$	1,38	$3,8 \cdot 10^{-16}$	1,70	$1,2 \cdot 10^{-12}$	0,99	$7,6 \cdot 10^{-8}$	0,80
75	1:0	$2,6 \cdot 10^{-18}$	2,13	$2,4 \cdot 10^{-16}$	1,70	$7,4 \cdot 10^{-14}$	1,22	$8,2 \cdot 10^{-11}$	1,06
75	1:0,1	$1,7 \cdot 10^{-17}$	1,81	$2,3 \cdot 10^{-16}$	1,42	$1,8 \cdot 10^{-12}$	1,03	$1,3 \cdot 10^{-10}$	1,10
75	1:1	$6,3 \cdot 10^{-15}$	1,18	$6,3 \cdot 10^{-15}$	1,50	$6,0 \cdot 10^{-12}$	1,18	$3,5 \cdot 10^{-8}$	1,22
100	1:0	$7,6 \cdot 10^{-17}$	1,73	$2,6 \cdot 10^{-15}$	1,50	$5,8 \cdot 10^{-14}$	1,34	$1,3 \cdot 10^{-10}$	1,10
100	1:0,1	—	—	—	—	$5,8 \cdot 10^{-13}$	1,26	$4,2 \cdot 10^{-10}$	1,03
100	1:1	$6,0 \cdot 10^{-16}$	1,81	$2,0 \cdot 10^{-14}$	1,30	$7,3 \cdot 10^{-11}$	1,10	$5,0 \cdot 10^{-8}$	1,10
200	1:0	$6,3 \cdot 10^{-15}$	1,00	$2,6 \cdot 10^{-15}$	1,12	$5,5 \cdot 10^{-14}$	1,0	$9,5 \cdot 10^{-12}$	0,95
200	1:0,1	$3,3 \cdot 10^{-14}$	1,34	$1,1 \cdot 10^{-14}$	1,11	$1,0 \cdot 10^{-12}$	1,02	$1,5 \cdot 10^{-10}$	1,03
200	1:1	$2,3 \cdot 10^{-12}$	1,30	$1,2 \cdot 10^{-14}$	1,25	$1,6 \cdot 10^{-11}$	0,97	$6,9 \cdot 10^{-9}$	0,80

ствии добавок АН и смесей термообработанного ПАН с АН должны быть одинаковыми. Специально проведенные опыты показали, что образцы, приготовленные в одинаковых условиях, из продуктов термообработки системы ПАН — АН и смесей термообработанного ПАН с АН, обладают различными электрическими свойствами. Электрические параметры образцов, приготовленных из смесей термообработанного ПАН с АН, близки к таковым для продуктов термообработки чистого ПАН.

Следует отметить, что ИК-спектры твердых продуктов термообработки системы ПАН — АН практически не отличаются от ИК-спектров продуктов термообработки чистого ПАН.

Близкие значения электропроводности продуктов термообработки чистого ПАН и смесей термообработанного ПАН с АН, а также одинаковый характер ИК-спектров твердых продуктов термообработки ПАН и системы ПАН — АН дают основания предположить, что повышенная проводимость продуктов термообработки ПАН в присутствии АН в основном обусловлена активирующим влиянием АН на процесс образования сопряженных связей в ПАН при его термическом превращении.

Выводы

Исследована электропроводность твердых продуктов термического превращения поликарилонитрила (ПАН), полученных при его термическом превращении в присутствии антрацена (АН). Показано, что проводимость продуктов термообработки ПАН в присутствии АН, в зависимости от количества АН в системе ПАН — АН и температуры термолиза на 1—3 порядка выше, чем в случае чистого ПАН.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Л. С. Полак, И. М. Куставович, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
2. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Куставович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 85.
3. Б. Э. Давыдов, Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968, стр. 429.
4. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1676, 1964.
5. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1814, 1964.
6. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., 6, 1852, 1964.
7. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
8. М. А. Магрупов, Х. М. Гафуров, А. В. Мазикина, Высокомолек. соед., Б12, 664, 1970.
9. А. В. Айрацетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, В. С. Серебрянников, Высокомолек. соед., 6, 86, 1964.
10. H. Grassie, J. C. Mc Neile, J. Chem. Soc., 1956, 3929.
11. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., Б12, 326, 1970.