

**Влияние количества катализатора на степень замещения  $\gamma$  смешанного эфира  
(80°, 3 часа)**

CH <sub>3</sub> COONa, % от веса АЦ	Смешанный эфир целлюлозы						
	ацетофталат		ацетохлорфталат		ацетобромфталат		ацетоидфталат
	$\gamma$	$\gamma$	Cl, %	$\gamma$	Br, %	$\gamma$	I, %
0	10	22	10	12	12	6	8
0,5	100	27	14	14	16	10	16
1,5	68	28	15	17	18	10	16
5	72	28	15	17	18	10	16
10	100	6	1,2	—	—	—	0,05

ные комплексы. В случае фталевого ангидрида, наоборот, образуется активный переходный комплекс.

Строение синтезированных ацетогалоидфталевых эфиров целлюлозы подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Следует отметить, что этерификацию гидроксильных групп АЦ тетрагалоидфталевыми ангидридами можно осуществить только в среде ДМФА или ДМСО, так как в других растворителях указанные ангидриды нерастворимы.

Ацетогалоидфталевые эфиры целлюлозы растворимы в органических растворителях (пиридин, ДМФА, смеси ацетон — вода и др.).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
20 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кряжев, Диссертация, 1971.
2. Х. Н. Каюмова, В. Н. Кряжев, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Узб. химич. ж., 1971, № 5, 67.
3. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. аналит. химии, 14, 472, 1959.
4. О. А. Ревотов, Теоретические проблемы органической химии, Изд-во МГУ, 1964.
5. Успехи органической химии, т. 5, под ред. И. Л. Куняица, «Мир», 1968.

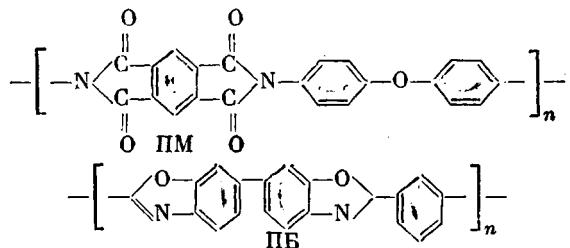
УДК 541.64:543.422.6:537.311

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНОЙ ПЛЕНКИ И ПОЛИ-2,2'-*m*-ФЕНИЛЕН-6,6'-ДИБЕНЗОКСАЗОЛА

*B. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев,  
О. В. Колников, В. С. Якубович, Б. В. Котов*

Полимерные материалы, обладающие фотополупроводниковыми свойствами, но в темноте являющиеся изоляторами, представляют интерес для различных областей техники и особенно для электрофотографии [1]. С этой точки зрения могут представлять интерес полигетероциклические материалы, которые, наряду с высокой термостойкостью, обладают весьма большим удельным объемным сопротивлением [2—4]. В литературе мы не нашли данных по фотоэлектрическим свойствам этих полимеров. Совместное изучение фотоэлектрических процес-

сов и темновой проводимости в полимерах дает более полное представление об электронных явлениях в этих системах. Поэтому в данной работе изучены электрические, фотоэлектрические и оптические свойства (в их взаимной связи друг с другом) полипиромеллитимидной пленки (ПМ) и полностью ароматического поли-2,2'-*m*-фенилен-6,6'-дibenзоксазола (ПБ), являющихся представителями наиболее термостойких из известных в настоящее время полимерных материалов. Структурные формулы исследуемых полимеров могут быть представлены в виде



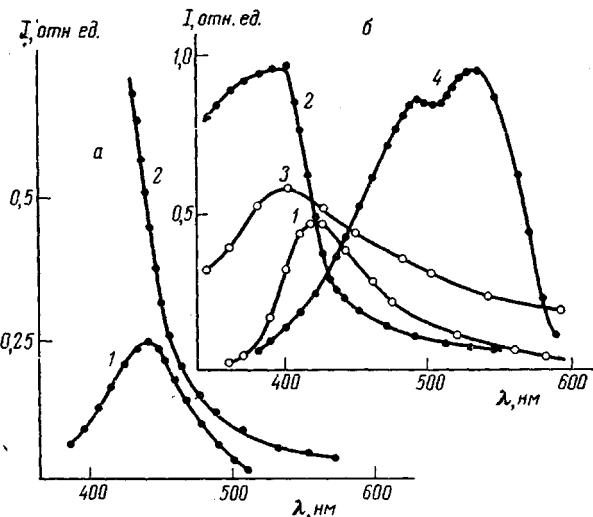
Известно [5], что ПБ по термостойкости, электрической прочности и некоторым физико-механическим показателям не уступает ПМ. Поэтому важно было сопоставить их электрические и фотоэлектрические свойства.

Исследованные образцы представляли собой пленки 12–18 мкм с нанесенными вакуумным распылением серебряными электродами. Способ получения и режимы циклодегидратации пленок описаны ранее [5–7]. Ввиду того, что для полигетероариленов отмечается повышенная адсорбционная способность [4], приводящая к изменению их электрических свойств, перед началом испытаний исследуемые пленки подвергались прогреванию в вакууме  $\sim 10^{-3}$  тор в течение 30–60 мин. непосредственно в измерительной ячейке, после чего в камеру напускали инертный газ (очищенный и осушенный аргон). Электропроводность  $\gamma_v$  определяли по методике описанной ранее [8].

В интервале 200–300° наблюдается линейная зависимость  $\lg \gamma_v \sim 1/T$ . Термическая энергия активации процесса электропроводности  $E_t$ , определенная по формуле  $\gamma_v = \gamma_0 \exp(-E_t/kT)$  равна 1,40 и 1,30 эв для ПБ и ПМ соответственно. Значения электропроводности для ПБ ниже, чем для ПМ во всем исследуемом интервале температур (при 200° для ПМ  $\gamma_v \sim 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а для ПБ  $\gamma_v \sim 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Величины  $E_t$  и  $\gamma_v$  взяты как средние из шести измерений. Воспроизводимость результатов на всех образцах хорошая. Разброс значений  $E_t$  не превышал 1,5%. Среднеквадратичная ошибка определения  $\gamma_v$  не превышала 30% с доверительной вероятностью 0,85. Следует отметить, что величина  $E_t$  для ПМ, полученная авторами [4], совпадает со значением энергии активации электропроводности, полученным в данной работе.

Методика измерений спектров фото-ЭДС и фототока описана ранее [9, 10]. Спектральные кривые фототока, отнесенного к единице падающей энергии, для ПМ и ПБ имеют максимумы, расположенные вблизи длинноволнового края полосы поглощения (рисунок). Положения максимумов для ПМ и ПБ определяются  $\lambda_{\max} = 442$  и 425 нм соответственно. Полибензоксазольные пленки, имеющие меньшую величину электропроводности, обнаруживают более высокую фотоэлектрическую чувствительность по сравнению с пленками ПМ. Для ПМ отношение фототока к темновому в интегральном свете равно  $10^2$ , а для ПБ это отношение равно  $5 \cdot 10^2$ . Отношение фототока к темновому в максимуме для ПБ составляет  $10^2$  при интенсивности света  $I = 0,02 \text{ вт/см}^2$ . Оптическая энергия активации фотопроводимости  $E_{\lambda/2}$ , рассчитанная по методу Мосса, составляет 2,80 и 2,65 эв для ПБ и ПМ соответственно. Интересный результат получен при сравнении величин  $2E_t$ ,  $E_{\lambda/2}$  с энергетической схемой электронных уровней  $E_{\text{opt}}$ .  $E_{\text{opt}}$  определяли экстраполяцией длинноволновой границы по-

глещения к нулевому коэффициенту поглощения. Величина  $E_{\text{опт}}$  для пленок ПБ и ПМ составляет 2,82 и 2,63 эв соответственно. При сопоставлении величин  $2E_t$ ,  $E_{\lambda/\nu}$  и  $E_{\text{опт}}$  видно, что они согласуются между собой в пределах ошибки измерения. Отсюда следует, что за темновую и фотопроводимость исследованных полигетероциклов ответственны одни и те же электронные переходы. Отмеченная корреляция между энергетическими параметрами свидетельствует также в пользу собственной темновой и фотопроводимости. По знаку фото-ЭДС (эффект Дембера) установлено, что основными носителями фототока для ПМ являются дырки, а для ПБ — электроны. На рисунке, б приведена кривая спектрального распределения



Спектральные кривые фототока, отнесенного к единице падающей энергии (1), поглощения (2), фото-ЭДС (3) и флуоресценции (4) для ПМ (а) и ПБ (б)

фото-ЭДС, отнесенная к единице падающей энергии для ПБ. Максимум спектральной кривой фото-ЭДС ( $\lambda_{\text{макс}}=400$  нм) совпадает с максимумом полосы поглощения. Видно, что спектр фото-ЭДС хорошо согласуется со спектром поглощения, что также указывает на отсутствие примесной фотопроводимости.

Исследованные пленки ПБ обладают яркой люминесценцией. Спектр люминесценции (флуоресценции), показанный на рисунке, б измеряли с помощью спектрометра ИСП-51 при температуре жидкого азота. Энергия синглет-синглетного электронного перехода  $E_c'$ , соответствующая точке пересечения кривых поглощения и флуоресценции, приведенных к одинаковой высоте [11], равна 2,87 эв. Достаточно хорошее совпадение величины  $E_c'$  со значениями  $2E_t$  и  $E_{\lambda/\nu}$  позволяет сделать вывод о том, что темновая и фотопроводимость ПБ связаны с синглетным возбуждением его молекул. Согласие для ПМ между  $2E_t$  и длинноволновым краем оптического поглощения, т. е. областью, отвечающей синглетному возбужденному уровню, приводит к заключению, что этот вывод имеет общий характер и справедлив также для ПМ, не обладающего люминесценцией.

Поскольку в ПМ нормального строения и ПБ отсутствует непрерывная цепь π-сопряжения на участках, больших элементарного звена макромолекулы, то отмеченные выше полупроводниковые свойства этих полимеров, по-видимому, определяются взаимодействием с переносом заряда между донорными и акцепторными фрагментами, являющимися частями макромолекул.

Таким образом, экспериментально установлено, что ПМ является фотополупроводниковым материалом *p*-типа. Пленки ПБ обладают собственной темновой и фотопроводимостью *n*-типа, которая связана с синглетным возбуждением его молекул.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
23 III 1972

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Мыльников, Успехи химии, 37, 78, 1968.
2. L. E. Amborski, Industr. and Engng. Chem. Product. Res. and Development, 2, 189, 1963.
3. L. E. Amborski, J. Polymer Sci., 62, 331, 1962.
4. Г. А. Лущекин, Б. С. Грингут, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
5. А. Я. Якубович, В. С. Якубович, Г. И. Браз, Пласт. массы, 1970, № 9, 17.
6. В. С. Якубович, Г. В. Мисников, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
7. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. Н. Прядников, Высокомолек. соед., Б14, 143, 1972.
8. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Якубович. Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
9. О. В. Колников, А. П. Терентьев, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Г. П. Талызенкова, Докл. АН СССР, 175, 639, 1967.
10. О. В. Колников, А. П. Терентьев, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Докл. АН СССР, 168, 1327, 1966.
11. Сб. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.