

7. H. Kato, H. Sugiyama, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2967, 1968.
8. H. Kato, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1883, 1969.
9. Сб. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», 1974.
10. K. Bergman, C. T. O'Konski, J. Phys. Chem., 67, 2169, 1963.
11. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. Н. Герулайтис, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр., 19, 161, 1974.

УДК 541.64:537.313

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНАМИНОВ

Возжеников В. М., Копылов В. В., Праведников А. Н.

Полимеры, главная цепь которых построена из ароматических группировок, связанных аминогруппами,— полиариленамины, могут быть получены различными способами [1—9]. Наиболее подробно охарактеризованы полиариленамины, синтезированные термической поликонденсацией

Таблица 1.

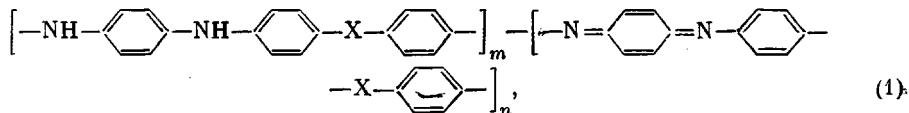
Некоторые характеристики продуктов поликонденсации гидрохинона с ароматическими диаминами в расплаве при 240°

Полимер, №	Диамин	Выход, %	[η] *, дл/г	m/n **
I	n-Фенилендиамин	30	0,085	4:3
II	m-Фенилендиамин	30	0,1	—
III	Бензидин	32	0,08	2:1
IV	4,4'-Диаминодифенилоксид	41	0,12	5:2
V	4,4'-Диаминодифенилсульфид	37	0,26	5:2

* В ДМФ при 25°.

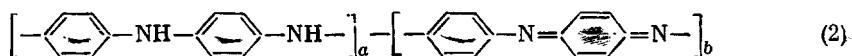
** В формуле (1) по данным элементного анализа.

бисфенолов с ароматическими диаминами [8, 9], химическая структура которых соответствует формуле



где X — простая C—C-связь или гетероатомы O, S или NH-группа. Все полимеры этого типа дают сигнал ЭПР и обладают полупроводниковыми свойствами.

Исследованные нами полиариленамины были получены термической поликонденсацией эквимольных количеств гидрохинона с соответствующим ароматическим диамином нагреванием в течение 8 час. при 240°/10⁻³ тор в вакууме, с последующим растворением в ДМФ, очисткой переосаждением в сухой эфир, CCl_4 и воду и сушкой в вакууме до постоянного веса. Данные элементного анализа ИК- и УФ-спектроскопии подтверждают приведенную выше структуру полимеров. Основные характеристики полученных полимеров приведены в табл. 1. Продукт поликонденсации гидрохинона с n-фенилендиамином был дополнительно подвергнут термической дегидрогенизации нагреванием в вакууме в течение 12—14 час. при 220—280°, что привело к увеличению доли хинондииминной структуры в соответствии с формулой



Соотношение a:b по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа изменялось в результате термообработки от 4:1 до 1:5.

Электропроводность полученных полимеров измеряли на образцах, спрессованных в форме таблеток.

Исследование полупроводниковых свойств полученных полимеров показало, что они имеют удельные сопротивления ρ в пределах 10^8 – 10^{12} ом·см и энергию активации E_a от 1,0 до 2,0 эв (табл. 2, рис. 1).

Знак термоэлектродвижущей силы свидетельствует о том, что, за исключением полимера III, все полимеры обладают проводимостью p -типа

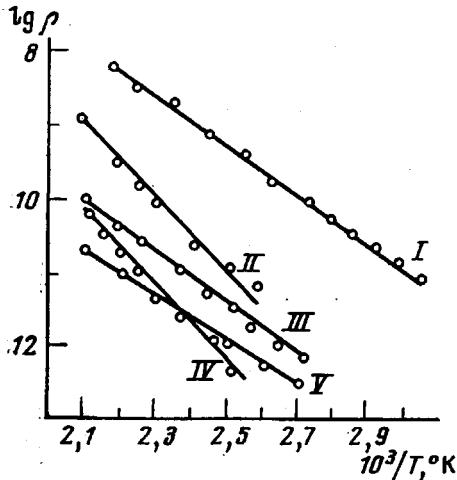


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от температуры полимеров I–V (цифры у кривых)

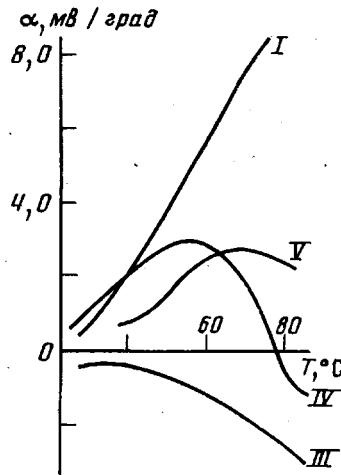


Рис. 2. Зависимость термо-ЭДС полиариленаминов I, III–V от температуры

(рис. 2). Для полимера III термо-ЭДС отрицательна и указывает на электронную проводимость n -типа. Термо-ЭДС полимеров повышается с температурой, и для полимера IV термо-ЭДС проходит через максимум вблизи 50°. Электронный тип проводимости полимера III позволяет допустить, что в данном случае мы имеем дело с собственной проводимостью. Тогда

Таблица 2

Электрофизические характеристики полиариленаминов

Полимер, №	Т. обр., °C	Сигнал ЭПР $\delta \cdot 10^{-18}$, спин/см	$\rho_{20^\circ}^*, \text{ом}\cdot\text{см}$	$E_a, \text{эв}$	Полимер, №	Т. обр., °C	Сигнал ЭПР $\delta \cdot 10^{-18}$, спин/см	$\rho_{20^\circ}^*, \text{ом}\cdot\text{см}$	$E_a, \text{эв}$
I		0,20	$4,4 \cdot 10^{11}$	1,3	II		1,70	$3,9 \cdot 10^{10}$	1,7
Ia	220	0,74	$2,7 \cdot 10^9$	1,3	III		5,53	$9,0 \cdot 10^{11}$	1,3
Ib	240	3,98	$2,1 \cdot 10^8$	1,1	IV		3,64	$1,0 \cdot 10^{12}$	1,9
Iv	260	7,00	$3,7 \cdot 10^6$	0,9	V		7,40	$6,0 \cdot 10^{11}$	1,3
Ir	300	1,89	$2,0 \cdot 10^3$	1,0					

* Определено по вольт-амперным характеристикам.

дырочная проводимость полимеров I, IV, V с гетероатомами N, O, S, вероятно, объясняется тем, что введение гетероатомов создает дополнительные донорные энергетические уровни, играющие роль примесных уровней. При более высоких температурах видна тенденция к изменению знака термо-ЭДС, т. е. проводимость при высоких температурах будет собственной.

Сопоставление полученных данных со структурой полимеров позволяет установить, что увеличение размеров элементарного звена (полимеры II–V) ухудшает электро проводность. Очевидно, минимальные размеры элементарного звена создают наиболее благоприятные условия для плотной упаковки макромолекул, наибольшего перекрывания орбиталей

π -электронов и лучшего сопряжения. Кроме того, необходимо учитывать, что в полимере I существуют благоприятные возможности возникновения полисопряженной системы путем термической дегидрогенизации фениламинных звеньев в хинондиимины, что и подтверждается более высокой электропроводностью этих полимеров, особенно синтезированных при более высокой температуре. Включение в полимерную цепь *m*-фенильных звеньев (полимер II) препятствует развитию системы полисопряжения, чем и объясняется снижение электропроводности и повышение энергии активации.

Включение в полимерную цепь дифениловой группы (полимер III) из-за нарушения копланарности полимерной молекулы также ведет к снижению электропроводности и повышению энергии активации, как это и отмечалось ранее [2].

Введение в полиариленаминную цепь атомов кислорода (полимер IV) и серы (полимер V) почти не изменяет электропроводности по сравнению с полимером III, однако в случае полимера IV наблюдается резкое возрастание энергии активации. В работе [2] было высказано предположение, что группа OCH_3 является барьером для обмена электронов между цепями. Очевидно, таким же барьером является и атом кислорода в главной цепи, что хорошо согласуется с данными по электропроводности полифениленоксидов [10].

В целом полученные данные позволяют прийти к заключению о том, что поликонденсация ароматических диаминов с бисфенолами позволяет получить полиариленамины, обладающие свойствами органических полупроводников с широким диапазоном сопротивления. Механизм основной стадии реакции роста полимерных цепей, по аналогии с широко известным синтезом дифениламина из фенола и анилина, состоит в реакции нуклеофильного замещения. В том случае, когда один из мономеров имеет строение *n*-дизамещенного бензола, последующая термическая дегидрогенизация полиариленамина приводит к появлению в полимерной цепи хинондииминых звеньев, которые в первую очередь и определяют электрофизические свойства продукта. Гетероатомы и *m*-фенильные звенья, включенные в полимерную цепь, препятствуют образованию развитой системы полисопряжения и существенно снижают электропроводность полимера.

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

Поступила в редакцию
13 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 87.
2. Р. С. Балакирева, В. И. Никитина, Э. А. Згадзай, Е. В. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б11, 91, 1969.
3. J. M. Lancaster, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1955, 1965.
4. Англ. пат. 1161909, 1969; Chem. Abstrs, 71, 82415, 1969.
5. Англ. пат. 989559, 1965; Chem. Abstrs, 63, 3076, 1965.
6. Н. Д. Байкина, Р. С. Балакирева, В. В. Копылов, Е. В. Кузнецов, А. Н. Праведников, С. Н. Степин, Высокомолек. соед., А16, 191, 1974.
7. Н. Д. Байкина, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Авт. свид. 443184, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 23, стр. 69.
8. Н. Д. Байкина, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А15, 1732, 1973.
9. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, В. И. Левашова, Высокомолек. соед., Б14, 438, 1972.
10. В. М. Возженников, В. В. Копылов, Высокомолек. соед., Б11, 525, 1969.