

УДК 541.64:537.5:546.15

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ
СОПРЯЖЕНИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОДОМ**

*Жорин В. А., Бешенко С. И., Берлин Ю. А.,
Ениколопян Н. С.*

Изучено влияние давления p до $2,5 \cdot 10^3$ МПа на диэлектрическую постоянную ϵ и проводимость G ряда полимеров с системой сопряжения, допированных иодом. Исследованы полифенилацетилен, полученный на ацетилацетонате железа, полифенилацетилен, полученный на циглеровском катализаторе, политолол анионный и полидифенилбутадиин. Обнаружено, что после допирования величины ϵ и G возрастают и начинают сильно зависеть от p . Обсуждается возможный механизм этого явления.

Введение в полисопряженные системы акцепторов электронов, в частности иода, приводит, как известно, к существенному увеличению их удельной электропроводности, достигающей для некоторых допированных полимеров величины порядка $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [1, 2]. Недавно было обнаружено, что проводимость низкомолекулярных органических соединений с развитой системой сопряжения значительно улучшается в условиях высоких давлений, в том числе при совместном воздействии на них высокого давления и сдвиговых деформаций [3–5]. Так, например, установлено, что в указанных условиях тетрафенилпорфирина переходит в металлическое состояние, а его электропроводность при этом возрастает на 6–7 порядков [3].

В настоящей работе изучено влияние давления до $2,5 \cdot 10^3$ МПа на диэлектрическую постоянную и проводимость некоторых полимеров с системой сопряжения, допированных иодом.

Эксперименты проводили при комнатной температуре на аппаратуре типа наковален Бриджмена по методике, описанной ранее [6]. Исследовали полифенилацетилен (ПФА), полученный на ацетилацетонате железа, полифенилацетилен (ПФАЦ), полученный на циглеровском катализаторе, политолол анионный (ПТА) и полидифенилбутадиин (ПДФБ). Иод вводили в исследуемые образцы в количестве 5–30 вес.% из газовой фазы и путем механического смешения. Концентрацию иода в полимере определяли взвешиванием. При механическом смешении использовали иод с размером частиц 1–10 мкм. Допирание образцов из газовой фазы осуществляли двумя способами. Первый заключался в изготовлении слоистого образца путем напыления иода на соприкасающиеся поверхности двух цилиндрических таблеток, полученных прессованием полимера при давлении $2 \cdot 10^3$ МПа. При втором способе иод наносили на поверхность порошка полимера из газовой фазы. Все описанные выше способы допирования приводили к результатам, совпадающим между собой с учетом ошибки эксперимента. Изменение концентрации иода от 5 до 30 вес.% не оказывало влияния ни на емкость C , ни на проводимость G исследованных образцов.

На рис. 1 показаны зависимости C от давления p для ПФАЦ и ПФА, полученные для «чистых» и допированных полимеров.

Сопоставление величин C , измеренных при постоянном давлении до и после введения иода в вышеуказанные полимеры, показывают, что допирание существенно увеличивает емкость образцов. Так, при $p = 1,5 \cdot 10^3$ МПа в результате обработки ПФА и ПФАЦ иодом значение C возрастает в 2,3 и 3 раза соответственно. После допирования изменяется также вид зависимости C от p . Для образцов, не содержащих иод, емкость в интервале давлений 10^2 – 10^3 МПа увеличивается в 1,5–2 раза, а при дальнейшем сжатии остается практически постоянной. Введение иода приводит к исчезновению участка насыщения на кривых, отвечающих указанной зависимости, причем значения C возрастают в 10 раз для ПФАЦ и

в 260 раз для ПФА при изменении p от 10^2 до $1,5 \cdot 10^3$ МПа. Аналогичные изменения емкостных характеристик наблюдали при воздействии высокого давления на ПТА и ПДФБ.

После сброса давления емкость образцов уменьшалась до величины, найденной при обычных условиях для предварительно опрессованных образцов. Результаты, полученные в первом и во всех последующих циклах сжатие — сброс давления, проводившихся с интервалом 3 мин в течение 1,5 ч после допирования полимеров, совпадали между собой с точностью 10%. Обратимый характер обнаруженного эффекта свидетельствует о том, что он не связан с вытеканием вещества из межэлектродного зазора в условиях высокого давления. Он не может быть объяснен также измене-

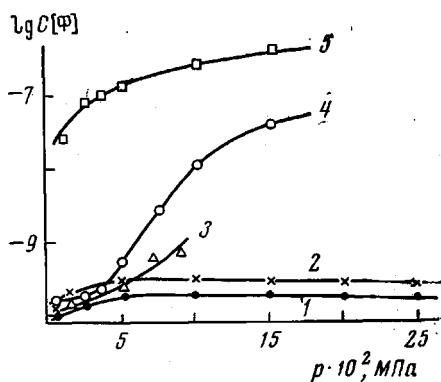


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость емкости C от давления p ПФА (1), ПФАЦ (2), иода (3), ПФА, допированного иодом (4) и ПФАЦ, допированного иодом (5)

Рис. 2. Зависимость проводимости G от давления p для ПФА (1), ПФАЦ (2), ПФАЦ, допированного иодом (3), ПФА, допированного иодом (4) и иода (5)

нием толщины образца, поскольку уменьшение объема исследованных систем при $p \leq 4 \cdot 10^3$ МПа не превышает 15–20% [7]. Таким образом, можно считать, что наблюдавшееся возрастание емкости почти целиком вызвано увеличением диэлектрической постоянной при сжатии вещества.

При воздействии высокого давления на допированные полисопряженные системы меняются не только их емкостные характеристики, но и способность проводить электрический ток. Соответствующие зависимости G от p для исследованных полимеров и иода приведены на рис. 2 и 3. Видно, что в результате допирования абсолютные значения G возрастают. Кроме того, после введения иода в полимерную матрицу влияние высокого давления на проводимость усиливается, причем для всех изученных нами полимеров значения G растут с увеличением p . Эти изменения, как и обсуждавшиеся выше изменения емкости, обратимы: после снятия нагрузки проводимость уменьшается до значений, полученных при атмосферном давлении для предварительно опрессованных образцов. Отметим, что в том случае, когда допированные образцы, подвергнутые в течение 1,5 ч обработке высоким давлением, оставляли на 16 ч в разгруженном состоянии, влияние давления как на их проводимость, так и на диэлектрическую постоянную проявлялось при существенно больших p , чем при сжатии аналогичных образцов, не испытавших релаксации (рис. 4, кривые 3 и 2). Это, по-видимому, связано со значительным уменьшением концентрации иода в системе вследствие его высокой летучести.

Резкое возрастание проводимости допированных полимеров наблюдало-

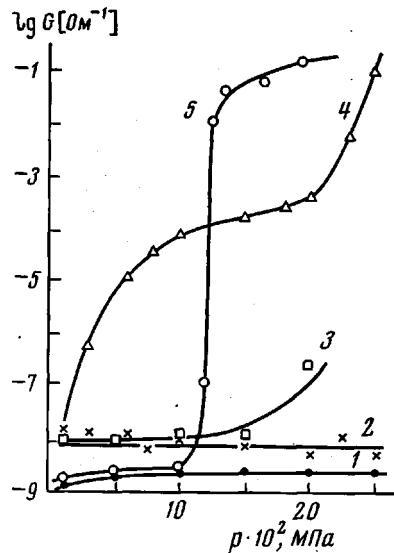


Рис. 2

при давлениях, близких к тем, которые вызывают переход иода в металлическое состояние [8, 9]. В этой связи интересно, что после додирования G некоторых из изученных полисопряженных систем при $p=2 \cdot 10^3$ МПа может совпадать или даже превышать проводимость самого додирирующего агента при том же давлении, как, например, для ПДФБ и ПТА.

Рассмотрение всей совокупности полученных результатов показывает, что вид зависимости G от p и наибольшие значения проводимости, достигнутые в наших экспериментах, определяются в основном строением молекул полимера, а не его надмолекулярной структурой. Об этом свидетельствуют два факта: слабое изменение проводимости при сжатии предварительно опрессованных образцов, не содержащих иод, а также совпадение зависимостей G от p для гомогенно додированных таблеток и для слоистых

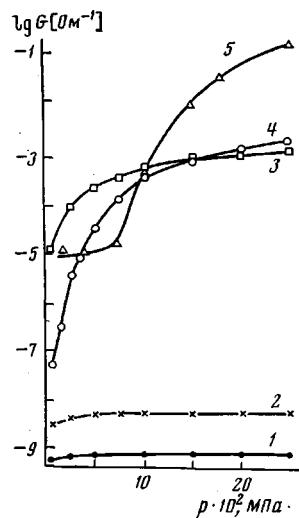


Рис. 3

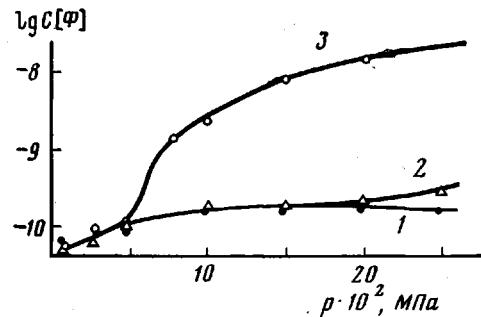


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость проводимости G от давления p для ПТА (1), ПДФБ (2), ПДФБ, додированного иодом, после релаксации в течение 16 ч в разгруженном состоянии (3), ПДФБ, додированного иодом (4), и ПТА, додированного иодом (5)

Рис. 4. Изменение зависимости емкости C от давления p со временем для ПДФБ (1), ПДФБ, додированного иодом, после релаксации в течение 16 ч в разгруженном состоянии (2) и ПДФБ, содержащего иод, через 1,5 ч после додирования (3)

систем типа полимер — иод — полимер. Последнее обстоятельство свидетельствует также о том, что комплексы с переносом заряда, которые могут образоваться при додировании исследованных нами полимеров, не играют решающей роли в механизме увеличения электропроводности в условиях высокого давления.

Для выяснения причин изменения электрофизических свойств додированных полимеров с системой сопряжения при их сжатии существенным, на наш взгляд, является изменение зонной структуры вещества матрицы и додирирующего агента. Как известно [9], переход иода в высокопроводящее состояние сопровождается перекрытием его валентной зоны и зоны проводимости. С другой стороны, при воздействии высокого давления на сопряженные системы ширина их запрещенной зоны уменьшается [10]. В результате при сжатии картина энергетических зон на границе между частицами иода и полимера будет сильно отличаться от картины при атмосферном давлении. Поэтому в условиях высокого давления при контакте иод — полимер можно ожидать весьма специфических поверхностных явлений. В частности, не исключено, что в таких условиях происходит инъекция электронов из частиц иода, находящихся в высокопроводящем (металлическом) состоянии, в зону проводимости полимерной матрицы, где подвижность носителей тока велика из-за благоприятных условий для межмолекулярного сопряжения, реализуемых при высоком давлении [3, 4]. Таким образом, в рамках предполагаемого механизма воздействие высокого

давления приводит как к повышению концентрации электронов, так и к увеличению их подвижности. Следствием этого является возрастание электропроводимости допированных иодом полисопряженных систем при их сжатии. Что же касается изменения величины диэлектрической постоянной в условиях высокого давления, то это может быть вызвано образованием объемного заряда на границе частиц иода с полимерной матрицей. Однако для окончательных выводов относительно механизма обнаруженного явления необходимы дополнительные исследования, которые сейчас находятся в стадии подготовки.

Авторы благодарят М. И. Черкашина и В. М. Мисина за предоставленные образцы полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Park Y.-W., Heeger A. J., Druy M. A., Mac Diarmid A. G. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 2, p. 946.
2. Brokman A., Weger M., Maron G. Polymer, 1980, v. 21, № 10, p. 1114.
3. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 3, с. 616.
4. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 1, с. 119.
5. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 12, с. 2840.
6. Ениколопян Н. С., Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А. Письма в Ж. эксперим. и теор. физ., 1981, т. 33, вып. 10, с. 508.
7. Bhadra T. C. Indian J. Phys., 1975, v. 49, № 4, p. 746.
8. Balchan A. C., Drickamer H. G. J. Chem. Phys., 1961, v. 3, № 6, p. 1948.
9. Верещагин Л. Ф., Зубова Е. В. Физика твердого тела, 1980, т. 2, № 8, с. 2776.
10. Bradley E. S., Grace J. D., Munro D. C. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, № 4, p. 776.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.IV.1981

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON SOME ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS WITH THE SYSTEM OF CONJUGATION DOPATED BY IODINE

Zhorin V. A., Beshenko S. I., Berlin Yu. A.,
Yenikolopyan N. S.

Summary

The influence of pressure p up to $2.5 \cdot 10^3$ MPa on dielectric constant ϵ and conductivity G of the variety of polymers with the system of conjugation doped by iodine has been studied. Polyphenyl acetylene synthesized on iron acetyl acetonate, polyacetylene synthesized on the Ziegler catalyst, anionic polytolane and polydiphenyl butadiene were studied. An increase of ϵ and G values and their significant dependence on p were found. The possible mechanism of this phenomenon is discussed.