ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 2

УДК 541.64:539.3:537

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТАЛОЦИАНИНОВ

Жорин В. А., Есшенко С. И., Макарова Л. И., Шерле А. И., Берлин Ю. А., Ениколопян Н. С.

Изучено влияние высокого давления, в том числе в сочетании с деформацией сдвига, на проводимость G и емкость C безметаллических полифталоцианинов, отличающихся размеров, упорядоченностью и степенью сшивания макромолекул. Обнаружено, что как G, так и C исследованных полимеров возрастают по мере их сжатия. Аналогичное явление наблюдается при совместном воздействии на полифталоцианины высокого давления и сдвиговых деформаций. Однако в последнем случае для изменения G требуется меньшее давление, чем при одном только сжатии вещества. Спектральные исследования показывают, что влияние давления, а также деформации нагруженных образцов на их электрофизические свойства не связано с химической структурой полифталоцианинов, а обусловлено, по-видимому, изменением среднего расстояния между областями непрерывного сопряжения. Установлено, что размеры таких областей могут быть увеличены за счет предварительной термообработки полифталоцианинов.

В связи с проблемой создания полимерных материалов с разнообразными электрофизическими параметрами в настоящее время ведутся широкие исследования электрических свойств различных высокомолекулярных соединений, в том числе полимеров с системой сопряжения. Одним из наиболее ярких представителей полимеров этого класса являются полиазапорфины, полупроводниковые свойства которых неоднократно обсуждались в литературе (см., например, работы [1, 2]). В частности, было показано, что электропроводность безметаллических и металлосодержащих полифталоцианинов (**ПФЦ**), так же как и электропроводность их низкомолекулярных аналогов, возрастает под давлением 10^3—10^4 МПа [3, 4]. Кроме того, было обнаружено, что электрические свойства порфиразинов и порфинов не только весьма чувствительны к высокому давлению, но могут существенно изменяться при совместном воздействии высоких давлений и деформации сдвига, причем в последнем случае для перехода в состояние металлического типа требуется существенно меньшее сжатие вещества [5—7].

В свете изложенного представляет интерес изучить влияние указанных выше физических факторов на проводимость и емкостные характеристики различных полиазапорфинов. Учитывая, что электрические свойства тонких таблеток этих соединений сильно зависят от структуры полимеров [8], в качестве объектов исследования были выбраны безметаллические полифталоцианины, отличающиеся размером, упорядоченностью и степенью сшивания макромолекул. Характеристики исследованных веществ приведены в табл. 1 и на рис. 1. Полимер 1 в таблице — аморфный ПФЦ ленточной структуры, растворимый в ДМФА, 2 — аморфный полимер, нерастворимый в органических растворителях и 3 — кристаллический нефракционированный ПФЦ, нерастворимый в нитробензоле. Для сравнения был исследован также низкомолекулярный аналог ПФЦ — безметаллический фталоцианин (**ФЦ**).

ПФЦ получали полициклотетрамеризацией тетранитрила пиромеллитовой кислоты как в массе [9] (полимер 1 и 2), так и в растворе в нитробензоле (полимер 3) в течение 10 ч. Полимеризацию в массе проводили в запаянных ампулах при 300° в присутствии 1 (полимер 1) и 200 мол.% мочевины (полимер 2).

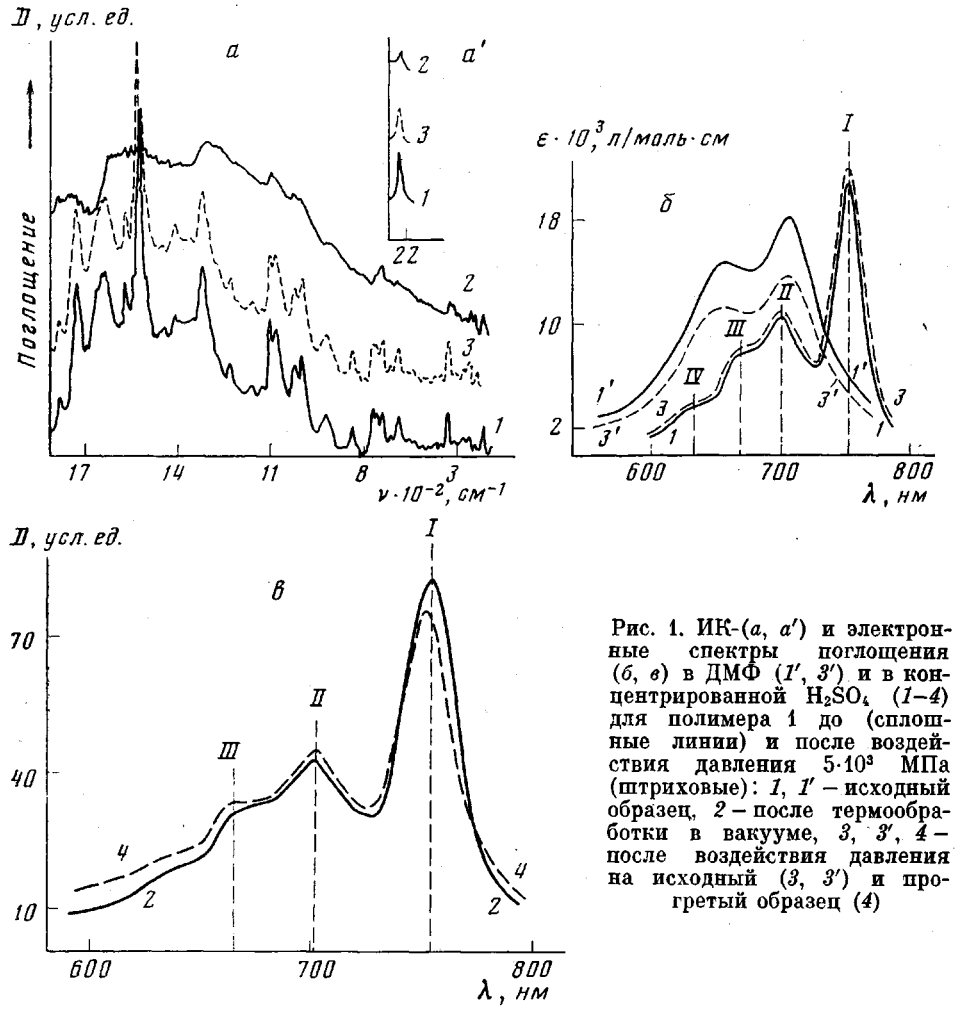

Рис. 1. ИК-(*а*, *а'*) и электронные спектры поглощения (*б*, *в*) в ДМФ (*1'*, *3'*) и в концентрированной H_2SO_4 (*1–4*) для полимера 1 до (сплошные линии) и после воздействия давления $5 \cdot 10^3$ МПа (штриховые): *1*, *1'* – исходный образец, *2* – после термообработки в вакууме, *3*, *3'*, *4* – после воздействия давления на исходный (*3*, *3'*) и прогретый образец (*4*)

Реакционную массу обрабатывали последовательно кипящим спиртом, кипящим ацетоном и кипящим ДМФ.

Полимер 1 представляет собой фракцию ПФЦ, растворимую в ДМФ и высаженную из этого растворителя CCl_4. Полимер 2 нерастворим в указанных растворителях. Полимер 3 является нефракционированным продуктом, выпадающим в осадок по мере протекания реакции.

Все полимеры тщательно промывали кипящим спиртом и высушивали.

Термообработку полимеров 1 и 2 проводили при 450° и 10^{-3} тор до постоянного веса.

ФЦ является реактивным продуктом, который очищали вакуумной возгонкой.

ИК-спектры снимали на приборе «Specord IR-75» на образцах в виде таблеток с KBr в соотношении 1,5 : 400.

Количество свободных нитрильных групп оценивали по интегральной интенсивности полосы при 2230 $см^{-1}$ ($K_{C\equiv N}$) способом, аналогичным использованному в работе [9].

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в 10-миллиметровых кюветах в растворе в концентрированной H_2SO_4.

Проводимость G и емкость C исследуемых образцов определяли непосредственно в условиях их одноосного сжатия, а также при совместном воздействии на перечисленные выше вещества высокого давления в сочетании с деформацией сдвига по методике, описанной ранее [10, 11]. Эксперименты проводили на установке типа наковален Бриджмена при давлениях $p = 2 \cdot 10^{-2} – 6 \cdot 10^3$ МПа и комнатной температуре. Сдвиг осуществляли поворотом одной из наковален на заданный угол α.

На рис. 2 представлена зависимость проводимости G образцов ПФЦ и ФЦ от давления p. Как следует из полученных данных, воздействие высокого давления приводит к возрастанию электропроводности всех изученных соединений на два – четыре порядка, причем кривые $G = f(p)$ имеют два характерных участка. При $p \leqslant 10^3$ МПа проводимость нелинейно увеличивается с ростом давления в координатах $\ln G – p$, что, по-видимому,

Таблица 1

Влияние высокого давления и термообработки в вакууме на растворимость и спектральные характеристики ПФЦ

Полимер, №	Растворимость в концентрированной H_2SO_4 и в ДМФ, г/100 мл	K_{2230}, $см^{-1}$		D_I/D_{II}, D_I/D_{III}, D_I/D_{IV}^*	
		исходный образец	после воздействия давления $5 \cdot 10^3$ МПа	исходный образец	после воздействия давления $5 \cdot 10^3$ МПа
1	– (1,4)	144,9	130,3	1,96; 2,68; 5,6	1,97; 2,68; 5,4
1 после прогревания	<0,004 (0)	42,1	40,8	1,87; 2,56; 4,68	1,76; 2,27; 3,59
2	1,2	<8	–	1,54; 2,04; 3,34	1,60; 2,14; 3,66
2 после прогревания	0,02	–	–	1,50; 1,88; –	1,50; 1,96; –
3	–	281,4	204,0	2,04; 2,94; 6,65	2,02; 2,83; 6,00
ФЦ	–	0	0	1,24; 3,53; 3,31	1,26; 3,30; 3,23

* Отношение оптических плотностей полос электронных спектров поглощения, снятых в концентрированной H_2SO_4 (рис 1, *б*, *в*).

связано с уменьшением межзерновых сопротивлений при прессовании порошков ПФЦ. Действительно, при втором и последующих сжатиях одного и того же образца, когда формирование таблетки полностью закончено, указанный участок не наблюдается. При $p>10^3$ МПа проводимость образцов возрастает по закону

$$G=G_0 \exp(\beta p), \qquad (1)$$

где G_0 – проводимость изученных полимеров при $p=0$, а β – эмпирический параметр.

Описанные изменения обратимы – после сброса давления величина G уменьшается до значений, полученных перед началом сжатия образцов.

Изучение ИК- и электронных спектров поглощения исследуемых соединений показало, что при высоких давлениях химическая структура элементарного звена сохраняется при незначительном уменьшении числа свободных концевых групп (табл. 1, рис. 1).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, высокое давление вызывает изменение кристаллической структуры ПФЦ. Однако это обстоятельство, по-видимому, не является основной причиной роста величины G по мере сжатия образцов, хотя и не исключено, что оно может иметь второстепенное значение для понимания механизма обнаруженного явления. На правомерность такого вывода указывают два факта. Во-первых, как уже отмечалось выше, наблюдаемые в наших опытах изменения G обратимы, тогда как изменения кристаллической структуры носят необратимый характер. Во-вторых, несмотря на то что после сжатия для одних полимеров степень упорядоченности увеличивается, а для других – уменьшается, вид зависимости $G=f(p)$ для всех образцов ПФЦ при повторном нагружении образцов остается неизменным.

Для объяснения влияния высокого давления на проводимость ПФЦ следует принять во внимание, что электропроводность полимеров такого типа определяется эффективностью переноса электрона как внутри областей непрерывного сопряжения, так и между ними. Поскольку при сжатии из-за сближения молекулярных слоев величина перекрывания π-орбиталей возрастает, вероятность преодоления носителями тока потенциальных барьеров между областями непрерывного сопряжения увеличивается и поэтому перенос электрона между ними облегчается. Следствием этого является повышение проводимости рассматриваемых полисопряженных систем под давлением. Иными словами, наблюдается картина, описанная ранее для низкомолекулярных ПФЦ [7].

Как видно из данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 2, величина параметра β, входящего в выражение (1), практически одинакова для всех исследованных соединений, за исключением полимера 2, и не зависит от их кристаллической структуры и размера молекул. Для полимера 2 значение β в ~1,5 раза выше, чем для остальных образцов ПФЦ, что ука-

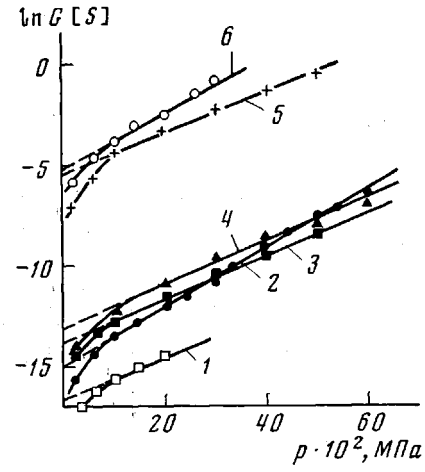

Рис. 2

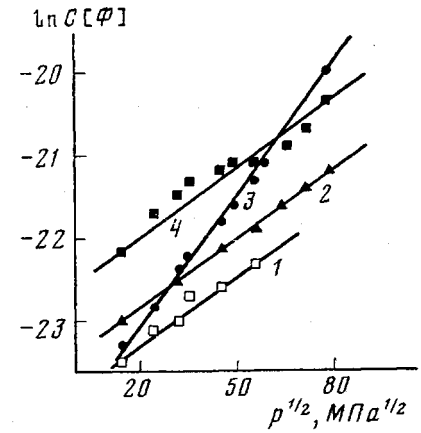

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость электрической проводимости от приложенного давления для ФЦ (1) и его полимерных аналогов 1 (*3*, *5*), 2 (*2*, *6*) и 3 (*4*), до (*2–4*) и после прогревания (*5*, *6*)

Рис. 3. Зависимость емкости от приложенного давления для ФЦ (*1*) и его полимерных аналогов 1 (*2*), 2 (*3*) и 3 (*4*)

зывает на зависимость этого параметра от химической структуры макромолекулы. По-видимому, наличие большого числа легко поляризующихся при воздействии давления групп —NH—C(=O)—NH—, NH₂—C(=O)—N< и др. делает проводимость содержащих их полимеров более «чувствительной» к одноосному сжатию, чем проводимость других веществ.

Рассмотренные выше данные и их интерпретация хорошо согласуются с результатами измерений емкостных характеристик ПФЦ в условиях высокого давления. Как видно из рис. 3, для всех исследованных полимеров емкость в ходе сжатия увеличивается в соответствии с формулой

$$C \doteq C_0 \exp(\gamma p^{1/2}), \qquad (2)$$

которая может быть получена теоретически в рамках модели прыжкового транспорта носителей тока в полисопряженных системах [12]. Здесь C_0 — емкость образцов при $p=0$, а γ — эмпирический параметр. Поскольку сжимаемость большинства органических веществ слабо меняется в области $p \leqslant 6 \cdot 10^3$ МПа [13], выражение (2) описывает по-существу зависимость диэлектрической постоянной $\varkappa$ от давления [1].

Из качественных соображений понятно, что чем больше пространственная делокализация π-электронов, тем легче поляризуются области сплошного сопряжения. С другой стороны, как уже упоминалось выше, проводимость ПФЦ также возрастает по мере увеличения π-электронной делокализации. В результате должна существовать корреляция между $\varkappa$ и G. Более того, следует ожидать, что чувствительность диэлектрической постоянной к давлению будет больше для того вещества, проводимость которого сильнее увеличивается в ходе сжатия. Отсюда, в частности, следует, что значение эмпирического параметра γ должно быть выше для полимеров, которые характеризуются большей величиной параметра β. Как видно из сопоставления данных, приведенных на рис. 2 и 3, а также в табл. 2, полученные экспериментальные результаты полностью подтверждают сделанные выводы.

[1] Следует, однако, подчеркнуть, что малые изменения сжимаемости могут существенно сказаться на вероятности перехода электрона между областями непрерывного сопряжения из-за экспоненциальной зависимости ее величины от средней толщины межмолекулярных барьеров.

Отметим, что термическая обработка ПФЦ в вакууме повышает их проводимость на три — четыре порядка при неизменной величине параметра β. Это отчетливо видно при сравнении кривых *3* и *5*, а также кривых *2* и *6*, показанных на рис. 2.

Исследование прогретых полимеров показало, что ПФЦ ленточной структуры после термообработки при 450° теряют свою растворимость в органических растворителях. Растворимость в концентрированной H_2SO_4 уменьшается. ИК-спектры становятся менее разрешенными — усиливается общий фон, наблюдается значительное уменьшение концентрации свободных нитрильных групп (рис. 1, табл. 1). Тем не менее для фракции про-

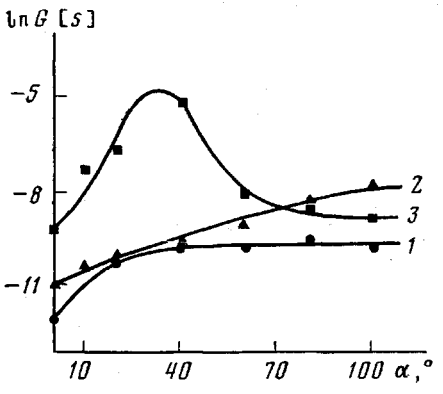

Рис. 4. Зависимость электрической проводимости от угла поворота наковален при совместном воздействии высокого давления (p=2·10³ МПа) и сдвиговых деформаций на полимер 2 (*1*), 3 (*2*) и 1 (*3*)

гретого ПФЦ, растворимой в концентрированной H_2SO_4, вид электронного спектра поглощения сохраняется (рис. 1, *в*).

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что при термообработке ПФЦ в вакууме наряду с удалением растворителя, мономера и т. п. происходит отщепление концевых групп и, по-видимому, последующее сшивание макромолекул. Можно предположить также, что прогревание образцов вызывает деполимеризацию, которая сопровождается образованием дополнительных макроциклов. Указанный процесс приводит к уменьшению числа незациклизованных фрагментов макромолекулы, ленточные ПФЦ переходят в плоскосетчатые, пространственная протяженность последних возрастает. Все это способствует увеличению размера областей непрерывного сопряжения, что в свою очередь увеличивает проводимость ПФЦ после их термообработки, как это наблюдалось и ранее [2].

Совпадение значений β для прогретых и непрогретых образцов, так же как и корреляция этого параметра с γ, может, по-видимому, служить дополнительным подтверждением зависимости параметра β от химической структуры звена, не меняющейся при термообработке полимера.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что важным обстоятельством, способствующим повышению абсолютных значений проводимости изученных ПФЦ в отсутствие внешнего давления является уменьшение дефектности их структуры. В то же время «тензочувствительность» указанных полимеров зависит в основном от природы и толщины межмолекулярных, а в случае соединений с сетчатой

Таблица 2

Параметры, характеризующие проводимость и емкость ФЦ и его полимерных аналогов в условиях высокого давления

Полимер, №	G_0, S	$\beta \cdot 10^3$, МПа$^{-1}$	$C_0 \cdot 10^{11}$, $Ф$	$\gamma \cdot 10^2$, МПа$^{-1/2}$
1	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	1,0	6,9	2,8
2	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	1,5	3,4	5,2
3	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	1,0	16	2,8
1 после прогревания	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,0	–	–
2 после прогревания	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,5	–	–
ФЦ	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$	1,0	4,3	2,8

структурой — межплоскостных барьеров, преодолеваемых электронами при их миграции по веществу.

Благоприятную для межмолекулярного переноса электрона упаковку макромолекул удается получить не только при одноосном сжатии образцов ПФЦ, но и при совместном воздействии на них высоких давлений и деформации сдвига. Однако в последнем случае для реализации такой упаковки требуется гораздо меньшее давление. Если сравнить изменения величины G полимеров, вызванные высоким давлением (рис. 2) и совместным действием высокого давления и сдвига (рис. 4), то оказывается, что деформация нагруженных образцов путем поворота наковален на угол, равный всего 20°, при $p=2\cdot10^3$ МПа приводит к такому же росту их проводимости, как увеличение одного только давления дополнительно еще на $4\cdot10^3$, 10^3 и $1{,}5\cdot10^3$ для полимеров 1, 2 и 3 соответственно. Оценки показывают, что при этом степень деформации образца не превышает 10.

Интересно, что аморфный ПФЦ ленточной структуры является единственным среди изученных полимеров соединением, для которого кривая $G=f(\alpha)$ имеет четко выраженный максимум. На основе имеющихся экспериментальных данных в настоящее время трудно дать однозначное объяснение этому факту, но можно предположить, что создаваемая на начальной стадии деформации ПФЦ упаковка ленточных макромолекул, которая ответственна за сравнительно высокую проводимость названных полимеров, при дальнейшем воздействии высоких давлений и сдвиговых деформаций разрушается, что в свою очередь вызывает ухудшение проводящих свойств образца.

Таким образом, электропроводность исследованного класса полимеров можно (это неоднократно обсуждалось [1]) повысить как за счет увеличения размеров областей непрерывного сопряжения, так и путем уменьшения расстояния между ними. Первая возможность осуществляется обычно различными приемами в ходе синтеза и последующей обработки, вторая — воздействием на уже полученный полимер высокого давления, в том числе в сочетании с деформацией сдвига. Следует при этом иметь в виду, что введение в структуру полимера легко поляризующихся группировок повышает «тензочувствительность» его электрофизических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Богуславский Л. И., Ванников А. В.* Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968, с. 6.
2. *Берлин А. А., Шерле А. И.* Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 11, с. 2087.
3. *Bradley R. S., Grace J. D., Munro D. C.* Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, № 472, p. 776.
4. *Norrell C. J., Pohl H. A., Thomas M., Berlin K. D.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 5, p. 913.
5. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 3, с. 616.
6. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 1, с. 119.
7. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* Ж. физ. химии, 1981.
8. *Дулов А. А., Шерле А. И., Эпштейн В. Р.* Электрохимия, 1981.
9. *Шерле А. И., Промыслова В. В., Шапиро Н. И., Эпштейн В. Р., Берлин А. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1258.
10. *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.
11. *Ениколопян Н. С., Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А.* — Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 1, с. 146.
12. *Pohl H. A., Wyhof J. R.* J. Polymer. Sci., A-1, 1972, v. 10, № 2, p. 387.
13. *Bhadra T. C.* Indian J. Phys., 1975, v. 49, № 4, p. 746.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
19.X.1981

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE AND SHEAR STRAINS ON SOME ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYPHTHALOCYANINES

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

Summary

The influence of high pressure and shear strain on conductivity G and capacitance C of non-metallic polyphthalocyanines, PPC with macromolecules of different length, ordering and degree of crosslinking has been studied. Both G and C of polymers under study were found to increase with their compression. The analogous phenomenon is observed at the simultaneous action of high pressure and shear strain. In the last case the change of G requires the lesser pressure, than at the single compression. The spectral studies show that the effect of pressure and strain of loaded samples on their electrophysical properties does not depend on the chemical structure of PPC, but is a result of the change of the average distance between regions of continuous conjugation. The dimensions of these regions can be increased by preliminary thermal treatment of PPC.