

УДК 541.64:537.2

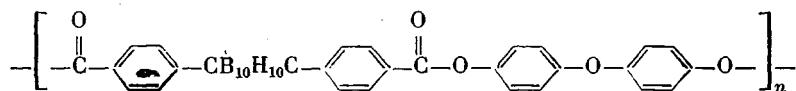
**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ**

*Воищев В. С., Валецкий П. М., Белоглазов В. А.,
Сидоренко В. И., Виноградова С. В.*

Методами электрической спектроскопии исследована электропроводность твердых продуктов пиролиза, образующихся при термообработке карборансодержащего полиарилата. Прогревание образцов сопровождается существенной реорганизацией их строения с образованием протяженных областей ароматических кольцевых структур.

При пиролизе органических продуктов, в частности полимеров, происходит глубокая перестройка их структуры с образованием больших по протяженности участков графитоподобных кольчадых систем. Конечная структура пиролизатов зависит от строения исходных полимеров и условий пиролиза [1, 2]. Одним из результатов пиролиза может быть появление у пиролизата полупроводниковых свойств [3, 4], что в свою очередь свидетельствует об образовании упорядоченных структур той или иной степени совершенства. С этой точки зрения интересными объектами для получения такого типа продуктов могут быть полимеры с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи, которые отличаются не только высоким выходом твердого остатка при пиролизе, но и большой структурной упорядоченностью твердых пиролизатов [5]. Изучение электрических свойств этих пиролизатов в зависимости от условий термообработки дает дополнительную информацию о протекающих в полимерной матрице структурных преобразованиях.

В данной работе исследована электропроводность твердых пиролизатов, образующихся при термообработке карборансодержащего полиарилата



Карборансодержащий полиарилат с $M_w = 3,7 \cdot 10^4$ и $T_g = 260^\circ$ получали низкотемпературной акцепторно-катализитической поликонденсацией дихлорангидрида 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана с 4,4'-диоксидифенилоксидом в ацетоне в присутствии триэтиламина. Температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации и электропроводность образцов измеряли по методике, описанной в работе [6], электропроводность высокоомных образцов — тетраомметром Е6-14, а низкоомных — с помощью моста сопротивлений Р-316. Термообработку образцов в виде пленки осуществляли в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} тор в течение 1 ч при 600, 900 и 1200° , нагревание образцов до указанных температур проводили со скоростью 5 град/мин.

Ароматические ядра в полимерной цепи разделены сложноэфирными группами, не передающими по цепи π-сопряжения, в результате чего исходная система является малосопряженной и полупроводниковых свойств не обнаруживает [6]. В отличие от порошкообразных продуктов пиролиза на основе высокотермостойких пленочных полигетероариленов (полиарилатов, полипиромеллитимидов, полибензоксазолов и многих других полимеров) полученные при указанных температурах пиролизаты карборансодержащего полиарилата сохраняют форму исходных образцов (наблюдается лишь незначительная усадка) и представляют собой достаточно проч-

ные пластиинки черного цвета, а образцы, прогретые при 1200° , приобретают металлический блеск.

На наш взгляд, фактором, обеспечивающим пиролизатам карборансодержащих полимеров сохранение формы исходных образцов в виде, например, пленки, является высокий выход твердых остатков (так называемых «коксов») при пиролизе. Это обусловлено формированием в полимерах уже при $300-350^{\circ}$ густосетчатой системы за счет взаимодействия карборановых и фениленовых групп с образованием термически устойчивых связей В—С и В—В [7,8]. В матрице таких полимеров летучие продукты деструкции претерпевают вторичные превращения, что обуславливает в целом незначительные потери веса.

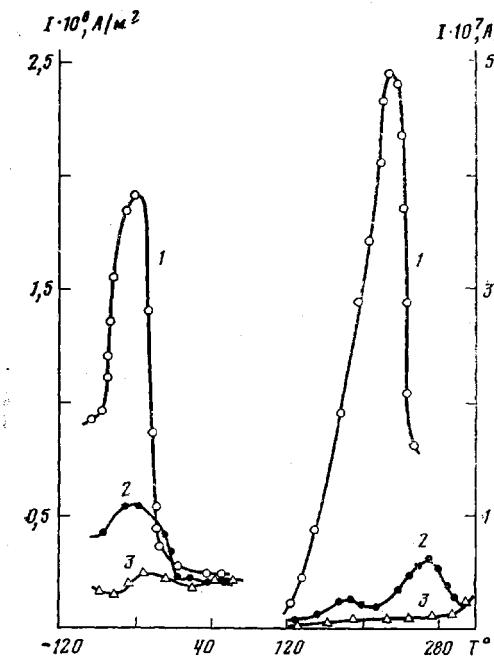


Рис. 1

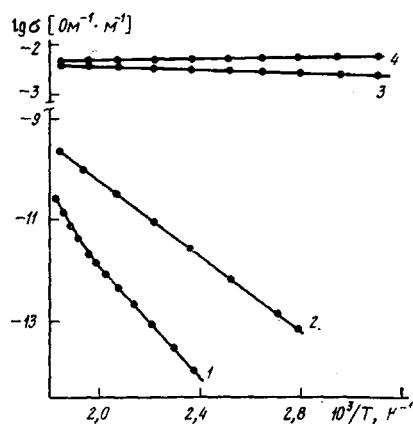


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации исходной (1) и прогретой при 280 (2) и 310° (3) пленки карборансодержащего полиарилата

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности исходной (1) и прогретой при 600 (2), 900 (3) и 1200° (4) пленки карборансодержащего полиарилата

Участие карборановых фрагментов в образовании пространственной сетки подтверждают также результаты исследований температурных зависимостей токов термостимулированной деполяризации образцов, прогретых при 280 и 310° в течение 1 ч и экстрагированных от золь-фракции (рис. 1). На этом рисунке представлены для сравнения температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации для исходного карборансодержащего полиарилата. Ранее [6] было показано, что максимум в области -50° обусловлен подвижностью m -карборановых ядер. Поэтому существенное уменьшение интенсивности этого максимума для образца полиарилата, прогретого при 280° , и полное его исчезновение после прогревания при 310° может свидетельствовать о том, что в образовании пространственной сетки принимают участие карборановые ядра, вследствие чего их подвижность существенным образом затормаживается. На образование пространственной сетки указывает также изменение интенсивности и положения на температурной оси максимума тока термостимулированной деполяризации, обусловленного размягчением полимера. Прогревание при 280° не только приводит к уменьшению интенсивности этого максимума почти на порядок, но и смешает его в сторону более высоких температур на 35° . Несомненно, что увеличение температуры размягчения после прогревания

обусловлено сшиванием полимера¹. Отсутствие максимума тока термостимулированной деполяризации в области высоких температур для образца, прогретого при 310°, указывает на высокую степень сшивания *m*-карборанодержащего полиарилата. Необходимо, однако, отметить, что в ИК-спектрах прогретых при этих температурах образцов сохраняется интенсивная полоса поглощения в области 2600 см⁻¹, характерная для валентных колебаний В—Н-связей карборанового ядра.

Прогревание при 600° приводит к ~16%-ной потере веса по сравнению с исходной пленкой, при 900° потери веса составляют ~23% и при дальнейшем прогревании вообще не наблюдаются. Это свидетельствует о прекращении выделения летучих продуктов, но ничего не говорит о степени завершенности реорганизации внутренней структуры полимера.

Чувствительным индикатором структурных преобразований в полимерах является метод электропроводности, который позволяет судить о внутренних структурных перестройках после всех ступеней термообработки.

На рис. 2 представлены температурные зависимости электропроводности *σ* исследованных пиролизатов и исходного полимера. Ранее [6] было показано, что излом на зависимости $\lg \sigma - T^{-1}$ при ~240° обусловлен размягчением полимера. После прогревания при 600° вследствие перегруппировок, приводящих к образованию конденсированных многоядерных систем, электропроводность образца возрастает во всем исследуемом интервале температур. Зависимость $\lg \sigma - T^{-1}$ линейна вплоть до 350°. Термическая энергия активации электропроводности *E* незначительно уменьшается по сравнению с этой величиной, измеренной на исходном образце в стеклообразном состоянии (с 105 до 70 кДж/моль). Хорошо известно, что электропроводность органических полупроводников возрастает, а термическая энергия активации уменьшается с увеличением степени π-сопряжения молекул [9]. Поэтому сравнительно небольшое изменение величины электропроводности и энергии активации образцов, прогретых при 600°, свидетельствует о невысокой степени реорганизации внутренней структуры, приводящей к образованию конденсированных многоядерных систем в твердом пиролизате.

Для образца, прогретого при 900°, электропроводность при 150° возрастает на ~12 порядков по сравнению с исходным полимером, при этом процесс электропроводности становится практически безактивационным ($E \approx 2,89$ кДж/моль). По абсолютной величине электропроводность этого пиролизата в соответствии с классификацией, данной в работе [9], лежит вблизи границы между полупроводниками и металлами.

Наблюдаемое изменение электропроводности обусловлено образованием высокосопряженных многоядерных систем в пиролизате. Особый интерес представляют результаты исследования образцов, прогретых при 1200°. По абсолютной величине электропроводность этих образцов незначительно возрастает по сравнению с образцами, полученными при 900°, однако после прогревания при 1200° наблюдается отрицательный температурный коэффициент сопротивления α , равный 0,12 град⁻¹, т. е. с увеличением температуры электропроводность образцов не возрастает, как у типичных полупроводниковых материалов, а уменьшается, что характерно для материалов с металлическим характером электропроводности. Следовательно, прогревание образцов в интервале температур 900–1200° сопровождается существенной реорганизацией их внутренней структуры. Величина термо-Э.Д.С. при 100° для образцов, полученных при 1200 и 900°, составляет $6,8 \cdot 10^{-6}$ и $9,3 \cdot 10^{-6}$ В/град соответственно. Знак термо-Э.Д.С. указывает на то, что основными носителями электрического тока в исследуемых образцах являются электроны.

Таким образом, в процессе пиролиза карборансодержащего полиарилата в результате реорганизации его внутренней структуры образуются протяженные области ароматических кольцевых систем, пространственно сшитых между собой остатками карборановых фрагментов.

¹ Ранее методом набухания в парах «хорошего» растворителя были определены значения M_c гель-фракций исследуемого карборансодержащего полиарилата: $M_c = 2800$ (при 280°) и 960 (при 310°) [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеканова В. Ф., Фиалков А. С. Успехи химии, 1971, т. 40, № 5, с. 777.
2. Смирнов В. Н., Тян Л. С., Фиалков А. С., Галкина Т. Ю., Галеев Г. С. Успехи химии, 1976, т. 45, № 10, с. 1731.
3. Bruck S. D. Polymer Preprints, 1965, v. 6, № 1, p. 28.
4. Bruck S. D. Polymer, 1965, v. 6, № 5, p. 319.
5. Стрельченко Л. С., Сидоренко В. И., Генин Я. В., Калачев А. И., Пшеничkin П. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1229.
6. Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сидоренко В. И., Воищева О. В., Сажин Б. И., Валецкий П. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 423.
7. Сидоренко В. И., Васюкова Н. И., Кузаев А. И., Некрасов Ю. С., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 884.
8. Сидоренко В. И. Дис. на соискание ученой ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС им. А. Н. Несмиянова АН СССР, 1981. 200 с.
9. Гутман Ф., Лайонис Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970, с. 47.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
17.II.1983

ELECTRIC PROPERTIES OF THE PRODUCTS OF PYROLYSIS OF CARBORANE-CONTAINING POLYARYLATES

*Voitschev V.S., Valetskii P.M., Beloglazov V.A.,
Sidorenko V.I., Vinogradova S.V.*

Summary

Electroconductivity of the solid pyrolysis products, produced at thermal treatment of carborane-containing polyarylate, was investigated by the method of electric spectroscopy. The heating of the samples was accompanied by essential reorganization of their structure, protracted regions of aromatic ring structures having been formed.