

УДК 541.64:542.954:537.5

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(ДИФЕНИЛАМИН)СУЛЬФИДА

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А.,
Бахмутов В. И., Юферов А. М., Тюрин А. Г.,
Журавлева Т. С., Ваников А. В.

Поликонденсацией дифениламина с серой в массе в присутствии AlCl_3 при 225° получен растворимый в N-метилпирролидоне, гексаметаполе и ДМСО пленкообразующий ароматический полимер — поли(дифениламин)сульфид. Методами ИК-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, масс-спектрометрии доказана структура полимера. Подробно изучены электрические и фотоэлектрические свойства пленочных образцов полученного поли(дифениламин)сульфида.

Ранее поли(амино)фениленсульфиды были синтезированы прямой поликонденсацией анилина серой в массе [1, 2]. В литературе имеется также сообщение о высокотемпературной поликонденсации дифениламина с серой, приводящей к электропроводящему полифенотиазину [3].

Поскольку поликонденсация ароматических углеводородов с серой может протекать в более мягких условиях при использовании катализаторов электрофильного типа [4], представлялось целесообразным провести взаимодействие дифениламина с серой в присутствии AlCl_3 и исследовать строение и свойства образующихся продуктов.

Поликонденсацию дифениламина с серой в присутствии AlCl_3 в мольном соотношении 1 : 2 : 1 проводили в массе при 225° в течение 4 ч. Полученный в результате реакции продукт представляет собой черный, аморфный (по данным рентгеноструктурного анализа) порошок, растворимый в N-метилпирролидоне, гексаметаполе (ГМФА), ДМФА и нерастворимый в ароматических и галоидированных углеводородах. Приведенная вязкость его раствора в N-метилпирролидоне при 25° 0,14—0,16 дL/g, а для поли-1,4-фениленсульфида этим значениям вязкости соответствуют $M_n=13\,900$, $M_w=24\,800$ [5]. Вследствие ограниченного круга растворителей и окрашенности раствора непосредственно определить молекулярную массу не удалось. По данным термомеханических испытаний полимер не размягчается до температуры разложения, и его деформация при 450° составляет 15—20 %. Согласно данным ТГА, полимер не имеет потерь в весе при нагревании на воздухе до 350° .

В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в области 740 и 820 cm^{-1} , сочетание которых характерно для орто-замещенных бензольных колец; 1080 — фенил-серы; 1470 и 1570 — бензольные циклы; 3200—3400 — вторичные аминогруппы. Полоса очень слабой интенсивности при 860 cm^{-1} относится, вероятнее всего, к 1,2,4-трехзамещенным кольцам, которые могут присутствовать в концевых группах полимера. Исходя из этого можно предположить, что полученный полимер содержит в цепи преимущественно 2,2'-дифениленаминовые фрагменты, соединенные атомами серы; образование этих фрагментов происходит за счет полисульфидирования дифениламина в орто-положение бензольных колец через промежуточную стадию образования фенотиазина.

Получение фенотиазина из дифениламина, серы и AlCl_3 известно из литературы [6], и в нашем случае часть его сублимируется из реакционной массы на стенках колбы в виде пластинчатых кристаллов, темпера-

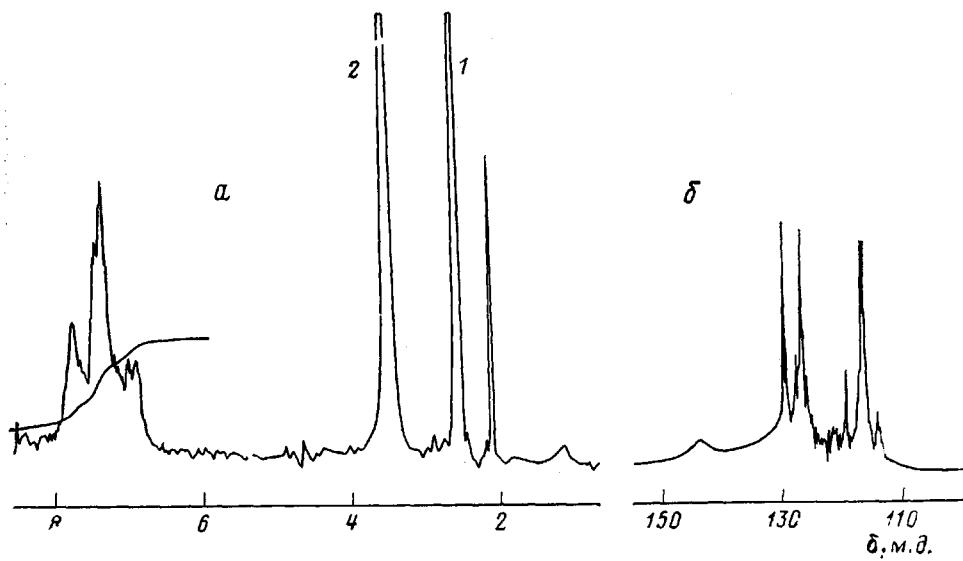
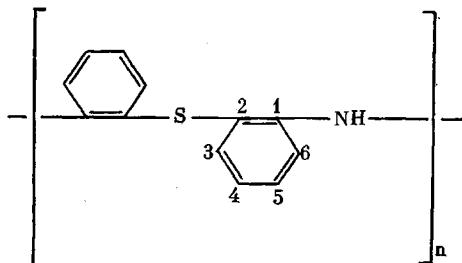


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) ПДС. 1 – DMCO-d_6 ; 2 – H_2O

тура плавления которых соответствует литературным данным для фенотиазина. Рост же полимерной цепи происходит, по-видимому, за счет раскрытия фенотиазинового цикла по сульфидной связи под действием AlCl_3 , аналогично описанной ранее реакции полимеризации ароматических циклических сульфидов иного строения [7, 8]. Для проверки этого предположения было проведено взаимодействие фенотиазина с AlCl_3 в отсутствие серы в тех же экспериментальных условиях и установлено, что нагревание фенотиазина с AlCl_3 при 225° сопровождается образованием полимера по элементному составу, фазовому состоянию, ИК-спектрам, термомеханическим характеристикам и растворимости аналогичного полимера из дифениламина и серы. Для подтверждения строения полимера были сняты его спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Спектр ЯМР ^1H (рис. 1, а) пред-

Таблица 1

Отнесение полос в ЯМР ^{13}C -спектре полимера



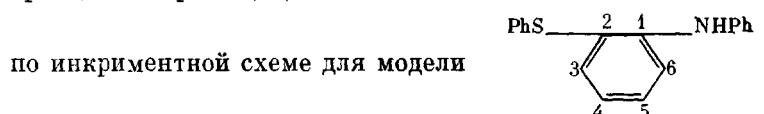
Атом, №	Расчет по инкрементной схеме для модели		Наблюдаемые полосы в полимере, м. д.
	$\text{PhS}-$ м. д.		
1	146,10		143,23
2	125,70		125,72
3	132,30		129,12
4	119,10		117,13
5	128,30		126,45
6	119,00		116,75

Таблица 2

Масс-спектр полимера, снятый при 375°

<i>m/z</i>	Возможное строение M^+ или фрагмента	Относительная интенсивность, %
412		11,4
397		25,6
396		100,0
366		94,3
351		36,0
321		40,2
307		10,8
275		12,4

ставляет собой трудноразрешимый несимметричный мультиплет с центральным сигналом $\delta=7,13$ м. д., не противоречащий предполагаемому поли(2,2'-дифениламин)сульфиду (ПДС). Спектр ЯМР ^{13}C полимера приведен на рис. 1, б, а отнесение полос в нем в соответствии с расчетом



представлено в табл. 1. Наблюдаемые в спектре сигналы удовлетворительно совпадают с расчетными, однако сдвинуты по отношению к модели в более сильное поле на ~2 м. д. Сигналы малой интенсивности с $\delta=114,76; 119,61; 127,32; 128,78$ и $142,07$ м. д. очень близки к сигналам нераскрытоого фенотиазинового цикла и относятся, вероятно, к концевым фенотиазиновым группам ПДС. В пользу присутствия концевых фенотиазиновых циклов в ПДС свидетельствуют также высокотемпературные масс-спектры полимера, представленные в табл. 2. Видно, что при температурах $>325^\circ$ в летучих продуктах деструкции присутствуют пики ионов с *m/z* 321, 396 и 412, которые можно отнести к фрагментам, содержащим концевой фенотиазиновый цикл. Кроме того, в масс-спектре присутствует ряд пики ионов с *m/z* 275, 307, 351, 366, относящихся к раскрытым фенотиазиновым циклам. Других типов ионов масс-спектр ПДС не содержит.

Таким образом, результаты ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии позволяют предположить, что полученные полимеры представляют собой поли(2,2'-дифениламин)сульфиды с концевыми фенотиазиновыми группами, общую схему получения которых двумя разными методами можно

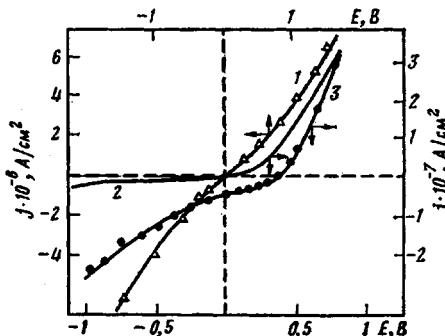


Рис. 2

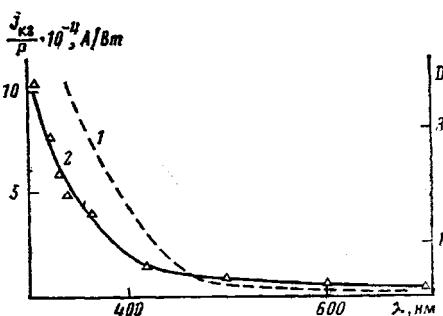
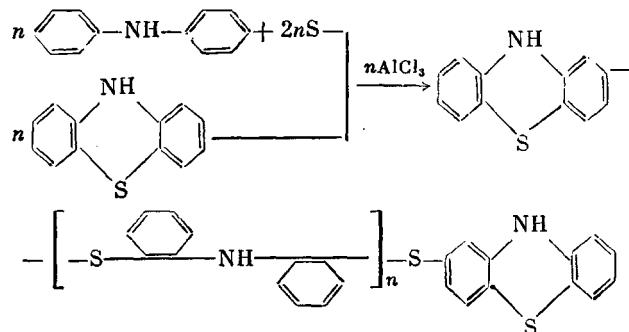


Рис. 3

Рис. 2. Типичные вольт-амперные характеристики пленок ПДС толщиной 0,5 мкм.
1 – Au-ПДС-Au; 2 – Au-ПДС-Al; 3 – Au-ПДС-Al при освещении монохроматическим светом с $\lambda=350$ нм и $E=0,8 \cdot 10^{-4}$ Вт/см²

Рис. 3. Спектр поглощения (1) и тока короткого замыкания (2) ячейки Au-ПДС-Al.
Толщина пленки 0,5 мкм

представить в виде



Поскольку от полимеров фенотиазинового типа следовало ожидать повышенной электропроводности и фотоэлектрической чувствительности [9–11], нами были подробно исследованы электрические и фотоэлектрические свойства пленочных образцов полученного ПДС. Были изучены вольт-амперные характеристики на ячейках типа «сандвич» с контактами Au-Au, (NiCr)-Au, (NiCr)-Ag, Au-Al, (NiCr)-Al. Образцы с контактами первых трех типов имеют симметричные нелинейные вольт-амперные характеристики (рис. 2). Оценка величины удельной проводимости по линейному участку вольт-амперной характеристики дает $\delta = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на 6 порядков выше, чем у винилфенотиазинов [9]. Ячейки с контактами Au-Al и (NiCr)-Al имеют несимметричные, выпрямляющие вольт-амперные характеристики (рис. 2). При подаче положительного потенциала 1–2 В на алюминиевый электрод ток на два порядка меньше по сравнению с током противоположной полярности.

В полулогарифмическом масштабе зависимость логарифма тока от напряжения в прямом направлении имеет линейный участок. Используя соотношение, описывающее ток I через барьер Шоттки, образующийся на контакте металл – полупроводник при прямом смещении [12]

$$\ln \frac{I}{I_0} \simeq \frac{e(E - R_{\text{об}} I)}{nkT}$$

где I_0 – ток насыщения; E – напряжение, прикладываемое к образцу; e – заряд электрона; $R_{\text{об}}$ – объемное сопротивление полупроводника; n – фактор идеальности; k – постоянная Больцмана. По наклону линейной части оценили фактор идеальности $n=18$.

На ячейках типа Au-ПДС-Al наблюдался темновой ток короткого замыкания порядка $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$, по-видимому, обусловленный процессами окисления алюминиевого электрода. После выдерживания образцов с контактами Au-Au в парах иода изменялась окраска пленки ПДС от зеленого к красному, проводимость увеличивалась на три – четыре порядка. В обработанных иодом пленках полимера проводимость со временем быстро уменьшалась, время полуспада равнялось 20 ч. При вакуумировании «чистых» образцов до 0,0133 Па проводимость обратимо уменьшалась на 10–20 %.

Исследование фотоэлектрических свойств показало, что при освещении полупрозрачного алюминиевого электрода ячеек типа «сандвич» Au-ПДС-Al и (NiCr)-ПДС-Al возникает фото-э.д.с., причем на алюминиевом электроде появляется отрицательный потенциал. На рис. 3 приведен спектр тока короткого замыкания структуры Au-ПДС-Al, скорректированный на пропускание полупрозрачного электрода. Для сравнения на рис. 3 представлен спектр оптического поглощения. Были исследованы нагрузочные характеристики структуры Au-ПДС-Al. При освещении монохроматическим светом $\lambda=500$ нм с плотностью потока излучения $3 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$ с учетом пропускания алюминиевого электрода напряжение холостого хода равно $E_{\text{х.х.}}=290$ мВ и плотность тока короткого замыкания $j=2,8 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$, фактор заполнения 0,35. К.п.д. преобразования элемента при этих условиях составил $\eta=0,85 \cdot 10^{-3}\%$. При освещении монохроматическим светом $\lambda=350$ нм к.п.д. возрастает до $\eta=10^{-2}\%$. При освещении элемента лампой КГМ-75 через светофильтр СЗС-25, отсекающий ИК-часть спектра, $\eta=4 \cdot 10^{-4}\%$ при плотности потока излучения $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$.

С увеличением плотности потока падающего монохроматического света ток короткого замыкания увеличивается линейно до максимальных применяемых плотностей потока 10^{-4} Вт/см^2 . А увеличение напряжения холостого хода имеет характер насыщения. На рис. 2 представлена вольт-амперная характеристика структуры Au-ПДС-Al при освещении монохроматическим светом с $\lambda=350$ нм и плотности потока $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$. Согласно рис. 2, квантовая эффективность фотогенерации при $E=0$ В составляет $\varphi=2 \cdot 10^{-3}$, а при $E=-1$ В – $\varphi=10^{-2}$. Фотоэлектрические свойства ячеек Au-ПДС-Al не зависят от того, нанесен ли алюминиевый электрод на кварцевую подложку или на пленку полимера. Существенно, что на структурах типа «сандвич» с электродами из Au, Ag и Cu фотоотклика не обнаружено ни в фотовольтаическом, ни в фоторезистивном режимах. Не обнаружен фототок также и на ячейках поверхностного типа NiCr.

К настоящему времени фотовольтаический эффект на контакте с металлами обнаружен на многих полимерных и органических материалах [13]. Наличие выпрямляющей темновой вольт-амперной характеристики и фотоэлектрического эффекта на структурах Au-ПДС-Al дают основание предполагать, что на контакте ПДС с алюминием образуется дырочный барьер Шоттки [14] и что основными носителями заряда в ПДС являются дырки. Под действием света в обедненном слое полимерного полупроводника происходит образование неравновесных носителей заряда, которые разделяются в электрическом поле барьера, давая фото-э.д.с. Отсутствие фототока в фоторезистивном режиме измерений на ячейках Au-ПДС-Au можно объяснить большой удельной проводимостью ПДС по сравнению с другими полимерами на основе фенотиазина [9–11]. Фототок, обнаруженный на этих полимерах на два – три порядка меньше, чем темновой ток в ПДС в аналогичных условиях.

Большое значение фактора идеальности и отсутствие насыщения тока при обратном смещении свидетельствует о наличии диэлектрического слоя между алюминиевым электродом и полимерной пленкой. Таким слоем может быть пленка окисла Al_2O_3 . Отсутствие барьера на контактах ПДС с Au, Ag, Cu и (NiCr) обусловлено более высокой работой выхода по сравнению с Al. К.п.д. преобразования световой энергии в электрическую структуры Au-ПДС-Al невелик, но, вероятно, может быть

увеличен подбором оптимальной толщины пленки, материала электрода с меньшей работой выхода и добавлением в слое полимера сенсибилизаторов.

Таким образом разработаны доступные, растворимые и пленкообразующие ароматические полимеры, которые могут служить в качестве основы для получения органических полупроводников и фотопреобразователей.

Синтез ПДС из дифениламина и серы. Смесь 8,45 г (0,05 моля) дифениламина квалификации ч., 3,2 г (0,1 моля) мелкоизмельченной элементарной серы о. с. ч. и 6,5 г (0,05 моля) AlCl_3 перемешивали в токе аргона при 225° в течение 4 ч, поглощая выделяющийся H_2S раствором NaOH . Образующуюся твердую массу после охлаждения измельчили в ступке, кипятили 1,5 ч с 500 мл разбавленной (1 : 3) соляной кислоты, промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора (проба с AgNO_3). Продукт экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом 24 ч и сушили сначала на воздухе при 20° , а затем при 160° в вакууме 1,33 Па. Выход ПДС составлял 5,9 г (60% от теории). Найдено, %: C 71,36; H 4,18; N 11,60; S 7,86. Вычислено, %: C 72,36; H 4,52; N 16,08; S 7,04.

Синтез ПДС из фенотиазина. 9,95 г (0,05 моля) фенотиазина и 6,50 г (0,05 моля) AlCl_3 перемешивали в токе аргона при 225° 5 ч. Выделение полимера проводили аналогично синтезу из дифениламина и серы. Выход ПДС 7,0 г (70,7% от теории). Найдено, %: C 73,35; H 4,40; N 11,80; S 6,56. Вычислено, %: C 72,36; H 4,52; N 16,08; S 7,04.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетках с КBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов полимеров в $\text{DMSO}-d_6$ получены на фурье-спектрометре «Bruker WP-200SY» на частотах 200,13 и 50,31 МГц соответственно. Динамический ТГА на воздухе проводили на дериватографе МОМ (Венгрия), скорость нагревания 5 град/мин. Температуру размягчения ПДС определяли из термомеханических кривых, снятых на таблетках диаметром 4,5 и высотой 2 мм, скорость подъема температуры 1 град/мин.

Масс-спектры снимали на приборе AEI-MS-30 (Англия). Энергия ионизации 20–70 эВ, ток эмиссии 100 мА, температура ионизационной камеры 250° . Температуру системы прямого ввода образца варьировали в интервале 50–375°.

Пленки ПДС для фотоэлектрических измерений получали методами полива и вакуумного напыления. В первом случае раствор ПДС в N-метилпирролидоне поливали на кварцевые подложки с никромовыми контактами с последующей сушкой на воздухе при 50° . Во втором методе порошок ПДС медленно нагревали в вакууме 0,0133 Па до 400° . Продукт в виде пленки конденсировался на кварцевой подложке с предварительно напыленными в вакууме электродами из Au, Ag, Cu или Al. Температура конденсирующей подложки 50 – 70° . Измерения проводили в ячейках поверхностного типа «сэндвич». Во втором случае верхний металлический электрод наносили методом вакуумного термического напыления. Все измерения выполняли при комнатной температуре. Толщину пленок определяли с помощью микроскопа МИИ-4. Для освещения образцов использовали ксеноновые лампы ДКСП-500 в сочетании с монохроматором МДР-72. Интенсивность светового потока определяли измерителем средней мощности и энергии ИМО-2. Постоянное электрическое напряжение на образцы подавали от стабилизированного источника постоянного напряжения ТЕС-13. Спектры поглощения пленок записывали на спектрофотометре «Spekord UV-VIS».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цырляпкин В. А., Юферов А. М., Кумсков В. Н., Колбина Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. А., Пугина З. И. А. с. 1102794 СССР // Б. И. 1984. № 26. С. 59.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Комарова Л. И., Цырляпкин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 740.
3. Pramanik P., Mukerjee D. // Indian J. Chem. Section A. 1983. Т. 22. № 1. Р. 44.
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гасанов Р. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 789.
5. Stacej C. J. // Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 1. Р. 180.
6. Воронков М. Г. Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск, 1979. С. 250.
7. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Шитиков В. К., Лепилин В. Я. А. с. 659582 СССР // Б. И. 1976. № 10. С. 119.
8. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 252.
9. Никулин С. С., Мисин В. М., Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Черкашин М. И., Ванников А. В. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 272.
10. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 899.
11. Никулин С. С., Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Ванников А. В., Мисин В. М., Черкашин М. И. М., 1982.–Деп. в ВИНТИ. № 5658-82. // РЖХим. 1983. 6C201.
12. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М., 1984. С. 407.

13. Chamberlain G. A. // Solar. Gells. 1983. V. 8. № 1. P. 50.
14. Родерик Э. Х. Контакты металл – полупроводник. Т. 2. М., 1982. С. 186.

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

Поступила в редакцию
14.III.1986

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

**{SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES
OF POLY(DIPHENYLAMINE) SULFIDE}**

Sergeev V. A., Nedel'kin V. I., Timofeeva G. A., Bakhmutov V. I.,
Yuferov A. M., Tyurin A. G., Zhuravleva T. S., Vannikov A. V.

S u m m a r y

The film-forming aromatic polymer – poly(diphenylamine) sulfide soluble in N-methylpyrrolidone, hexamethapol and DMSO has been synthesized by polycondensation of diphenylamine with sulfur in bulk in the presence of AlCl_3 at 225°. The structure of this product was proved by IR-, ^1H and ^{13}C NMR-spectroscopy, mass spectrometry methods. Electrical and photoelectrical properties of film samples were studied in detail.