УДК 541.64:537.3

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ВВЕДЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ДОПАНТА

Гейдерих М. А., Кубасова Н. А., Карпачева Г. П., Мавренкова Г. В., Давыдов Б. Э.

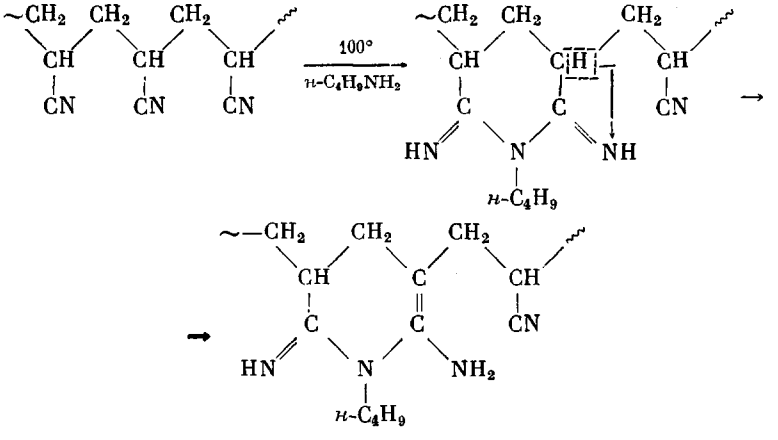
Предметом многочисленных исследований в последнее время являются полимеры с сопряженными связями (**ПСС**), легированные электроноакцепторными или электронодонорными добавками, образующими комплексы с переносом заряда (**КПЗ**) с ПСС и значительно повышающими электропроводность последних [1—3]. Однако эксплуатация таких материалов на воздухе или в особенности при повышенных температурах приводит к удалению допантов («выпотеванию» и возгонке), разрушению КПЗ и понижению электропроводности до величин в ряде случаев ниже ее первоначального значения [4—6]. Устранение перечисленных недостатков и создание новых типов легированных материалов на основе ПСС — важнейшая задача исследований в области получения и использования органических электропроводящих материалов.

В настоящей работе изучили возможность получения легированных материалов путем введения в ПСС ковалентно связанного электроноакцептора.

В качестве полимера с сопряженными связями использовали термообработанный промышленный сополимер акрилонитрила (**АН**) с ММА (содержание сомономеров соответственно 94 и 6%). В результате циклизации нитрильных групп в этом сополимере образуется система сопряженных связей аналогично процессам термолиза ПАН [7, 8]. Использовали также сополимер АН с метилакрилатом (**МА**) [9]. В качестве допанта применяли тетрацианхинодиметан (**ТЦХД**), образующий прочные КПЗ с полисопряженными полимерами [10].

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Для снятия УФ-спектров использовали спектрофотометр SPECORD UV-VIS. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306.

Для осуществления химической прививки ТЦХД к макромолекуле ПАН использовали способность ТЦХД обменивать одну из CN-групп на аминогруппу в реакции с первичными аминами [11]. На схеме представлены реакции, позволяющие создавать [12] в ПАН первичные NH_2-группы, с которыми на следующем этапе химически связываются молекулы ТЦХД

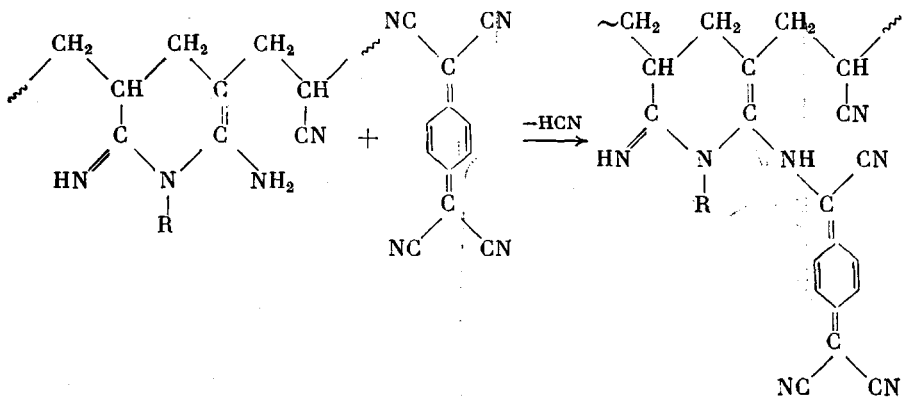


(1)

Реакцию осуществляли в запаянной ампуле при 100° в присутствии 3 вес.% $н\text{-}C_4H_9NH_2$. Вес полученного продукта свидетельствует о вхождении всего взятого амина в полимер, что соответствует содержанию

аминогрупп в количестве 2,2 мол.% (в расчете на звено АН). Наличие амино-, а также иминогрупп подтверждено данными спектрального исследования — присутствием в спектрах аминированного сополимера полос поглощения 1660, 1540 и 1590 см$^{-1}$, обусловленных соответственно валентными колебаниями связи —C=N— и деформационными колебаниями связи N — H, а также полос валентных колебаний последних в области 3600—3200 см$^{-1}$.

Для осуществления следующего этапа — прививки ТЦХД — к раствору сополимера в ДМФ добавляли ТЦХД в стехиометрических количествах по отношению к аминогруппам. Реакция протекает по схеме



(2)

Реакционную смесь прогревали при 65—70° в течение 8 ч, после чего выливали в $CHCl_3$ для отделения выпадающего в осадок полимера от непрореагировавшего, остающегося в растворе ТЦХД. Отфильтрованный полимер переосаждали еще раз и сушили в вакууме до постоянного веса. О наличии ТЦХД, химически связанного с молекулой полимера, судили как по привесу так и по изменениям в ИК-спектрах (рис. 1). В области поглощения аминогрупп в спектре сополимера, обработанного ТЦХД, присутствует одна полоса при 3400 см$^{-1}$ (в отличие от двух полос в аминированном полимере), что связано, по-видимому, с наличием преимущественно одного типа Н-групп, ассоциированных с группами C≡N ТЦХД (схема (2)) [13]. Это обстоятельство может быть также причиной появления в спектре сополимера с привитым ТЦХД новой полосы — сателлита при 2170 см$^{-1}$, обусловленной образованием водородной связи типа —C≡N···HN=. В пользу возникновения химической связи между цепочкой сополимера и ТЦХД свидетельствует и то обстоятельство, что положение полосы нитрильной группы в спектре этого соединения смещено по сравнению со спектром ТЦХД на 20 см$^{-1}$ в низкочастотную область, что характерно, например, для солей ТЦХД [13].

Последующую термообработку исходного сополимера, а также содержащего ТЦХД, осуществляли в токе N_2 в интервале температур 200—300° в течение различного времени. Результатом термолиза в сополимерах является образование и нарастание содержания сопряженных структур, возникающих вследствие реакции циклизации нитрильных групп. Следует отметить, что эти процессы в исходном сополимере, а также в сополимере с химически связанным ТЦХД в общих чертах протекают одинаково, что следует из анализа ИК-спектров (рис. 2). Спектры обоих сополимеров, прогретых при 200° в течение 4 (кривые *1*, *1'*) и 8 ч (кривые *2*, *2'*), а также 36,5 ч (кривая *3*) свидетельствуют об углублении процесса циклизации и возникновении развитой системы сопряженных связей: заметно уменьшается относительная интенсивность полосы валентных колебаний нитрильной группы, соответственно увеличивается интенсивность широкой полосы валентных колебаний связей C=N при 1590 см$^{-1}$. Увеличение сплошного фона в ИК-спектрах обусловлено как сильным обменным

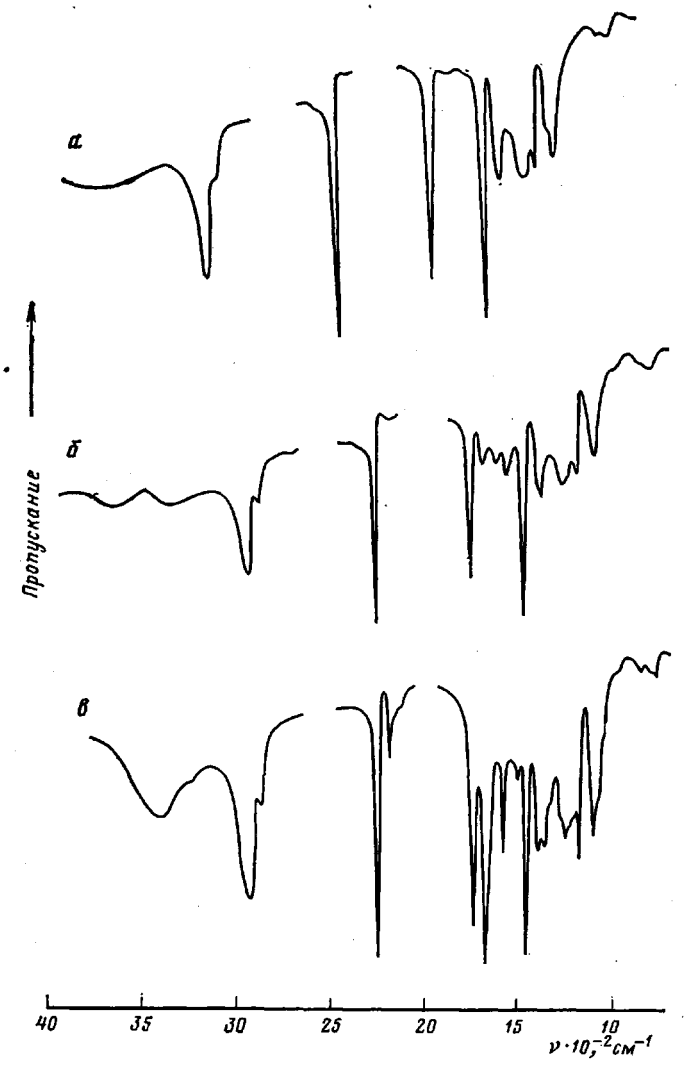


Рис. 1. ИК-спектры исходного (*а*) и аминированного сополимеров (*б*) и сополимера после прививки ТЦХД (*в*)

взаимодействием в сопряженных системах, так и образованием сшивок в сополимере. Некоторое уменьшение интенсивности полос валентных колебаний групп —CH, —CH_2— в интервале 2800—3000 $см^{-1}$, уширение полосы в области 1600 $см^{-1}$ и появление полосы ароматического характера при 800 $см^{-1}$ позволяет предполагать также возникновение сопряженных связей —C=C— в цепочке сополимера с образованием структур нафтиридинового типа. Образование участков с системой сопряженных связей, их накопление и удлинение по мере прогревания следует и из анализа УФ-спектров, в которых наблюдается перераспределение относительных интенсивностей максимумов в области 350 и 400 нм в сторону увеличения интенсивности последнего и батохромное смещение длинноволнового крыла спектра (рис. 3).

Одним из типичных свойств ПСС является образование КПЗ (частичным или полным), последние из которых регистрируются методом ЭПР. Как известно, в процессе образования развитой системы сопряжения при термической обработке ПАН и его сополимеров по мере углубления термопревращения происходит возрастание концентрации парамагнитных

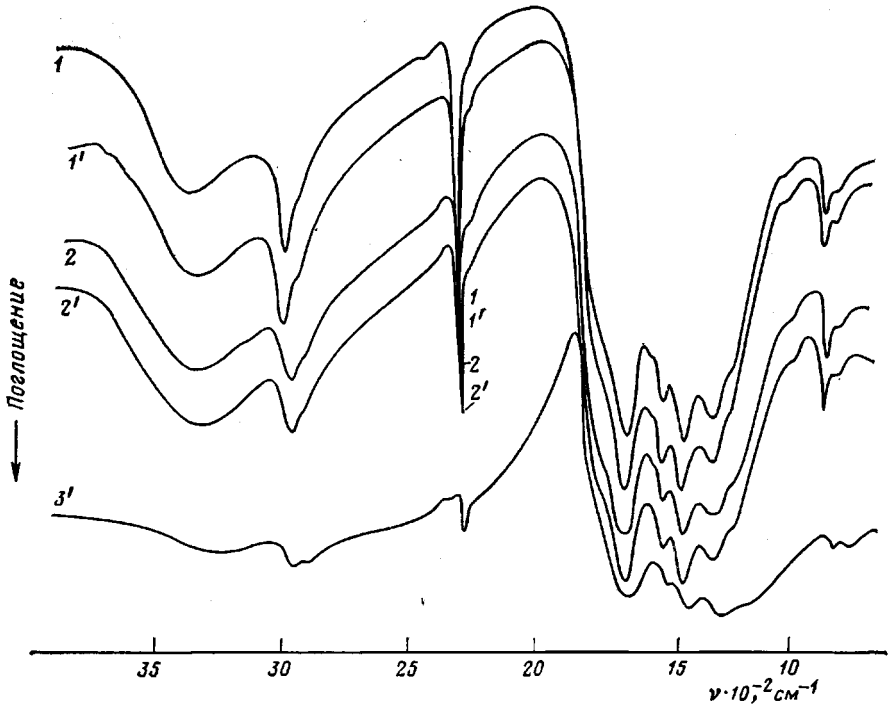


Рис. 2. ИК-спектры исходного сополимера (*1*, *2*) и сополимера с привитым ТЦХД (*1'*–*3'*). Время термообработки при 200° 4 (*1*, *1'*), 8 (*2*, *2'*) и 36,5 ч (*3'*)

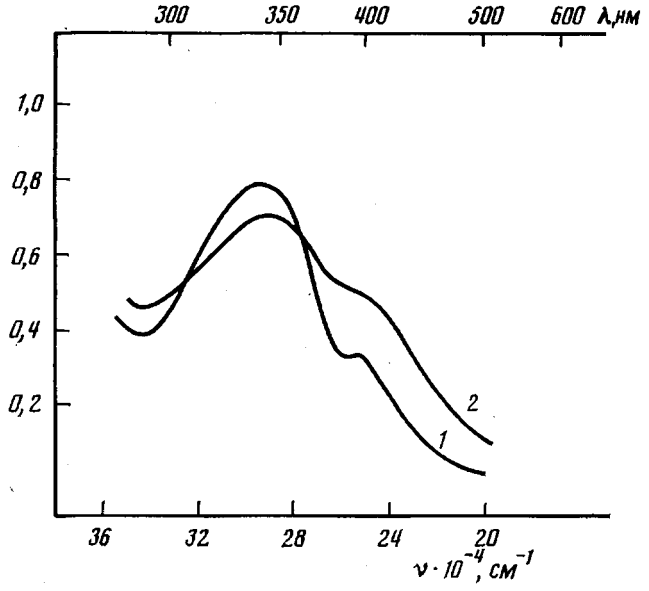


Рис. 3. УФ-спектры сополимеров, содержащих ТЦХД, после прогревания при 200° в течение 4 (*1*) и 8 ч (*2*)

центров (ПМЦ) за счет увеличения содержания автокомплексов с полным переносом заряда [14].

Несмотря на то что фрагменты ТЦХД, химически связанные с сополимером, содержат меньше нитрильных групп, чем в самом ТЦХД, эти фрагменты, по-видимому, в значительной степени сохраняют свои электроноакцепторные свойства и как следствие этого способность к об-

Изменение концентрации ПМЦ в процессе термического превращения сополимеров

Температура обработки, °С	Время, ч	Концентрация ПМЦ в термолизованных сополимерах	
		без ТЦХД	модифицированных акцептором
200	15	$<10^{15}$	$2{,}6\cdot10^{16}$
200	30	$4{,}2\cdot10^{15}$	$8{,}3\cdot10^{17}$
200	50	$4{,}5\cdot10^{15}$	$7{,}5\cdot10^{18}$
200	100	$8{,}8\cdot10^{15}$	–
230	11	$1{,}5\cdot10^{16}$	$2{,}3\cdot10^{19}$
300	6	$4{,}6\cdot10^{17}$	$1{,}3\cdot10^{19}$
300	24	$9{,}4\cdot10^{17}$	$1{,}1\cdot10^{19}$

разованию КПЗ с системой сопряжения в ПАН. Подтверждением легирующей роли введенного ТЦХД является то, что на всех стадиях термического превращения при 200° или при более высоких температурах концентрация ПМЦ в сополимере, содержащем ТЦХД, всегда на 2—3 порядка выше, чем в соответствующем ему по степени термопревращения сополимере без электроноакцептора (таблица). Роль химически связанного электроноакцептора как комплексообразователя проявляется также и в увеличении на 2 порядка электропроводности (10^{-9} $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) термолизованного при 200° сополимера, модифицированного ТЦХД, по сравнению с исходным сополимером на той же стадии термопревращения.

Особого внимания заслуживает тот факт, что прогревание при 300°, т. е. при более высокой температуре, чем температура возгонки ТЦХД (250°), не приводит к удалению акцептора из сополимера, о чем свидетельствует сохранение высокого значения концентрации ПМЦ в этих условиях.

Таким образом, в работе установлено, что химическое связывание допанта с ПСС — один из путей получения легированных проводящих материалов, сохраняющих свои свойства при эксплуатации в условиях повышенных температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park J. W., Han W. K., Choi C. K., Shirokawa H.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. № 10. P. 5847.
2. *Bryce Martin R., Ahmod Munir M.* // Nature. 1984. V. 311. № 5984. P. 301.
3. *Wiener G., Weizenhofer., Monkenbusch M., Stamm M., Zieser G., Enkelmann V., Wegner G.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 425.
4. *Münstedt H.* // Techn. Rdsch. 1983. T. 75. № 40. S. 11, 13.
5. *Goran A., Bernd K.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 11. P. 703.
6. *Schoch K. F.* // Ann. Rept. Conf. Elec. Insul. and Dielec. Phenom. Back Hill Falls. 1983. P. 517.
7. *Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 9. С. 2033.
8. *Кубасова Н. А., Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Шишкина М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 17. № 1. С. 162.
9. *Гребенкин А. Н., Романова Е. Н., Кольцов А. И., Фирсов Е. И.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 8. С. 1834.
10. *Пеньковский В. В.* //Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. № 1. С. 107.
11. *Hertier W. R., Hartzier H. D., Acker D. S., Benson R. E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V.84. № 11. P. 3387.
12. *La Combe E. M.* // J. Polymer Sci. 1957. V. 24. № 1. P. 152.
13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 355.
14. *Гейдерих М. А., Динь Суань Динь, Давыдов Б. Э., Карпачева Г. П.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1239.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
18.XI. 1986