

УДК 541.64:539.2

## О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЕ

Шайхутдинов Ш. К., Шупик А. Н., Фупман Э. А.,  
Турсунов Х. Т., Трухан Э. М.

На примере полифенилацетилена исследовали химическую природу дефектов, влияющих на электрофизические свойства полимера. Проводимость измеряли бесконтактным СВЧ-методом. На основании измерений темновой и фотопроводимости сделан вывод о том, что взаимодействие донорирующего агента с полимерной системой происходит селективное — на дефектах определенной электронной структуры.

Хорошо известно [1], что нарушения проводящей структуры полимерных полупроводников во многом определяют протекающие в них процессы переноса заряда. В реальных химических объектах ими могут быть дефекты периодической структуры полимерной цепи, вызванные реакциями окисления, комплексообразованием или взаимодействием полимера с остатками различных химических реагентов, в частности катализатора.

Отсутствие информации о масштабе влияния на электропроводность полимера примесных состояний такого рода, именуемых далее дефектами, затрудняет получение надежных экспериментальных данных при исследовании зависимости электропроводности от таких характеристик полимера, как молекулярный вес, структура и агрегатное состояние. Действительно, получение полимеров различной ММ и структуры связано либо с применением разнотипных катализаторов, либо с использованием различающихся процедур очистки. И в том, и в другом случаях возможна генерация отличающихся по своей природе дефектов. Изменения в их концентрации, а также масштабах воздействия на электропроводность систем могут значительно искажать получаемые зависимости проводимости от того или иного контролируемого параметра эксперимента. Настоящая работа посвящена разработке экспериментальных методик исследования природы некоторых дефектов, влияющих на электрофизические свойства полимерных систем.

Согласно имеющимся в литературе данным, в качестве донорирующих агентов, как правило, используют вещества, способные образовывать донорно-акцепторные соединения различного типа. Естественно ожидать, что донорирующее вещество в первую очередь будет взаимодействовать с дефектами, обладающими наиболее ярко выраженными комплементарными свойствами. В этом случае более информативными с точки зрения поставленной задачи являются не абсолютные значения проводимости полимера, а ее изменения при контролируемом введении донорирующих агентов различной природы. При этом желательно, чтобы процесс донорирования не приводил к появлению новых дефектов полимера. Таким образом, в настоящей работе донорирование используется не с целью получения максимальной проводимости, а как метод зондирования.

Полифенилацетилен (ПФА) как растворимый и относительно стабильный на воздухе полимер является удобным объектом для отработки предлагаемой методики.

В работе исследовали ПФА, полученный различными методами. Полимер А — *транс*-структурь,  $M_n=1,4 \cdot 10^4$ , получен в присутствии  $WCl_6$  по методике [3]. Полимеры Б и В получены в присутствии катализаторов типа Циглера — Натта на основе урана(IV) по аналогичной методике [4]. Полимер Б — *транс*-цисоидной структуры,  $M_n=2 \cdot 10^3$ . Полимер В — *цис*-*транс*-цисоидной структуры (содержание *цис*-изомера бо-

лее 80%),  $\bar{M}_n = 1,8 \cdot 10^4$ . Очистку полимеров от катализатора осуществляли 10%-ным раствором HCl в метаноле. Полимер Г — транс-структуры с  $\bar{M}_n = 1,3 \cdot 10^3$  получен термической полимеризацией фенилацетиlena в массе при 150°. Продукты реакции растворяли в бензиле и осаждали в метаноле.

Все образцы ПФА после синтеза и очистки откачивались в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) в течение 1 сут. Структуру и ММ ПФА определяли стандартными методами ИК-спектроскопии и ГПХ [3].

Допиравание образцов ПФА комплексами четыреххлористого урана осуществлялось растворением компонентов системы в ТГФ с последующей откачкой растворителя в вакууме. При допиравании полимера Г тетрагидрофураном откачу образцов производили до достижения расчетного веса. Процедура допиравания ПФА подогревалась в выдерживании образцов полимера в атмосфере насыщенных паров иода при комнатной температуре в течение 1 сут.

Спектры ПМР снимали на спектрометрах СХР-300 и СХР-400 фирмы «Брукер». Содержание циклогексадиеновых последовательностей по данным ПМР-спектров определяли согласно работе [7].

Проводимость измеряли на частоте 9,40 ГГц бесконтактным СВЧ-методом [2] в атмосфере аргона. Этот метод позволяет в значительной степени устранить неоднозначность в интерпретации результатов, связанную с электрической неоднородностью исследуемого образца и сложностью обеспечения омических контактов. Образцы ПФА готовили в виде таблеток, прессованных под давлением  $10^8$  Па. При измерении фотопроводимости образцы облучали белым светом лампы ДКСШ-1000 через водяной фильтр толщиной 10 см. Интенсивность падающего потока составляла 200 мВт/см<sup>2</sup>.

Измерения темновой проводимости  $\sigma_t$  образцов ПФА, подвергшихся различным процедурам очистки, показали, что величина  $\sigma_t$  сильно зависит от наличия остатков катализатора. Например, дополнительная очистка образца существенно ( $b \sim 30$  раз) уменьшает его проводимость [5].

В связи с этим исследовали темновую и фотопроводимость  $\sigma_\phi$  ПФА от концентрации искусственно вводимого в систему комплекса тетрахлорида урана с ТГФ — компонентов катализитической системы при синтезе ПФА различной ММ. Как видно из таблицы, введение этого соединения значительно увеличивает  $\sigma_t$ . Однако контрольные эксперименты, в которых в качестве допиравящего агента использовался чистый ТГФ (таблица), показали, что наблюдаемое увеличение  $\sigma_t$  скорее всего вызвано взаимодействием полимера с ТГФ. В пользу этого предложения свидетельствует также и тот факт, что, несмотря на длительную откачу ( $>3$  сут в вакууме  $10^{-3}$  мм рт.ст. при 20°) растворитель (ТГФ, толуол) остается в полимерах, синтезированных с применением тяжелых металлов, в количестве примерно одной молекулы на 10 мономерных звеньев. При этом наличие толуола практически не сказывается на величине  $\sigma_t$ , тогда как примесь ТГФ значительно увеличивает ее [6].

Подобное связывание растворителя не наблюдается для полимера Г, полученного термической полимеризацией, хотя нелинейность зависимости  $\sigma_t$  от [ТГФ] (рис. 1) и в этом случае указывает на взаимодействие ТГФ с полимерной матрицей. Начальный участок зависимости  $\sigma_t$  ([ТГФ]), по-видимому, объясняется образованием ассоциатов ТГФ, являющегося донором электронной плотности, с дефектами акцепторного типа. Дальнейший более медленный рост  $\sigma_t$  обусловлен дипольными потерями слабосвязанного растворителя, что следует из измерений диэлектрических потерь чистого ТГФ (рис. 1).

#### Характеристики проводимости ПФА

$c^*$ , мол. %	$\sigma_T \cdot 10^{-2}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$\sigma_\phi \cdot 10^{-8}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$\sigma_\phi / \sigma_T$ , %	$c^*$ , мол. %	$\sigma_T \cdot 10^{-2}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$\sigma_\phi \cdot 10^{-8}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$\sigma_\phi / \sigma_T$ , %
Полимер Б							
0 ***	0,25	0 **	0	—	0,4	0	0
0,025	2,5	0,8	3	0 ***	7	1	1,4
0,025	4	7	17,5	0,025	4	7	17,5
0,250	2,8	5	18	0,250	2,5	4	16
2,500	5,3	7	13	2,500	4	5	12,5
Полимер В							
—	—	—	—	—	—	—	—

\* Концентрация допиравшего агента — комплекса тетрахлорида урана в ТГФ

\*\* Сигнал меньше чувствительности установки.

\*\*\* Чистый ТГФ.

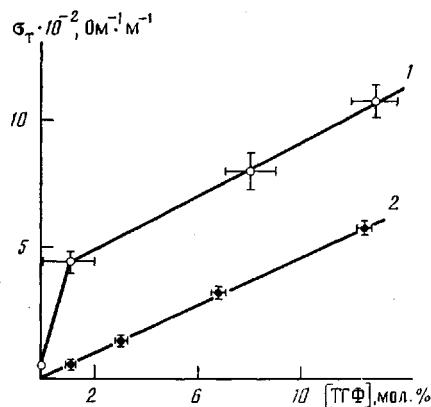


Рис. 1

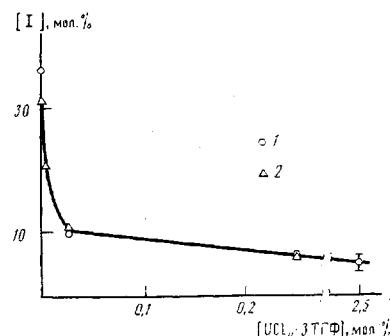


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость СВЧ-проводимости полимера Г (1) и дипольных потерь ТГФ в  $\text{CCl}_4$ , выраженных в единицах проводимости (2), от концентрации ТГФ.

Рис. 2. Зависимость количества поглощенного образцом ПФА паров иода от уровня допирования образца тетрахлоридом урана. Для полимеров В (1) и Г (2)

Остатки растворителя могут также изменить конформацию макромолекулы и, как следствие — надмолекулярную структуру полимера. Но так как СВЧ-метод несет информацию о локальных электрофизических параметрах — диэлектрических потерях в поляризуемых фрагментах системы или потерях энергии при смещении свободного заряда на несколько ангстрем под действием приложенного электрического поля, то влиянием изменения надмолекулярной структуры, видимо, можно пренебречь. Действительно, смещение заряда в СВЧ-поле равно  $x=UE/\omega$ , где  $U$  — подвижность носителя,  $E$  — напряженность поля в пучности резонатора,  $\omega$  — круговая частота. В наших условиях  $E \approx 300$  В/см,  $\omega = 5,9 \cdot 10^{10}$  Гц, тогда при  $U \approx 10$  см<sup>2</sup>/В·с [6],  $x \approx 5$  Å.

Как следует из таблицы, значения  $\sigma_\phi$  увеличиваются при введении комплекса урана (но не ТГФ) и достигают определенного предела уже при 0,025 мол. %. Такое поведение системы можно объяснить процессами связывания соединений урана только с ограниченным числом дефектов сопряженной системы. Введение в полимер примерно одной молекулы комплекса урана на 400 мономерных звеньев ПФА приводит также к резкому замедлению процесса поглощения паров иода из газовой фазы. Подобное явление находит единственное объяснение в блокировании комплексом урана центров связывания иода с полимером. Этот же факт позволяет сделать вывод о том, что процесс допирования иодом носит кооперативный характер, т. е. связанный с дефектами полимера иод играет роль зародыша при образовании фазы иода в полимерной матрице. Действительно, если бы процесс допирования иодом шел через образование молекулярных комплексов с сопряженной системой полимера или фенильными фрагментами, как предполагается в работах [8, 9], то наличие 0,025 мол. % примеси урана могло бы уменьшить количество поглощаемого иода на сопоставимую величину, что противоречит результатам эксперимента (рис. 2).

Какова химическая природа дефектов, обусловливающая конкуренцию между комплексом урана и иодом? Как следует из данных рис. 2, продукты взаимодействия остатков катализатора с полимером не могут быть центрами связывания комплексов урана и иода, ибо наблюдаемый эффект взаимного влияния допиравших веществ имеет место и в полимере Г, приготовленном термической полимеризацией.

В образцах полимера В, специально неочищенных от остатков катализатора раствором  $\text{HCl}$ , наблюдалось заметное снижение количества поглощенного образцом паров иода, что, по-видимому, свидетельствует о том, что вводимые допиравшие вещества связываются с теми же центрами, что и остатки катализатора в процессе получения ПФА.

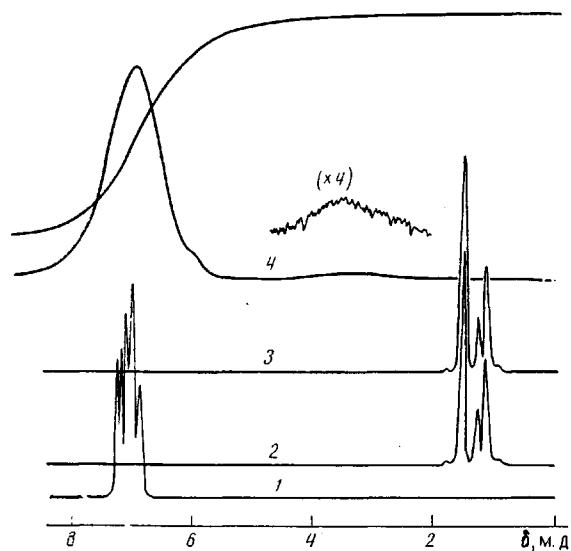


Рис. 3. ПМР-спектры растворов в  $\text{CCl}_4$  при  $20^\circ$ : 1 – ТФГД, 2 –  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{TGF}$ , 3 –  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{TGF} + \text{TFGD}$ , 4 – полимер Г

Можно предположить, что искомыми центрами связывания являются фрагменты ПФА, обладающие повышенной л-донорной способностью, например, циклогексадиеновые последовательности, обнаруженные в работе [7] на основании данных ПМР-спектров. В связи с этим были изучены ПМР-спектры модельных систем:  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{TGF}$  – фенилацетилен (ФА) и  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{TGF}-1,2,4$ -трифенил-1,3-гексадиен (ТФГД) являющегося определенным аналогом циклогексадиеновых последовательностей. Анализ этих спектров (рис. 3, [10]) позволил сделать вывод о реальности взаимодействия комплексов урана с этими соединениями, на что указывают изменения в спектрах фенильных фрагментов ФА и ТФГД после введения в растворы комплекса урана. Однако доли фенильных групп, ПФА, участвующих в образовании циклогексадиеновых последовательностей, вычисленные по данным ПМР-спектров, составили 100 мол. % для полимера Г и 30 мол. % для полимера А. Это значительно превышает количество комплекса урана (0,025 мол. %), при котором наблюдается эффект ингибирования процесса поглощения иода. К тому же образцы ТФГД за несколько суток поглотили <5 мол. % иода (36 мол. % за 1 сут для ПФА).

Интересно отметить, что в процессе синтеза ПФА исследуемые образцы растворялись в больших количествах донорных растворителей (метаноле, ТГФ). Несмотря на это, последующее введение ТГФ заметно влияет на электропроводность ПФА, причем это влияние нельзя объяснить только присутствием свободного ТГФ в образце полимера (рис. 1). Наблюданное явление естественно объяснить генерацией дефектов акцепторного типа в процессе хранения ПФА.

Наличие процессов старения ПФА подтверждается возрастанием  $\sigma_t$  одного из образцов ПФА в 20 раз после двухнедельного хранения полимера в лабораторных условиях ( $20^\circ$ , воздух).

Таким образом, предлагаемый в работе методический подход, основанный на данных СВЧ-проводимости, позволяет получать определенную информацию о количестве и природе дефектов полимерного полупроводника. Результаты исследования  $\sigma_t$  ПФА, синтезированного термическим способом, позволяет утверждать, что в образце этого полимера содержится <1 мол. % центров акцепторного типа, способных связывать ТГФ. Полученные данные по исследованию процессов донирования ПФА соединениями урана и иодом указывают на то, что число донорных центров, ответственных за их связывание <0,025 мол. %.

Авторы выражают благодарность Л. С. Кольцовой и Л. В. Владимиrowу за помощь в проведении экспериментов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970.
2. Трухан Э. М. Приборы и техника эксперимента. 1965. № 4. С. 198.
3. Кольцова Л. С., Кузаев А. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. // Высокомол. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 708.
4. Турсынов Х. Т., Лалаян С. С., Фушман Э. А., Шупик А. Н., Дьячковский Ф. С., Трофимова Г. М., Юсупбеков А. Х., Абдурашидов Т. Р. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Ереван, 1984. С. 207.
5. Шайхутдинов Ш. К., Турсынов Х. Т., Шупик А. Н., Кузаев А. И., Фушман Э. А., Трухан Э. М. // Тез. докл. XIII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. Ереван, 1984. С. 10.
6. Шайхутдинов Ш. К., Дерябкин В. Н., Трухан Э. М. // Тр. IX конф. молодых ученых МФТИ. Ч. III. 1985. С. 5.
7. Simionescu C. I., Percec V. // J. Polymer Sci. Polymer Letters 1979. V. 17. № 7. P. 421.
8. Chiang A. C., Waters P. F., Aldridge M. H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1807.
9. Kang E. T. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 11. P. 919.
10. Лалаян С. С., Кигайгородский А. Н., Миневич В. Я., Турсынов Х. Т., Шупик А. Н., Фушман Э. А., Хвостик Г. М. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2516.

Московский физико-технический  
институт

Поступила в редакцию  
7.VII.1986

## ON CHEMICAL NATURE OF DEFECTS IN POLYPHENYLACETYLENE

Shaikhutdinov Sh. K., Shupik A. N., Fushman E. A.,  
Tursunov Kh. T., Trukhan E. M.

### Summary

The experimental techniques to study the chemical nature of some defects affecting the electrophysical properties of a polymer have been worked out for polyphenylacetylene. Its conductivity was measured by contactless superhigh-frequency method. Basing on measurements of dark and photoconductivity the selectivity of interaction of the doping agent with the polymer system — on defects of definite electronic structure — was concluded. The possible nature of defects was discussed and their amount in samples under study was evaluated.