

7. Bruck S. D. // Polymers. 1965, V. 6. P. 319.
8. Болт Р., Кэрролл Дж. Действие радиации на органические материалы/Пор. с англ. под ред. Карпова В. Л. М., 1965. С. 170.
9. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Выгодский Я. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 581.
10. Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций. 2-е изд. М., 1968. С. 209.
11. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. С. 242.
12. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.
13. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 10. С. 742.

Поступила в редакцию
6.I.1988

УДК 541.64:537.8:546(14+15)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНА, ЛЕГИРОВАННОГО ЙОДОМ И БРОМОМ

Эпик А. И., Ахвен Т. Л.

До последнего времени органические полимерные материалы представляли практический интерес как изоляционные материалы. После того как в 1978 г. Мак-Диармиду и Хигеру [1] удалось получить первый проводящий синтетический полимер — полиацетилен, легированный йодом, материалы этого типа сразу же привлекли к себе внимание. Сейчас известно более десяти таких полимеров. Соответствующим выбором примесей можно увеличить электропроводность с полимерных материалов больше чем 12 порядков — от изолятора $\sigma < 10^{-10}$ См/м [1—3] до ближней металлической проводимости (10^5 См/м). По электрическим свойствам проводящие полимеры можно внести в группу полупроводников. Известные окислители (например, I, Br, AsF₅) создают в главной цепи полимера дефицит носителей заряда, создавая «*p*-тип» проводимости, а восстановители (K, Na, Li) создают избыток носителей или «*n*-тип» проводимости. Однако существенным различием между полимерными полупроводниками и, например, Si или CdS, является то, что полимеры явно одномерны, поэтому нужен иной подход к объяснению их зонной структуры и механизма проводимости.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности полип-*n*-фенилена (ППФ), легированного йодом и бромом. В литературе встречается довольно много сообщений о электропроводности полиацетиlena, легированного различными примесями [4—6], однако ППФ по сравнению с полиацетиленом изучен существенно меньше [3, 7, 8], в частности, отсутствует единая модель механизма электропроводности. Целью исследований является выявление механизма внедрения примеси в ППФ путем определения зависимости σ от содержания I и Br и температуры.

ППФ синтезировали по методу, описанному в работе [9]. При помощи ИК-спектров [10] определили, что ППФ состоит в среднем из 11—12 мономерных звеньев. Исследования, в которых использовали более точный метод лазерной десорбции — масс-спектрометрии [11], доказали, что цепь ППФ, синтезированного по этому методу, состоит из 13—14 колец. ТГА показывает, что ППФ термически очень устойчив (рис. 1, кривая 1), что составляет его важное преимущество по сравнению с другими полимерами аналогичного типа.

Для изготовления проводящего материала из ППФ прессовали таблетки диаметром 6 и толщиной 0,8–1 мм, затем их легировали I и Br диффузионным способом в газовой фазе. Активность паров иода и брома контролировали по температуре. После заданной продолжительности диффузии ампулы очень быстро охлаждали в смеси льда и воды. Электропроводность легированных таблеток измерялась тераомметром Е6-13 или четырехзондовым методом. Содержание I и Br в объектах определяли объемно-аналитическим методом.

На рис. 2 приведена зависимость σ от температуры и давления паров иода P_{I_2} . Наблюдаются три характерных участка: $<400^\circ$, где σ практически не зависит от температуры; резкое увеличение проводимости между 400 и 450° и область $>450^\circ$, где σ увеличивается медленно.

На рис. 2 изображена также зависимость электропроводности от содержания йода [I], выраженного отношением количества атомов иода к 100

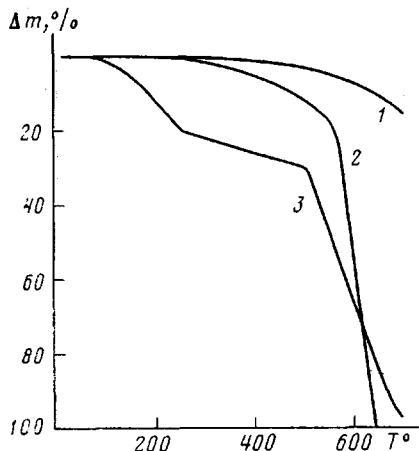


Рис. 1

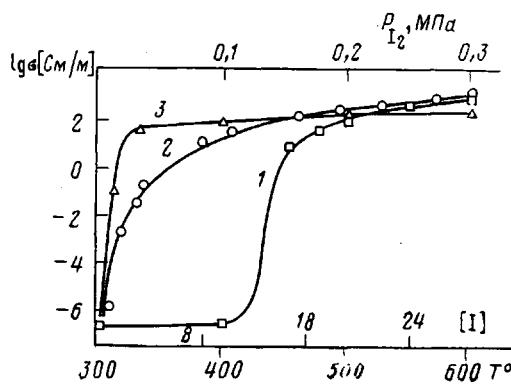


Рис. 2

Рис. 1. ТГА исследования в атмосфере азота чистого ППФ (1), а также образцов, легированных иодом, при $[I]=10$ (2) и 30% (3)

Рис. 2. Зависимость электропроводности σ ППФ от температуры легирования T при $p=0,1$ МПа (1), а также от содержания иода [I] (2) и от давления паров иода p_{I_2} (3)

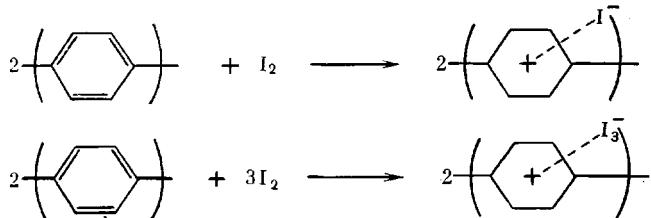
мономерным единицам ППФ. При легировании Br уровень σ и концентрация брома в образцах приблизительно такая же. Значения σ и содержание примеси достигают определенного максимального значения. Надо отметить, что его значение σ достаточно высоко и оказывается не меньше, чем полученное для полиакрилена [1] и ППФ [2], легированных AsF_5 .

Изучена и динамика легирования ППФ иодом и бромом. Для этого было проведено измерение σ непосредственно во время легирования при 500° . При использовании брома максимальное значение σ достигается гораздо быстрее (за 3 ч), чем в случае иода (за 50 ч). Вероятно, это вызвано повышенной реакционной способностью брома и меньшими размерами ее атомов. При увеличении температуры время достижения максимального значения σ уменьшается.

ТГА показывает, что поведение легированного иодом ППФ зависит от степени легирования (рис. 1). У слаболегированного материала весь иод выделяется в одном этапе (с постоянной скоростью) при 200 – 500° . У сильнолегированного материала ($[I]>20\%$) на дериватограмме наблюдаются две области с разными скоростями изменения массы: первая начинается со 100° (выделяется $\sim \frac{2}{3}$ иода) и вторая при $\sim 300^\circ$ (выделяется $\frac{1}{3}$ иода).

Согласно наблюдаемой зависимости σ от T , существуют как минимум два механизма внедрения иода, примесь находится в полимере в разных формах. К такому выводу пришли также авторы работы [5] при исследо-

вании полиацетилена, легированного иодом. Можно предположить, что до 400° в результате легирования значительных изменений не происходит. При температурах $>400^{\circ}$ влияние иода на структуру ППФ становится существенным. Можно предполагать, что примесь оттягивает электроны от относительно слабых π -связей и образуются ассоциаты, а в цепи полимера возникает положительный заряд или дырка по схемам



Дырка влияет на основные цепи таким образом, что в результате полимер принимает хиноидную структуру, для которой может быть характерным биполаронный механизм проводимости [12, 13].

При использовании брома процессы, вероятно, происходят аналогичным образом. Не исключено существование примеси в ППФ также в электрически неактивной форме и обмен между активными и неактивными формами примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. I., Shirakawa H., Louis E. I., McDiarmid G. A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 11. P. 5098.
2. Shacklette L. W., Eckhardt H., Chance R. R., Miller G. G., Ivory D. M., Baughman R. M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 8. P. 4098.
3. Shacklette L. W., Chance R. R., Ivory D. M., Miller G. G., Baughman R. H. // Synt. Met. 1979. V. 1. P. 307.
4. Pron A., Billaud D., Kulszewicz I., Budrowski C., Przylaski J., Suwalski J. // Mat. Res. Bull. 1981. V. 16. № 10. P. 1229.
5. Sichel E. K., Rubner M. F., Tripathy S. K. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 1. P. 12.
6. Danno T., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 12. № 6. P. 1527.
7. Kuivalainen P., Stubb H., Isotalo H., Yli-Lahti P., Holmström C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 12. P. 7900.
8. Yaniger S. I., David J. R., McKenna W. P., Eyring E. M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2579.
9. Kovacic P., Oziomek J. // J. Organ. Chem. 1964. V. 29. № 1. P. 100.
10. Jones M. B., Kovacic P., Lanska D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 89.
11. Brown C. E., Kovacic P., Wilkie C. A., Kinsiger J. A., Hein R. E., Yaniger S. J., Cody R. B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 2. P. 255.
12. Chance R. R., Bredas J. L., Silbey R. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 8. P. 4491.
13. Bredas J. L. // J. Molec. Struct. THEOCHEM. 1984. V. 107. P. 169.

Таллинский политехнический
институт

Поступила в редакцию
7.I.1988

УДК 541.64:547.245

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЕРОКСИОЛИГООРГАНОСИЛАЗАНОВ

Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Иванов В. И.,
Шехтер С. М.

Пероксидные производные полиорганосилазанов до сих пор не известны. Сочетание в одном соединении пероксидной и силазановой группировок представляет интерес с точки зрения создания новых перспективных инициаторов вулканизации олигоорганосилоксанов и силазанов.