

УДК 541.64:537.31

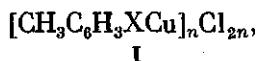
## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Давлетбаева И. М., Парфенов В. В., Дорожкин В. П.,  
Кирпичников П. А.

Изучены статическая и динамическая электропроводность координационных соединений 2,4-толуилендиизоцианата с галогенидами меди (II) и железа (II), а также синтезированных на их основе ПУ; определены энергии активации электропроводности. Согласно предложенной модели электропроводность металлоокорднированных ПУ связана с электронным обменом между разновалентными ионами металла и зависит от электрононасыщенности гетероатомов, входящих в состав гибких участков макроцепи.

Использование эластичных ПУ-материалов во многих случаях требует наличия у них электропроводности, позволяющей отводить от поверхности изделий на их основе статическое электричество. В настоящее время усилия исследователей в области создания эластичных ПУ-проводящих материалов сосредоточены в основном на создании гетерогенных структур типа циркополимеров, металлонаполненных композиций [1, 2]. Удается увеличить проводимость композиции на 5–6 порядков по сравнению с исходным каучуком, но физико-механические свойства при этом неизбежно ухудшаются. Введение химических модификаторов в ПУ также имеет ряд недостатков. Например, большинство химических добавок представляют собой низкомолекулярные соединения [3, 4] и, как правило, не являются термодинамически растворимыми в ПУ. Поэтому не исключается возможность протекания во времени процесса фазового разделения композиционного материала. По указанным причинам интересно получить ПУ, повышенная электропроводность которых была бы обусловлена особенностями их химического строения.

Ранее были синтезированы некомпозиционные металлоокорднированные ПУ, обладающие свойствами органических полупроводников [5]. Синтез их включает взаимодействие сложных олигоэфирдиолов с продуктами взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с галогенидами некоторых переходных металлов. Последние в свою очередь получаются в результате сложного многостадийного процесса взаимодействия ТДИ с солями перечисленных металлов в некоторых органических средах (апетон, ТГФ и т. п.). При этом в зависимости от исходных мольных соотношений [ТДИ]:[М<sub>n</sub>Hal<sub>2</sub>] образуются координационные соединения различного стехиометрического состава, но содержащие одинаковые структурные элементы. В случае использования в качестве координирующего агента хлорида меди при мольных соотношениях [ТДИ]:[CuCl<sub>2</sub>]=5:1 обнаружены комплексные формы состава



а при мольных соотношениях [ТДИ]:[CuCl<sub>2</sub>]>6 – полиядерные комплексные формы



Таблица 1

## Химический состав исследованных образцов

Образец, №	Содержание компонентов металлокоординированных ПУ, вес. %						
	ПЭБА	СКД-ГТР	$S_2(CH_2CH_2OH)_2$	ТДИ	$CuCl_2$	$FeCl_2$	$FeBr_2$
Координационные соединения ТДИ							
1	—	—	—	44,7	—	—	55,3
2	—	—	—	44,7	—	—	55,3
3	—	—	—	44,7	—	—	55,3
4	—	—	—	56,5	43,5	—	—
5	—	—	—	56,5	43,5	—	—
6	—	—	—	56,5	43,5	—	—
7	—	—	—	72,2	27,7	—	—
Продукт конденсации ТДИ							
8	—	—	—	100	—	—	—
ПУ-комплексы							
9	81,7	—	—	16,9	—	—	1,4
10	82,1	—	—	17,0	—	0,9	—
11	81,7	—	—	17,0	1,3	—	—
12	77,4	—	1,0	20,1	1,5	—	—
13	—	85,6	—	13,4	1,0	—	—

где X – циклическая структура, образующаяся в результате димеризации NCO-групп,  $n=1-3$ .

При  $T < 20^\circ$ , половина изоцианатных групп димеризуется, а оставшиеся свободные NCO-группы могут вступать в реакцию уретанообразования с гидроксильными группами олигодиола. Так как функциональность по изоцианатным группам соединения  $\Pi > 2$ , при получении на его основе сетчатых ПУ отпадает необходимость введения специальных сшивящих агентов.

Полиэтиленбутилэнгликольадипинат (ПЭБА) с  $M=2000$  и олигодиендиол (СКД-ГТР) с  $M=2700$  сушили при 373 К в вакууме при остаточном давлении 1,33 ГПа до содержания влаги 0,03%.

ТДИ и диоксидиэтилдисульфид  $S_2(CH_2CH_2OH)_2$  очищали вакуумной перегонкой. Ацетон абсолютизировали по методике, изложенной в работе [6]. Кристаллогидрат  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  квалифицировали ч. обезвоживали, нагревая в течение 6 ч при 393 К. Безводные  $FeCl_2$  и  $FeBr_2$  квалифицировали ч. использовали без предварительной осушки.

Для синтеза металлокоординированных ПУ из ТДИ и  $CuCl_2$  ( $FeCl_2$ ,  $FeBr_2$ ) предварительно получали аддукт при мольном соотношении 10 : 1. Компоненты смешивали и выдерживали при 278 К в течение 20 ч. Затем реакционную смесь смешивали с соответствующим олигодиолом. После полной вакуумной отгонки растворителя реакционную смесь заливали в плоские стальные формы и выдерживали при 393 К до полного формирования сетчатой структуры в ПУ. Контроль полноты отверждения проводили методом ИК-спектроскопии по исчезновению полос  $2270 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей изоцианатным группам. Аналогично синтезировали образцы с совместным использованием ПЭБА и диоксидиэтилдисульфида, а также с индивидуальной сеткой на основе СКД-ГТР. Химические составы исследованных металлокоординированных ПУ приведены в табл. 1.

В чистом виде координационные соединения ТДИ, полученные при мольном соотношении [ТДИ] : [ $MtHal_2$ ] = 1 : 1, выделяли вакуумной отгонкой растворителя после завершения процесса комплексообразования. Координационные соединения ТДИ, полученные при мольном соотношении 10 : 1, на конечной стадии комплексообразования выпадали в виде мелкодисперсного осадка и отделялись от растворителя фильтрованием. Составы координационных соединений ТДИ приведены в табл. 1.

Для измерения электропроводности координационных соединений ТДИ из порошков прессованием изготовляли образцы в виде дисков диаметром 10 и толщиной 1,0–1,5 мм. Электрические параметры металлокоординированных ПУ измеряли на плоскопараллельных пластинах толщиной 2 мм. На торцевые стороны образцов испарением в вакууме  $1 \cdot 10^{-2}$  Па наносили индийевые электроды. Величину сопротивления образцов в диапазоне температур от комнатной до 370 К измеряли термоамперметром Е-12А. Для изучения динамики изменения электросопротивления в процессе полимеризации, электроды из меди, покрытые индийевым припоем, вводили непосредственно в реакционную массу.

Таблица 2

## Электрические свойства прессованных координационных соединений ТДИ

Образец, №	Давление прессования, МПа	$\sigma \cdot 10^{12}$ , ( $\Omega \cdot \text{м}$ ) $^{-1}$	$\rho \cdot 10^{-10}$ , $\Omega \cdot \text{м}$	E, эВ
1	200	34,0	2,90	1,00
2	300	830,0	0,12	1,29
3	600	460,0	0,22	0,95
4	200	2,3	43,0	1,35
5	300	83,0	1,20	1,6
6	600	26,0	3,90	1,42
7	300	2,8	36,0	0,89
8	300	$\leq 10^{-1}$	$\geq 10^3$	—

\* При 300 К.

Таблица 3

## Электрические свойства ПУ-металлокомплексов

Образец, №	$\sigma \cdot 10^8$ (при 310 К), ( $\Omega \cdot \text{м}$ ) $^{-1}$	$\rho \cdot 10^{-5}$ , $\Omega \cdot \text{м}$	E, эВ
9	1,70	6,0	0,55
10	1,60	6,40	0,59
11	0,19	52,0	0,63
12	10,0	1,0	0,44
13	3,50	2,90	0,75

Цель настоящего исследования — изучение механизма электропроводности синтезированных нами ПУ и установление зависимостей электрофизических параметров от структурных факторов, валентности и химической природы катионов и анионов, участвующих в образовании исходных координационных соединений ТДИ. Кроме того, была поставлена задача исследования изменения электропроводности в процессе синтеза ПУ и формирования его сетчатой структуры.

Отправным пунктом в исследовании было изучение электрофизических свойств одного из исходных компонентов — координационных соединений ТДИ, так как второй компонент — олигоэфирдиолы, входящие в полимерную цепь ПУ, являются типичными диэлектриками.

Выделенные в чистом виде координационные соединения ТДИ представляют собой либо мелкодисперсные порошки, либо блестящие чешуйки от темно-коричневого до черного цвета. В табл. 1–3 приведены составы и электрофизические параметры изученных нами образцов прессованных координационных соединений ТДИ и ПУ, синтезированных на их основе.

Из табл. 2 видно, что хотя по своим электрическим характеристикам координационные соединения ТДИ и ближе к диэлектрикам, чем к органическим полупроводникам, но удельная электропроводность их существенно (на 2–3 порядка) выше, чем электропроводность продуктов конденсации ТДИ. Наблюдается общая для таких прессованных образцов унимодальная зависимость электрических свойств от давления прессования. Как для железо-, так и для медьюкоординированных образцов ТДИ максимальное значение электропроводности и энергии активации наблюдается при одинаковом давлении прессования в 300 МПа. Уменьшение в 10 раз концентрации координирующих ионов приводит к пропорциональному уменьшению удельной электропроводности. Этот факт свидетельствует о том, что механизм электропроводности исследованных образцов непосредственно обусловлен координирующими ионами металлов.

Несмотря на то, что энергии активации электропроводности и сами значения  $\sigma$ , приведенные в табл. 2, меняются в широких пределах (у железокоординированных дизоцианатов  $E$  в ~1,5 раза меньше, чем у медьюкоординированных), для изученных нами образцов хорошо вы-

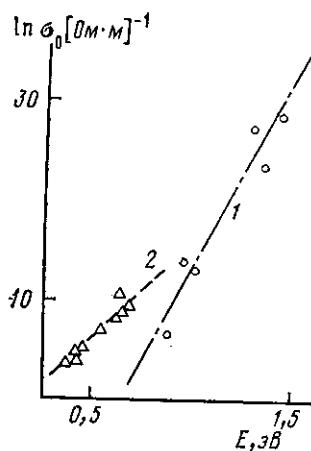


Рис. 1

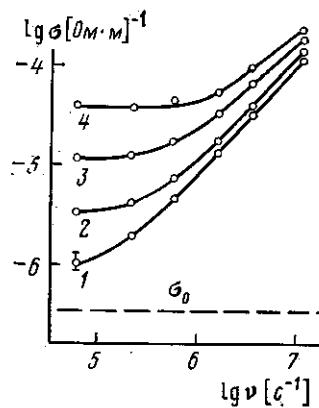


Рис. 2

Рис. 1. Связь между  $\ln \sigma_0$  и  $E$  (правило Майера – Нельделя) для координационных соединений ТДИ (1) и ПУ на их основе (2)

Рис. 2. Электропроводность на переменном токе образца 11 (табл. 1) при 295 (1), 315 (2), 340 (3) и 362 К (4)

полняется так называемый закон компенсации – правило Майера – Нельделя [7], свидетельствующее о том, что между энергией активации и предэкспоненциальным множителем активационной зависимости наблюдается линейная связь

$$\ln \sigma_0 = \alpha E + \beta,$$

где  $\alpha = 38$ ,  $\beta = -24,7$ .

Эта эмпирическая зависимость справедлива не только для органических полупроводников [8], но наблюдается и в веществах с малой подвижностью носителей заряда, когда перенос электронов (дырок) осуществляется путем термически активированных перескоков носителей между молекулами, или путем туннелирования их через потенциальные барьеры, разделяющие соседние электроактивные центры – молекулы или атомы.

При образовании ПУ эластомеров из координационных соединений ТДИ и сложных олигоэфирдиолов происходит увеличение на 4–5 порядков электропроводности по сравнению с обычными ПУ и снижение  $E$  (табл. 3).

Величины  $\sigma_0$  и  $E$  для ПУ металлокомплексов также подчиняются правилу Майера – Нельделя, но с другими значениями постоянных  $\alpha = 19$  и  $\beta = -3,25$  (рис. 1), хотя подвижность носителей и остается по-прежнему малой (величина подвижности носителя заряда на основании оценки величины тока Холла меньше  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с). Следовательно, проводимость в сетчатых ПУ также носит перескоковый характер.

Для выяснения конкретного механизма переноса электрона между электроактивными центрами, нами выполнены измерения частотной зависимости электропроводности металлоорганизованных ПУ в интервале частот 60 кГц – 10 МГц (рис. 2). На кривых  $\sigma(v)$  можно выделить два участка. Высокочастотный участок подчиняется уравнению [10]

$$\sigma = Av^k$$

Величина  $k$  в этом уравнении характеризует механизм электропроводности. Переход от высокочастотного участка к низкочастотному сдвигается в область больших значений частот при повышении температуры. Полученные зависимости  $\sigma(v)$  подобны наблюдавшимся в работе [9] для поли(2-этинилнафтилина) с той разницей, что на высоких ( $\sim 10^7$  Гц) частотах не наблюдаются перегибы или максимумы на кривых.

Для исследованных металлоорганизованных ПУ коэффициент  $k$  близок к единице, что характерно для процессов туннелирования носи-

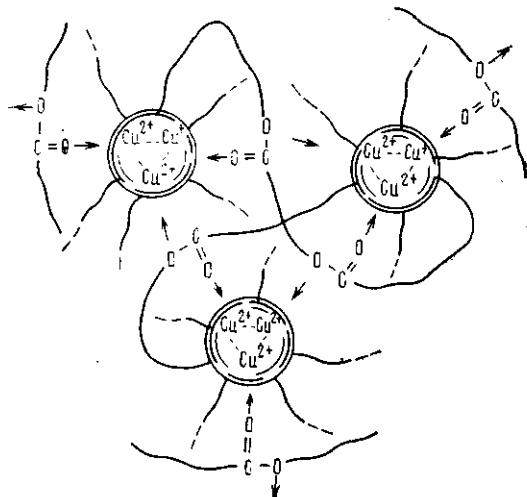


Рис. 3

Рис. 3. Модель механизма переноса электронов в полиуретановых металлокомплексах

Рис. 4. Изменение электропроводности в процессе полимеризации образцов 13 (1) и 11 (2). Участки *ab* и *a'b'* соответствуют изотермической выдержке образцов при 390 К в течение 60 мин

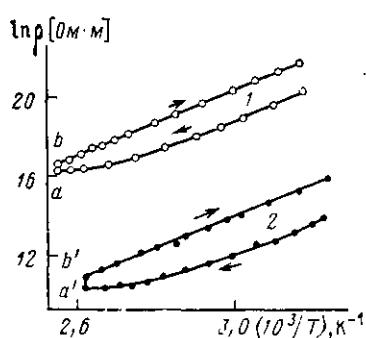
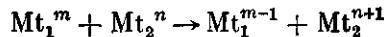


Рис. 4

телей. Тогда как для диффузионного переноса типичны меньшие значения показателя степени ( $k \approx 0,5$ ).

С повышением температуры величина  $k$  уменьшается и стремится к 0,5. Поэтому в изученных органических полупроводниках с ростом температуры и уменьшением частоты внешнего поля диффузионный перенос начинает преобладать над туннельным.

Централами, между которыми происходит перенос электрона, являются, по нашему мнению, ионы металлов, являющиеся центрами координации ТДИ. Часть этих ионов в процессе синтеза могут изменить свою валентность в результате окислительно-восстановительных реакций и тогда процесс электропроводности можно представить в виде



Как было показано ранее [11], эффективным способом дальнейшего повышения электропроводности может быть введение в полиуретановую матрицу уже в процессе ее синтеза координирующих ионов, различающихся по валентному состоянию, например Fe(II) и Fe(III), Cu(II) и Cu(I) и т. п. В той же работе [11] было высказано предположение, что резкий скачок величины электропроводности при образовании металлоорганизированных ПУ можно объяснить появлением «электроно-подвижных мостиков» донорно-акцепторной связи между ионами переходного металла и сложноэфирными группами гибких сегментов, что схематически представлено на рис. 3.

Для подтверждения предложенного механизма проводимости нами были проведены модельные синтезы, где при остальных равных условиях варьировали химическую природу вводимого диола. Наибольшую проводимость имели ПУ, в которых олигоэфирдиолы частично заменились на диоксидиэтилдисульфид (табл. 3). Этот факт хорошо согласуется с более высокими электронодонорными свойствами атомов серы по сравнению с атомом кислорода. Использование в качестве олигодиола СКД-ГТР, приводило к существенному понижению величин электропроводности у получаемого полимера. Тем не менее величина  $\sigma = 2,78 \cdot 10^{-10}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{м}$ )<sup>-1</sup> этого образца значительно превышает значения электропроводности у обычных ПУ, что свидетельствует о существовании слабого координационного взаимодействия по двойным связям СКД-ГТР.

В связи с тем, что координирующие металлы вводили в реакционную

смесь в виде их галогенидов, было интересно изучить электрические свойства координационных соединений ТДИ и ПУ на их основе в зависимости от природы галогенид-иона. Полученные данные показали на отсутствие корреляции между электрическими параметрами изученных ПУ и исходных координационных соединений ТДИ от типа галогена (Cl, Br).

В свете предположения о существенном влиянии донорно-акцепторного взаимодействия в металлокоординаированном ПУ на величину его электропроводности необходимо было проследить изменение электропроводности металлокордированных ПУ в процессе их получения. Температурную зависимость электропроводности измеряли при нагревании и охлаждении реакционной системы (рис. 4).

Было обнаружено, что при нагревании образца зависимость  $\ln \sigma(T)$  нелинейна. Это связано, по-видимому, с изменением вязкости полимерной массы в процессе образования сетки; при охлаждении образца его сопротивление увеличивалось по обычному активационному закону. Уменьшение проводимости в процессе отверждения металлокордированных ПУ связываем с меньшей гибкостью полизэфирных блоков в спицом полимере по сравнению с исходной реакционной смесью и, как следствие, с меньшей вероятностью образования донорно-акцепторных связей ионов металлов со сложноэфирными группами олигоэфирдиолов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хадзимэ К., Цунэо А., Кэнъити Ц. Заявка 52-117949 Япония // РЖХим, 1978. № 19. Т220П.
2. Рогер Е. А., Каширин Г. Ф., Ленская С. В., Трофимчук А. К., Глушенко Л. В. Докл. АН УССР. Б. 1983. № 1. С. 37.
3. Эбергард Хорст. Пат. 328749 Австрия // РЖХим. 1977. № 7. 1185П.
4. Корзи О., Тосихико И. Заявка 52-45654 Япония // РЖХим. 1978. № 4. С. 366П.
5. Давлетбаева И. М., Дорожкин В. П., Глебов А. Н., Кочкина Л. В., Сокольский С. И., Целикова Е. П., Полукарова З. Т. А. с. 1071627 СССР // Б. И. 1984. № 5.
6. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М., 1964. Вып. 1, 2. С. 65.
7. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970. С. 696.
8. Metselaar R., Oversluizen G. // Solid State Chem. 1984. V. 55. № 3. P. 320.
9. Diaconu F., Dumitrescu S. // Bul. Stitutului Politehn. 1980. V. 26. № 1/2. P. 63.
10. Pollak M. // Phys. Rev. A. 1964. V. 133. № 2. P. 564.
11. Кирпичников П. А., Давлетбаева И. М., Дорожкин В. П., Парfenov В. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 6. С. 1430.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
16.XII.1987

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

#### ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE METAL COMPLEXES

Davletbaeva I. M., Parfenov V. V., Dorozhkin V. P.,  
Kirpichnikov P. A.

#### Summary

Static and dynamic electrical conductivity of coordinational compounds of 2,4-toluylene diisocyanate with Cu(II) and Fe(II) halides and polyurethanes synthesized on their basis have been studied, the activation energies of electrical conductivity have been determined. According the proposed model electrical conductivity of metal-coordinated polyurethanes is related with electronic exchange between metal ions of different valency and depends on saturation with electrons of heteroatoms introduced into the flexible parts of macrochains.