

УДК 541.64:537.3

© 1990 г. И. И. Воинцева, Е. А. Аскадская, В. В. Казанцева

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

При химическом взаимодействии в растворе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и поли-1,2-дихлорбутадиена-1,3 с полиэтиленимином получены электропроводящие парные полимеры, сочетающие низкое удельное электрическое сопротивление ($\rho_v \sim 10^5 - 10^7$ Ом·м) с механической прочностью и эластичностью ($\sigma_p \sim 20 - 40$ МПа, $\epsilon \sim 30 - 300\%$, $E \sim 500 - 1000$ МПа). Максимум прочности, упругости и электропроводности полимерных пленок соответствует эквивалентному составу реагирующих полимеров. Полученные пленки обладают полупроводниковыми свойствами.

В последнее время созданию электропроводящих полимеров и композитов уделяется существенное внимание. Однако проводящие полимеры, как правило, имеют плохие механические свойства и не могут быть переработаны в изделия в виде пленок, блоков или волокон. Поэтому электропроводящие полимерные материалы на их основе получают в присутствии наполнителей или в виде покрытий на подложках [1-3].

Хорошими механическими свойствами, как правило, обладают полимеры — диэлектрики ($\rho_v \sim 10^{14} - 10^{17}$ Ом·м). Введение электропроводящих наполнителей и допирующих добавок, снижающих электрическое сопротивление, приводит к ухудшению их механических свойств. Поэтому получение гомогенных пленочных материалов, сочетающих низкое удельное электрическое сопротивление с хорошими механическими свойствами, имеет большое практическое значение [4].

Такие пленки получены нами при химическом взаимодействии полиэтиленимином (ПЭИ) с поли-1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 (ПТХБ) в растворе [5]. В работах [6, 7] было показано, что в реакцию с ПЭИ вступает не только ПТХБ, но и другие полимеры, содержащие легкоподвижные аллильные атомы хлора, например поли-1,2-дихлорбутадием-1,3 (ПДХБ). Реакция между ПЭИ и полихлордиенами приводит к образованию парных полимеров, содержащих ковалентные связи С—N, которые образуют частую полимерную сетку (конверсия аллильного хлора близка к 100%), что приводит к хорошим механическим свойствам пленок. Электропроводящие свойства полимеров обусловлены сохранением в такой сетке ~10% звеньев, включенных в комплексы с переносом заряда (КПЗ) (продукты незавершенной реакции).

В данной работе изучено влияние природы, ММ и соотношения исходных полимеров на электрические и механические свойства пленок парных полимеров, а также их старение в широком интервале температур.

Для получения парных полимеров использовали ПТХБ ($\sim [\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CCl}_2 \sim]_n \sim$) с $M = 1,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ (при $M < 8 \cdot 10^4$ образует хрупкие, малопрочные пленки; при $M \geq 8 \cdot 10^4$ они имеют $\sigma_p \sim 5 - 10$ МПа, $\epsilon \sim 700 - 1000\%$) и ПДХБ ($[\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CHCl} \sim]_n$) с $M = 5 \cdot 10^4$ (образует пленки с $\sigma_p \sim 3$ МПа, $\epsilon \sim 20\%$); ПТХБ и ПДХБ являются диэлектриками с удельным электрическим сопротивлением $\rho_v \sim 10^{14}$ Ом·м.

Разветвленный ПЭИ ($[\sim \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2) \sim]_n$) с $M = (1 \cdot 10^4) - (1 \cdot 10^5)$ представляет собой вязкую бесцветную электропроводящую смолу с $\rho_v = 7,1 \cdot 10^3$ Ом·м.

Бензоилированный полиэтиленимин (БПЭИ) ($[\sim \text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5) \sim]_n$) со степенью замещения —N на —COC₆H₅ 10–50% получали, обрабатывая ПЭИ метилбензоатом (молярное соотношение 1 : 2) при 150–180° до прекращения выделения метанола. БПЭИ представляет собой очень вязкую, слегка окрашенную смолу.

Таблица 1

Влияние материала электродов на величину ρ_v пленки парного полимера
(ПТХБ : ПЭИ = 33 : 67 мол. %)

Метод определения	Материал электродов	ρ_v , Ом·м
Контактный	Медь	$2,7 \cdot 10^6$
	Алюминиевое напыление	$2,3 \cdot 10^8$
	Серебряная паста	$1,9 \cdot 10^5$
Зондовый	—	$1,3 \cdot 10^3$

Для получения пленок парных полимеров 2%-ные растворы исходных полимеров в хлороформе смешивали на стеклянном кольце с целлофановой подложкой при комнатной температуре. Растворитель испаряли, подложку удаляли и получали черные, блестящие пленки, которые сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 2 сут.

Деформационно-прочностные свойства пленок испытывали в условиях одноосного растяжения со скоростью $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с при комнатной температуре на динамометре типа Поляни с тензометрическим датчиком силы [8].

Удельное электрическое сопротивление ρ_v пленок определяли по стандартной трехэлектродной методике (ГОСТ 6433-65) с использованием тераметра Е6-13А с выносной экранированной камерой (материал электродов — медь) в интервале температур $-20 \dots +240^\circ$ на воздухе. Диаметр высоковольтного электрода 40 мм, измерительного электрода 25 мм.

В табл. 1 показано, что при измерении ρ_v одной и той же пленки различными методами эта величина изменяется на 1–3 порядка. Наиболее низкое значение ρ_v было получено зондовым методом, когда плотность прилегания электродов к образцу не влияет на определяемую величину.

Механические свойства парных полимеров существенно изменяются в зависимости от химической природы и соотношения реагирующих компонентов. На рис. 1, а показано, что при любом содержании ПЭИ механическая прочность пленок δ_p парных полимеров ПЭИ с ПТХБ, который содержит в каждом повторяющемся звене два аллильных атома хлора, выше, чем у парных полимеров ПЭИ с ПДХБ, который содержит один аллильный атом хлора.

Максимум прочности δ_p и модуля эластичности E (рис. 1, б) пленок для каждой пары полимеров соответствует эквивалентному составу — ПДХБ : ПЭИ = 50 : 50 и ПТХБ : ПЭИ = 33 : 67 мол. % (ПЭИ содержит в среднем в каждом повторяющемся звене одну реакционноспособную группу).

Для парных полимеров на основе ПТХБ и БПЭИ, в котором часть групп — NH (10–25%) замещена на бензильный остаток, максимум прочности сдвинут в сторону большего содержания полиимина (~75%).

Максимальная прочность и упругость пленок парных полимеров эквивалентного состава обусловлена образованием максимально возможного количества химических связей между макромолекулами и отсутствием свободных звеньев каждого из полимеров.

На рис. 1, в показано, что максимум деформируемости пленок сдвинут в сторону избытка полихлоридена (75 мол. %), следовательно, деформируемые пленки обусловлены наличием в составе парного полимера свободных звеньев хлорсодержащего полимера.

Зависимость электропроводящих свойств пленок парного полимера ПТХБ с ПЭИ от состава показана на рис. 2 (кривая 1), откуда видно, что удельное электрическое сопротивление пленок начинает понижаться при введении в ПТХБ уже 25 мол. % ПЭИ и достигает минимума ($\sim 10^6$ Ом·м) при содержании 67 мол. % ПЭИ (эквивалентный состав). Этому же составу соответствует максимум концентрации парамагнитных частиц 1, определенной по ЭПР-спектрам (рис. 2, кривая 2).

Аналогичная корреляция электропроводящих и магнитных свойств полимера обнаружена в работе [9] на примере продуктов взаимодействия полишиффовых оснований с галоидами. В работе сделан вывод о том, что

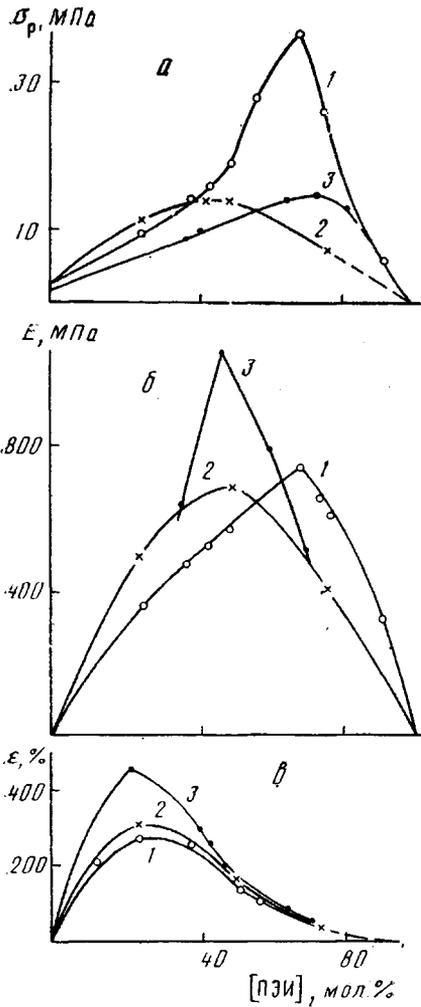


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости механических свойств пленок парных полимеров σ_p (а), E (б), ϵ (в) от их состава. Парные полимеры на основе ПТХБ и ПЭИ (1), ПДХБ и ПЭИ (2), ПТХБ и БПЭИ (3)

Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления пленок парных полимеров от состава для ПТХБ с ПЭИ (1) и ПТХБ с БПЭИ (2) и концентрации парамагнитных частиц в парном полимере ПТХБ и ПЭИ (3)

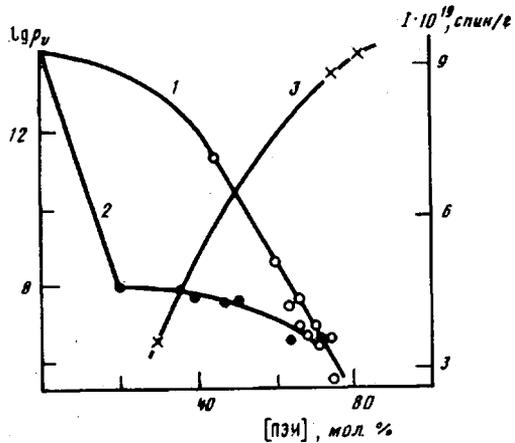


Рис. 2

природа электропроводности и парамагнетизма одинакова и связана с образованием КПЗ.

В связи с этим возникает вопрос о стабильности электропроводящих свойств парных полимеров во времени и при нагревании.

Исследования показали, что величина ρ_v пленки лишь незначительно увеличивается при хранении в течение года (табл. 2), а также при многократных циклах нагревание — охлаждение в интервале температур 20—230° (рис. 3, а) и совсем не изменяется при их нагревании в течение 1 ч при 50—180° (рис. 3, б).

Таблица 2

Изменение ρ_v и механических характеристик пленок парных полимеров на основе ПТХБ и ПЭИ во времени
($M_{\text{ПТХБ}} = 1 \cdot 10^5$; ПТХБ : ПЭИ = 33 : 67 мол.%)

Время, сут	ρ_v , Ом·м	σ_p , МПа	ϵ , %
1	$3,3 \cdot 10^6$	5,5	38
16	—	22,3	30
30	—	17,0	27
44	—	37,3	31
50	$8,3 \cdot 10^6$	40,0	17
365	$2,3 \cdot 10^7$	40,0	3

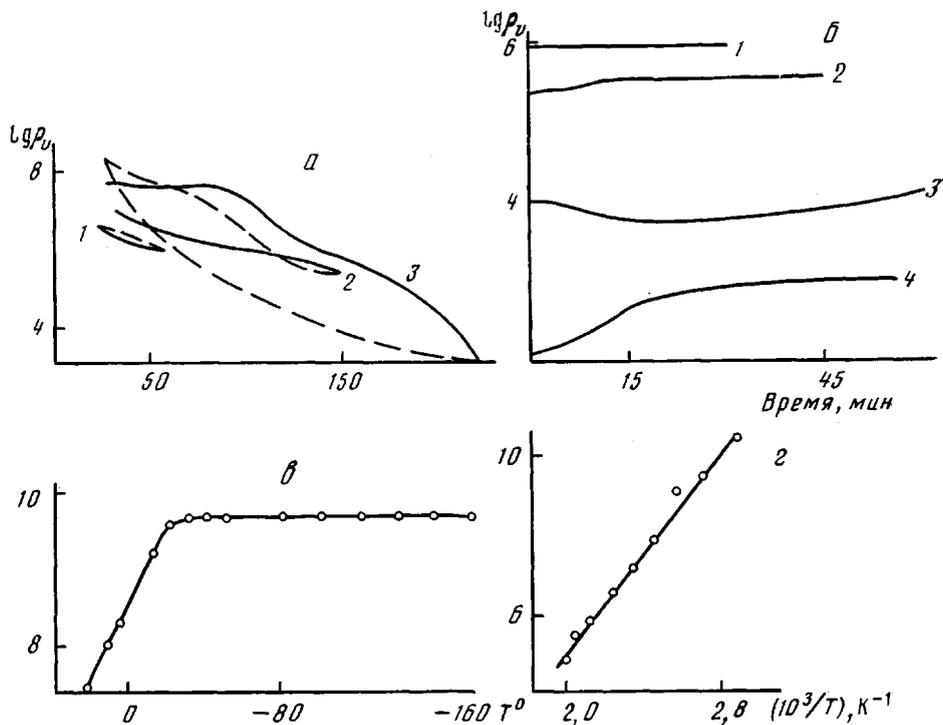


Рис. 3. Температурные зависимости ρ_v парного полимера ПТХБ с ПЭИ эквивалентного состава: *a* – многократный цикл нагревание – охлаждение пленок парного полимера (номер кривой соответствует порядковому номеру цикла); *b* – релаксационные кривые ρ_v при 50 (1), 100 (2), 150 (3) и 180; *c* – ρ_v в области температур $-20 \dots -170^\circ$; *d* – ρ_v в области температур $-20 \dots +230^\circ$

Таким образом, пленки парных полимеров сохраняют электропроводящие свойства при старении и нагревании; с течением времени несколько возрастает их механическая прочность и резко падает относительная деформация (при длительном хранении или нагревании пленки становятся хрупкими).

Измерение величины ρ_v пленок парного полимера в интервале температур $-170 \dots +230^\circ$ показано, что в области температур $-20 \dots +230^\circ$ проводимость увеличивается на 7 порядков. Линейная зависимость $\ln \rho_v$ от $1/T$ (рис. 3, *d*) позволяет отнести парные полимеры к разряду полупроводников с энергией активации проводимости 0,7 эВ.

В области низких температур ($-20 \dots -170^\circ$) на температурной зависимости ρ_v наблюдается практически нулевой температурный коэффициент электрического сопротивления (рис. 3, *c*).

Вольтамперные характеристики пленок парных полимеров при разных температурах ($20-140^\circ$) обнаруживают линейные зависимости силы тока от напряжения, т. е. являются омическими.

В табл. 3 показано, что ММ исходных полимеров в исследованном интервале практически не влияет на электропроводность пленок парных полимеров; их механическая прочность и упругость несколько увеличиваются с увеличением ММ. При этом, как видно из табл. 3, для каждого из исходных полимеров существует критическая величина ММ, при которой пленки парных полимеров обладают максимумом прочности и упругости. Наблюдается наиболее сильная зависимость механических свойств пленок парных полимеров от молекулярной массы ПТХБ; молекулярная масса ПЭИ влияет гораздо меньше.

Как видно из рис. 2 (кривая 1), парные полимеры ПТХБ с ПЭИ обладают максимальной электропроводностью ($\rho_v \sim 10^6$ Ом·м) в очень узком интервале составов, близком к эквивалентному. Значительно расширить интервал составов парных полимеров с низкими значениями

Влияние ММ исходных полимеров на электропроводящие и механические свойства пленок парных полимеров

Исходный полимер	$M \cdot 10^{-4}$	ρ_v , Ом·м	σ_p , МПа	ϵ , %	E , МПа
$M_{\text{ПЭИ}}=1 \cdot 10^4$; ПТХБ : ПЭИ=33 : 67 мол. %					
ПТХБ	1,2	$1 \cdot 10^7$	5,3	20	113
	5,0	$3 \cdot 10^6$	37,3	31	575
	10,0	$8 \cdot 10^6$	40,0	17	1414
	30,0	$3 \cdot 10^6$	50,0	24	—
$M_{\text{ПТХБ}}=9 \cdot 10^4$; ПТХБ : ПЭИ=40 : 60 мол. %					
ПЭИ	1	$2 \cdot 10^8$	24,0	35	1000
	3	$2 \cdot 10^8$	24,5	35	930
	7	$3 \cdot 10^9$	21,8	26	870
	10	$1 \cdot 10^9$	20,3	16	800

позволяет замена ПЭИ на БПЭИ (кривая 2). Наилучший комплекс электропроводящих и механических свойств обнаруживают пленки парных полимеров на основе БПЭИ со степенью замещения — NH на $-\text{COC}_6\text{H}_5$ 10—25%; при дальнейшем увеличении степени замещения резко снижается механическая прочность пленок, так как резко уменьшается число химических связей между полимерами.

Авторы благодарят П. А. Гембицкого за предоставленные полнотипы и ценные советы при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электропроводящие свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. Л., 1977. С. 48.
2. Гуль В. Е., Шенфиль Л. Э. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
3. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лукин А. Ф., Низова С. А. Органические полимерные полупроводники. М., 1971. 224 с.
4. Сергеев В. А., Неделкин В. И., Арнаутков С. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 899.
5. Воинцева И. И., Супрун А. П., Евстифеева И. И., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Никольский О. Г., Казанцева В. В., Гембицкий П. А., Коршак В. В. А. с. 1509372 СССР // Б. И. 1989. № 35.
6. Воинцева И. И., Лебедева Т. Л., Евстифеева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 416.
7. Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадская Е. А., Лебедева Т. Л., Прокофьев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 716.
8. Аскадский А. А., Малкин А. Я., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. 320 с.
9. Карпачева Г. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 1. С. 190.

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

Поступила в редакцию
01.08.89

I. I. Vointseva, Ye. A. Askadskaya, V. V. Kazantseva

ELECTROCONDUCTIVE HOMOGENEOUS SYSTEMS ON THE BASIS OF PAIRED POLYMERS

Summary

Chemical interaction in solution of poly-1,1,2-trichlorbutadiene-1,3 and poly-1,2-dichlorbutadiene-1,3 with polyethyleneimine results in formation of electroconductive paired polymers having the low specific electrical resistance ($\rho_v \sim 10^5$ - 10^7 Ohm·m) and high mechanical strength and elasticity ($\sigma_p \sim 20$ -40 МПа, $\epsilon \sim 30$ -300%, $E \sim 500$ -1000 МПа). The maxima of the strength, elasticity and electrical conductivity of polymer films correspond to the equifunctional composition of reacting polymers. Obtained films have the semiconductor properties.