

3. Помогайло А. Д., Иржак В. И., Буриков В. И., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1160.
4. Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Сметаник В. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 588.
5. Володин В. В., Шупик А. Н., Шапиро А. М., Сметаник В. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 496.
6. Потапов Г. П., Володин В. В., Пунегов В. В., Шепелин В. А. // Тез. докл. VI Всеобщая конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1983. С. 35.
7. Сухобок Л. Н., Потапов Г. П., Полковников Б. Д., Лукша В. Г., Кругий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 836.
8. Вассерман А. Л., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986. С. 8.
9. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов/Под ред. Анициферовой Л. И. М., 1987. С. 118.
10. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Дж. Кенига. М., 1982. С. 240.
11. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Нейман М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1930.

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

Поступила в редакцию  
15.06.89

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР

УДК 541.64:537(3+6)

© 1990 г. Х. М. Гафуров, А. Х. Юнусов

## ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Путем термообработки в вакууме смеси ПАН и антрацена получены вещества с удельной электропроводностью в интервале  $10^{-6}$ – $10^{-14}$  См/см. Вещества с температурой термообработки 500° являются сильными поглотителями таких газов, как кислород, метан, аргон и паров воды. Процесс поглощения газов сопровождается изменениями спектров ЭПР и величины электропроводности, причем изменения электропроводности и интенсивности сигнала ЭПР в атмосфере кислорода взаимосвязаны. Изломы, наблюдающиеся на зависимости электропроводности от температуры, в основном связаны с явлениями десорбции газов из пор вещества.

Электрические и магнитные свойства полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН достаточно подробно исследованы и освещены в литературе, в том числе в обзорной статье [1]. Эти вещества отличаются неоднородностью структуры, в которой хорошо проводящие области полисопряжения разделены непроводящими прослойками. Относительные объемы этих областей зависят от технологии получения, от длительности и температуры термообработки и колеблются в широких пределах. Существуют теории, объясняющие механизм переноса заряда в пирополимерах. Наиболее удивительно объясняет особенности проводимости в органических гетерогенных полупроводниках теория «перескоков», согласно которой ток переносится перескоком носителей заряда из одной полисопряженной области в другую через диэлектрические барьеры. Зарождение и перемещение носителей внутри полисопряженной области практически не требует энергии активации. Термическая активация увеличивает вероятность перескока [2]. Для установления механизма проводимости в органических полупроводниках имеют важное значение возникающие в таких веществах неспаренные электроны, дающие синглетные линии ЭПР. На интенсивность и ширину линии ЭПР влияет адсорб-

ция различных газов [3]. Адсорбирующиеся газы влияют также на электрические свойства этих веществ.

В данной работе сообщается о результатах экспериментального исследования влияния различных газов на электрические и магнитные свойства пирополимеров, полученных на основе ПАН и антрацена. Измерения электропроводности при высоких давлениях, когда происходит интенсивная адсорбция газов, представляет сложную задачу. Поэтому электропроводность измеряли в процессе десорбции, кинетику изменения спектра ЭПР — в процессе адсорбции.

Образцы готовили по следующей методике. Сначала ПАН нагревали при 200° в течение 10 ч в вакуумированных ампулах. После этого к нему добавляли антрацен в концентрации 50 вес. %. Полученную смесь нагревали в вакуумированных ампулах последовательно при 300, 400 и 500°, выдерживая при каждой температуре по 3 ч. После каждого этапа нагревания ампулу вскрывали, брали пробу для исследования и после вакуумирования подвергали дальнейшей термообработке. Отобранные пробы промывали кипящим бензolem, высушивали при 220° под давлением 0,1 Па до постоянного веса. Таким образом получали композит ПАН с антраценом (ПАНА).

Электропроводность образца измеряли по обычной методике на прессованных таблетках. Серебряные электроды наносили на таблетку напылением в вакууме. Спектры ЭПР снимали на промышленном радиоспектрометре типа РЭ-1301. Для дегазации вещества ампулу с образцом нагревали в резонаторе потоком теплого воздуха в течение 2 ч при 250°. Вакуумирование образца и выпуск соответствующих газов проводили без изменения положения образца в резонаторе. Вес навески в ампуле ~20 мг, рабочий объем 224,6 см<sup>3</sup>. Начальное давление для всех газов 4,3·10<sup>-4</sup> Па. Антрацен брали синтетический квалификации ч. д. а. Нейтроноактивационный анализ показал, что в составе антрацена другие элементы, кроме С и Н, в пределах чувствительности метода ( $10^{-4}\%$ ) отсутствуют.

На рис. 1, а приведена зависимость электропроводности ПАНА-300 (цифра соответствует конечной температуре термообработки (ТТО)) от температуры. После достижения в системе давления 10<sup>-3</sup> Па измеряется электропроводность и включается нагревание. Начальное значение электропроводности при комнатной температуре 10<sup>-12</sup> См/см, с повышением температуры она возрастает по кривой АБ до 240° с энергией активации 1,29 эВ. При более высоких температурах наклон кривой к оси абсцисс возрастает. При охлаждении образца электропроводность вещества уменьшается по линии ВГ. В последующих циклах нагревания и охлаждения линия температурной зависимости электропроводности постепенно смещается вверх (по линии ДЕ и КЛМ). При установившемся состоянии (на участке ЛМ) электропроводность имеет следующие параметры:  $\sigma_{293\text{ K}}=10^{-9}$  См/см,  $E=1,11$  эВ.

В веществах с более высокими ТТО кривые нагревания и охлаждения мало отличаются друг от друга. Так, зависимости  $\lg\sigma(1/T)$  в ходе нагревания и охлаждения ПАНА-350 уже в первом цикле измерений близки друг к другу. Во вторых и третьих циклах они совпадают. В образцах с более высокой ТТО наблюдается обратная зависимость. Нагревание в вакууме образцов, термообработанных при 400° и выше, приводит к уменьшению значения  $\sigma$  (рис. 1, б, зависимость  $\lg\sigma(1/T)$  вещества ПАНА-400, АВВ — нагревание, ВГД — охлаждение). По мере нагревания и охлаждения линия зависимости  $\lg\sigma(1/T)$  в этих образцах смещается вниз. Электропроводность и энергия активации ПАНА-500 и ПАН-500 в вакууме имеют значения  $\sigma_{293\text{ K}}=2,2\cdot10^{-8}$  См/см,  $E=0,32$  эВ и  $\sigma_{293\text{ K}}=2,2\cdot10^{-7}$  См/см,  $E=0,36$  эВ соответственно.

Перечисленные изменения  $\sigma$  при вакуумировке и нагревании образцов, по-видимому, обусловлены удалением адсорбированных газов из пор вещества. В образцах с ТТО  $\leq 300^\circ$  доля непроводящей части в веществе больше, локальные центры адсорбции находятся на границе раздела между непроводящими и проводящими зонами вещества. Адсорбат, взаимодействуя с этими центрами, увеличивает высоту барьера для носителей тока, что проявляется в уменьшении  $\sigma$  при адсорбции газов (рис. 2, а). Адсорбированная молекула газа играет роль последовательно вклю-

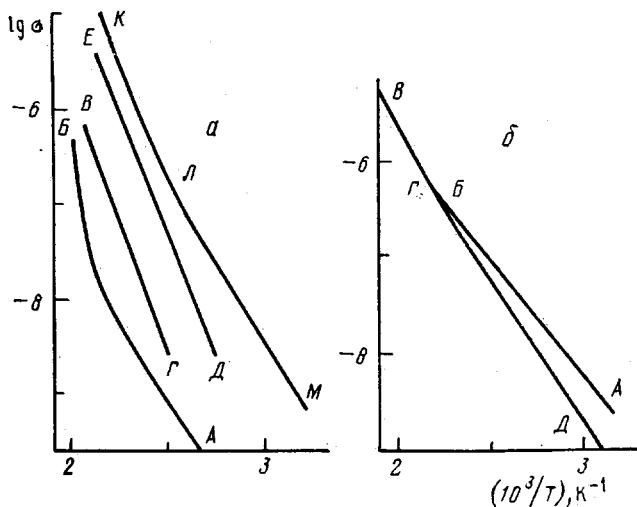


Рис. 1. Зависимость электропроводности ПАНА, термообработанных при  $300$  (а) и  $400^\circ$  (б). а: АВ – начальное нагревание; ВГ – охлаждение; ЕД – охлаждение после четвертого нагревания; КЛМ – охлаждение после третьего нагревания; б: АБВ – нагревание, ВГД – охлаждение

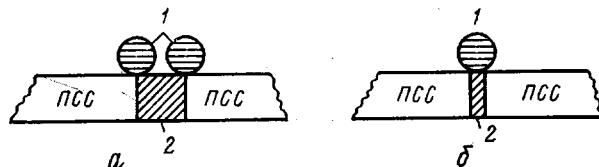


Рис. 2. Центры вероятной адсорбции молекул газа в ПАНА с ТТО  $300$  (а) и  $500^\circ$  (б): 1 – адсорбированная молекула; 2 – диэлектрический слой. ПСС – полисопряженная структура

ченного сопротивления, длина прыжка носителя при этом увеличивается. В веществах с ТТО  $400^\circ$  и выше доля проводящей части достаточно большая и адсорбция молекул газов происходит на стыках участков полисопряженных систем (рис. 2, б). Адсорбированные молекулы газов играют роль дополнительных сопротивлений, включенных параллельно к уже имеющимся. В результате длина прыжка носителя тока уменьшается. Таким образом, можно заключить, что центры адсорбции, возникающие в веществах с  $\text{TTO} \leq 300^\circ$  и в веществах с ТТО  $400^\circ$  и выше имеют раз-

Таблица 1

Ширина линии ЭПР и концентрация парамагнитных центров для различных температур термообработки в вакууме и на воздухе

Образец	ТТО	Концентрация магнитных центров $\text{с} \cdot 10^{-19}$ , спин/г		Ширина линии ЭПР, Э	
		вакуум	воздух	вакуум	воздух
ПАНА	300	13	6,76	17,1	10,8
	400	14	2,9	7,2	8,1
	500	7,8	5,6	4,9	5,9
ПАН	300	9,2	1,8	14,4	13,5
	400	12	2,6	9,5	9,9
	500	16	4,8	5,4	6,3

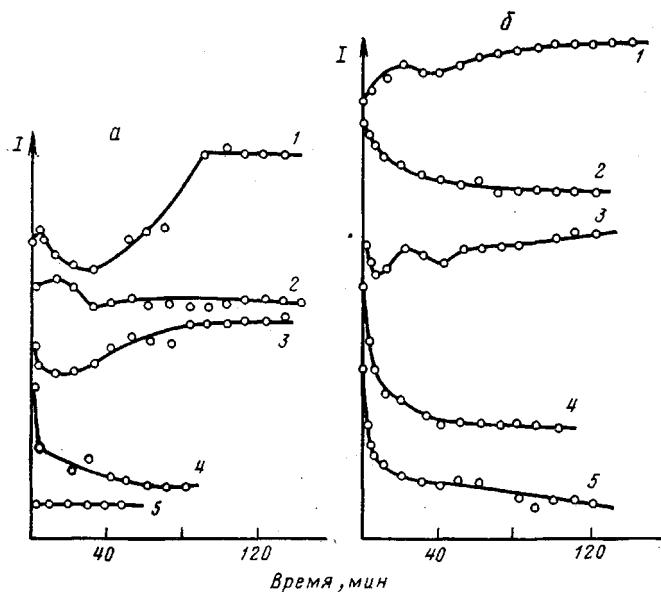


Рис. 3. Зависимость от времени интенсивности сигнала ЭПР для образцов ПАНА-500 (а) и ПАН-500 (б), находящихся в среде различных газов под давлением  $4,3 \cdot 10^4$  Па: 1 – аргон, 2 – водород, 3 – метан, 4 – пары воды, 5 – кислород

личную природу. Эти особенности центров адсорбции проявляются также в параметрах спектра ЭПР исследованных веществ.

Все исследованные вещества дают узкие синглетные линии ЭПР со значением  $g$ -фактора 2,00. Ширина линии ЭПР и концентрация магнитных центров (МЦ) исследованных веществ, измеренных при комнатной температуре в вакууме, приведены в табл. 1. Сигнал ЭПР образцов с  $\text{ТTO} < 400^\circ$  имеет гауссову форму в центре и лоренцеву – на крыльях, а с  $\text{ТTO} > 400^\circ$  – близкую к лоренцевой. Как видно из данных табл. 1, в образцах, содержащих антрацен, ширина линии ЭПР меньше, концентрация МЦ больше по сравнению с ПАН без антрацена. Это позволяет предположить, что антрацен и продукты его пиролиза вызывают зарождение дополнительных МЦ. Вакуумирование вещества приводит к изменению формы линии ЭПР и ее интенсивности. При выдержке образца на воздухе интенсивность и форма линии восстанавливаются. Время полного восстановления зависит как от температуры, так и от длительности термообработки вещества.

Для изучения взаимодействия МЦ с молекулами газов исследовали изменение интенсивности линии ЭПР в зависимости от времени в атмосфере различных газов. После впуска в объем с дегазированным образцом газа происходит постепенное изменение интенсивности, ширины и формы линии ЭПР. При этом в образцах ПАНА-300 линия сужается, тогда как в образцах ПАНА-400 и ПАНА-500 ширина линии увеличивается. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности линии ЭПР исследованных образцов от времени действия различных газов. Интенсивность линии ЭПР, а следовательно, ордината при  $t=0$  для данного образца одинакова для всех газов. Смещение начальных точек на рисунке по вертикали сделано во избежание наложения кривых. Временные зависимости интенсивности линии ЭПР в процессе поглощения газов можно выразить соотношением

$$I = I_0 - (I_0 - I_n) \exp(-t/\tau),$$

где  $I_0$  – значение интенсивности линии ЭПР дегазированного вещества;  $I_n$  – интенсивность линии ЭПР после достижения насыщения образца

Таблица 2

**Степень изменения интенсивности линии ЭПР  $K = I_n/I_0$**   
**при насыщении газом термообработанных образцов ПАНА и ПАН**  
(Dавление газов  $4,3 \cdot 10^4$  Па)

Газ	Значения $K$ при ТТО		
	300°	400°	500°
Аргон	0,72/1,03	0,96/0,88	2,94/1,39
Водород	0,96/1,05	0,67/0,98	0,88/0,87
Природный газ	0,79/2,13	0,97/0,88	1,20/1,45
Пары воды	0,83/0,81	0,77/0,83	0,88/0,56
Кислород	1,41/2,13	0,83/0,48	0,14/0,51

*Примечание.* Первая цифра для ПАНА, вторая для ПАН.

данным газом;  $\tau$  — постоянная, характерная для данного вещества. Величина  $I_n$  зависит как от природы газа, так и от ТТО.

В табл. 2 приведены значения  $K = I_n/I_0$ , показывающие степень изменения интенсивности линии ЭПР при насыщении данным газом. Для ПАНА-300 наблюдается уменьшение интенсивности линии ЭПР под действием паров воды. Природный газ и кислород сильно увеличивают интенсивность линии ЭПР, аргон и водород мало изменяют. Интенсивность линии ЭПР ПАНА-400 и ПАН-400 под действием всех исследованных газов уменьшается. В ПАНА-500 и ПАН-500 под действием аргона и природного газа интенсивность увеличивается, кислород существенно уменьшает ее. Различный характер влияния кислорода на вещества с ТТО 300 и 500°, как уже упоминалось, проявляется и в параметрах их электропроводности. Если в веществах, пиролизованных при низких температурах, кислород уменьшает  $\sigma$  (рис. 1, а), то в веществах с ТТО 500° он увеличивает  $\sigma$  (рис. 1, б). Уменьшение интенсивности линии ЭПР ПАНА-500 под действием кислорода и паров воды быстро достигает своего предела (рис. 3, а), и поэтому трудно оценить время  $\tau$ . В то же время этот процесс в ПАН-500 достаточно длителен (рис. 3, б).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Как известно, мономеры и низкомолекулярные полисопряженные вещества образуют комплексы с высокомолекулярными гомологами. Введение в систему более сильных акцепторов электрона (например, кислорода) приводит к перекомплексированию, ослабляющему связи ранее связанных ингредиентов. Теория полярных состояний [4] объясняет взаимосвязь электрических и магнитных свойств органических полупроводников. Согласно этому представлению, магнитные и электрические свойства вещества определяются энергией возбуждения полярного состояния вещества, концентрацией и природой локальных МЦ. Образование носителей заряда происходит путем диссоциации полярного состояния. При слабых межмолекулярных взаимодействиях уровни полярных состояний расположены высоко от основного уровня системы, поэтому концентрация МЦ низка, проводимость вещества мала. Сигнал ЭПР в этих веществах может возникать преимущественно путем образования комплексов с переносом заряда, образующихся при взаимодействии частиц основного вещества с легко ионизирующими диамагнитными компонентами [2, 4].

Адсорбированная молекула кислорода или других электроноакцепторных газов приводит к ослаблению связи между комплексующимися молекулами, что проявляется в уменьшении интенсивности сигнала ЭПР, а следовательно, концентрации МЦ. По мере повышения ТТО увеличивается взаимодействие между частицами твердого тела, уровни полярных

состоиний снижаются и возрастает концентрация МЦ, обусловливающих появление сигнала ЭПР вследствие электронных переходов между молекулами вещества. При достаточно сильных межмолекулярных связях, возникающих в веществах с ТТО $\geqslant 500^\circ$ , уровни полярных состояний совпадают с невозбужденным уровнем, и магнитное состояние становится основным. Адсорбированные молекулы электроноакцепторных газов, частично оттягивая неспаренные электроны, уменьшают интенсивность сигнала ЭПР. Адсорбированные атомы аргона, наоборот, способствуют локализации неспаренного электрона.

Изменение σ полимера в процессе термообработки в работе [5] объясняется образованием графитизированных фрагментов с металлической проводимостью, причем перенос носителей заряда осуществляется прыжками между этими графитизированными участками. Сравнительно высокие значения сопротивления исследованных веществ, несмотря на наличие участков с высокими значениями электропроводности, можно объяснить слабым сопряжением полимерной цепи из-за неплоскостного расположения антраценовых звеньев [2, 6]. Таким образом, под действием кислорода воздуха и других газов претерпевают изменение как электропроводность, так и спектры ЭПР термообработанной системы ПАНА. Идентичность характера изменения этих параметров под действием адсорбции различных газов указывает на общность природы части магнитных центров и центров зарождения носителей заряда в этих веществах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магрупов М. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 11. С. 2106.
2. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2429.
3. Магрупов М. А., Юнусов А. Х., Гафуров Х. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 381.
4. Бендерский В. А., Блюменфельд Л. А., Приступа А. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 171.
5. Ueno H., Yoshino K. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55, № 12. P. 4382.
6. Schopov J., Kossmehle G. // Polymer Commun. 1987. V. 28, № 1. P. 34.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
19.06.89

УДК 541.64:547.556.7

© 1990 г. Н. Р. Аванесова, Р. З. Александян, С. С. Степанян,  
Б. И. Лигоноцкий

#### ВЗАЙМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННЫХ, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИОКСИАРИЛЕНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ РЕАГЕНТОМ (НА ПРИМЕРЕ СОЛИ АРИЛДИАЗОНИЯ)

На примере полифенола и поли-β-нафтоля установлено, что увеличение ММ полимеров с системой сопряжения сопровождается увеличением силы предельного тока полярографического титрования, интенсивности ЭПР-спектров, скорости реакции с бис-диазотированным бензидином с одновременным уменьшением коэффициента экстинкции водно-щелочных растворов полимеров. Реакция полиарилирования протекает по радикальному механизму, включающему в качестве лимитирующей стадии акт одноэлектронного переноса.

Наличие в ароматических полимерах с системой сопряжения (ПСС), например в полиоксиариленах (ПОА), гидроксильных групп вносит значительный вклад в межмолекулярное взаимодействие макромолекул, увеличивая в то же время растворимость последних в водно-щелочных