

© 1990 г. Х. М. Ахмедов, Х. С. Каримов

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-*o*-ФТАЛАНТРАЦЕНАТА

Реакцией поликонденсации между антраценом и *o*-фталиевой кислотой в среде дихлорэтана при 313 К проведен синтез полиортофталантрацената. Полимер представляет собой аморфный порошок темно-коричневого цвета, имеет высокую термическую устойчивость на воздухе. При 298 К полимер обладает проводимостью  $(1,0-1,2) \cdot 10^{-11}$  См/см. Допирирование образцов иодом приводит к возрастанию проводимости на 2–3 порядка.

В последнее время в связи с возможностью синтеза полимерных материалов с высокой проводимостью [1] и сверхпроводимостью [2] значительно возрос интерес к проблеме получения органических проводников и полупроводников [3]. Особенно привлекают внимание исследователей полимеры на основе антрацена, поскольку антрацен является одним из наиболее известных объектов спектральных и фотоэлектрических исследований [4]. Способность антрацена поглощать свет позволяет изучать межмолекулярные взаимодействия и элементарные процессы возбуждения в кристаллах [5], генерацию и движения носителей заряда [6]. Полимеры антрацена обладают полупроводниковыми свойствами и могут быть использованы для записи информации [7], фазовой регистрации оптического изображения [8] и в качестве материалов для терморезисторов [9].

В настоящей работе с целью получения полимеров, содержащих антраценовые фрагменты, и изучения их электрофизических свойств с использованием реакции поликонденсации между антраценом и *o*-фталиевой кислотой, проведен синтез поли-*o*-фталантрацената (ПОФА). Реакцию проводили при эквимольном соотношении реагентов в ДХ при 313 К.

Для получения ПОФА в двугорлую колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой и системой ввода сухого азота, загружали 33,64 г (0,2 моля) антрацена, 250 мл ДХ и перемешивали в течение 1 ч, подключали к системе сухой азот и продували в течение 30 мин. Затем в систему добавляли 4,4 г (0,033 моля)  $\text{AlCl}_3$  и повышали температуру до 313 К. *o*-Фталиевую кислоту в количестве 33,2 г (0,2 моля) вводили в реакционную смесь порциями в течение 2 ч. После перемешивания реакционной смеси в течение 63 ч в указанных условиях выпавший коричневый осадок полимера отфильтровывали, промывали на фильтре 1000 мл горячей воды и 250 мл толуола. Полимер очищали экстракцией толуолом в аппарате Сокслета в течение 2 сут, а затем сублимацией под вакуумом ( $10^{-2}$  мм рт. ст.) до постоянного веса. Выход полимера 89% от теории.

Вычислено, %: С 85,71; Н 3,9; О 10,39. Найдено, %: С 84,22; Н 3,71; О (по разности) 9,8.

ИК-спектры полимерных образцов снимали в таблетках с КBr на спектрометре UR-20. Спектры ЭПР полимеров снимали на радиоспектрометре РЭ-1306. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение с Ni-фильтром). Данные динамического ДТА получали на дериватографе «Паулик-Паулик» при скорости нагревания 2,5 К/мин. Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$  полимерных образцов в виде таблеток диаметром 10,0 мм и толщиной 1,0 мм, прессованных при давлении  $9,81 \cdot 10^8$  Па, измеряли мостом E7-11 на частоте  $f=10^3$  Гц на воздухе в интервале температур 293–373 К и определяли электропроводность  $\sigma$ , энергию активации электропроводности  $E_a$ , а также температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Допирирование полимера проводили выдерживанием прессованных таблеток в парах иода при 300 К в течение 2–30 сут.

В процессе поликонденсации в ДХ образующийся продукт выпадает в виде осадка. Он представляет собой аморфный, по данным рентгеноструктурного анализа, порошок темно-коричневого цвета. На рис. 1 приведена дифрактограмма ПОФА, снятая при комнатной температуре. Как видно, на дифрактограмме проявляется лишь аморфное гало с максимумом

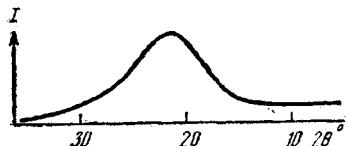


Рис. 1

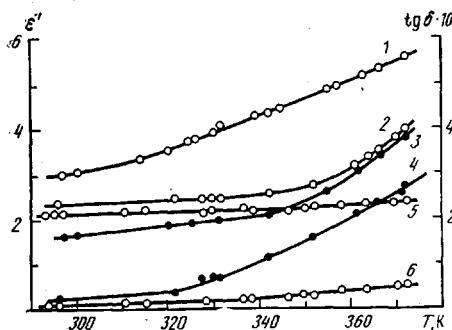


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограмма ПОФА, снятая при комнатной температуре

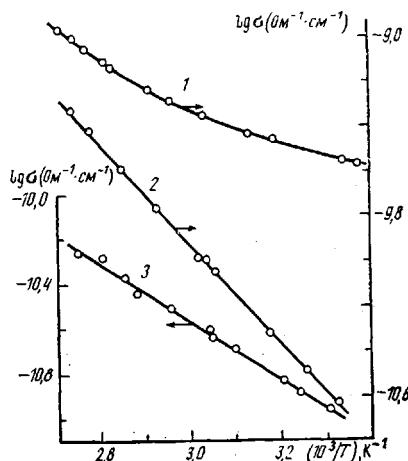


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПОФА от температуры: 1, 3 – после допиривания иодом в течение 30 сут; 2, 4 – после допиривания иодом в течение 2 сут; 5, 6 – до допиривания образцов иодом

Рис. 3. Зависимость электропроводности ПОФА при  $f=1$  кГц от температуры: 1 и 2 – после допиривания образцов иодом в течение 30 и 2 сут соответственно; 3 – до допиривания образцов

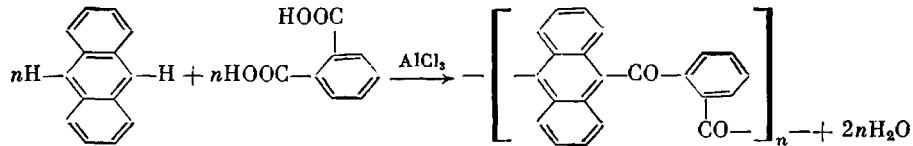
мом при углах рассеяния  $2\theta=20.5-21.5^\circ$  и отсутствуют какие-либо признаки кристалличности.

Полученные порошки имеют высокую термическую устойчивость. По данным ТГА, на воздухе 10%-ные потери в весе наблюдаются при 643 К, а 30%-ные потери лишь при 823 К.

Продукты нерастворимы в большинстве органических растворителей, а также в серной и соляной кислотах, дают растворимую фракцию в бензоле, толуоле, ксиоле (2–3%), хлороформе (10%), в ДМФА, ДМСО (до 94%). Характеристическая вязкость растворимой в ДМФА фракции составляет 1,3 мл/г.

В ИК-спектрах полимера присутствуют полосы поглощения 1310, 1440, 1460, 1620 см<sup>-1</sup> (валентные колебания C–C), 480, 880, 950 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания C–C), характерные для исходного антрацена, полоса при 1715 см<sup>-1</sup> (группа C=O), а также полосы при 760, 1560, 2980 см<sup>-1</sup> (валентные колебания C–H).

Таким образом, синтезированный полимер представляет собой продукт, содержащий антраценовые, карбонильные и фенильные фрагменты в цепи. Реакция его получения протекает по схеме



По данным спектров ЭПР, образцы полимеров в виде порошков проявляют узкий симметричный сигнал с  $g$ -фактором  $2,003 \pm 0,0005$  и шириной 7,8 Гц. Эти параметры характерны для полимеров с системой сопряжения.

женных связей [10]. Интегральная интенсивность сигнала составляла  $1,5 \cdot 10^{17}$  спин/г.

Исследование электропроводности полимера показало, что ПОФА в чистом виде обладает при комнатной температуре проводимостью  $(1,0-1,2) \cdot 10^{-11}$  См/см. Допирение образцов полимеров парами иода приводит к возрастанию проводимости на 2–3 порядка.

На рис. 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а на рис. 3 – логарифма электропроводности от обратной температуры. Как видно, допирение образцов полимера иодом с последующим прогреванием при 373 К и их откачкой при  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 2 ч приводит к возрастанию  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\sigma$ . Выдержка образцов в парах иода в течение 48 ч приводит к росту  $E_\sigma$  (таблица) в сравнении с исходным состоянием, а длительное воздействие паров иода (30 сут) практически не изменяет или незначительно уменьшает  $E_\sigma$ .

Измерения  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\sigma$  непосредственно после воздействия иода показали, что эти величины нестабильны и изменяются со временем из-за спонтанного удаления иода из образцов.

В таблице для двух групп образцов приведены электрофизические параметры ПОФА до и после допирования иодом.

Известно [11], что в допированных иодом образцах сопряженных полимеров (полиацетилен и его производные) наряду с  $I_2$  присутствует незначительное количество  $I_5^-$ , который трудно удаляется при вакуумировании в связи с образованием с полимером устойчивого комплекса. Однако иод при допирении полимеров с системой сопряжения может находиться и в виде  $I_5^-$  и  $I^-$ , которые также трудно удаляются при вакуумировании. Поскольку предварительное нагревание и откачка системы не способствуют возврату проводимости образцов ПОФА к первоначальному значению, то последний можно объяснить образованием устойчивого комплекса между различными состояниями иода и молекулой ПОФА. Вопрос доминирования той или иной формы иода и его концентрации в процессе комплексообразования с молекулой ПОФА пока невыяснен в связи с отсутствием данных, позволяющих судить о валентном состоянии иода в изученной системе.

Таким образом, синтезированный полимер на основе антрацена и о-фталевой кислоты обладает полупроводниковыми свойствами, высокой стабильностью на воздухе и к действию температуры. Сравнительно невысокая проводимость полученного полимера, вероятно, обусловлена особенностями межмолекулярного взаимодействия и надмолекулярной структуры. Воздействие иода на ПОФА в течение определенного времени приводит к росту энергии активации электропроводности и повышению температурного коэффициента сопротивления образцов, что важно с практической точки зрения для разработки на их основе терморезисторов.

Некоторые электрофизические параметры образцов ПОФА до и после допирования иодом \*

Образец	Продолжительность выдержки в парах иода, сут	$\epsilon'$	$\operatorname{tg} \delta$	$\sigma \cdot 10^{11}$ , См/см	$E_\sigma$ , эВ	$\text{TSC, } \%/\text{К}$
Исходный ПОФА	2	2,2	0,01	1,2	0,25	-3,23
	30	1,8	0,01	0,9	0,26	-3,35
ПОФА, допированный $I_2$	2	2,4	0,024	3,2	0,44	-5,7
	30	3,0	0,17	28,5	0,13–0,26	-1,7–3,5

\* Прогревание допированных образцов осуществляли в течение 2 ч при 373 К, вакуумирование в течение 2 ч при  $10^{-5}$  мм рт. ст.

Авторы искренне благодарят Ф. Г. Гулямову и И. Юсупова за помощь в работе и ценные советы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chance R. R., Shacklette L. W., Miller G. G., Baughman R. H.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. № 8. P. 348.
2. *Baughman R. H.* // *Ber. Bunseges Physikalische Chemie.* 1979. B. 83. № 4. P. 426.
3. *Овчинников А. А.* // *Вестн. АН СССР.* 1983. № 1. С. 71.
4. *Маттишян А. А., Григорян Л. С., Шароян Э. Г.* // *Арм. хим. журн.* 1985. Т. 38. № 9. С. 590.
5. *Давыдов А. С.* Теория молекулярных экситонов. М., 1968. С. 296.
6. *Гутман Ф., Лайонс Л.* Органические полупроводники. М., 1970. С. 696.
7. *Курик М. Ф., Сандул Г. А.* // Успехи научн. фотограф. 1978. № 19. С. 262.
8. *Лашков Г. И., Бодунов Е. Н.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 6. С. 1126.
9. *Гараев В. А. А. с. 1010073 СССР* // Б. И. 1983. № 13. С. 160.
10. *Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1975. С. 425.
11. *Petit Michel A., Sout Alain H.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1987. V. 25. № 2. P. 423.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
04.07.89

УДК 541(64+127):537.226

© 1990 г. С. А. Мансимов, А. Л. Коварский, М. К. Керимов

#### ИНФОРМАТИВНОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ДИПОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ

Предложена методика обработки кинетических кривых деполяризации в полимерных дипольных электретах, которая позволяет определить функцию распределения диполей по временам релаксации, найти средние значения молекулярных параметров релаксации – энергии активации при постоянном объеме и давлении, объемы активации.

В полимерных электретах распад поляризации с течением времени определяется, как и сам процесс поляризации, временем дипольной релаксации  $\tau$ . Согласно активационной теории [1],  $\tau$  определяется двумя параметрами, зависящими от структуры и физических свойств материала, – энергией активации  $E^*$  и объемом активации  $V^*$ . Связь  $\tau$  с этими параметрами и параметрами состояния дается известным уравнением Френкеля – Эйринга

$$\tau(p, T) = \tau(0) \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{pV^*}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\tau(0)$  – предэкспоненциальный множитель,  $p$  – давление. Из формулы (1) по температурным зависимостям  $\tau$  определяется энергия активации при постоянном давлении  $E_p^* = R(\partial \ln \tau / \partial T^{-1})_p$ , и при постоянном объеме  $E_v^* = (\partial \ln \tau / \partial T^{-1})_v$ , а по барическим зависимостям – объем активации  $V^* = RT(\partial \ln \tau / \partial p)_T$ . Эти параметры связаны соотношением  $E_p^* = -E_v^* + p_t V^*$ , где  $p_t = T(\partial p / \partial T)_v$  – термическое давление. Первое из этих слагаемых представляет собой потенциальный барьер переориентации диполей, второе – работу образования активационного объема. Определение этих параметров важно для понимания молекулярного происхождения процессов релаксации диполей и предсказания характера проявления этих процессов в электрических свойствах. В дипольно поляризованных электретах, созданных на основе полимерных материалов, всегда