

УДК 541.64:537.3

© 1991 г. Г. Ф. Мячина, Т. Г. Ермакова, В. Н. Салауров,
Э. И. Бродская, Т. И. Вакульская, В. А. Лопырев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛИЛВИНИЛЕНОВ

Рассмотрены оптические, термические и электрофизические свойства поли(1-метил-2-бензимидазолил)венилена и поли(2-бензимидазолил)венилена. Исследуемые полимеры термостабильны, имеют развитую систему сопряжения, характеризуются свойствами органических полупроводников и фоточувствительностью в видимой области спектра.

Интенсивное развитие химии и технологии электропроводящих полимеров вызвано получением соединений с уникальными свойствами. Широко изучены к настоящему времени поликацетилен и ряд его производных [1–3]. Особый интерес вызывают замещенные поликацетилены с гетероциклическими фрагментами в боковой цепи [4–6].

Методами поликонденсации в присутствии безводного хлорида цинка нами получены поли(1-метил-2-бензимидазолил)венилен (ПМБИВ) и поли(2-бензимидазолил)венилен (ПБИВ) [7]. ММ, выход и свойства образующихся ПМБИВ существенно зависят от условий поликонденсации: количества катализатора, температуры и продолжительности процесса (табл. 1). Увеличение длительности процесса поликонденсации (>10 ч) практически не влияет на выход ПМБИВ, ММ при этом несколько уменьшается. Снижение выхода полимера при температуре синтеза 300° объясняется разложением мономера, поэтому эксперименты по изучению влияния количества катализатора проведены при 250°. При увеличении содержания катализатора в реакционной смеси наблюдается рост выхода полимера и его ММ.

Строение полученных полимеров доказано методами ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопии и данными элементного анализа. ИК-спектры ПМБИВ содержат полосы поглощения при 740 (бензимидазольное кольцо),

Таблица 1

Процесс поликонденсации и свойства ПМБИВ

Условия реакции			Выход полимера, %	ММ	\bar{M}_w/\bar{M}_n
соотношение мономер — катализатор, моль/моль	время, ч	T°			
1 : 0,4	10	150	49	920	1,41
	10	200	78	1200	1,50
	10	250	45	620	1,55
	10	300	48	1500	1,64
1 : 1,0	2	250	50	1000	1,61
	5	250	60	680	1,58
	7	250	46	500	1,42
	10	250	65	1340	1,57
	15	250	51	600	1,50
1 : 2,0	10	250	86	1600	1,60

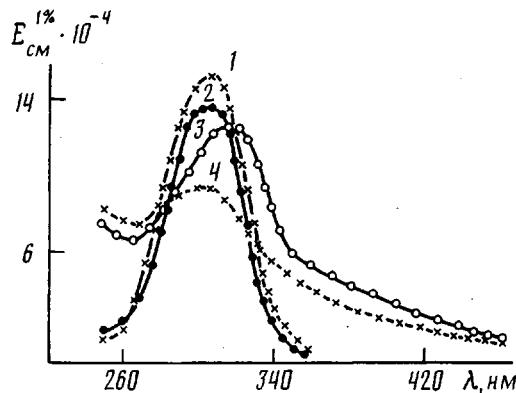


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1-метил-2-ацетилбензимидазола (1), 2-ацетилбензимидазола (2), ПБИВ (3), ПМБИВ (4)

1620 ($-\text{C}=\text{CH}-$) и 2940 см^{-1} (CH_3-). В спектрах ПМР ПБИВ наблюдается один широкий сигнал с тремя максимумами: 8,1 (CH -полиен), 7,6 ($\text{H}_{4,7}$) и 7,3 м.д. ($\text{H}_{5,6}$). В спектрах ПМР ПМБИВ наблюдаются два сигнала 7,3–8,2 и 4,0 м.д. Сигнал 7,3–8,2 м.д. имеет три максимума: 8,2 (CH -полиен), 7,7 ($\text{H}_{4,7}$) и 7,3 м.д. ($\text{H}_{5,6}$); сигнал 4,0 соответствует протонам NCH_3 .

В электронных спектрах поглощения исходных мономеров (рис. 1, кривые 1 и 2) наблюдаемый максимум при 305 нм с $E_{\text{cm}}^{1\%} = (13,8 \text{ и } 14,8) \cdot 10^4$ соответствует бензимидазольному циклу, положение его не зависит от введения метильной группы в бензимидазольное кольцо. Длинноволновое поглощение до 450–500 нм, появляющееся в УФ-спектрах ПБИВ и ПМБИВ, обусловлено образованием полиеновых структур типа $-\text{(-C}=\text{CH-)}-$ с различной длиной сопряженных фрагментов. Положе-
ние полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода для ПМБИВ не изменяется, а для ПБИВ смешается до 315 нм, по сравнению с ее положением в спектрах мономера, что, по-видимому, обусловлено димерными структурами, вследствие образования внутримолекулярной водородной связи $\text{NH} \dots \text{N}$. Об этом свидетельствует и широкая полоса поглощения в ИК-спектрах ПБИВ в области 2600–3200 см^{-1} . Наличием водородной связи в ПБИВ можно объяснить более низкую ММ этого полимера по сравнению с его метилированными аналогами.

Батохромный спад до 500–600 нм в электронных спектрах поглощения свидетельствует об образовании полимеров с развитой системой сопряженных связей. Это подтверждается и результатами ЭПР-спектрометрии. Сигналы ЭПР полимеров представляют собой интенсивные синглеты с небольшой асимметрией. Интенсивность и ширина сигнала практически не меняются при измерении на воздухе и в вакууме (табл. 2), что свидетельствует о слабом взаимодействии полимеров с кислородом воздуха. Наблюдается линейная логарифмическая зависимость между оптической плотностью и интенсивностью сигнала ЭПР (рис. 2). Уравнение регрессии

$$\lg N = (1,936 \pm 0,084) \lg (E_{\text{cm}}^{1\%}) + (9,037 \pm 0,305), r=0,965$$

По данным динамического ТГА, полученные ПМБИВ стабильны до 400°, глубокое разложение происходит при 700° (рис. 3, a). При температуре выше 400° протекает термодеструкция с образованием летучих продуктов. На этой стадии потеря веса составляет $\sim 20\%$ исходного веса образца. На кривой ДТА этому процессу соответствует эндотерма с минимумом при 435°. При дальнейшем нагревании происходит стабилизация потери веса в интервале 450–550° и затем ускоренное выгорание

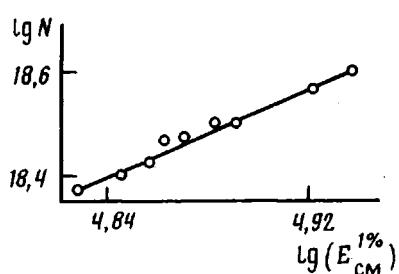


Рис. 2. Логарифмическая зависимость интенсивности сигнала ЭПР и коэффициента поглощения ($\lambda = 305$ нм) для ПМБИВ

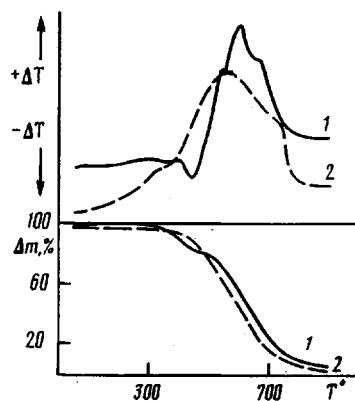


Рис. 3. Термограммы ПМБИВ (1) и ПБИВ (2)

карбонизованного продукта деструкции до 750°. Процесс отражается интенсивной экзотермой с максимумом при 600°. На термограмме ПБИВ (рис. 3, б) наблюдаются существенные отличия. Кривая ТГА не имеет выраженного перегиба до 450°, а выше этой температуры происходит ускоренное выгорание образца без стабилизации потери веса, в отличие от ПМБИВ. Кривая ДТА характеризуется максимумом при 570° и широкой экзотермой, охватывающей всю область ускоренного разложения образца. Сравнение термограмм обоих полимеров позволяет предположить, что эндотерма при 435° и перегиб на кривой ТГА (рис. 3, а) отражают процесс отрыва метильных групп: величина потери веса соответствует примерно содержанию этих групп в полимере. Отрыв мобильных алкильных групп сопровождается процессами конденсации ароматических групп и межмолекулярного структурирования, что приводит обычно к образованию карбонизованных термостойких структур и снижению скорости потери веса.

ПБИВ характеризуется удельной темновой проводимостью σ_t при комнатной температуре $\sim 10^{-16}$ Ом $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$. Введение метильной группы в бензимидазольный цикл приводит к увеличению проводимости до 10^{-15} – 10^{-14} Ом $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$ (табл. 2). Для всех исследуемых полимеров наблюдается экспоненциальный рост проводимости с повышением температуры. Энер-

Таблица 2

Интенсивность, ширина сигнала ЭПР и электропроводность для ПБИВ и ПМБИВ

$M \cdot 10^{-2}$	Сигнал ЭПР				$\sigma_t \cdot 10^{14},$ Ом $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$	$\Delta E, \text{эВ}$		
	на воздухе		в вакууме					
	$N \cdot 10^{-18},$ спин/г	$\Delta H, \text{ э}$	$N \cdot 10^{-18},$ спин/г	$\Delta H, \text{ э}$				
4,5	2,50	6,6	2,40	6,3	2,0	0,91		
4,9	4,40	7,4	4,30	7,2	4,0	0,97		
5,0	3,72	8,4	3,10	8,4	5,1	1,10		
6,0	3,32	8,7	3,16	8,7	7,3	0,86		
6,2	4,47	8,4	3,82	8,4	9,5	0,95		
6,8	3,34	8,4	3,08	8,4	14	0,97		
9,2	2,35	8,8	2,20	8,7	32	1,04		
10	3,08	7,9	3,57	8,2	24	1,21		
12	3,20	8,2	3,14	8,1	48	1,54		
13,4	1,70	8,7	1,52	8,7	120	1,31		
15	3,90	8,4	2,20	8,4	81	1,16		
16	2,20	8,4	2,20	8,4	270	1,47		

Примечание. Все образцы, кроме первого — ПМБИВ; первый — ПБИВ.

Таблица 3

**Фотоэлектрические характеристики полибензимидазолилвиниленов
и их систем с 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ)
и 2,4,7,9-тетранитро-9-флуореноном (ТЕНФ)**

Исследуемая система	λ_{\max} , нм	$\sigma_{\Phi} \cdot 10^{15}$, $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	U_3 , В	λ , нм	S , $\text{м}^2/\text{Дж}$
	в стационарных условиях	в электрофотографическом режиме			
ПБИВ	460	0,41	100	—	—
ПБИВ+ТНФ	470	4,5	120	—	—
ПБИВ+ТЕНФ	560	300	160	—	—
ПМБИВ	550	3,7	260	500	0,10
ПМБИВ+ТНФ	480	18	220	490	0,34
ПМБИВ+ТЕНФ	600	730	110	550	0,21

гия активации темновой проводимости находится в пределах 0,91–1,47 эВ, закон Ома выполняется до напряженности электрического поля 10^5 В/см.

При облучении слоев ПБИВ и ПМБИВ монохроматическим светом обнаруживается фотопроводимость со спектральными максимумами при 460 и 550 нм соответственно, причем σ_{Φ} ПМБИВ на порядок выше (табл. 3). При легировании полимеров 2,4,7-тринитро- и 2,4,7,9-тетранитро-9-флуореноном фотопроводимость увеличивается на 1,5–2 порядка, спектральный максимум при этом батохромно смещается до 560–600 нм соответственно. В электрофотографическом режиме слои на основе полимеров и их систем с электроноакцепторами заряжаются до потенциалов 100–260 В, однако фоточувствительность обнаруживается только для ПМБИВ.

Таким образом, полибензимидазолилвинилены являются термостойкими, фоточувствительными органическими полупроводниками с развитой системой сопряжения. Введение метильной группы в бензимидазольный фрагмент гетероциклического полиена приводит к росту удельной темновой проводимости и повышению фоточувствительности полимеров в стационарных условиях и электрофотографическом режиме.

Авторы благодарят А. И. Кузавея за измерение ММ полученных полимеров и полезное обсуждение результатов работы.

ПМБИВ получен по методике, описанной ранее [7]. ПБИВ получен по методике [4]. ПБИВ и ПМБИВ представляют собой порошки коричневого цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, ТГФ, серной и соляной кислотах.

ИК-спектры полимеров регистрировали на приборе UR-20 в таблетках с КBr, в вазелиновом масле и в масле УПИ. УФ-спектры снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в ДМФА при 20°. ПМР-спектры получали на спектрометре «Tesla BS-487 В» (80 МГц) в ДМСО-d₆ (внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). ЭПР-спектры записывали на спектрометре РЭ-1307. Термограммы снимали на дериватографе МОМ (Венгрия), скорость нагревания 5 К/мин. ММ полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе марки ALC/GPC-244 фирмы «Waters Ass».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скоробогатов В. М., Кривошей И. В. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 5. С. 832.
2. Shirakawa Hideki // High Polymers Japan. 1988. V. 37. № 7. P. 518.
3. Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалеевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019.
4. Simionescu C., Dumitriu M. // Bull. Acad. polon. sci. Cl. III. 1974. V. 22. № 2. P. 91.
5. Simionescu C., Dumitriu M. // Bull. Acad. polon. sci. Cl. III. 1974. V. 22. № 9. P. 765.
6. Dumitriu M., Simionescu C. // Bull. Acad. polon. sci. Cl. III. 1975. V. 23. № 8. P. 677.
7. Мячина Г. Ф., Ермакова Т. Г., Бродская Э. И., Калихман И. Д., Лопырев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 628.

**G. F. Myachina, T. G. Yermakova, V. N. Salaurov,
E. I. Brodskaya, T. I. Vakul'skaya, V. A. Lopyrev**

**PHYSICOCHEMICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES
OF POLYBENZIMIDAZOLYL VINYLENES**

S u m m a r y

Optical, thermal and electrophysical properties of poly(1-methyl-2-benzimidazolyl)-vinylene and poly(2-benzimidazolyl)vinylene are described. These polymers are thermostable, have the developed conjugation system, are semiconductors and are photosensitive in the visible region of the spectrum.