

В связи с изложенным выше можно считать, что вода разрушает самоассоциаты ПФПЭК с образованием новых межмолекулярных ассоциатов кислота — вода. Таким образом, повышение кинематической вязкости ПФПЭК с добавлением воды вызвана наличием межмолекулярных водородных связей, нестойких при нагревании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М., 1973. 302 с.
2. Калякин А. В.  $\pi$ -Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции. М., 1985. 20 с.

Производственное объединение  
«Оргстекло»

Поступила в редакцию  
01.08.90

УДК 541.64:537.31

© 1991 г. Ю. А. Видади, А. А. Аллахвердиев, Б. А. Мамедов,  
А. В. Рагимов

#### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИАЛЬФАНАФТОЛА, ЛЕГИРОВАННОГО БРОМОМ

Измерена электропроводность  $\sigma$  образцов полиальфанафтола, легированных бромом в изохорическом режиме при различных температурах. Зависимость  $\sigma$  образцов от температуры допиривания  $T_0$  имеет три характерных участка. Для  $T_0 < 523$  К влияние допирования на  $\sigma$  весьма слабое, хотя образцы содержат примеси брома. Для области  $523 < T_0 < 573$  К величина  $\sigma$  резко возрастает, а при  $T_0 > 573$  К проявляется тенденция к насыщению  $\sigma$ . В результате допиривания бромом при 673 К под давлением паров окислителя  $\sigma$  образца достигает величины, сравнимой с ближней металлической проводимостью. Однако уже при комнатной температуре образцы быстро стареют: их проводимость, снижаясь на несколько порядков, стабилизируется. Максимально возможное допирование полиальфанафтола достигается гораздо быстрее, чем при допиривании иодом. Увеличение  $\sigma$  допированного бромом олигоальфанафтола с ростом  $T_0$  объяснено образованием ассоциатов между бромом и полиальфанафтолом и вкладом термодеструкционных процессов в олигомере при высоких температурах, приводящих к образованию макронафтосильных радикалов и появлению термовозбужденного парамагнетизма. При этом доминирует прыжковый механизм проводимости, описываемый формулой Мотта.

Полимерные органические полупроводники, легированные иодом, обладают повышенной электропроводностью и по этой причине привлекают к себе внимание [1–3]. Электропроводность полимера  $\sigma$  путем легирования окислителем можно увеличить на много порядков — вплоть до ближайшей металлической проводимости ( $10^3$  Ом $^{-1}$ /см) [2, 3]. Нами были исследованы образцы полиальфанафтола (ПН), легированного в запаянных ампулах бромом при различных температурах. Предполагается, что окислитель (бром) в главной цепи полимера с развитой системой сопряжения при определенных условиях создает дефицит носителей заряда,

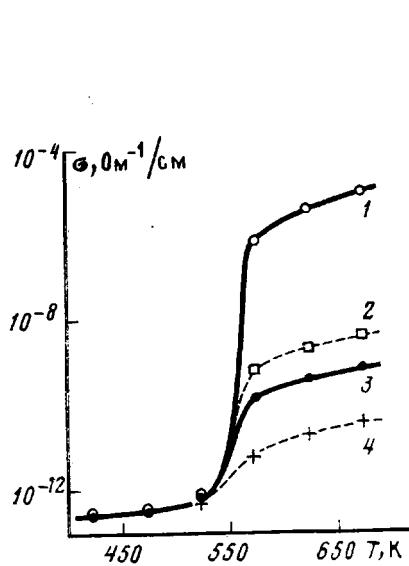


Рис. 1

Рис. 1. Электропроводимость при 300 К легированного (1, 2) и исходного (3, 4) полиальфанафтола в зависимости от температуры обработки. Кривые 1 и 3 получены через 60 сут, 2 и 4 – после нагревания этих образцов до 386 К

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности полиальфанафтола, термообработанных на воздухе при 573 (1), 673 (2) и допированного бромом при 673 К (3)

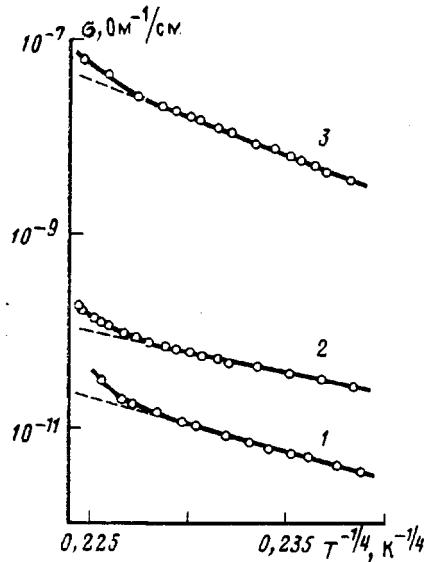


Рис. 2

увеличивая дырочную проводимость. Легированный ПН изучается впервые. Основной задачей является выявление температур эффективного внедрения примеси в ПН в режиме изохорического нагрева, установление возможного механизма этого процесса, а также изучение старения легированных образцов.

ПН синтезировали окислительной поликонденсацией альфанафтола с использованием перекиси водорода в водной среде [4]. Методом ГПХ было найдено, что ПН состоит в среднем из 8–10 мономерных звеньев. ТГА показывает, что ПН термически достаточно устойчив, растворим в органических полярных растворителях и плавится под нагрузкой при 473–483 К. Растворимость порошка ПН сохраняется и после отжига в атмосфере азота при 673 К.

Легирование порошка ПН проводили в запаянных кварцевых ампулах. После заданной продолжительности диффузии ампулы медленно охлаждали до комнатной температуры. Из полученных порошков под давлением 300 МПа изготавливали таблетки диаметром 1,0 см и толщиной 1,0–1,5 мм. Затем наносили торцевые электроды. Электропроводность измеряли на воздухе с помощью электрометр-вольтметра по падению напряжения на эталонных сопротивлениях.

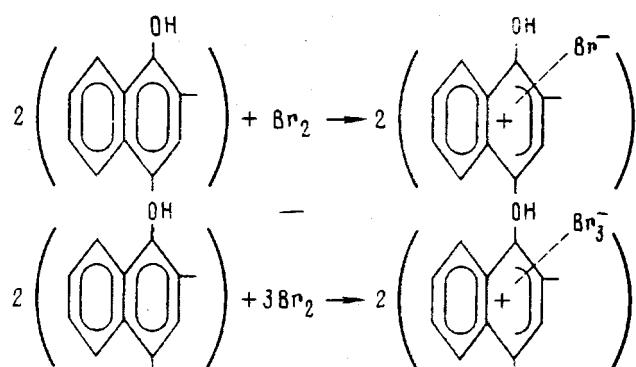
На рис. 1 приведены зависимости  $\sigma$  от температуры допиривания  $T_0$ . Эта кривая имеет три характерных участка. Для области  $T_0 < 523$  К влияние допиривания на  $\sigma$  весьма слабое, хотя образцы содержат примеси брома. Для образцов, допированных при  $523 < T_0 < 573$  К величина  $\sigma$  резко возрастает. Наконец, на образцах, относящихся к области  $T_0 > 573$  К, увеличение  $\sigma$  с ростом  $T_0$  заметно ослабевает, проявляется тенденция к насыщению. В результате допиривания бромом при 673 К под высоким давлением паров окислителя электропроводность в ПН достигает величины, сравнимой с близней металлической проводимостью, подобно допирован-

ным окислителями полиацетилену и материалам этого типа [2]. Однако уже при комнатной температуре образцы быстро стареют — их проводимость, несколько снижаясь, стабилизируется. Возросшая на 7–9 порядков проводимость при комнатной температуре сохраняется достаточно долго.

Стабилизацию образцов, т. е. ускорения процессов старения можно достичь путем термообработки таблеток на воздухе. В результате не-контролируемого выделения части сорбированного брома с ростом температуры проводимость, снижаясь, достигает значения  $1 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$  при 386 К. Это в 35–40 раз выше, чем проводимость исходного образца при той же температуре. Зависимость  $\sigma$  от  $T$  в дальнейшем хорошо воспроизводится. При медленном изменении температуры термогистерезис отсутствует, а температурный ход  $\sigma$  носит полупроводниковый характер. Эти данные позволяют заключить, что воздействие брома на порошок ПН при  $T_0 > 523$  К двоякое — обратимое и необратимое. Наблюдаемое старение образцов связано с первым типом воздействия. Возможно такое же двоякое воздействие окислителей на порошки полиацетилены и других полимерных систем с сопряженными химическими связями.

Использование в качестве окислителя брома и изохорического режима легирования существенным образом меняет весь ход процесса. По мере увеличения температуры легирования растет и давление паров брома. Реакционная способность брома высокая по сравнению с обычно используемым иодом и размеры его атомов заметно малы, что также оказывает влияние на процесс легирования. В результате, максимально возможное допирование ПН достигается гораздо быстрее (за  $< 10$  мин), чем в случае использования режима пропускания через образец потока паров иода. ТГА показывает, что для сильно допированного порошка ( $[\text{Br}] > 20\%$ ) на дериватограмме имеются две области с разными скоростями изменения массы: первая начинается с 393 К (выделяется  $\sim \frac{2}{3}$  брома) и вторая — при 523 К (выделяется  $\sim \frac{1}{3}$  брома).

Согласно полученным результатам, в сильно допированном ПН существуют как минимум два механизма внедрения брома. При  $T_0 > 523$  К влияние брома на структуру ПН становится существенным. При этом, возможно, примесь оттягивает электроны от относительно слабых π-связей и образуются ассоциаты, а в цепи полимера возникает положительный заряд или дырка по схемам



На рис. 2 приведены температурные зависимости электропроводности образцов из исходного и допированного бромом при 673 К порошке ПН после стабилизации их проводимости путем выдержки образцов при 383–393 К. Видно, что в координатах  $\lg \sigma - T^{-1/4}$  на низкотемпературных участках зависимость линейная. Это означает, что здесь проявляется

прыжковая проводимость, описываемая известной формулой Мотта [5]

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-BT^{-\frac{1}{n}}], \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $B$  — характеристический параметр. Температура и додирование бромом влияют на эти характеристики, причем додирование вызывает рост  $\sigma_0$  и параметра  $B$ . Вероятно, при обработке ПН в парах брома образуются ассоциаты, (бром-полирадикал ПН), что приводит к стабильной вблизи комнатной и выше температур высокой проводимости образца. К такому выводу пришли также авторы работ [6, 7] при исследовании процесса додирования иодом полиацетилена [6] и поли- $n$ -фенилена [7, 8]. Однако в этих работах не рассматривается возможный вклад в додирование термодеструкционных процессов в полимерах, обработанных при высоких температурах (573–873 К). В работах [9, 10] показано, что в результате термической обработки в ПН генерируются стабильные на воздухе полирадикалы нафтосильного типа. Они и определяют плотность состояний вблизи уровня Ферми, по которым может осуществляться транспорт заряда в электрическом поле путем прыжков [11]. При этом, как показано в работе [5], величина  $B$  зависит от плотности состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$  и определяется выражением

$$B = \left[ \frac{16}{\alpha^{-3} k N(E_F)} \right]^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

где  $\alpha^{-1}$  — радиус локализованных состояний,  $k$  — постоянная Больцмана, откуда следует, что  $N(E_F) \sim 1/B^4$ .

Из рис. 2 на основании наклонов линейных участков получаем, что в результате термообработки порошка при 673 К плотность состояний  $N(E_F)$  в 2,2 раза больше по сравнению с порошком, обработанным при 573 К. Это изменение связано с симбатным ростом в них концентрации стабильных на воздухе полирадикалов. Предполагаем, что необратимое воздействие брома (возможно, и других окислителей) на ПН при высоких температурах обработки порошка является результатом влияния двух процессов — генерации свободных полирадикалов и захватом некоторыми из этих центров активного брома. Тогда обработка при высоких температурах парами брома должна привести к образованию ассоциатов ПН — бром, в результате которого увеличивается величина параметра  $B$ . Действительно, из рис. 2 видно, что наклон линейного участка кривой  $\delta$  для додированных образцов заметно увеличивается. Однако величина проводимости образца в результате обработки существенно возрастает, что скорее всего связано с нарастанием предэкспоненциального множителя в выражении (1). Что касается наблюдаемых отклонений в кривых в области высоких температур, то это может быть результатом некоторого влияния на прыжковую проводимость термовозбужденного парамагнетизма [12], наличие в ПН которого ранее показано в работе [13].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электроника органических материалов/Под ред. Овчинникова А. А., М., 1985. 397 с.
2. Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019.
3. Han C. C., Elsenbaumer R. L. // Synth. Metals. 1989. V. 30. № 1. P. 123.
4. Рагимов А. В., Рагимов И. И., Лиогонький Б. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1429.

5. Mott H., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 663 с.
6. Sichel E. K., Rubner M. F., Tripathy S. K. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 1. P. 12.
7. Danno T., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 12. № 6. P. 7900.
8. Эпик А. И., Ахверд Т. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 760.
9. Видади Ю. А., Мамедов Б. А., Рагимов А. В., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 358.
10. Видади Ю. А., Мамедов Б. А., Мамедов Ф. Ш., Рагимов А. В. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1389.
11. Vidadi Yu. A., Ragimov A. V., Mamedov B. A. // Phys. Stat. Sol. A. 1983. V. 79. № 2. P. 645.
12. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Кобрянский В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 5. С. 1192.
13. Мамедов Б. А., Гусейнов С. А., Видади Ю. А., Рагимов А. В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 1066.

Азербайджанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
06.08.90