

УДК 541.64.547.3.547.244

## ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ СОЛЕЙ *m*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

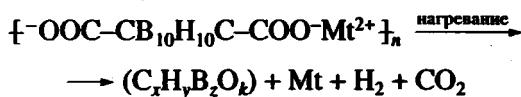
© 1997 г. В. А. Сергеев, А. А. Аскадский, М. А. Сурикова, В. В. Казанцева,  
Н. И. Бекасова, Е. А. Барышникова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 27.05.96 г.  
Принята в печать 01.07.96 г.

Установлена связь между термическими и электрофизическими свойствами олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты  $\{ -\text{OOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{Mt}^{2+} \}_n$ , где Mt = Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, Pb. Показано, что электропроводность термообработанных до 500°C олигосолей возрастает на 3–9 порядков; после пиролиза при 900°C она увеличивается на 6–11 порядков, причем электропроводность продуктов пиролиза и через 3 года остается на 3–9 порядков выше, чем у исходных олигосолей.

В данной работе рассмотрены термические и электрофизические свойства олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты  $\{ -\text{OOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{Mt}^{2+} \}_n$ , где Mt = Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, Pb, синтезированных ранее [1, 2]. Эти олигосоли в отличие от известных полисолей дикарбоновых кислот и двухвалентных металлов [3–7] обладают восстановительной способностью. Так, при нагревании олигосолей выделяется водород, и можно предположить, что собственный ион металла в олигосоли восстанавливается до металла по схеме



Известно, что производные карборана неустойчивы при нагревании к действию окислителей, причем процесс окисления карборанового ядра практически всегда сопровождается выделением водорода [8].

В случае олигосолей окислителем является собственный ион металла. Поэтому восстанавливающие свойства олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты определяются окислительной способностью иона металла олигосоли и уменьшаются в ряду Cu > Pb > Cd > Zn > Mg > Ca [2].

Свободные металлы и их кластеры при нагревании Cu, Pb, Cd, Zn олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты при 200–400°C и выше были обнаружены методом рентгенофазового анализа.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04317).

Выделение свободных атомов металлов и их кластеров может привести к формированию токопроводящих структур, что должно вызывать проводимость системы. Это и определило научный и практический интерес к настоящей работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошкообразный образец олигосоли табличировали при комнатной температуре в пресс-форме при давлении 30 МПа, в результате чего получали таблетку диаметром 10 мм и толщиной 1–4 мм. В первую очередь на этих таблетках измеряли электрическое сопротивление при комнатной температуре. Затем проводили ступенчатое нагревание таблеток по режиму, представленному в табл. 1.

В другой серии экспериментов измеряли электрическое сопротивление порошкообразного образца, который помещали в специальную измерительную ячейку и затем непрерывно прогревали на воздухе или в аргоне со скоростью ~2 град/мин до конечной температуры 500°C. Одновременно измеряли электрическое сопротивление (рис. 1 и 2).

Газохроматографический анализ водорода, образующегося при разложении олигомерных солей, проводили на хроматографе "Цвет-4" (колонка заполнена активированным углем СКТ-2,  $l = 1$  м и  $d = 3$  мм) при комнатной температуре; газ-носитель аргон. Предварительно ампулы с навесками солей вакуумировали при 0.133 Па, запаивали, прогревали при 220°C в течение 1 ч и подсоединяли к хроматографу.

Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

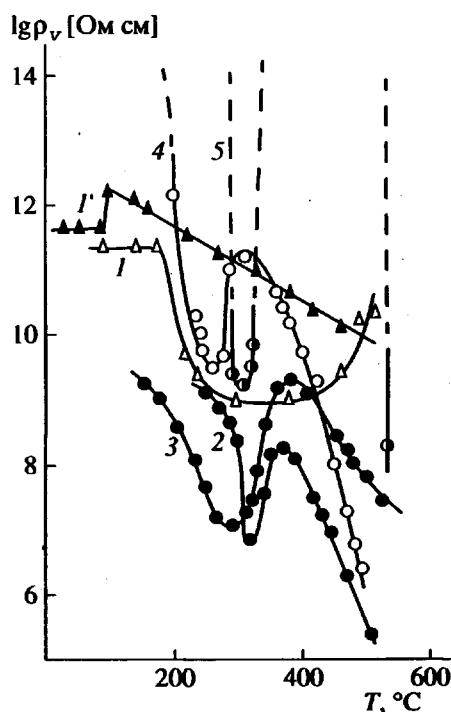


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты при первичном (1–5) и повторном нагревании образцов на воздухе (1'). 1, 1' – Mg, 2 – Zn, 3 – Cd, 4 – Cu, 5 – Pb.

ние. Рентгенофазовый анализ осуществляли сравнением полученных дифрактограмм с литературными данными [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение элементного состава олигосолей и выделение водорода в процессе их термообработки свидетельствуют об окислении карборанового ядра (табл. 1 и 2). Последующее восстановление иона металла олигосолей до свободного металла влечет за собой увеличение их электропроводности. Действительно, если исходные соли являются диэлектриками ( $\rho_v = 10^{14}$ – $10^{11}$  Ом см), то в процессе последовательного их прогревания  $\rho_v$  понижается, причем уменьшение  $\rho_v$  наблюдается вплоть до температур разложения солей (или несколько выше), когда по данным элементного анализа, происходят существенные изменения в их строении, а количество выделяющегося водорода возрастает на 1–2 порядка. При этом из олигосолей Zn, Cu, Pb и Cd выделяются металлы и их оксиды, что подтверждается дифрактограммами термообработанных олигосолей.

Окисление карборанового ядра ионом меди как наиболее сильным окислителем происходит при 250°C, причем  $\rho_v$  уменьшается на 5 порядков (от  $9 \times 10^{11}$  до  $5 \times 10^6$  Ом см). Такова же тенденция из-

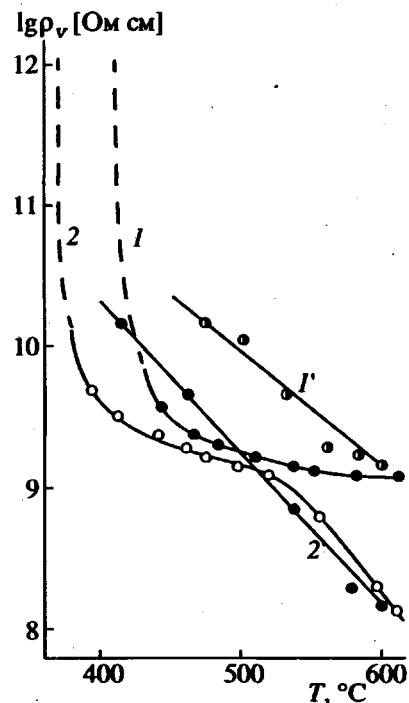


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты при нагревании (1, 2) и охлаждении (1', 2') в аргоне. 1, 1' – Mg, 2, 2' – Zn.

менения  $\rho_v$  и для других солей (Cd, Zn, Pb) (табл. 1). Свой вклад в изменение электропроводности вносят и другие факторы. Так, на примере олигосоли Ca хорошо видно, что термическая предыстория образца существенно влияет на величину  $\rho_v$ .

Наряду с температурой сильное влияние на изменение электропроводности олигомерных солей оказывает среда. Это отчетливо видно и из рис. 1 и 2, где приведена зависимость  $\rho_v$  прогреваемых порошкообразных олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты от температуры на воздухе (рис. 1) и в аргоне (рис. 2) в интервале 20–500°C.

Как видно из рис. 1, первый минимум  $\rho_v$  у солей Cu, Zn, Cd и единственный у олигосоли Pb наблюдается при температурах их разложения. Однако при более высоких температурах происходит увеличение электрического сопротивления олигосолей Cu, Cd и Zn.

Объяснить это можно, по-видимому, двумя причинами. Первая причина заключается в том, что в момент разложения олигосоли и выделения свободного металла образуются токопроводящие слои, что способствует интенсивному снижению электрического сопротивления. При этом было замечено, что процесс разложения олигосоли и выделения металла сопровождается сильным экзотермическим эффектом (по данным ДТА). В ре-

Таблица 1. Элементный состав. Термические и электрофизические свойства олигосолей  $\{^-\text{OCOCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOO}^-\text{M}^{2+}\}_n$ 

Мт	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$ (по ДТА)	Условия термообработки	Элементный анализ, %				$\rho_v, \text{Ом см}$	Рентгенофазовый анализ
			C	H	B	M		
Cu	250	20°C	15.39	3.86	34.69	20.38	$9 \times 10^{11}$	Олигосоль
		200°C, аргон, 1 ч	13.97	3.35	32.00	19.36	—	Олигосоль
		250°C, аргон, 1 ч	—	—	—	—	$5 \times 10^6$	$\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}$
		900°C, воздух, 10 мин	3.33	0.87	16.2	21.0	$8 \times 10^5$	Cu
Mg	400	20°C	16.40	4.80	36.90	8.35	$4 \times 10^{12}$	Олигосоль
		220°C, аргон, 4 ч	18.87	3.96	42.49	—	—	»
		380°C, аргон, 4 ч	16.83	4.24	41.55	—	—	»
		400°C, аргон, 4 ч	6.81	2.92	17.4	—	—	—
Ca	400	900°C, воздух, 10 мин	12.36	0.27	34.45	—	$6 \times 10^6$	Структура не установлена
		20°C	16.66	4.20	37.57	13.91	$1 \times 10^{13}$	Олигосоль
		220°C, аргон, 1 ч	14.70	3.60	36.05	—	—	»
		400°C, аргон, 1 ч	—	—	—	—	$4 \times 10^{12}$	—
		300°C, аргон, 1 ч	—	—	—	—	—	Олигосоль
		400°C, аргон, 1 ч	—	—	—	—	—	—
		900°C, воздух, 10 мин	—	—	—	—	$3 \times 10^{13}$	Структура не установлена
Zn	360	900°C, воздух, 10 мин	8.84	0.78	23.4	—	$2 \times 10^4$	—
		20°C	15.28	3.80	34.46	20.84	$1 \times 10^{14}$	Олигосоль
		220°C, аргон, 1 ч	—	—	—	—	$2 \times 10^{15}$	»
		300°C, аргон, 1 ч	15.06	3.80	35.31	—	$1 \times 10^{13}$	—
Cd	310	380°C, аргон, 4 ч	10.47	3.08	33.31	—	$6 \times 10^{10}$	$\text{Zn}, \text{ZnO}$
		900°C, воздух, 10 мин	11.80	0.45	34.30	—	$6 \times 10^3$	$\text{Zn}, \text{ZnB}_2\text{O}_4$
		20°C	13.30	3.32	30.00	31.15	$1 \times 10^{11}$	Олигосоль
		220°C, аргон, 1 ч	—	—	—	—	$1 \times 10^{13}$	»
Pb	270	280°C, аргон, 4 ч	11.73	3.55	28.10	26.64	$1 \times 10^{14}$	$\text{Cd}, \text{CdO}$
		400°C, аргон, 4 ч	5.75	2.87	22.89	—	$1 \times 10^{11}$	»
		900°C, воздух, 10 мин	10.98	2.29	24.76	47.4	$1 \times 10^4$	Аморфная структура
		20°C	8.18	2.54	19.61	—	$3 \times 10^{14}$	Олигосоль
		220°C, аргон, 1 ч	5.43	1.28	16.58	51.1	$6 \times 10^{14}$	Структура не установлена
		900°C, воздух, 10 мин	3.30	0.50	14.4	31.1	$6 \times 10^{13}$	Pb
							$1 \times 10^4$	Pb

зультате этого, а также при дальнейшем повышении температуры в процессе измерения происходит окисление металлов и другие химические процессы, что способствует увеличению электрического сопротивления системы (выделение свободных металлов и их окисление подтверждается данными рентгенофазового анализа).

Вторая причина может быть связана с тем, что появление металлической проводимости, должно сопровождаться повышением сопротивления с ростом температуры.

При последующем повышении температуры вклад окисления металла и взаимодействия его с продуктами разложения карборановых фрагментов в проводимость системы становится превалирующим. Сопротивление начинает вновь уменьшаться, поскольку проводящие слои оксидов и других соединений металлов обладают полупроводниковым характером проводимости. Некоторые особенности обнаруживает олигосоль Mg. Обладая очень слабыми окислительными свойствами, ион Mg практически до 380°C (вблизи температуры разложения) не взаимодействует с кар-

борановым ядром (табл. 1). Так, термообработка при 220°C в течение 4 ч лишь обезвоживает олигосоль Mg, судя по данным элементного анализа и анализа воды по Фишеру. Практически неизменным остаются после термообработки при 300°C ее элементный состав и ИК-спектры, а сама олигосоль сохраняет способность растворяться в воде. При более высоких температурах наблюдаются существенные изменения элементного состава (табл. 1), а выделение водорода возрастает на 2 порядка (табл. 2), однако металлического Mg рентгенофазовый анализ не обнаруживает. Возможно образование свободного металлического Mg тоже происходит, но при более высоких температурах, при которых этот очень реакционноспособный металл взаимодействует с производными карборана, так как методом рентгенофазового анализа его не удается обнаружить даже после термообработки при 900°C. Отсюда, по-видимому, и отличие хода кривой зависимости электрического сопротивления от температуры олигосоли Mg при ее термообработке по сравнению с олигосолями Cu, Cd и Zn (рис. 1), для которых после первона-

**Таблица 2.** Сравнительный газохроматографический анализ олигомерных солей при различных температурах (нагревание 1 ч в вакууме)

Mt	T, °C	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
		моль/осново-моль	
Cu	200	0.025	—
	220	0.138	0.035
Mg	220	0.009	—
	350	1.641	0.941
Ca	220	0.003	—
	350	0.597	0.207
Zn	220	0.016	0.004
	300	0.894	0.721
Cd	220	0.019	0.003
	350	1.575	0.773
Pb	220	0.059	0.019

чального падения  $\rho_v$  с минимумом при температуре разложения, характерен подъем электрического сопротивления с последующим понижением после 350°C.

Следует также отметить, что по мере термообработки структура образца все время меняется, находясь в зависимости от самой температуры прогревания, скорости ее повышения, термической предыстории образца, среды и других факторов. В рассматриваемом интервале температур (20–500°C) карборансодержащая полимерная матрица представляет собой неустойчивую систему, где одни связи рвутся, другие возникают и еще не завершено формирование устойчивой вторичной структуры. Видимо, поэтому при охлаждении образцов, они снова становятся диэлектриками.

Ранее [9] было показано, что пиролиз *m*-карборансодержащих полиамидов приводит к образованию стабильной вторичной структуры в интервале 825–1090°C. С целью достижения устойчивой структуры мы проводили пиролиз олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты в таблетках при 900°C в течение 10 мин на воздухе и измеряли электропроводность (табл. 1). Электропроводность термообработанных при 900°C образцов

возрастала на 6–10 порядков, а методом рентгенофазового анализа обнаруживаются Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Zn, ZnB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdO. Коксы этих пиролизатов длительное время способны сохранять определенную электропроводность. Так,  $\rho_v$  соли Pb, подвергнутой термообработке при 900°C, изменилось при хранении в течение двух месяцев при комнатной температуре с  $1.2 \times 10^4$  до  $2.5 \times 10^4$  Ом см, что свидетельствует о довольно устойчивой вторичной структуре, образующейся в этих условиях.

Следует отметить, что по истечению трех лет электропроводность пиролизатов остается на 3–9 порядков выше электропроводности исходных олигосолей. Кроме того, коксы на основе такого рода олигосолей практически не имеют потерь в массе вплоть до температуры 900°C (масса кокса при 900°C составляет 95–115%).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К. // Докл. РАН. 1993. Т. 332, № 5. С. 601.
2. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Мишина Н.М., Балыкова Т.Н., Генин Я.В., Петровский П.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38, № 8. С. 1292.
3. Economy J., Mason J.H., Wohrer L.C. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. № 8. P. 2231.
4. Vancsone-Szmercsanyi I. // Kunststoffe. 1970. B. 60. № 10. S. 1066.
5. Ibidapo T.A. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 12. P. 777.
6. Ibidapo T.A. // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. № 18. P. 1146.
7. Vancsone-Szmercsanyi I., Kallo A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 639.
8. Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 2. S. 61.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.

## Thermal and Electrophysical Properties of Oligomeric Salts of *m*-Carboranedicarboxylic Acid

V. A. Sergeev, A. A. Askadskii, M. A. Surikova,  
V. V. Kazantseva, N. I. Bekasova, and E. A. Baryshnikova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract**—a relation ship between the thermal and electrophysical properties of the oligosalts of *m*-carboranedicarboxylic acid  $\{^{-OOC-CB_{10}H_{10}C-COO}^{-M^{2+}}\}_n$  (Mt = Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, Pb) was established. The electric conductivity of the salts heat treated at 500°C increases by 3–9 decimal orders; after pyrolysis at 900°C, the conductivity increases by 6–11 orders. Even after three years of storage, the conductivity of the pyrolysis products remains 3–9 orders higher than that of the initial oligosalts.