

УДК 541.64:537.3

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

© 1999 г. В. Н. Салимгареева\*, Ю. А. Прочухан\*, Н. С. Санникова\*, Г. В. Леплянин\*,  
З. Х. Куватов\*\*, Ш. М. Кагарманов\*\*, А. Н. Чувыров\*\*

\* Институт органической химии Уфимского научного центра Российской Академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

\*\* Башкирский государственный университет  
450025 Уфа, ул. Фрунзе, 38

Поступила в редакцию 18.03.98 г.  
Принята в печать 17.09.98 г.

Изучена электропроводность продуктов пиролиза полиацетиленов, синтезированных межфазным дегидрохлорированием поливинилхлорида. Показано, что проводимость продуктов термолиза кристаллического полиацетилены выше, чем у аморфных продуктов. Электропроводность продуктов термолиза полиацетилены приложении одноосной нагрузки возрастает. Наибольшее изменение проводимости наблюдали у продуктов термических превращений кристаллического полиацетилены с высокой плотностью упаковки кристаллов. Зависимость изменения удельной электропроводности приложении фиксированной нагрузки от температуры обработки полимера носит экстремальный характер. Обнаружена корреляция между концентрацией парамагнитных центров в термолизованных образцах и величиной изменения проводимости этих продуктов приложении давления.

### ВВЕДЕНИЕ

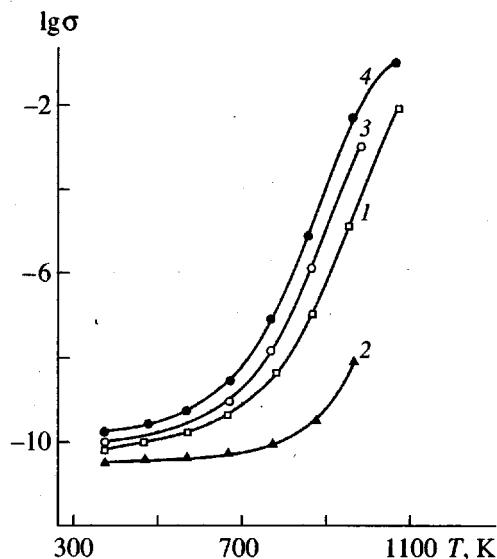
Воздействие высоких температур на некоторые линейные полимеры вызывает образование системы сопряженных двойных связей в основной цепи. Эти превращения обусловливают полупроводниковые и парамагнитные свойства пиролизованных полимеров, необходимым условием проявления которых является наличие делокализованных  $\pi$ -электронов [1]. Образование в продуктах пиролиза участков сопряжения, между которыми осуществляется обмен электронов, объясняют повышенную электропроводность термообработанных полиметил- $\beta$ -хлорвинилкетона [2], полиметилвинилкетона [3], полиакрилонитрила [4, 5], ПВС [6], ПВХ и хлорированного ПВХ [5, 7]. Увеличение числа и размеров сопряженных участков при повышении температуры обработки полимера облегчает электронный обмен и вызывает дальнейший рост электропроводности. Эти участки с ациклической системой сопряженных связей являются весьма реакционноспособными и при термическом воздействии вступают в реакцию Дильса–Альдера с образованием шестичленных гидроароматических циклов. Интенсивное упорядочение подобных структур при достаточно

высоких температурах приводит к получению графитоподобных систем [7].

Вероятность обмена электронов, т.е. подвижность носителей заряда должна возрастать при уменьшении расстояния между отдельными участками сопряжения, происходящем в процессе термообработки [8]. Это объясняет рост электропроводности полимеров с сопряженными кратными связями: продукта поликонденсации диамина с *n*-хиноном [9], поли-*n*-диэтинилбензола [10], полифенилацетиlena [9] – после воздействия высоких температур.

Наличие в макромолекулах сопряженных двойных связей, как известно, облегчает упорядочение структур продуктов карбонизации полимерных продуктов [3]. В этом плане представляет интерес изучение электропроводности продуктов термического превращения полиацетилены, являющегося простейшим карбоцепным полимером с системой сопряженных двойных связей.

Исследования термических превращений полиацетилены, полученного полимеризацией ацетилены, в основном посвящены идентификации продуктов, выделяющихся при его термолизе [11, 12].



**Рис. 1.** Зависимость удельной электропроводности полиацетилена кристаллической (1, 4), аморфной (2) и смешанной (3) структур от температуры термообработки. Плотность кристаллического полиацетилена 1.20 (1) и 1.35 г/см<sup>3</sup> (4).

Свойства термолизованного полимера не описаны. Изучение пиролиза полиацетиленов, синтезированных межфазным дегидрохлорированием ПВХ, позволило обнаружить необычную легкость карбонизации и образования графитовых областей при термообработке кристаллического полимера по сравнению с аморфным. Приведены парамагнитные свойства термолизованных продуктов, зависящие от предыстории образца [13].

Настоящая работа посвящена описанию электрических свойств продуктов пиролиза полиацетиленов с различной надмолекулярной структурой, полученных межфазным дегидрохлорированием ПВХ. С целью выявления влияния расстояния между макромолекулами на полупроводниковые свойства продуктов термообработки полиацетилена изучены зависимости электропроводности от давления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы полиацетилена аморфной и кристаллической структуры получали дегидрохлорированием ПВХ водным раствором гидроокиси калия, а полимер смешанной структуры – гранулированным едким кали в присутствии катализаторов фазового переноса по методике [14]. Очищенные полимеры сушили в вакууме при 370 К. (Специальными опытами было показано, что термообработка продукта при этой температуре не влияет на его структуру и свойства.) Размеры кристаллов син-

тезированного этим методом кристаллического полимера превосходят известные в литературе и достигают  $1.0 \times 10^3$  мкм, в то время как средние размеры фибрилл полимеризационного полиацетилена составляют 200–500 Å [15]. Указанный метод позволяет регулировать не только надмолекулярную структуру полимера, но и плотность упаковки кристаллов. Использовали кристаллический полиацетилен с плотностью 1.20 и 1.35 г/см<sup>3</sup>.

Термообработку осуществляли в кварцевой трубке в вакууме (остаточное давление  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст.). Нагревание до определенной температуры осуществляли со скоростью 1.5 град/мин. При достижении заданной температуры образец прогревали в течение 2 ч. Загрузку и выгрузку образцов проводили в атмосфере инертного газа (аргона).

Концентрацию парамагнитных частиц в полимере оценивали с помощью радиоспектрометра РЭ-1306.

Удельное электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом в ячейках с электродами из нержавеющей стали с помощью моста переменного тока Е-7-8 на частоте 1 кГц. Конструкция измерительных ячеек позволяла получать таблетки полиацетилена толщиной 50–300 мкм.

РСА образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиацетилен – полимер с линейной системой сопряжения двойных связей характеризуется низкой электропроводностью. Его удельная электропроводность  $\sigma_{20} = 10^9$ – $10^{11}$  Ом<sup>-1</sup>/см. Термическая обработка полиацетилена приводит к достижению проводимости, относящейся к полупроводниковому диапазону. При пиролизе полиацетилена в низкотемпературном режиме (до 700–800 К) наблюдается монотонное повышение  $\sigma_{20}$  (рис. 1). Высокотемпературный пиролиз (выше 700–800 К) вызывает увеличение  $\sigma_{20}$  на 9–10 порядков.

Электропроводность продуктов термолиза полиацетилена зависит от предыстории образца. Пиролизованные образцы кристаллического полиацетилена по сравнению с аморфными обладают более высокой проводимостью: кривые зависимости их удельной электропроводности от температуры обработки лежат выше соответствующих кривых, полученных для аморфных образцов (рис. 1, кривые 1, 2, 4).

Кристаллический полиацетилен, синтезированный межфазным дегидрохлорированием ПВХ, представляет собой регулярно построенный поли-

мер, в котором пачки цепей образуют пакетные кристаллы правильной формы, наблюдаемые методом поляризационно-оптической спектроскопии [16]. Аморфная составляющая присутствует в нем в виде следов. Жесткость полисопряженных структур при кристаллизации полиацетилена препятствует складыванию макромолекул, при котором аморфные участки могут быть погребенными в массе наслоившихся цепей.

Совершенная кристаллическая структура полимера, очевидно, способствует переходу носителей тока от молекулы к молекуле, что обуславливает более высокое, чем у аморфного, значение удельной электропроводности (соответственно  $10^{-9}$  и  $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ).

Эффективность сопряжения в макромолекулах кристаллических образцов полиацетилена ниже, чем в аморфных. Длина полиеновой последовательности  $N$  звеньев  $tr-(\text{CH}=\text{CH})_N$  рассчитывается по данным спектров КР по формуле [17]

$$\nu = 1461 + 151,24 \exp(-0.07809 \times N)$$

( $\nu$  – частота валентных колебаний  $tr-(\text{CH}=\text{CH})_N$  в резонансных спектрах КР). Она составила для кристаллических образцов 9, а для аморфных – 11. Как известно, для образования высокопроводящего полимера достаточно, чтобы длина непрерывной полиеновой цепочки достигала 7 звеньев ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) [18].

Более высокие значения электропроводности кристаллических образцов по сравнению с аморфными определяются, вероятно, не внутри-, а межмолекулярными условиями, а именно: более лучшими условиями перехода носителей тока от молекулы к молекуле.

Электропроводность полиацетилена кристаллической модификации зависит, как оказалось, от плотности упаковки кристаллов, косвенно характеризуемой пикнометрической плотностью. Полимер с высокой плотностью ( $1.35 \text{ г}/\text{см}^3$ ) имеет более высокую проводимость, чем образец с меньшей плотностью ( $1.20 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Такая разница в электропроводности наблюдается и в продуктах их термолиза: кривая зависимости удельной электропроводности полиацетилена высокой плотности от температуры обработки лежит выше кривой для полимера с меньшей плотностью (рис. 1, кривые 1, 4). Как было показано ранее [14], высокая пикнометрическая плотность образцов определяет их более низкую пористость. Низкая пористость, очевидно, облегчает проскок электронов в случае электронной проводимости полиацетилена.

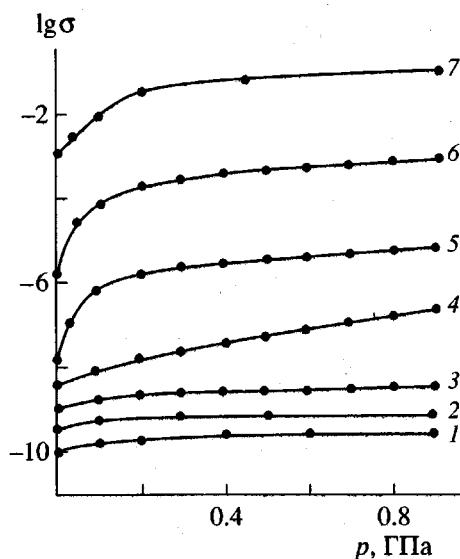


Рис. 2. Барические зависимости электропроводности полиацетилена смещенной структуры, термолизованного при 370 (1), 570 (2), 670 (3), 720 (4), 770 (5), 870 (6) и 970 К (7).

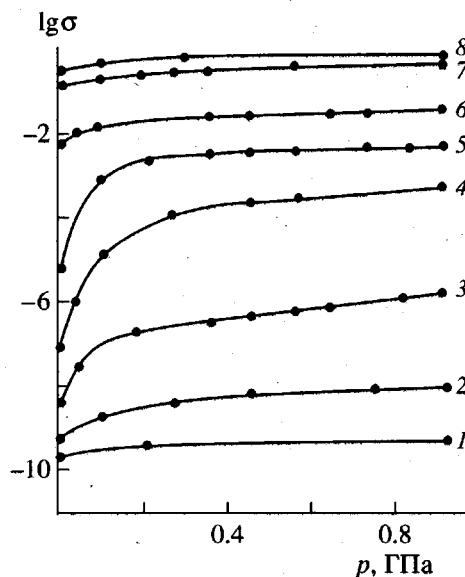
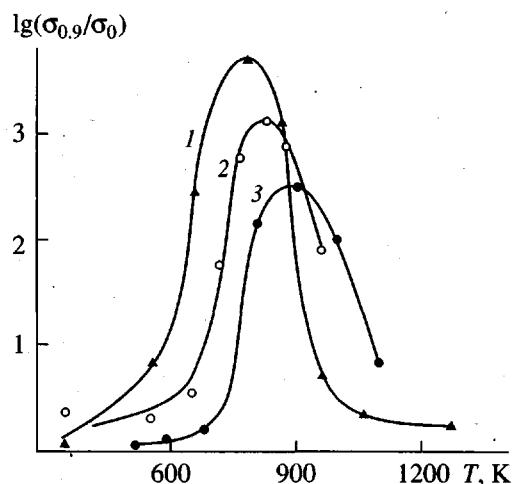
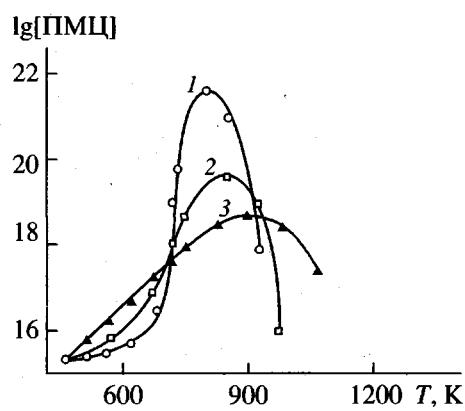


Рис. 3. Барические зависимости электропроводности кристаллического полиацетилена с плотностью  $1.35 \text{ г}/\text{см}^3$ , термолизованного при 370 (1), 570 (2), 670 (3), 770 (4), 870 (5), 970 (6), 1070 (7) и 1300 К (8).

Полиацетилен смешанной структуры, представляющий собой аморфный полимер с включением до 20% кристаллической модификации, занимает по проводимости промежуточное положение между кристаллическими образцами с высокой и низкой плотностью (рис. 1, кривая 3). Ранее была описана способность полиацетилена смешанной



**Рис. 4.** Зависимость относительного изменения проводимости  $\lg(\sigma_{0.9}/\sigma_0)$  в образцах пиролизованного полиацетилена кристаллической (1), смешанной (2) и аморфной (3) структуры от температуры пиролиза.  $\sigma_0$  – проводимость при отсутствии одноосного давления.



**Рис. 5.** Зависимость концентрации ПМЦ от температуры обработки для образцов полиацетилена кристаллической (1), смешанной (2) и аморфной (3) структур.

структуре к образованию при термолове магнитной фазы [19]. Выделение пирополимеров смешанной структуры в ряду продуктов других структур объясняется, очевидно, тем, что поликацетилен смешанной структуры получали дегидрохлорированием раствора ПВХ твердым едким калием, а кристаллический и аморфный – водным раствором гидроокиси калия.

Одноосное давление способствует небольшому (в 1.1–1.26 раз) росту электропроводности поликацетиленов всех структурных модификаций. Это, вероятно, обусловлено повышением подвижности носителей тока благодаря уменьше-

нию расстояния между молекулами и, следовательно, снижению энергетического барьера между областями полисопряжения. При этом рост электропроводности образцов поликацетиленов с давлением достигает насыщения при 0.2 ГПа. В области насыщения значения удельных электропроводностей образцов различных структур оказались практически одинаковыми.

На рис. 2 и 3 приведены графики барической зависимости удельной электропроводности продуктов пиролиза поликацетиленов кристаллической (плотность 1.35 г/см<sup>3</sup>) и смешанной структур, полученных при различных температурах обработки. Видно, что приложение одноосной нагрузки на полимер, пиролизованный до 973 К, вызывает более интенсивное, чем у исходного образца, изменение проводимости. Поликацетилен, термообработанный при более высоких температурах, как и нетермолованный, меняет электропроводность незначительно. Наибольшим повышением проводимости характеризуется пиролизованный при 773–873 К образец. Эти экстремумы особенно хорошо проявляются на графиках зависимости  $\lg(\sigma_{0.9}/\sigma_0)$  от температуры пиролиза, где  $\sigma_{0.9}$  и  $\sigma_0$  – удельная электропроводность соответственно при одноосном давлении 0.9 ГПа и в отсутствие нагрузки (рис. 4).

Оказалось, что существует корреляция между чувствительностью образцов к давлению и содержанием в них ПМЦ. Она проявляется в симбатном изменении  $\lg(\sigma_{0.9}/\sigma_0)$  и концентрации ПМЦ при варьировании температуры пиролиза поликацетиленов одной структуры (рис. 4 и 5). Термообработка полимера приводит к элиминированию водорода с образованием свободнорадикальных центров. С повышением температуры пиролиза до 673–873 К в образце увеличивается как скорость потери водорода (рис. 6), так и концентрация ПМЦ (рис. 5). Одновременно повышается чувствительность образцов к давлению, т.е. расчет  $\lg(\sigma_{0.9}/\sigma_0)$ . Рекомбинация ПМЦ с образованием межцепных сшивок затруднена вследствие жесткости макромолекул. Подъем температуры выше 873 К приводит к растворяющимся цепям и появлению сшивок, способствующих уменьшению числа ПМЦ и дальнейшей карбонизации образца. Тензочувствительность полимера при этом также падает. Максимальная концентрация ПМЦ в кристаллическом поликацетилене, пиролизованном при 773 К и описывающемся брутто-формулой  $(C_2H)_n$ , составляет  $\sim 10^{22}$  г<sup>-1</sup>, что соответствует одному центру на два атома углерода. Приложение нагрузки к продуктам такого состава вызывает резкий рост проводимости.

Продукты неполной карбонизации поликацетиленов представляют собой переходное звено между

линейными высокомолекулярными образованиями с сопряженными двойными связями и продуктами полной карбонизации (углерод, графит), имеющими двух- или трехмерно упорядоченные углеродные сетки из шестичленных циклов [15]. Полная карбонизация благодаря созданию единой конденсированной графитоподобной структуры сплошного сопряжения приводит к получению не содержащего ПМЦ материала, проводимость которого практически не меняется при приложении давления, как это видно при рассмотрении зависимости удельной электропроводности от прилагаемой нагрузки для кристаллического полиацетилена, термолизованного при 1300 К (рис. 3, кривая 8).

Полученные результаты позволяют ответить на вопрос о том, являются ли носителями тока несвязанные электроны, ответственные за появление в полисопряженных системах сигнала ЭПР. В работе [1] предполагается, что лишь в отдельных случаях неспаренные электроны, обнаруживаемые методом ЭПР, действительно являются или могут стать носителями тока. В других случаях электропроводность осуществляется сильно взаимодействующими подвижными носителями, не дающими сигнала ЭПР, и, наконец, неспаренные электроны могут и не участвовать в проводимости.

Исследования электрических и парамагнитных свойств пиролизованных образцов полиацетилена показали, что не существует непосредственной корреляции между концентрацией ПМЦ и концентрацией носителей тока. Наблюданная определенная симбатность между повышением удельной электропроводности полиацетилена и возрастанием в нем концентрации ПМЦ имеет место при термолизе полимера только до 873 К (рис. 4). Углубление термических превращений полиацетилена до 973–1300 К сопровождается значительным уменьшением концентрации ПМЦ, несмотря на повышение электропроводности на несколько порядков. Вероятно, неспаренные электроны, обнаруживаемые методом ЭПР, не являются носителями тока.

Установленная корреляция между тензочувствительностью образцов полиацетилена и содержанием в них ПМЦ позволяет утверждать, что неспаренные электроны, обнаруживаемые методом ЭПР, могут стать носителями электрического тока приложении давления.

Варьирование температуры измерения в интервале 290–450 К не вызывает изменение электропроводности образцов полиацетилена, независимо от величины прилагаемой постоянной нагрузки. Аналогичная картина наблюдается и у

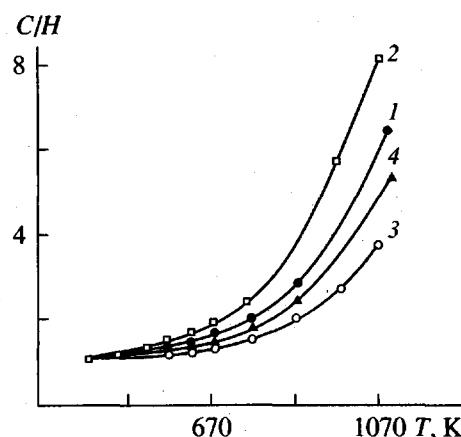


Рис. 6. Зависимость атомного отношения С/Н от температуры обработки для кристаллического полиацетилена с плотностью 1.35 (1) и 1.20 г/см<sup>3</sup> (2), аморфного полимера (3) и продукта со смешанной структурой (4).

полиацетилена, термолизованного при  $T \leq 673$  К. Проводимость продуктов пиролиза, полученных при  $T > 673$  К, повышается с ростом температуры измерения. При этом проводимость продуктов пиролиза аморфного полиацетилена изменяется более интенсивно, чем термолизованных образцов кристаллического полимера. В диапазоне 290–450 К кажущаяся энергия активации проводимости для продуктов, полученных пиролизом при 773 К кристаллического полиацетилена, равна 0.04 эВ, аморфного – 0.10 эВ. По-видимому, имеет место активационный характер процесса возникновения носителей проводимости и тунNELльный (безактивационный) переход последних от одного участка полисопряжения к другому.

Таким образом, электропроводность и тензочувствительность продуктов термолиза кристаллического полиацетилена превышают аналогичные показатели для аморфных продуктов и зависят от плотности упаковки кристаллов в исходном образце.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Органические полупроводники / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1968.
- Несмеянов А.А., Рубинштейн А.М., Дулов А.А., Слинкин А.А., Рыбинская М.И., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 3. С. 609.
- Дулов А.А., Слинкин А.А., Рубинштейн А.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 1. С. 26.
- Войтенко Р.М., Раскина Э.И. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 5. С. 1137.
- Анели Дж.Н. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1991. Т. 17. № 2. С. 157.

6. Гельфман А.Я. // Техническая и экономическая информация. Промышленность химических реактивов. Электрофизические свойства полимеров. 1965. Т. 2. № 8. С. 7.
7. Берлин А.А., Касаточкин В.И., Асеева Р.М., Финкельштейн Г.Б. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 9. С. 1303.
8. Дулов А.А., Слинкин А.А., Рубинштейн А.М., Котляревский И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 11. С. 1910.
9. Пищеницына Г.М., Шантарович П.С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 8. С. 1228.
10. Котляревский И.Л., Фишер Л.Б., Дулов А.А., Слинкин А.А., Рубинштейн А.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 1. С. 174.
11. Chien J.C.W., Uden P.C., Fan J.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 2159.
12. Montaudo G., Pauglisi C., Scamporrino E., Vitalini D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 2. P. 301.
13. Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н., Чувыров А.Р., Лебедев Ю.А., Санникова Н.С., Корнилов В.М., Косых Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 258.
14. Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 10. С. 1886.
15. Shimamura K., Karasz F.E., Hirsch J.A., Chien J.C.W. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1981. V. 2. P. 473.
16. Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н., Санникова Н.С., Чувыров А.Н., Лебедев Ю.А., Валямова Ф.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1231.
17. Baruya A., Gerrard D.L., Maddams W.F. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 578.
18. Chien J.C.W., Babu G.N. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 4. P. 622.
19. Чувыров А.Н., Леплянин Г.В., Косых Л.А., Салимгареева В.Н. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 3. С. 1.

## Electric Conductivity of Polyacetylene Pyrolysis Products

V. N. Salimgareeva\*, Yu. A. Prochukhan\*, N. S. Sannikova\*, G. V. Leplyanin\*,  
Z. Kh. Kuvatov\*\*, Sh. M. Kagarmanova\*\*, and A. N. Chuvyrov\*\*

\* Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

\*\* Bashkortostan State University,  
ul. Frunze 38, Ufa, 450025 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—For polyacetylenes synthesized by the interphase dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), the electric conductivity of the pyrolysis products was studied. It was found that, for crystalline polyacetylene, the conductivity of the pyrolysis products is higher, compared amorphous polymer. Application of uniaxial stress leads to an increase in the conductivity of polyacetylene pyrolysis products. The largest change in conductivity is observed for pyrolyzates of crystal polyacetylene with a high packing density of crystals. At a fixed stress, the dependence of specific conductivity on the temperature of polymer treatment exhibits an extremum. Upon stress application the concentration of paramagnetic centers in pyrolyzed samples correlates to a variation in their conductivity.