

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Л. Г. МЕЛКОНЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН, А. Г. ХАЧИЯН и Ю. К. КАБАЛЯН

Показано, что электропроводность полиацетилена, полученного при различных условиях (среда хлорбензол и гептан) и температурах (+60, 0 и -60°C), до и после 60 дней старения подчиняется температурной закономерности, характерной для неорганических полупроводников. В процессе старения (60 дней) происходит окисление сопряженных связей полиацетилена, что приводит к резкому увеличению удельного сопротивления. Однако полиацетилен более регулярного строения (среда хлорбензол, температура полимеризации -60°C) менее всего подвергнут старению.

Согласно современным представлениям, твердые органические соединения, содержащие системы сопряженных связей, выделяются в класс электронных органических полупроводников [1]. Электрические и фотоэлектрические свойства органических полупроводников связаны с наличием в молекулах сопряженных систем двойных связей и зависят как от возрастания длины цепи сопряжения, так и от структуры основной цепи сопряжения.

Вследствие наличия развитой системы π -сопряжения и делокализации электронов по макромолекуле, полимеры с сопряженными связями обладают высокой электропроводностью.

Изучение молекулярного строения дает возможность правильно расшифровать механизм электрических процессов в органических полупроводниках, а электрические явления, в свою очередь, помогают проникнуть в структуру вещества, уточнить представления о строении молекул, о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Основным и характерным свойством полупроводников является та качественная особенность, что величина их удельной электропроводности сильно меняется под действием различных факторов: температуры, освещения, давления, примесей и т. д.

Электропроводность органических полупроводников подчиняется температурной закономерности для обычных неорганических полупроводников:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E / 2kT),$$

где σ — проводимость при данной температуре — T ,

σ_0 — коэффициент, формально характеризующий проводимость при $T = \infty$.

ΔE — энергия активации.

Полиацетилен, синтезированный на металлоорганических катализаторах, как было показано в [3], также относится к органическим полупроводникам с системой двойных сопряженных связей.

В данной работе приводятся результаты исследования зависимости электропроводности полиацетилена от условий испытания и старения при комнатных условиях.

Экспериментальная часть

Образцы полиацетилена были получены стереоспецифической полимеризацией на металлоорганических катализаторах в среде хлорбензола и гептана при температурах $-60, 0, +60^\circ$ [2].

Образцы были получены в виде порошка, поэтому измерения удельного электрического сопротивления проводились на прессованных таблетках. Толщина спрессованных образцов колебалась от 0,06 до 0,12 см. Порошок прессовали под давлением $P = 150 \text{ кг/см}^2$, так как в работе [3] было показано, что электрическое сопротивление не изменяется при давлении прессовки выше 140 кг/см^2 .

Образцы закладывали в ячейку, нагревали и охлаждали так, чтобы не нарушать теплового равновесия.

Измерения проводили в вакууме на тераомметре Е6—3.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость логарифма удельного сопротивления полиацетилена (температура полимеризации 0° , среда хлорбензол), измеренная в различных средах. Первое, что можно заметить из рисунка, это прямолинейная зависимость $\lg \rho_v$ от $\frac{1}{T}$.

Одновременно можно отметить, что испытания в воздухе (кривая 2) и в кислороде (кривая 3) приводят к резкому увеличению удельного сопротивления, что, по всей вероятности, является результатом окисления полиацетилена за счет сопряженных связей и уменьшения количества сопряжений. Из сказанного следует, что для определения истинных электрических свойств полиацетиленов необходимо все процессы обработки и испытаний производить в вакууме.

Далее, на рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости

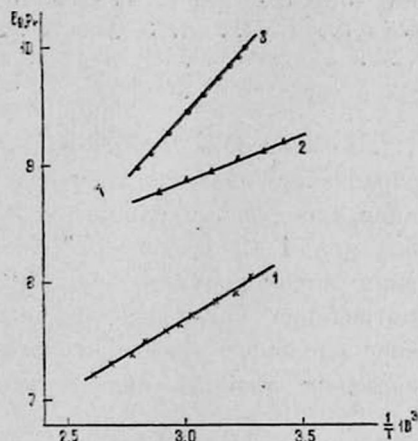


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления от $1/T$ для полиацетилена, полученного в среде хлорбензол при температуре 0°C . 1—измерения в вакууме, 2—измерения в воздухе, 3—измерения в кислороде.

логарифма удельного сопротивления полиацетилена до и после старения в нормальных комнатных условиях в течение 60 дней.

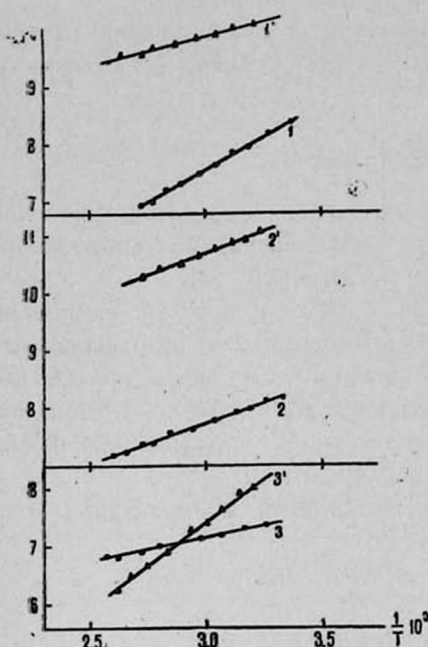


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного сопротивления от $1/T$ для полиацетилена, полученного в хлорбензоле при температурах (+60, 0 и -60°C) до и после 60 дней старения. 1, 2, и 3—до старения, 1', 2' и 3'—после 60 дней старения при комнатных условиях.

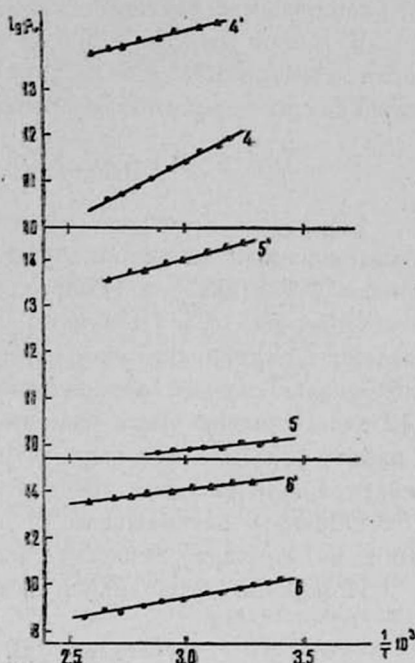
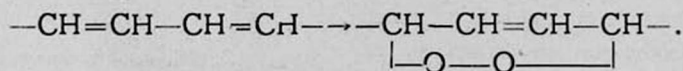


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного сопротивления от $1/T$ для полиацетилена, полученного в гептане при температурах (+60, 0 и -60°C) до и после 60 дней старения. 4, 5 и 6—до старения. 4', 5' и 6'—после старения.

Во всех образцах полиацетилена, кроме 3, наблюдается резкое возрастание удельного электрического сопротивления. Так, если до старения интервал удельного сопротивления был $10^7 \div 10^8 \text{ ом}\cdot\text{см}$ для образцов 1—2 и $10^8 \div 10^{10} \text{ ом}\cdot\text{см}$ для образцов 4—6, то после старения имеем соответственно $10^{10} \div 10^{11}$ и $10^{13} \div 10^{14} \text{ ом}\cdot\text{см}$, т. е. сопротивление увеличивается в 1000—10000 раз. Такое резкое увеличение удельного электрического сопротивления является результатом окисления двойных связей полиацетилена по схеме



Элементарный анализ полиацетилена, полученного в среде гептана при 0°C , показал, что в исходном состоянии в полимере имеется $7 \div 8\%$ кислорода, а после 60 дней — 26% .

Старение в течение 60 дней лишь незначительно отразилось на температурной зависимости логарифма удельного сопротивления по-

лиацетилена, полученного при -60°C в среде хлорбензола. Как было показано в [2], полиацетилен, полученный при -60°C в среде хлорбензола, обладает наибольшей степенью кристалличности и наименьшей величиной удельного сопротивления. Таким образом, можно заключить, что полиацетилен регулярного строения менее подвергнут старению, чем нерегулярный и это может служить основным направлением получения стабильного полиацетилена.

ВНИИПОЛИМЕР

Поступила 5 января 1966

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х. Инокути, Х. Акаматы, Электрoпроводность органических полупроводников, ИЛ, 1963.
2. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, Ю. К. Кабала, Л. Г. Мелконян, Изв. АН Арм.ССР, серия химических наук (в печати).
3. Органические полупроводники (под редакцией А. В. Топчиева), Изд. АН СССР, 1963.
4. S. Kambara, M. Hatano, Bull. Tokyo, Inst. Technol. 52, 109 (1963).

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶՈՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԺՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱԿԻԱՆ և ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ

Ցույց է տված, որ պոլիացետիլենի էլեկտրաչափականությունը, որն ուսումնասիրված է տարբեր պայմաններում (միջավայրը՝ Ցիզլեր-նատայի կատալիզատորի ներկայությամբ, քլորբենզոլ, հեպտան և ջերմաստիճանը $+60^{\circ}\text{C}$, 0°C — -60°C)՝ 60 օրվա ձերացումից առաջ և հետո, ենթարկվում է անօրգանական կիսաչափողիչների ջերմաստիճանային օրինաչափությանը:

Մերացման պրոցեսում (60 օր) կատարվում է պոլիացետիլենի զուգորդված կապերի օքսիդացում, որը բերում է տեսակարար դիմադրության զգալի մեծացման:

Ավելի կանոնավոր կառուցվածք ունեցող պոլիացետիլենը (միջավայրը՝ քլորբենզոլ, պոլիմերիզացիայի ջերմաստիճանը -60°C) ավելի քիչ է ենթարկվում ձերացմանը:

EXAMINATION OF POLYACETYLENE ELECTRO-CONDUCTIVITY

by L. G. MELKONIAN, G. A. CHUKHAJIAN, A. G. KHACHIAN,
YU. K. KABALIAN

It is shown that the electro-conductivity of polyacetylene, prepared under various conditions (chlorobenzene and heptane medium) and at temperatures $+60^{\circ}$, 0° and -60° before and sixty days after aging, follows the temperature behaviour characteristic of inorganic semi-conductors.

During aging (60 days) the oxidation of conjugated polyacetylene bonds is observed, bringing about an abrupt increase of specific resistance.

However, polyacetylene of a more regular structure (chlorobenzene medium, polymerization temperature -60°) least of all undergoes aging.