

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИВИНИЛБЕНЗОЛА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ю. К. КАБАЛЯН, Т. Ш. МИГРАНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Описывается получение полупроводниковых полимерных материалов на основе политривинилбензола. Окисленный, а затем пиролизированный политривинилбензол приобретает свойства, типичные для органических полупроводников. Найдена зависимость между условиями обработки (окисление, пиролиз) политривинилбензола, проводимостью и количеством неспаренных электронов.

Известно много классов органических полимерных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

К ним относятся соединения с сопряженными кратными связями, в частности линейные поливинилены [1, 2] и полиацетилены [3], поли-*п*-фенилены [2, 4], продукты поликонденсации ароматических соединений с ангидридами кислот [5], полиазины [6], фталоцианины [7] и др. [8].

Интересны полупроводниковые материалы, полученные на основе пиролизованного полиакрилонитрила [9], термообработанного поли-*а*-хлоракрилонитрила [10], пиролизованного поли-*п*-дивинилбензола [11]. Жесткое закрепление циклов в структуре этих полимеров обуславливает их высокую стойкость по отношению к кислороду и другим химическим реагентам и, следовательно, максимальную стабильность носителей тока.

При подборе структур, могущих дать полупроводниковые полимеры с дальнейшим их переводом в графитоподобное состояние, наше внимание привлек тривинилбензол. Полимер полученный на его основе—политривинилбензол (поли-ТВБ) после пиролиза должен обладать полупроводниковыми свойствами. Сшивание бензольных колец углеродными мостиками, не прерывающими цепь сопряжения, и создание таким образом довольно плотной пространственной сетки углеродных связей обусловило бы максимальную стабильность носителей тока и дало бы возможность создать большую концентрацию легко возбуждаемых π -электронов в полимере. В настоящем сообщении приводятся результаты работ по получению и исследованию полупроводниковых материалов на основе поли-ТВБ.

Экспериментальная часть

Мономер — тривинилбензол (ТВБ) синтезировался тримеризацией винилацетилена на катализаторе $Al(изо-C_4H_9)_3 - TiCl_4$ и получался в виде смеси двух изомеров 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов, соотношение которых, согласно литературным данным, составляет примерно 9 : 1,

соответственно [12]. Точка кипения смеси колеблется в пределах 82—84°C при 2 мм, n_D^{20} 1,6054, d_4^{20} 0,9361—0,9364.

Полимеризацию смеси мономеров производили термическим путем в массе, не прибегая к другим способам инициирования во избежание введения в полимер посторонних примесей (остатки катализатора, эмульгатора, различные соли и др.) Свежеотогнанная чистая смесь мономеров заливалась в ампулы, тщательно продувалась гелием и полимеризовалась при температуре 80° в течение 40—50 минут. Содержимое ампулы полностью затвердевало. Образовывался сшитый, от белого до светложелтого цвета хрупкий полимер, не растворимый ни в одном из органических растворителей.

Окисление поли-ТВБ производилось на воздухе при температуре 250°. По мере окисления цвет полимера переходил от желтого в темнобурый.

Пиролиз окисленных образцов проводили в кварцевой пробирке на воздухе в интервале температур 350—800°. Пиролизированный поли-ТВБ представляет из себя черный, нерастворимый в органических растворителях порошок.

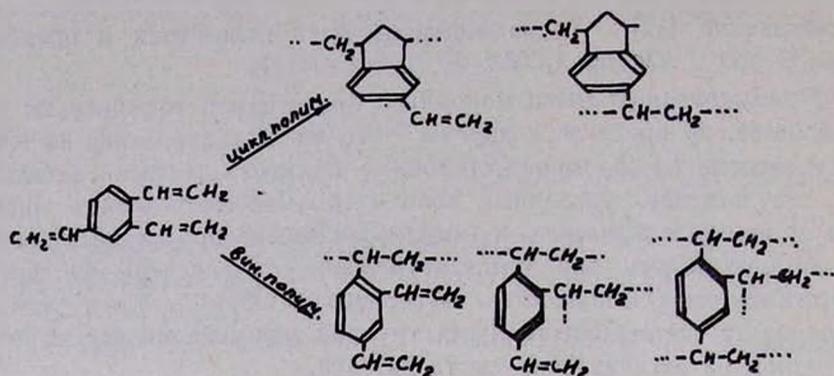
Окисление и пиролиз образцов поли-ТВБ производились в специально приспособленной для этой цели электрической печи, температура которой регулировалась потенциометром ПСР 1—09.

Измерение электрических свойств пиролизованного поли-ТВБ производилось на спрессованных при давлении 150 кг/см² таблетках диаметром 13 мм. Таблетки закладывались в специальную фторопластовую ячейку, помещаемую в вакуумную систему. Измерение производилось при вакууме 0,005 мм. Электрическое сопротивление образцов измерялось приборами Е6-3 и МОМ-3. Концентрацию неспаренных электронов определяли на радиоспектрометре РС-1301. ИК-спектры образцов снимались из спрессованных с КВг таблеток (1—2% полимера) и в вазелиновом масле.

Результаты и обсуждение

В отличие от 1,3,5-ТВБ, который при полимеризации должен образовывать пространственную сетку за счет трех винильных групп, расположенных в мета-положении по отношению друг к другу, 1,2,4-ТВБ, по всей вероятности, должен полимеризоваться несколько иначе.

Как известно, 1,2-дивинилбензол, кроме линейной, подвергается и циклической полимеризации. Полимеры, полученные на его основе, наряду с *о*-замещенной бензольной, содержат и гидринденовые группировки [13]. 1,2,4-Тривинилбензол, две винильные группы которого расположены в *орто*-положении одна к другой, вероятно также должен подвергаться циклической полимеризации, наряду с винильной.

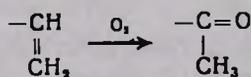


Как видно из приведенной схемы, во всех случаях, независимо от направления полимеризации, имеются всевозможные варианты сшивания за счет оставшихся свободными винильных групп. В ИК-спектре полимера имелись полосы поглощения, характерные для плоскостного колебания бензольного скелета (1617 см^{-1}), 1,2,4-трехзамещенного бензола ($831, 1035, 1127$ и 1252 см^{-1}) и оставшейся свободной винильной группы ($910, 994 \text{ см}^{-1}$),

Поли-ТВБ переводился в полупроводниковый полимер аналогично [11]. Полимер сначала окислялся, а затем путем пиролиза переводился в конденсированную, высоконасыщенную структуру с выделением воды, CO_2 и др. осколков. Окисление производилось при температуре 250° (ниже этой температуры процесс идет медленно). Содержание химически связанного кислорода увеличивается с увеличением продолжительности окисления. Так, поли-ТВБ, окисленный в течение одного и 10 часов, имеет следующий элементарный состав, соответственно.

С %	Н %	О %
90,3	7,75	1,95
82,0	7,4	10,0

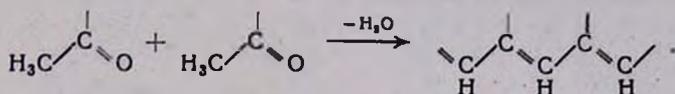
В ИК-спектре окисленного поли-ТВБ по мере увеличения продолжительности окисления наблюдается повышение интенсивности полосы поглощения в области 1700 см^{-1} , соответствующей карбонильной группе. Количество свободных винильных групп, имеющих в исходном полимере заметно уменьшается. Окисление полимера по всей вероятности протекает преимущественно за счет свободных винильных групп,



наряду с метиленовыми группами, образованием гидроперекисей у третичных углеродных атомов и др. В результате, винильные группы переходят в ацетильные. Поэтому, в отличие от ИК-спектра исходного полимера, в окисленном, по мере исчезновения винильных групп, наряду с карбонильной появляется и интенсивное поглощение, харак-

терное для метильных групп (1380 и 1450 см^{-1}). Пиролиз окисленных образцов поли-ТВБ производился при температурах 350 , 450 , 550 , 700 , и 800° . В ИК-спектре полимера, подвергнутого пиролитической обработке, наблюдается дальнейшее исчезновение винильных групп.

По мере повышения температуры пиролиза постепенно снижается содержание и карбонильных групп, образовавшихся при окислении. Полимер, подвергнутый пиролизу при 700° , уже не содержит упомянутых групп: взамен последних появляются в значительных количествах винилиденные группировки (838 см^{-1}). Сшивание полимера по течению процесса пиролиза происходит, вероятно, следующими актами:



Разумеется рассуждения о структуре образующейся пространственной полимерной сетки будут весьма приближенными тем более, что нерастворимость во всех органических растворителях и высокая химическая стойкость по отношению к различным реагентам не дают возможности подойти к решению этого вопроса помимо спектрального и химическим путем.

Изучение термостабильности окисленного поли-ТВБ показало, что он довольно стоек к температурным воздействиям. Как видно из рисунка 1, начиная с 400° он начинает постепенно терять в весе, а выше 700° вес остатка остается постоянным.

Известно [14], что для увеличения электропроводности полимера, кроме делокализации электронов, необходимо, чтобы они обладали достаточной энергией для туннельного перехода через межмолекулярные барьеры. Пиролиз поли-ТВБ до температуры 500° приводит к образованию сопряженных циклических участков в полимере, что доказывается как ИК-спектром, так и увеличением количества неспаренных электронов (рис. 4). Однако, температура пиролиза при 500° не достаточна для создания единой конденсированной системы с развитой сетью сопряжения. Между отдельными участками сопряжения остаются углеродные мостики, прерывающие цепь сопряжения и создающие молекулярные барьеры, которые не дают возможности делокализованным π -электронам участвовать в электропроводности. Это наглядно видно из данных рисунка 2; при температуре до 500° электрическое сопротивление еще сравнительно большое ($\rho_v = 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$). Повышение температуры пиролиза поли-ТВБ от 500 до 700° приводит к дальнейшему увеличению проводимости, вследствие постепенного уменьшения участков, прерывающих цепь сопряжения. Удельное электрическое сопротивление при этом уменьшается от 10^{12} до $10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$ (рис. 2).

При температуре 775° получается полимер, удельное сопротивление которого равно $2 \cdot 10^9$ ом·см. Здесь уже происходит образование единой конденсированной графитоподобной структуры со сплошным сопряжением, что приводит к резкому возрастанию электропроводности. Аналогичные данные получены также для пиролизованного полидивинилбензола [11].

Изучалась зависимость электрического сопротивления пиролизованного поли-ТВБ от степени его предварительного окисления. Из рисунка 2 видно, что время предварительного окисления оказывает

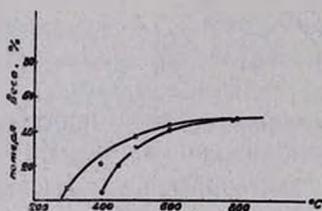


Рис. 1. Потеря веса предварительно окисленного поли-ТВБ (O) и полидивинилбензола (●) [11]. Скорость нагрева 100° в час.

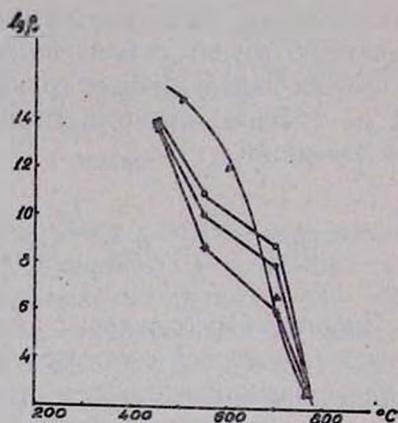


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления предварительно окисленных и пиролизованных поли-ТВБ и полидивинилбензола (Δ) [11] от температуры пиролиза; (O) — окисление в течение 1 часа; (●) — окисление в течение 4 часов; (X) — окисление в течение 10 часов.

определенное влияние на электропроводность пиролизованных образцов полимера. Так, полимер, окисленный при 250° в течение 1, 4 и 10 часов, после пиролиза при 700° за 1 час имеет удельное электрическое сопротивление 10^9 , 10^8 и $3 \cdot 10^9$ ом·см, соответственно. При пиролизе выше 750° время предварительного окисления не играет существенной роли: удельное электрическое сопротивление образцов, окисленных за 1, 4 и 10 часов одинаковое и составляет $2 \cdot 10^2$ ом·см. На рисунке 2 для сравнения одновременно приведена зависимость удельного электрического сопротивления от температуры пиролиза поли-*п*-дивинилбензола [11]. Было найдено, что оптимальной продолжительностью пиролиза является 1 час.

Из рисунка 3 видно, что для поли-ТВБ при 700° пиролизе, зависимость $\lg \rho_v - \frac{1}{T}$ прямолинейна и увеличение времени пиролиза (1, 2 и 3 часа) почти не сказывается на этой зависимости. Отсюда следует, что структурные изменения в поли-ТВБ при пиролизе ($t = 700^{\circ}$) происходят в течение первого часа; дальнейшая выдержка не сказывается на структуре.

Электропроводность продуктов пиролиза в зависимости от температуры изменяется по экспоненциальному закону, характерному для большинства органических полупроводников.

Прямолинейная зависимость $\lg \rho_{\text{уд}} - \frac{1}{T}$ дает возможность считать энергию активации проводимости, которая для пиролизованного при 700° поли-ТВБ оказалась равной $0,08$ эв. (рис. 3).

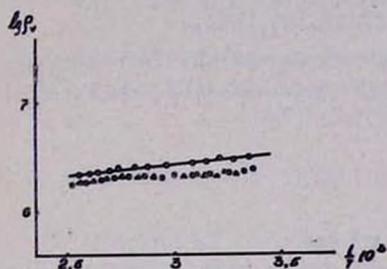


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления окисленного (10 часов) и пиролизованного поли-ТВБ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$; (O) — пиролиз при 700° в течение 1 часа, (⊙) — пиролиз при 700° в течение 2 часов. (Δ) — пиролиз при 700° в течение 3 часов.

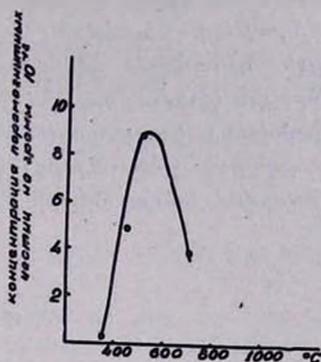


Рис. 4. Зависимость парамагнитного поглощения от температуры пиролиза предварительно окисленного в течение 10 часов поли-ТВБ.

Исследование резонансного поглощения пиролизованных образцов окисленного поли-ТВБ показало, что количество неспаренных электронов, начиная от температуры 350° до 550° , увеличивается от $1,8 \cdot 10^{17}$ до $9,0 \cdot 10^{18}$ спин/г. При дальнейшем увеличении температуры пиролиза наблюдается уменьшение резонансного поглощения (рисунк 4), что является результатом перехода парамагнитной структуры полимера к диамагнитным, графитоподобным конденсированным циклам [11, 14]. Об этом свидетельствует также уменьшение количества водорода (до 3%) в поли-ТВБ.

Необходимо отметить, что между электропроводностью и количеством неспаренных электронов в пиролизованных образцах поли-ТВБ не наблюдается корреляции. Как видно из рисунка 4, количество неспаренных электронов проходит через максимум при 550° , в то время как при этой температуре удельное электрическое сопротивление еще достаточно большое.

ՊՈԼԻՏՐԻՎԻՆԻԼՐԵՆՉՈՒԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ՍՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ԿՈՒՍԱԴՅԱՆ, ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Կ. Մ. ՄԻԳՐԱՆՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է պոլիտրիվինիլրենզոլի հիման վրա կիսահաղորդչալին նյութերի ստացման հնարավորությունը: Օքսիդացված և ալնուհետև պիրոլիզի ենթարկված պոլիտրիվինիլրենզոլն ի հալտ է բերում օրգանական պոլիմերալին կիսահաղորդչներին հատուկ հատկություններ:

Գտնված է կապը պոլիտրիվինիլրենզոլի օքսիդացման, հետագա պիրոլիզի և զոլացող կիսահաղորդչալին պոլիմերի էլեկտրահաղորդականության և չզուլացվորված էլեկտրոնների միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Hataho, Shu Kambara, J. Pol. Sci., 51, 26 (1961); Գ. Ա. Կուսադճյան, Յ. Կ. Կաբալյան, Ն. Փ. Ոսկոյան, Լ. Գ. Մելկոնյան, Արմ. քիմ. շ., 19, 656 (1966). Լ. Գ. Մելկոնյան, Գ. Ա. Կուսադճյան, Ա. Ա. Կաչյան, Յ. Կ. Կաբալյան, Изв. АН АрмССР, Физика 1, 182 (1966).
2. F. Vesck, Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem., 68, 558 (1964).
3. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудряцев, К. Усенбаев, ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
4. P. Kovacic, A. Kyriakis, Tetrahed. Let., 1962, 467.
5. Н. А. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962); Н. А. Pohl, D. A. Orr, J. Phys. Chem. 66, 2121 (1962).
6. Б. Э. Давыдов, И. А. Дробкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1664.
7. P. E. Fielding, F. Gutmann, J. Chem. Phys., 26, 411 (1957); А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, ЖПХ, 32, 178 (1958).
8. В. В. Пеньковский, Усп. хим. 33, 1232 (1964).
9. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Куснатович, Л. С. Полак, ДАН СССР, 128, 312 (1959); А. В. Айрапетян, Р. Л. Власова, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1328.
10. Գ. Ա. Կուսադճյան, Յ. Կ. Կաբալյան, В. А. Петросян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 429 (1965).
11. F. H. Winslow, W. O. Baker, J. Am. Chem. Soc., 77, 7751 (1955).
12. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, J. Org. Chem., 26, 2234 (1961).
13. Ch. Aso, T. Nawata, H. Katao, Makromol. Chem., 68, 1 (1963).
14. Органические полупроводники (под ред. А. В. Топчиева), АН СССР, Москва, 1963 г.