

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:542.954

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ**

Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова

Синтез многочисленных новых групп полимерных фталоцианинов и их комплексов [1–7] ставит в качестве первоочередной задачу детального исследования взаимосвязи между степенью полимеризации, структурой и свойствами полимеров. Если для полимеров, построенных из остатков насыщенных молекул, эта задача успешно решается [8, 9], то про сопряженные полимерные молекулы этого сказать нельзя. Что касается полифталоцианинов, то для них по существу еще нет не только данных по структуре, но и сколько-нибудь надежных данных по степеням полимеризации. Вследствие ничтожно малой растворимости фталоцианинов и их полимеров в большинстве известных растворителей многие из широко применяемых методов определения молекулярных весов [8] оказались непригодными [1].

Изменение длины макромолекул полимера фталоцианина изменяет процентное соотношение между углеродом и азотом, а также содержание концевых групп. Однако вследствие малой точности аналитических данных по элементному составу для сложных сопряженных макроциклических систем (а тем более их полимеров) и из-за возможного многообразия структур (ленточных, линейных, разветвленных, сетчатых и трехмерных) полифталоцианинов и неопределенности этих структур, возникающей вследствие участия в построении макрокольца фталоцианина двух разнородных молекул — фталевой кислоты (не имеет концевых групп) и пиromеллитовой кислоты (имеет концевые группы), данные работ [1, 7] являются сугубо ориентировочными.

В связи с вышеизложенным представляет интерес разработка новых методов определения степени полимеризации, которые позволили бы делать более определенные выводы о структуре полимеров. Одним из таких методов является спектрофотометрический, который применен в данной работе к полимерным фталоцианинам с непрерывным сопряжением по макромолекуле [6].

Существо метода основано на следующих соображениях. Полимеры фталоцианина ($(\text{H}_2\text{Pc})_n$) и их комплексы ($(\text{MPc})_n$), полученные на основе пиromеллитового и фталевого ангидридов, характеризуются низкими значениями мольных коэффициентов поглощения в первой полосы поглощения. Последние рассчитывали на одно элементарное звено фталоцианина по формуле

$$\epsilon = \frac{D \cdot M \cdot V}{a \cdot l \cdot 1000} \quad (1)$$

где D — оптическая плотность раствора навески фталоцианина a в объеме V серной кислоты, M — молекулярный вес звена фталоцианина; l — толщина поглащающего слоя, см.

Очевидно, если бы в поглощении кванта света принимали независимое участие все звенья полифталоцианина, то значения ϵ , рассчитанные по уравнению (1), были бы близки к значениям ϵ мономерных фталоцианинов. Могут быть две основные причины снижения интенсивности полос поглощения фталоцианинов: участие в элементарном акте поглощения кванта света только одного звена сопряженной системы полимерной молекулы ($(\text{MPc})_n$). Все остальные ($i - 1$) макрокольца молекулы полимера за время акта поглощения кванта света оптически «парализованы» и не могут принять участия в поглощении. Вероятно, перестройка π -электронной системы макрокольца, принявшего участие в возбуждении, распространяется на всю молекулу полимера, объединенную в сопряженную систему, и исключает возможность двух, трех и т. д. электронных переходов. Таким образом, имеет место одnoэлектронный переход $S^0 \rightarrow S^+$.

Вторая причина состоит в возможном искажении плоскостной структуры макромолекулы вследствие ее «утяжеления» и возникновения колебательных уровней умеренно высоких энергий. Однако при невысоких степенях полимеризации полифтало-

цианинов, о которых ориентировочно можно судить по литературным данным [4], трудно ожидать в растворе существенного искажения единой плоскостной структуры (МРс). Небольшое искажение плоскостной структуры молекулы полимерного фталоцианина следует из кинетических данных по деструкции комплексов полифталоцианина в сернокислых растворах. Однако оно не способно существенно изменить энергетические уровни тетразапорфинового макроКольца, поэтому положение полос поглощения в электронных спектрах полимерных и мономерных фталоцианинов практически полностью совпадает.

Основной причиной снижения интенсивности полос поглощения можно считать первую. Из УФ-спектров поглощения следует, что переход одного электрона на возбужденный энергетический уровень меняет сопряжение полимерной молекулы фталоцианина и она не способна к последующему поглощению квантов света. Исходя из этого, можно рассчитать силы осцилляторов P [13] первых полос поглощения мономерных и полимерных фталоцианинов

$$P = 0,92 \cdot 10^{-8} \cdot \varepsilon_{\max} \delta, \quad (2)$$

где δ — полуширина гауссовой полосы поглощения, а ε_{\max} — мольный коэффициент погашения в максимуме.

Исходя из предположения (1), можно для степени полимеризации i полифталоцианина с сопряжением по всей макромолекуле записать

$$i = \frac{(\varepsilon_{\max} \cdot \delta) \text{ мономера}}{(\varepsilon_{\max} \cdot \delta) \text{ полимера}} \quad (3)$$

С целью расчета i из спектральных данных были сняты УФ-спектры поглощения мономерных и полимерных фталоцианинов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Os^{IV} , Ru^{3+} , Mo^{VI} в 17,5 M H_2SO_4 .

Таблица 1

Основные параметры гауссовых полос поглощения фталоцианинов и их полимеров и степени полимеризации

Комплекс	Полоса поглощения	$v, \text{ см}^{-1}$	$\delta, \text{ см}^{-1}$	ε_{\max}	i
CuPc	I	12 000	270	229 100	
	II				
$(\text{CuPc})_i$	I	12 650	904	4 790	14
	II	14 300	700	3 310	
ZnPc	I	12 850	250	208 900	6
	(ZnPc) _i	12 800	655	13 270	
HSO_4GaPc	I	12 285	324	173 800	11
	II	13 030	330	63 100	
	III	13 850	375	34 000	
$(\text{HSO}_4\text{GaPc})_i$	I	12 300	475	10 800	
	II	13 280	294	6 818	
	III	14 100	415	5 012	
	IV	14 900	380	3 500	
HSO_4RuPc	I	12 690	487	39 850	3
	II	14 150	670	9 660	
$(\text{HSO}_4\text{RuPc})_i$	I	12 900	1165	7 078	
	II	15 150	1023	4 188	
SO_4OsPc $(\text{SO}_4\text{OsPc})_i^*$	—	—	—	12 880	5
	—	—	—	2 795	
MoO_2Pc	I	12 130	520	45 710	
	II	13 450	370	14 130	
	III	14 250	300	6 310	7
$(\text{MoO}_2\text{Pc})_i$	I	12 400	1650	2 203	

* Рассчитано по значениям ε_{\max} . Значения δ примерно одинаковы.

Спектры поглощения в области 10 000—15 000 cm^{-1} были разложены на гауссовые полосы по методу Яцмиирского и Мальковой [14] без учета асимметрии полос поглощения. Фталоцианины и полифталоцианины металлов получены по методикам, описанным ранее [6, 15—17].

В табл. 1 приводятся основные параметры гауссовых полос, лежащих в «красной» части спектра, ε_{\max} , δ и положение максимума гауссовой полосы v , а также степень

пени полимеризации i , рассчитанные по уравнению (3) для первой полосы поглощения. Как видно, спектрофотометрический метод дает реальные невысокие степени полимеризации, которые, вероятно, будут характерными и для других макроциклических полимеров с развитой системой сопряжения. В работе [1] было найдено, что средняя степень полимеризации полифталоцианинов колеблется около шести, т. е. они являются олигомерами.

В данной работе сделана попытка оценить степень полимеризации путем титрования боковых групп раствором KOH. С этой целью твердые образцы полифталоцианинов рутения и осмия обрабатывали в течение длительного времени известным объемом 1 н. раствора KOH. После завершения реакции нейтрализации боковых COOH-групп и противоионов HSO_4^- проводили потенциометрическое определение избытка щелочи. Количество боковых карбоксильных групп определяется длиной макромолекулы и ее структурой, т. е. числом вошедших остатков пиromеллитовой и фталевой кислот. Например, если мольное соотношение последних составляет 6 : 10, то для линейного полимера с $i = 6$ будем иметь четыре COOH-группы на молекулу. Полученные в работе полимеры очень легко растворимы в крепкой серной кислоте, что является свидетельством линейной структуры полимеров. Результаты титрования показали, что в среднем на 0,6922 г $[\text{SO}_4\text{OsPc}]_i$ расходуется 0,00267 г-экв KOH, а на 0,8891 г $(\text{HSO}_4\text{RuPc})_i$ расходуется 0,00448 г-экв KOH. Отсюда найдены эквивалентные веса полимеров. Для осмия он равен 259,25, а для рутения 198,46.

В табл. 2 приведены вычисленные эквивалентные веса для макромолекул линейной структуры, содержащих различное число карбоксильных групп, т. е. остатков пиromеллитовой и фталевой кислот, наиболее близкие к опытным значениям.

Таблица 2

Вычисленные эквивалентные веса полимерных фталоцианинов рутения и осмия

i	Число групп $(\text{CO})_2\text{NH}$	Эквивалентный вес $(\text{HSO}_4\text{RuPc})_i$	Число групп $(\text{CO})_2\text{NH}$	Эквивалентный вес $(\text{SO}_4\text{OsPc})_i$
2	4	202,42	4	258,96
3	6	199,17	5	258,52
4	8	197,54	7	245,39
5	10	196,57	8	264,61
6	12	195,76	10	254,62
7	14	195,41	11	267,80
8	16	195,10	13	259,28
9	18	194,27	15	253,31
10	20	194,61	17	257,00
11	21	202,05	18	256,89
12	23	201,23	19	264,15

Наиболее близко к опытному значению грамм-эквивалента комплекса осмия подходит молекула с $i = 8$, содержащая 26 амидированных карбоксильных групп.

Такое строение полимера соответствует наличию 13 остатков пиromеллитовой кислоты, что согласуется с экспериментально выбранными условиями синтеза полимера. Для полифталоцианина рутения опытные значения грамм-эквивалента наиболее близки к расчетному для структуры с $i = 3$ и 17 амидированными карбоксильными группами.

Данные, полученные аналитическим методом, близки к результатам спектрофотометрического метода. На основании данных обоих методов можно принять для полимерного фталоцианина осмия $i = 5-8$ и для рутения — 3—4.

Таким образом, степень полимеризации сравнительно невысока и соответствует литературным данным. Она ниже для комплексов металлов с пространственно направленной координацией (Ru, Os, Mo) и выше для тех металлов (Cu, Ga, Zn), координация которых с фталоцианином не связана сискажением фталоцианина лиганда [15].

Выводы

Предложен спектрофотометрический метод определения степени полимеризации полифталоцианинов с непрерывной системой сопряжения по макромолекуле. Установлено, что степени полимеризации $(\text{MPc})_i$ имеют невысокие значения, равные соответственно для комплексов Cu^{2+} (14), Zn^{2+} (6), Ga^{3+} (11), Ru^{3+} (3), Os^{IV} (5), MoO_2^{2+} (7).

Результаты подтверждены методом титрования боковых карбоксильных групп. Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
15 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Margvall, I. Rassweiler, J. Amer. Chem. Soc., 5, 1197, 1958.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, М. А. Виноградов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1973.
3. А. А. Берлин, А. А. Черкашина, Е. Л. Франкович, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, 29, 277, 1960.
5. Англ. пат. 114095, 114096, 1952.
6. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 384, 1968.
7. Н. Inoue, J. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2214, 1965; 40, 184, 1967.
8. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
9. И. А. Туторский, С. Н. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.
10. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., А10, 1154, 1968.
11. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., Б10, 784, 1968.
12. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А11, 1033, 1969.
13. К. Б. Яцимирский, Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964, стр. 5.
14. К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова, Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964, стр. 102.
15. Б. Д. Березин, Диссертация, 1966.
16. А. Н. Шляпова, Б. Д. Березин, Химия и химич. технология, 13, 1218, 1970.
17. Ю. А. Жуков, Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова, И. Н. Соколова, Труды ИХТИ, вып. II, 52, 1969.

УДК 541.64 : 537.525

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ РАБОЧЕГО ГАЗА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛАЗМЫ БЕЗЭЛЕКТРОДНОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА В МЕТОДИКЕ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Л. И. Безрук, Е. В. Лебедев

Травление в плазме безэлектродного высокочастотного (ВЧ) разряда является одним из основных способов подготовки органических полимерных материалов к электронно-микроскопическому исследованию. Как правило, в качестве рабочего газа используется кислород, поэтому широко распространенным является мнение, что эффект травления в такой плазме целиком обязан действию активированного разрядом кислорода [1]. Однако подобный эффект травления, равно как деструкции макромолекул ультраповерхностных слоев полимера с последующей сублимацией продуктов деструкции [2, 3] при условии их непрерывного отвода, имеет место и для других газовых сред (воздух, аргон, азот, криpton, ксенон).

Наличие такого эффекта в плазме инертных газов можно связать с электронно-ионной бомбардировкой поверхности полимера, а в кислородсодержащих средах с электронно-ионной бомбардировкой, инициирующей реакции окислительной деструкции.

Но контакт плазмы ВЧ-разряда с поверхностью полимера не дает права утверждать, что идет именно процесс травления в рамках того определения, которое существует в материаловедении, так как очень часто при этом в поверхностных, а иногда и в глубинных слоях полимера, могут происходить необратимые изменения, исказжающие действительную морфологическую картину.

В материаловедении под травлением [4] понимается специальная обработка поверхности твердого тела, имеющая следствием появление поверхностного рельефа и увеличение контраста между структурными составляющими, отражающими морфологические особенности исследуемых слоев.

В данной работе обсуждаются некоторые методические аспекты обработки полимеров в плазме линейного безэлектродного высокочастотного разряда (ЛБВР) в рамках существующего определения процесса травления в приложении к электронно-микроскопическим исследованиям морфологии полимеров.

Методика эксперимента

Для выяснения соотношения результатов воздействия на полимер плазмы ЛБВР в среде криктона и кислорода экспериментальная установка в отличие от описанных ранее [5] (кинетические данные были получены на установке, аналогичной описанной в [6]), имела конструкцию (рис. 1), позволявшую исключать напекание кислород-