

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

*Кобрянский В. М., Зурабян Н. Ж., Скачкова В. К.,
Матнишян А. А.*

В 1971–75 гг. впервые синтезировали свободную пленку полиацетилена на поверхности раствора каталитической системы $Ti(OBu)_4 - Al(C_2H_5)_3$, [1–3]. Исследования электрофизических характеристик и структуры пленок показали, что их можно использовать для создания органических аккумуляторов, фотопреобразователей и полупроводниковых приборов. Однако практическое использование полиацетилена осложняется тем, что он легко окисляется кислородом воздуха. Изучение закономерностей окисления пленок, полученных на катализаторе $Ti(OBu)_4 - Al(C_2H_5)_3$, показало, что окисление протекает через стадию комплексообразования с возникновением в структуре полимера карбонильных и гидроперекисных групп [4–7]. В настоящей работе проведено изучение процесса окисления на воздухе пленок, полученных на катализаторе Латинжера [8].

Пленки получали на каталитической системе $Co(NO_3)_2 - NaBH_4$ по методу [8]. Закономерности окисления исследовали методом ИК-спектроскопии, а также термогравиметрическим и элементным анализом на пленках толщиной 10–30 мкм в интервале температур 20–200°. ИК-спектры снимали на приборе JR-75 в интервале $4000–400 \text{ см}^{-1}$. Для термогравиметрического анализа в изотермическом режиме при температурах выше комнатной использовали термовесы АТВ-2 конструкции ИХФ АН СССР. Окисление пленок проводили на воздухе в отсутствие УФ-облучения.

Изменение химической структуры пленок в процессе окисления при хранении на воздухе исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии.

На рис. 1 приведены ИК-спектры пленок полиацетилена, снятые непосредственно после получения, а также после хранения на воздухе при комнатной температуре в течение различного времени до 100 сут. Видно,

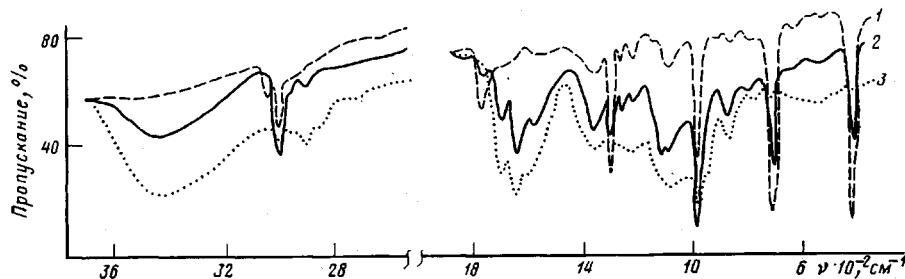


Рис. 1. ИК-спектры пленок полиацетилена в зависимости от времени хранения на воздухе при комнатной температуре непосредственно после синтеза (1), через 4 (2) и 100 сут (3)

что в ИК-спектрах исходной пленки присутствуют полосы поглощения при $446, 740, 1330$ и 1800 см^{-1} , связанные с цис-изомером полиацетилена, и полоса 1010 см^{-1} , характерная для транс-изомера. Содержание транс-изомера в исходной пленке, определенное по соотношению интенсивностей полос 740 и 1010 см^{-1} , составляет 15–20 %. Процесс окисления пленок сопровождается появлением в ИК-спектрах полос поглощения в области $1600–1800 \text{ см}^{-1}$, обусловленных образованием в структуре полимера карбонильных групп и несимметричных двойных связей. Поглощение в области 3450 см^{-1} , характерное и для окисленных образцов, обусловлено

образованием гидроксильных и гидроперекисных групп. Из анализа ИК-спектров также видно, что окисление сопровождается *цис*-*транс*-изомеризацией. При этом падает интенсивность полос 446, 1800 и 740 см⁻¹ *цис*-изомера и растет интенсивность полос при 1010 и 3029 см⁻¹, характерных для *транс*-изомера.

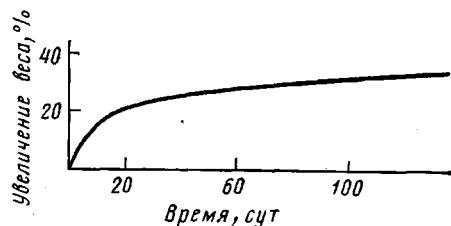


Рис. 2. Увеличение веса пленки в процессе окисления на воздухе при комнатной температуре

образцы, выдержаные на воздухе в течение 100 сут, содержат 33–35% кислорода. Таким образом, увеличение веса пленок полиацетилена в ходе окисления при комнатной температуре обусловлено поглощением кислорода из воздуха.

Возрастание температуры до 140–150° приводит к значительному повышению скорости реакции окисления, однако существенно не влияет на

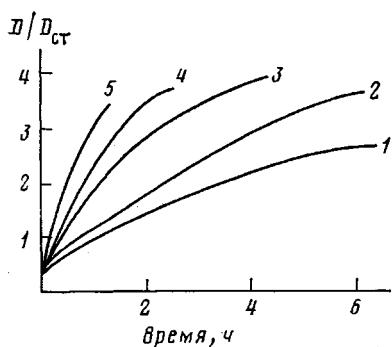


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления карбонильных групп в процессе окисления пленок полиацетилена при 80 (1), 90 (2), 100 (3), 120 (4) и 140° (5)

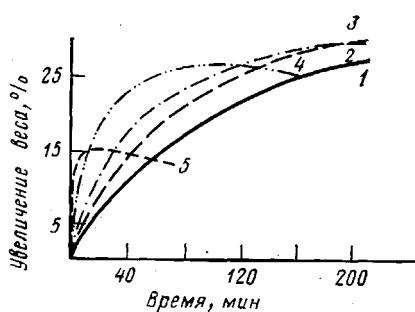


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ТГА для пленок полиацетилена, снятые на воздухе в изотермических условиях при 103 (1), 120 (2), 135 (3), 165 (4) и 200° (5)

характер процесса окисления, по крайней мере на начальной стадии. Влияние температуры на процесс окисления оценивали двумя способами: измерением интенсивности полосы поглощения при 1720 см⁻¹, характеризующей в ИК-спектрах группу $\text{C}=\text{O}$ (рис. 3), и определением величины привеса методом изотермической термогравиметрии (рис. 4). Из данных рис. 3 следует, что скорость образования карбонильных групп возрастает с повышением температуры от 80 до 140°. При этом все кривые имеют тенденцию к «запределиванию» при близких значениях оптической плотности. Кривые ТГА, полученные в изотермических условиях, в этом же температурном интервале имеют аналогичный характер (рис. 4, кривые 1–3). Таким образом, в данном температурном интервале количество поглощенного кислорода в окисленном полиацетилене достигает одинакового «пределного» значения. Элементный анализ образцов, окис-

ленных до этого значения при 100 и 140°, показал, что в состав полимеров входит 33–35% кислорода, что совпадает с результатами, полученными в процессе окисления в течение 100 сут при комнатной температуре. Следует отметить, что значения С : Н для исходного образца полиацетилена с невысокой степенью окисления после непродолжительного хранения на воздухе при комнатной температуре и образца, термообработанного при 100 и 140°, одинаковы (таблица). По-видимому, в данных условиях заметно не протекают побочные конденсационные и деструкционные процессы.

Результаты элементного анализа пленок полиацетилена после хранения на воздухе или термообработки

Условия хранения или термообработки	Данные элементного анализа	
	С : Н	О, %
10 сут, комнатная температура	11,1	17,6
100 сут, комнатная температура	11,0	35,0
360 мин, 100°	11,2	32,0
360 мин, 140°	11,3	34,5
50 мин, 200°	13,2	28,2

Из приведенных данных следует, что присоединение к двойным связям полимера предельного количества кислорода (~35%) приводит к образованию полимера, соответствующего формуле $[(C_2H_2)O_{0,9}]_n$.

С повышением температуры до 160° и выше при термообработке пленок полиацетилена происходят более сложные процессы, что отражается на форме термогравиметрических кривых. Как видно из данных рис. 4, на начальной стадии процесс термообработки полиацетилена при 165 и 200° сопровождается увеличением веса образца за счет поглощения кислорода, которое протекает с высокой скоростью. Затем наблюдается запределивание кривой и потеря веса образца, величина которой возрастает со временем и повышением температуры. Привес за счет поглощения кислорода в этом случае не достигает отмеченного выше предельного значения. Очевидно, что в данном случае имеют место два параллельных процесса — окисление и деструкция. При этом деструкция начинает превалировать лишь после достижения некоторой степени окисления; так, при 200° — после увеличения массы на 10%, а при 165° — на 20%. Элементный анализ образцов, окисленных при 200°, показал, что в этих условиях в структуру полимера входит 28% кислорода. Отношение С : Н для данного продукта заметно выше, чем в случае низкотемпературных образцов, что может быть результатом деструкции, а также побочных поликонденсационных процессов (таблица). Действительно, анализ газовой смеси при окислении пленок в замкнутом объеме при температурах выше 150° показал, что в ходе окисления среди прочих продуктов образуются CO₂ и H₂O. Их доля возрастает с увеличением температуры и времени окисления.

Таким образом, в зависимости от условий процесс окисления пленок полиацетилена носит различный характер. При этом деструкция, как показано в настоящей работе, протекает достаточно интенсивно уже при сравнительно низких температурах, что не удается обнаружить методом ТГА в динамических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shirakawa H., Ikeda S. Polymer J., 1971, v. 2, № 2, p. 231.
2. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. Polymer J., 1973, v. 4, № 4, p. 460.
3. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 8, p. 1943.
4. Montaner A., Galtier M., Benoit C., Aldissi M. Solid State Commun., 1981, v. 39, № 1, p. 99.

5. Aldissi M., Rolland M., Schue F. Phys. status solidi. a, 1982, v. 69, № 2, p. 733.
6. Pochan J., Pochan D., Rommelmann H., Gibson H. Macromolecules, 1981, v. 14, № 1, p. 110.
7. Gibson H., Pochan J. Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 242.
8. Luttinger L. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 5, p. 1591.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.VI.1984

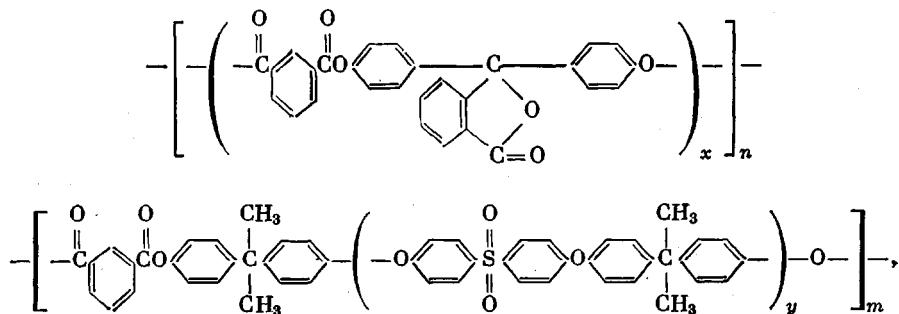
УДК 541.64 : 536.4

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ, СОСТОЯЩИХ
ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БЛОКОВ**

**Воиццев В. С., Дъячкова В. П., Валецкий П. М.,
Сторожук И. П., Коршак В. В.**

Ранее [1–3] были изучены полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры с различными степенями полимеризации олигоариленсульфоноксидных (OACO) блоков от 3 до 30 при одинаковом содержании их в количестве 10 вес. %, а также ряд блок-сополимеров типа БФ с одинаковой степенью полимеризации OACO-блоков $y=10$, но с различным содержанием этих блоков от 3 до 90 вес. %.

Установлено, что для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров при невысоких степенях полимеризации OACO-блоков ($y < 15$) образуется однофазная система, вследствие взаимного растворения близких по химической природе блоков, а при более высоких степенях полимеризации ($y \geq 15$) происходит микросегрегация арилатной и ариленсульфоноксидной фаз. Для более глубокого понимания механизма межфазного расслоения в блок-сополимерах поликонденсационного типа, методами токов термостимулированной деполяризации и релаксации дипольной поляризации в настоящей работе изучены зависимости температур переходов обеих фаз от весового соотношения арилатных и ариленсульфоноксидных блоков в полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимерах следующего химического строения:



где $x=1-100$; $n=1-100$; $m=5-20$; $y=100$.