

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Матнишян А. А., Давтян М. М., Мартиросян Г. Р.

Относительно простая технология изготовления полупроводниковых пленок, возможность использования в электронике, электротехнике и другие ценные свойства делают полиацетилен весьма перспективным полимером. В конечном итоге свойства органических полупроводников определяются как физическими, так и химическими дефектами структуры, образование которых начинается уже в процессе полимеризации. Повышенная чувствительность полиацетилен к воздействию кислорода, температуры и других реагентов приводит к существенному изменению концентрации этих дефектов.

В процессе полимеризации ацетиленовых мономеров в присутствии катализаторов, содержащих соединения переходных металлов или соли Ti с восстанавливающими агентами типа AlR₃ или NaBH₄, в полимерной цепи появляются *sp*³ гибридизированные атомы углерода [1–3]. Цель настоящей работы – идентификация и количественная оценка дефектов структуры полиацетилен, полученного на каталитической системе Co(NO₃)₂ – NaBH₄.

Неоднородность структуры полиацетилен изучали методами ИК-, ПМР-спектроскопии как на исходных, так и на хлорированных образцах. В ИК-спектрах свежего полиацетилен, полученного при -70° с 92–94%-ным содержанием *цикло*-изомера, присутствуют полосы поглощения 3057, 3044 (валентные колебания =C–H), 1329, 1249 (плоскостные деформационные колебания =C–H), 1118 (валентные колебания C–C), 740 (внеплоскостные деформационные колебания C–H) и 446 см⁻¹ (деформационные колебания цепи C–C–C), характерные для *цикло*-изомера. *Транс*-изомеру свойственны поглощения в области 3013 (валентные колебания C–H), 1292 и 1015 см⁻¹ (соответственно плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания C–H [4]). По данным работы [5], полосы поглощения в области 1292, 1118 см⁻¹ соответствуют дефектам структуры, связанным с нарушением сопряжения вследствие выхода из копланарности участков макромолекул. В области 2873, 2920 см⁻¹ обнаружены валентные колебания C–H и в области 1475 см⁻¹ деформационные колебания C–H в метиленовых группах. С увеличением содержания боргидрида натрия в составе катализатора интенсивность указанных полос увеличивается. Это свидетельствует о том, что уже в процессе полимеризации происходит частичное восстановление полиацетилен.

Поскольку исследование структуры и определение ММ полимера затруднено из-за нерастворимости и неплавкости полиацетилен, было получено и исследовано его растворимое производное – хлорированный полиацетилен (ХП). Хлорирование в мягких условиях (от 0 до -30°) исключает деструкцию полиацетилен [6, 7].

В ИК-спектрах ХП присутствуют полосы поглощения в области 690, 750 см⁻¹ (валентные колебания C–Cl), 970 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания =C–H) [8], 1040, 1100 см⁻¹ (валентные C–C колебания в группах CH₂–CHCl) [9] и 1270 см⁻¹ (плоскостные деформационные колебания C–H в группах (–CHCl–)_n). Деформационные колебания метиленовых групп очень чувствительны к природе соседних атомов и проявляются в следующих областях: 1190 см⁻¹ (деформационные колебания C–H в группах CH₂–CHCl); 1330 см⁻¹ (плоскостные деформационные колебания C–H в группах CH₂–CHCl–CH₂); 1350, 1367 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания C–H в CH₂–CHCl); 1400 см⁻¹ (деформационные колебания C–H в CCl₂–CH₂); 1447, 1475 см⁻¹ (деформационные колебания C–H соответственно в группах CH₂–CH₂–CHCl) и (CH₂)_n [10, 11]; 2900, 2930, 2980 см⁻¹ (валентные колебания C–H в группах CH₂) и 3020, 3075, 3090 см⁻¹ (валентные колебания C–H в группах –CH=CH–).

Присутствие слабой полосы в области 1400 см⁻¹ указывает на возможность замещения водорода на хлор в процессе хлорирования, но поскольку интенсивность этой полосы мала и не меняется во времени,

Таблица 1

ПМР-спектр хлорированного полиацетилена

Группа	Протон	Хим. сдвиг, м. д.	Группа	Протон	Хим. сдвиг, м. д.
$-(\text{CH}_2)_n-$	$\text{CH}-\text{H}$	1,29–1,34	$-(\text{CHCl})_n-$	$\text{ClC}-\text{H}$	4,93–5,02
$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{HC}-\text{H}$	1,58–1,70	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}$	$\text{ClC}-\text{H}$	5,24–5,34
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$	$\text{ClC}-\text{H}$	4,67–4,78	$-(\text{CH}=\text{CH})_n-$	$=\text{C}-\text{H}$	6,04–6,11

Таблица 2

Состав и свойства хлорированного полиацетилена

Фракция, №	Относительное число структурных звеньев			$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, дл/г
	$\text{CHCl}-\text{CHCl}$	$\text{CH}-\text{CH}$	CH_2-CH_2		
1	9,0	1	1,5	320	0,42
2	6,2	1	1,02	37,7	0,15
3	7,2	1	1,4	16,8	0,09
4	6,1	1	1,5	6,6	0,05

Таблица 3

Изменение свойств полиацетилена в процессе старения

Температура старения, °С	Время, ч	Содержание цис-полиацети- лена, %	$[\eta]$, дл/г	Растворимость ХП, %
25	0	93,39	0,18	95
25	96	68,40	0,14	66,0
25	672	25,00	—	—
-40	220	55,00	—	95,0
-30	220	74,00	—	95,0

можно утверждать, что данный процесс не существен и не искажает истинную структуру исходного полиацетилена. Метиленовые группы в цепях полиацетилена появляются именно в процессе полимеризации.

Экспериментально показано, что HCl в условиях хлорирования не присоединяется по двойной связи полиацетилена.

Присутствие полосы 970 см^{-1} в ИК-спектрах ХП наряду с низким (по сравнению с теоретическим) содержанием хлора (60–65%) свидетельствует о присутствии остаточных звеньев $-\text{CH}-\text{CH}-$. На основании изложенных результатов следует, что в структуре ХП присутствуют следующие звенья: $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$, $-\text{CH}-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Различное сочетание групп в реальном полимере приводит к расширению ПМР-спектров ХП (табл. 1). С помощью соотношений интегралов ПМР-спектров рассчитано содержание разных звеньев для некоторых фракций ХП [12] (табл. 2).

С помощью ПМР-спектров количественно оценена роль NaBH_4 в процессе частичного гидрирования. При повышении его концентрации от $5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л увеличивается количество метиленовых групп от 0,14 до 0,3 на 1 звено полиацетилена и соответственно растет интегральная интенсивность групп CH_2 в ПМР-спектрах ХП. Дальнейшее увеличение количества NaBH_4 приводит к незначительному повышению содержания метиленовых групп.

При фракционировании ХП удалось выделить фракцию (табл. 2, фракция 4) с большим содержанием метиленовых групп. В ИК-спектрах фракций с $M = (6-20) \cdot 10^3$ интенсивность полосы 1475 см^{-1} , относящейся к блокам $(\text{CH}_2)_n$, на порядок больше, чем во фракциях с $M = 6 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$. Кроме того, в спектрах высокомолекулярных фракций

отсутствует полоса 1040 см^{-1} , относящаяся к валентному С—С колебанию в группе CH_2-CHCl , в связи с низким содержанием метиленовых групп.

Из данных ПМР-спектров фракций также следует, что ХП достаточно неоднороден по структуре, в низкомолекулярных фракциях концентрация метиленовых групп растет. В частности, интегральная интенсивность сигнала при 1,29 м.д. для высокомолекулярной фракции 1 в 2,5 раза меньше, чем для фракции 4.

Известно, что в процессе старения в полиацетилене появляются поперечные связи [3, 6, 13]. Наличие последних подтверждается поглощением в области 900 см^{-1} в ИК-спектрах [13]. В спектрах свежего полиацетилена эта полоса отсутствует. Она появляется при выдержке образцов и ее интенсивность по мере старения растет. Образование сшивок при старении подтверждается также снижением растворимости ХП.

Причиной сшивок может быть реакция Дильса — Альдера [6] или рекомбинация свободных радикалов, появляющихся при *цис*-*транс*-изомеризации [14]. Но как показывают результаты наших исследований, при низкотемпературном $-(10-30^\circ)$ старении геля полиацетилена в инертной атмосфере со значительной скоростью идет изомеризация, а изменение растворимости полимера не наблюдается (табл. 3). Следовательно, можно предположить, что основной причиной образования сшивок является реакция Дильса — Альдера, которая с достаточной скоростью идет только при более высоких температурах.

При старении геля полиацетилена в инертной атмосфере в присутствии остатков катализатора также наблюдается частичное восстановление. Количество метиленовых групп за 10 сут при 25° по данным спектров ПМР увеличивается от 0,3 до 0,33 на 1 звено полиацетилена.

ПМР-спектры ХП снимали в CdCl_3 при комнатной температуре на приборе Tesla BS-497 (100 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилиана.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Пленки ПА для ИК-спектров получали методом распыления гелей на подложки из стекла KR или KBr. Средневесовые ММ определяли измерением светорассеяния растворов фракций в хлороформе на приборе Fica-4200.

Ацетилен для полимеризации очищали по методике [15].

Полимеризация ацетилена. В реакционную колбу помещали 300 мл этанола и 0,06 г ($1,57 \cdot 10^{-3}$ моль), NaBH_4 $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, систему продували аргоном, затем при -80° на вакуумной установке тщательно дегазировали и в колбу перемораживали 3 г предварительно дегазированного ацетилена. После этого добавляли в реакционную колбу дегазированный спиртовый раствор 0,15 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл этанола. Температуру реакционной смеси поддерживали $-(70-75^\circ)$ в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Образуется темно-вишневый гель полиацетилена. После фильтрации, промывки охлажденным спиртом и сушки в вакууме получали 1,42 г сухого полимера. Вычислено, %: C 92,26; H 7,74. $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$. Найдено, %: C 91,90; H 8,80.

Хлорирование полиацетилена. Через суспензию свежего полиацетилена 5 г в 100 мл хлороформа при 25° (-30° , -10°) пропускали газообразный хлор в течение 90 мин. Затем смесь продували азотом для удаления растворенного хлора. Нерастворимый ХП выделяли фильтрацией. Растворимый осаждали в метаноле, промывали метанолом, сушили в вакууме 10–20 мм рт. ст. до постоянного веса. Содержание хлора в полимере 60–65%.

Старение полиацетилена. Гель выдерживали в инертной атмосфере при постоянной температуре (-30° , -10° , 25°) и через определенное время (табл. 3) отбирали пробу, снимали ИК-спектр, на основании которого считали содержание *цис*-*транс*-изомеров [16]. Затем полиацетилен хлорировали при температуре старения и определяли содержание растворимой фракции.

Фракционирование ХП осуществляли методом дробного осаждения из 1%-ного бензольного раствора метанолом.

Получено 20 фракций, из которых для исследования выбрали четыре — сильно различающихся по ММ (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Luttinger L. B. // J. Organ. Chem. 1962, V. 27, № 5. P. 1591.
2. Горькова И. С., Дьячковский Ф. С., Матковский П. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1978, Т. 20, № 10. С. 774.

3. Simionescu C. J., Percec V. // Progr. Polymer Sci. 1982. V. 8. P. 133.
4. Terlemezyan L., Mihailov M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 9. S. 613.
5. Galtier M., Charbonnel M., Montaner A. and Ribet J. L. // Polymer. 1984. V. 25. № 9. P. 1253.
6. Wegner G. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 155.
7. Enkelmann V., Lieser G., Monkenbusch M., Muller W., Wegner G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 77. № 1. P. 111.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 237.
10. Хаслам Дж., Виллис Г. А. // Идентификация и анализ полимеров. М., 1971. С. 44.
11. Кренцель Л. Б. Дис ... канд. хим. наук. М.: ИИХС АН СССР, 1971. С. 82.
12. Бози Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977.
13. Aldissi M. // Synthetic Metals. 1984. № 9. P. 131.
14. White C., Brant P., Elert M. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. с3-443.
15. Panoporg Ф. И., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения газов. М., 1973. С. 363.
16. Gibson H. W., Weagley R. J., Prest W. M., Mouher R., Kaplan S. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. 123.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института химических реагентов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
29.X.1986

УДК 541.64:539.3

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УЗЛОВ И НАБУХАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО СЕТЧАТОГО ЭЛАСТОМЕРА

Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б.,
Иржак В. И.

Концентрация узлов в сетчатом эластомере является одной из важнейших характеристик, определяющих его механические свойства. Ранее [1] был рассмотрен вопрос о равновесном значении концентрации поперечных связей и показано, что оно определяется температурой и деформацией. Следствием этого факта является немонотонный характер зависимости равновесного напряжения в нагруженном сетчатом эластомере от деформации; существование критического значения температуры и деформации, при которых эластомер теряет способность уравновешивать приложенную внешнюю нагрузку. Качественно эти выводы согласуются с зависимостями, наблюдаемыми при исследовании методом масс-спектрометрического термодеформационного анализа термораспада химических связей в деформированных вулканизатах [2, 3].

Цель настоящей работы — исследование влияния набухания сетки в низкомолекулярном растворителе на равновесную концентрацию узлов.

Рассмотрим систему с заданным числом межмолекулярных связей. Состояние системы характеризуется распределением вероятностей w_N . При этом средние значения числа связей, полной энергии связей определяются как

$$\bar{N} = \sum_N N w_N, \quad \bar{E} = - \sum_N E_0 N w_N, \quad (1)$$

где N — количество межмолекулярных связей, E_0 — энергия разрушения связи.

Предположим, что полимер имеет первоначальный объем V_0 и изотропно набух до объема V , так, что объемная доля полимера определяется как $v_2 = V_0/V$. После набухания полимер подвергается одноосной деформации λ .