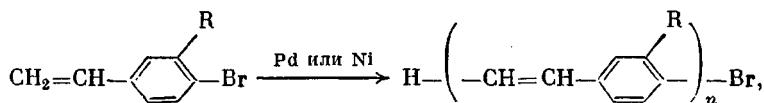


**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОЛИГО-*n*-ФЕНИЛЕНВИНИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ГОМОКОНДЕНСАЦИЕЙ *n*-БРОМСТИРОЛОВ
НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Лебедев С. А., Журавлева Т. С., Сорокина Р. С.,
Лопатина В. С., Шифрина Р. Р., Хайлова Е. Б.

Полифениленвинилен (ПФВ), как полиацетилен, полифенилен, полипиррол и политиофеен, относится к классу проводящих полимеров, способных при допировании изменять проводимость более чем на 10 порядков. Интерес к изучению свойств ПФВ появился в последние несколько лет, когда выявились недостатки полиацетилена для практического использования и интенсивно начался поиск материалов, устойчивых к воздействию кислорода. Согласно исследованиям [1], пленки производных ПФВ стабильны на воздухе и в то же время при допировании AsF_5 ориентированых пленок ПФВ получили высокое значение проводимости $\sigma=2780 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [2]. В виде порошка ПФВ получен дегидрогалогенированием α,α' -дигалогенксилолов [3]. В работах [2, 4] описан синтез пленок ПФВ из растворимых в воде предшественников — полиэлектролитов. В полученном таким способом ПВФ остается $\sim 2\%$ серы.

Учитывая успехи, достигнутые в области конденсации арилгалогенидов с олефинами в присутствии палладиевых [5, 6] и никелевых [7] катализаторов, приводящей к продуктам замещения винильного водорода олефинов на арильный радикал арилгалогенида, мы предприняли синтез олиго-*n*-фениленинениленов (ОФВ) гомоконденсацией *n*-бромстиролов.



где $\text{R}=\text{H, MeO}$.

В работе изучены спектральные и электрические характеристики полученных ОФВ.

4-Бром- и 3-метокси-4-бромстиролы получали сочетанием 4-бромфенил- и 3-метокси-4-бромфенилмагнийбромидов с винилбромидом на никелевом катализаторе [8]. 2,5-Диброманизол получали по методике [9].

ОФВ получали следующим образом. В металлическую ампулу загружали 5,85 г *n*-бромстирола, 7,6 мл трибутиламина, 0,034 г ацетата палладия и 0,16 г трифенилfosfina и перемешивали 8 ч при 130°. Образовавшийся твердый материал промывали ацетоном и растирали в порошок, который многократно промывали на фильтре с пористым стеклянным дном водой и ацетоном. После сушки в вакууме получили 3,3 г ярко-желтого вещества Н-ОФВ. Вещество экстрагировали в аппарате Сокслета толуолом в течение 50 ч. Остаток представляет собой неэкстрагируемую фракцию Н-ОФВ1 (2,87 г, 85%). Фильтрование экстракта дает вещество Н-ОФВ2 (0,47 г, 15%). Найдено, % Br: Н-ОФВ1 18,00; Н-ОФВ2 22,43. Вычислено, % Br: $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Br}$ ($n=4$), 16,32; $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}$ ($n=3$), 20,63; $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}$ ($n=2$), 28,02.

По аналогичной методике из 3,5 г 3-метокси-4-бромстирола, 1,41 г ацетата натрия, 0,034 г ацетата палладия и 0,16 г трифенилфосфина получили 2,37 г оранжевого вещества MeO-ОФВ. 1,92 г вещества MeO-ОФВ экстрагировали толуолом в аппарате Сокслета в течение 40 ч. Остаток представляет собой неэкстрагируемую фракцию MeO-ОФВ1. Фильтрование экстракта дает вещество MeO-ОФВ2. Получено 0,42 г (22%) вещества MeO-ОФВ1 и 1,16 г (78%) вещества MeO-ОФВ2. Найдено, % Br: MeO-ОФВ1 13,16. Вычислено, % Br: $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Br}$ ($n=4$), 13,10; $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Br}$ ($n=3$), 16,74.

В стеклянную колбу в атмосфере аргона загружали 1,33 г 4-бромстирола, 0,62 г пиридина, 0,36 г цинковой пыли, 0,26 г комплекса $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ и 12 мл ацетонитрила и перемешивали 4 ч при 65°. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 4%-ной HCl и водой. После сушки в вакууме получили 0,65 г бледно-зеленого вещества Н-ОФВ3. Найдено, % Br: 11,71.

Вещества Н-ОФВ и МеО-ОФВ представляют собой неплавкие, практически ни в чем не растворимые порошки, электризующиеся при растирании. Вещество Н-ОФВ3 растворимо в хлороформе, ацетоне и толуоле.

Оценка степени олигомеризации по содержанию концевого атома брома показывает, что вещество Н-ОФВ1 является смесью тримера и тетрамера, а вещество Н-ОФВ2 преимущественно содержит тример. Низкое содержание брома и высокая растворимость Н-ОФВ3 позволяют предположить, что это смесь димера и тримера, бром которых частично восстановился в процессе реакции. Введение метоксигруппы хотя и увеличивает растворимость олигомера, что следует из лучшей экстрагируемости вещества

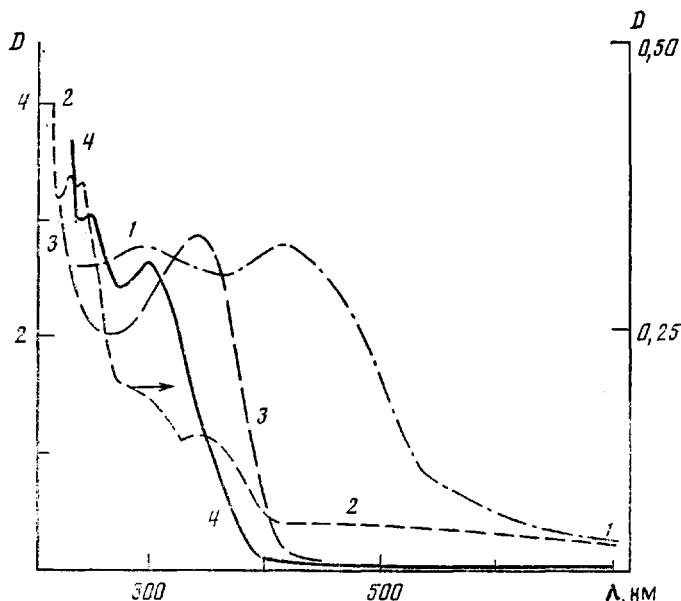


Рис. 1. Спектры поглощения олигомеров фениленвинилена:
1 – Н-ОФВ1, методика диффузного отражения, стандарт –
MgO; 2 – экстракт Н-ОФВ1 в циклогексане; 3 – раствор
Н-ОФВ3 в хлороформе; 4 – экстракт Н-ОФВ3 в гексане

МеО-ОФВ по сравнению с веществом Н-ОФВ, но приводит к незначительному увеличению степени олигомеризации (лучшее совпадение найденных и расчетных данных элементного анализа).

Данные элементного анализа подтверждаются спектрами поглощения в УФ- и видимой области (рис. 1). Спектры поглощения, записанные с помощью методики диффузного отражения, показывают сильное уширение полос поглощения и батохромный сдвиг длинноволновой полосы (420 нм) в спектрах веществ Н-ОФВ1 и МеО-ОФВ1 по сравнению с дистирилбензолом (350 нм) и дистирилстильбеном (380 нм) [10], что свидетельствует о присутствии в этих веществах олигомеров с $n=4-5$. Полосы поглощения раствора вещества Н-ОФВ3 в хлороформе (350 нм) и экстракта в гексане (300 нм) свидетельствуют о преобладании в этом веществе олигомеров с меньшим количеством хромофорных единиц в цепи сопряжения ($n=2-3$). В веществе Н-ОФВ1 содержание низших олигомеров на порядок меньше. Появление широких полос поглощения в области 310–360 (Н-ОФВ1) и 280–320 нм (Н-ОФВ3) в спектрах пленок, напыленных в вакууме и предназначенных для изучения электрофизических характеристик (рис. 2), также, по-видимому, свидетельствует об обогащении материала пленок летучими низкомолекулярными компонентами при напылении.

В ИК-спектрах всех олигомеров появляется интенсивная полоса поглощения $965\text{--}970\text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям связей С—Н для стильтеновых структур с *транс*-расположением водородных атомов, и полностью отсутствует полоса 730 см^{-1} , свойственная соединениям с *цис*-структурой. В спектрах мономеров в этой области находятся полосы 910 и $985\text{--}990\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых значительно уменьшается в спектрах олигомеров. В области $2850\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ в спектрах веществ

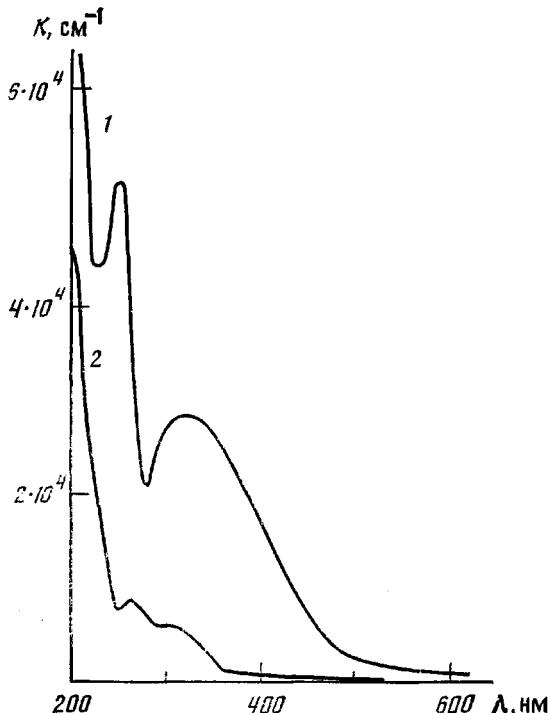


Рис. 2. Спектры поглощения вакуумно-напыленных пленок олигомеров фениленвинилена: 1 – пленка Н-ОФВ1, толщина $0,34\text{ мкм}$; 2 – пленка Н-ОФВ3, толщина $0,2\text{ мкм}$. Условия напыления: $p=2\cdot10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$, $T\geqslant300^\circ$ (1) и $T\sim200^\circ$ (2)

Н-ОФВ присутствуют полосы поглощения колебаний С—Н насыщенных групп, появляющихся, по-видимому, в результате превращений концевых винильных групп. Широкие и интенсивные полосы поглощения в области 1250 и 1040 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С—О метоксигруппы, отчетливо проявляются как в спектре мономера, так и в спектре олигомера MeO-ОФВ.

Пленки Н-ОФВ1 получали вакуумным напылением при 300° на кварцевую подложку размером $2\times2,5\text{ см}^2$, прозрачную для записи спектров поглощения, с напыленными электродами в виде «змейки» для электрических измерений на ячейках поверхностного типа. Получить сплошные однородные пленки поливом раствора вещества Н-ОФВ3 на подложку не удалось. Пленки Н-ОФВ1 были допированы выдерживанием в парах H_2SO_4 от 1 ч до 14 дней. Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре «Спекрорд М-40». Для электрических измерений использовали измеритель малых токов ИМТ-2 с выходом на самописец и стабилизированные источники питания Б5-50 и Б5-24 А. Фотовозбуждение осуществляли с помощью ксеноновой лампы ДКСШ-500 через монохроматор МДР-72.

Удельное электрическое сопротивление пленок ОФВ $\sim 10^{14}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, при вакуумировании образцов ($10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$) оно возрастает почти в 2 раза.

По-видимому, на воздухе происходит допирирование кислородом. После выдерживания пленок Н-ОФВ1 в парах H_2SO_4 в течение 14 дней их проводимость увеличилась на девять порядков и составила $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для порошкообразного ПФВ максимальная проводимость при допирировании SO_3 $- 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [2], а проводимость пленок ПФВ, приготовленных из растворимого предшественника и допированных парами H_2SO_4 , $- 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [11]. Основные изменения проводимости (~ 7 порядков) при допирировании происходят в течение первых суток. При вакуумировании допированных пленок проводимость уменьшается в 4 раза. Со временем (несколько дней) для пленок вакуумированных и на воздухе наблюдается постепенное уменьшение проводимости. Стационарное значение для

Значения энергии активации E_a для недопированных и допированных ОФВ и ПФВ

Образец	$E_a, \text{эВ}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
ОФВ, недопированный	1,6	—
ОФВ, допированный H_2SO_4	0,9	10^{-5}
ПФВ, недопированный	0,6 [2]	—
	0,5 [13]	—
	2,4 [14]	—
ПФВ, допированный AsF_5	0,03 [13]	2760
ПФВ, допированный BF_4^-	0,05 [13]	1

вакуумированных образцов было достигнуто через 3 сут и составило $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое постепенное уменьшение проводимости допированных образцов свидетельствует о наличии ионного характера проводимости. Частично ионную проводимость в ПФВ, допированном H_2SO_4 , отмечали авторы работ [4, 12].

Для допированных и недопированных пленок Н-ОФВ1 зависимость проводимости от температуры в интервале 283–343 К и в координатах $lg \sigma - T^{-1}$ хорошо аппроксимируется прямыми линиями. Значения энергии активации E_a , определенные из наклона прямых, приведены в таблице. Для сравнения в таблице также представлены значения E_a из работ [2, 13, 14]. Как следует из таблицы, наблюдаются большие различия в величинах E_a уже для недопированных ПФВ и ОФВ, что обусловлено различием в строении. Уменьшение E_a при допирировании наблюдали также и на других проводящих полимерах — полиакрилите и политиофене. В отличие от данных работы [14] нам не удалось зафиксировать какого-либо изменения в спектрах поглощения для допированных образцов даже после выдерживания в парах H_2SO_4 в течение 14 сут. Пленки ОФВ оказались не фоточувствительными, что, по-видимому, связано с присутствием концевых атомов брома, являющегося сильным тушителем возбужденных состояний [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Murase J., Ohnishi T., Hirooka M. // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 12. P. 362.
2. Murase J., Ohnishi T., Noguchi T., Hirooka M., Murakami S. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 118. № 1–4. P. 333.
3. Gourley K. D., Lilly C. P., Reynolds J. R., Chien C. W. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 5. P. 1025.
4. Gagnon D. R., Capistran J. D., Karasz F. E., Lenz R. W. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 4. P. 293.
5. Dieck H. A., Heck R. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 21. P. 6319.
6. Spenser A. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 258. № 1. P. 101.
7. Лебедев С. А., Лопатина В. С., Лукьянова Т. Б., Берестова С. С., Шифрина Р. Р., Шапелько Н. Н., Петров Э. С., Белецкая И. П. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 4. С. 721.
8. Tamao K., Sumitani K., Kiso Y., Zembayashi M., Fujioka A., Kadoma S., Nakajima I., Minato A., Kumada M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. № 7. P. 1958.

3. Шишкин В. Н., Танасейчук Б. С., Лапин К. К., Ивкина А. А., Бутин К. П. // Журн. орган. химии. Т. 20. № 12. С. 2588.
10. Dale J. // Acta Chem. Scand. 1957. V. 11. № 6. P. 971.
11. Gagnon D. R., Capistran J. D., Karasz F. E., Lenz R. W. // Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 284.
12. Karasz F. E., Capistran J. D., Lenz R. W. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 118. № 1-4. P. 327.
13. Yoshino K., Takiguchi T., Hajashi S., Park D. H., Sugimoto R. // Japan J. Appl. Phys. 1986. V. 25. № 6. P. 881.
14. Hörrhold H. H. // Vorträge der Tagung über Polymer für Electrotechnik Elektronik (Mikroelektronik). Berlin, 1985. S. 218.
15. Tyurpo H. Молекулярная фотохимия. М., 1967.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию
26.I.1987

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

УДК 541.64:536.4

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ГАЗОНАСЫЩЕНИЯ

Штительман М. И., Стогова Е. П.

Температура стеклования T_c является важной эксплуатационной характеристикой эластомеров, так как определяет нижнюю границу морозостойкости материала. Известно, что с повышением давления T_c возрастает [1, 2]. При воздействии на эластомеры газообразных сред высокого давления наблюдается сорбция газа эластомером, величина которой растет с увеличением давления p [3, 4]. Повышение сорбции газов с ростом давления газообразной среды, очевидно, должно изменять T_c .

Обычно для оценки T_c используют стандартные методы, основанные на определении температуры, при которой скачкообразно изменяются те или иные параметры полимера или изменяется наклон термомеханических кривых [5]. Однако эти способы практически неприменимы для определения T_c газонасыщенных эластомеров.

Разработан новый способ измерения T_c эластомеров, находящихся в газообразных средах высокого давления. Предлагаемый метод является методом термостимулированной десорбции и основан на замораживании газонасыщенных образцов под давлением ниже T_c эластомера [6]. Метод опробован при давлении воздуха и азота до 30 МПа.

Образцы в виде цилиндров (10×2,5 мм) помещают в камеру (рис. 1), которая заполняется газовой средой при некотором p . Образцы выдерживают в газовой среде в течение заданного времени. Далее камеру с образцами, находящимися под давлением газообразной среды, охлаждают (со скоростью 1–2 град/мин) ниже T_c эластомера на 20–30° и выдерживают в течение времени, необходимого для замораживания образцов. Затем снижают p в камере до 10^{-2} мм рт. ст. Снижение p позволяет удалить свободный газ, находящийся в камере. При этом растворенный газ остается в объеме образца, так как скорость десорбции газа из застеклованного материала мала. Последующее нагревание камеры с образцами проводят с постоянной скоростью 1–2 град/мин. При этом восстанавливается подвижность кинетических единиц, ответственных за стеклование и увеличивается скорость десорбции газа. В некоторой области температур скорость десорбции становится максимальной, что соответствует T_c . Значения T_c определяют из зависимости изменения перепада давления десорбируемого газа от температуры (рис. 2).