

## ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

**Кобрянский В. М., Зарабян Н. Ж., Нагапетян Т. О.,  
Скачкова В. К.**

В последние годы интенсивно развивается новая область химии полимеров — химия «синтетических металлов» на основе полимеров с системой сопряжения. Одним из наиболее интересных представителей этого класса полимеров является полиацетилен, который при допировании электроноакцепторными или электронодонорными соединениями увеличивает свою проводимость на 12 порядков, от  $10^{-9}$  до  $10^{-3}$   $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Однако практическое использование полиацетиlena осложнено тем, что он неплавок, нерастворим и плохо перерабатывается в пленки и изделия [1].

Одним из способов, позволяющих устранить указанные выше недостатки, является получение композиций, в состав которых входит полиацетилен. Известно несколько методов получения таких композиций. Например, в работе [2] суспензию полиацетилена в тетрагидрофуране, допированную натрием, использовали в качестве инициирующей системы для полимеризации метилметакрилата. В результате получали композиции, содержащие от 3 до 40% полиацетилена. Было показано, что композиции растворимы при мольном отношении полиметилметакрилат: полиацетилен  $\geq 1.5$ . Другим методом получения композиций является полимеризация ацетилена в растворе полибутадиена на катализитической системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Ti}(\text{OBu})_4$  [3] или в присутствии сополимеров полистирола с полиэтиленоксидом на катализаторах Латинджера [4].

В настоящей работе исследовали полимеризацию ацетилена в растворе поливинилбутираля (ПВБ) на катализитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$ .

Полимеризацию проводили в герметичном реакторе объемом 500 мл, соединенном через тефлоновый кран с дозатором объемом 100 мл. В реакторе готовили раствор ПВБ в этиловом спирте. В полученном растворе растворяли необходимое количество  $\text{NaBH}_4$ . Затем раствор дегазировали и охлаждали до 193 К. После охлаждения в раствор подавали необходимое количество ацетилена. В дозаторе готовили раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в этиловом спирте, который дегазировали и охлаждали до 193 К. Охлажденный раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  через тефлоновый кран добавляли в реактор. Полученную реакционную смесь перемешивали и выдерживали в течение 10–30 мин при 193 К. Затем температуру повышали до 203–243 К, после чего начиналась полимеризация ацетилена. При заданной температуре полимеризация продолжалась от 30 мин до 2 ч. Концентрации реагентов и компонентов катализатора меняли в интервалах 0,2–1,5 вес. % (ПВБ); 0,1–1,0 моль/л (ацетилен);  $3,4 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л ( $\text{NaBH}_4$ ).

Этиловый спирт очищали по стандартной методике [5]. Ацетилен очищали пропусканием через  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и колонки с активированным углем,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{KOH}$  с последующим двукратным перегораживанием в вакууме.  $\text{NaBH}_4$  хранили в инертной атмосфере. Активность  $\text{NaBH}_4$  определяли титрованием по стандартной методике [6].  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.) в виде кристаллогидрата  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  использовали без специальной очистки от примесей других металлов. Промышленный ПВБ ГОСТ 9439-73 содержал 25% гидроксильных групп.

Спектры поглощения в области  $50\ 000$ – $12\ 600\ \text{см}^{-1}$  снимали на приборе «Specord UV-VIS»; ИК-спектры в области  $4000$ – $400\ \text{см}^{-1}$  — на приборе «Specord IR-75».

Было обнаружено, что полимеризация ацетилена в растворе ПВБ протекает практически в тех же условиях, что и в чистом растворителе. Для серии опытов, проведенных при концентрациях ацетилена 1 моль/л;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{NaBH}_4$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; температуре 233 К и концентрациях ПВБ 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 и 1,5 вес. % было показано, что в результате полимеризации образуется двухфазная система. Первая фаза представляет собой структурированный гель темно-малинового цвета, содержащий композицию ПВБ с полиацетиленом в этиловом спирте.

Вторая фаза – прозрачный или окрашенный раствор. Интенсивность окраски раствора возрастала при увеличении концентрации ПВБ в реакционной смеси. Отношение объемов гелеобразной и жидкой фазы зависело от времени выдержки системы после окончания полимеризации. При хранении системы в инертной среде при 293 К, объем жидкой фазы возрастил до 20% от общего объема, т. е. наблюдалось структурирование гелеобразной фазы, сопровождающееся уменьшением ее объема.

Исследование состава гелеобразной и жидкой фаз показало, что для всех исследованных концентраций ПВБ гелеобразная фаза содержала

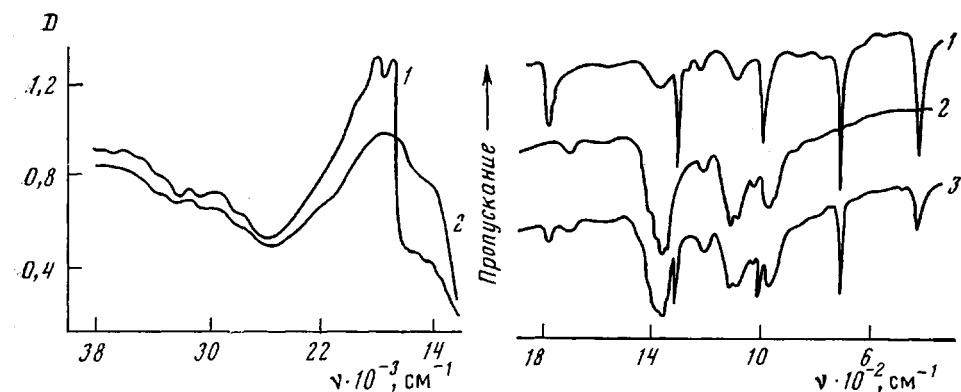


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения жидкой фазы, полученной при полимеризации ацетилен- $\alpha$ .  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]=5 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{NaBH}_4]=2,5 \cdot 10^{-3}$  и  $[\text{C}_2\text{H}_2]=1$  моль/л;  $[\text{ПВБ}]=1,5$  вес.%. 1 – исходный раствор; 2 – раствор, прогретый при 348 К в инертной среде в течение 20 ч

Рис. 2. ИК-спектры пленок полиакетилен (1), ПВБ (2) и композиции полиакетилен- $\alpha$  с ПВБ, содержащей 60 вес. % ПВБ (3)

более 95% ПВБ и полиакетилен. Удалением растворителя из гелеобразной фазы были получены твердые композиции ПВБ с полиакетиленом, содержащие от 20 до 70 вес. % полиакетилен. Его содержание в жидкой фазе зависело от исходной концентрации ПВБ. При концентрациях ПВБ  $\leq 0,6$ % жидкую фазу оставалась неокрашенной и не содержала полиакетилен, который появлялся только при концентрациях ПВБ  $\geq 0,9$ %. Содержание полиакетилен в жидкой фазе увеличивалось с ростом концентрации ПВБ.

На рис. 1, кривая 1 приведен спектр поглощения жидкой фазы, полученной при концентрации ПВБ 1,5% и разбавленной этиловым спиртом в 4 раза. Видно, что в области  $22000-13000 \text{ см}^{-1}$  имеется полоса поглощения, характерная для полиакетилена, на фоне которой наблюдаются пять перегибов или неявно выраженных максимумов при частотах 20180, 18930, 17740, 14960 и  $13960 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1, кривая 2 приведен спектр поглощения того же раствора, прогретого в течение 20 ч в инертной среде при 348 К. Можно видеть, что прогревание раствора приводит к сглаживанию колебательной структуры и перераспределению интенсивностей основных полос поглощения, сопровождающему увеличением интенсивности поглощения в области  $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$ . При этом окраска раствора меняется от малиновой до фиолетовой. Полиакетилен, полученный при 233 К, представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, содержащую по данным ИК-спектров 85% *цис*- и 15% *транс*-формы. Прогревание при 353 К приводит к *цис-транс*-изомеризации. Таким образом, пики при 20180, 18930 и 17740  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к колебательной структуре полосы поглощения *цис*-формы полиакетилена, а пики при 14960 и  $13960 \text{ см}^{-1}$  к колебательной структуре полосы поглощения *транс*-формы полиакетилена.

На рис. 2 приведены ИК-спектры пленок чистого ПА, полученного на катализитической схеме  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaBH}_4$  (кривая 1), чистого ПВБ (кривая 2), и композиции ПВБ с полиацетиленом, полученной из гелеобразной фазы (кривая 3). Видно, что в спектре композиции присутствуют полосы 440,740 и 1010  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для *цикло*- и *транс*-изомеров полиацетиlena. Изменение концентраций ПВБ и ацетилена в исходном растворе не приводит к изменению характера спектров.

Изучение поведения гелеобразной фазы в различных растворителях показало, что структурированные гели, содержащие ПВБ и полиацетилен в весовом соотношении  $m[\text{ПВБ}]:m[\text{полиацетилен}] \geq 2,5$ , частично или полностью растворимы в смеси хлороформ — этиловый спирт. Спектры поглощения полученных растворов в УФ- и видимой области идентичны спектрам поглощения жидкой фазы, образующейся при концентрации ПВБ  $> 1,5\%$ . Растворимость полученных композиций возрастает при увеличении концентрации ПВБ.

Таким образом, использование ПВБ позволяет получать растворимые композиции в широком диапазоне соотношения концентраций полиацетилен : ПВБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chiang C. K., Fineher C. R., Park Y. W., Heeger A. Y., Shirakawa H., Louis E. Y., Gan S. C., Mac Diarmid A. G. // Phys. Rev. Letters. 1977. V. 39. P. 1098.
2. Kminek J., Trekoval Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 1. S. 53.
3. Rubner M. F., Tripathy S. K. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 870.
4. Edwards Y., Fisher R., Vincent B. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 3. S. 393.
5. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М., 1976. С. 443.
6. Schlesinger H. I., Brown H. C., Hoekstra H. R., Rapp L. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 1. P. 199.

Институт химической  
физики АН ССР

Поступила в редакцию  
10.XI.1986

УДК 541.64:539.2

## ИЗМЕНЕНИЯ СЛОЕВОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ РЕАЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Гойхман А. Ш.,  
Скородов С. С., Билибин А. Ю.

Способность полимеров с мезогенными группами в основной цепи кристаллизоваться с образованием сравнительно совершенных структур создает благоприятные возможности для установления характера структурообразования при переходах кристалл — жидкость кристалл и во всем интервале температур, где реализуется ЖК. К числу наиболее известных соединений такого рода относится полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (ПФОБ) [1—4].

Нами была подробно изучена кристаллическая структура ПФОБ при комнатной температуре [5]. Установлено, что четырехточечный малоугловый рефлекс (102) имеет явно кристаллическое, а не морфологическое происхождение. Это дало основание высказать предположение о том, что смектогенными заготовками для жидкого кристалла являются склоненные слои, образуемые в кристаллах мезогенными группами. Однако совершенно неясно, какова последовательность перестроек слоевой структуры с приближением к температуре просветления.