

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Кобринский В. М., Туровская Л. Н., Нагапетян Т. О.

Полиацетилен (ПАЦ) может быть химически допирован концентрированной серной кислотой [1]. Материал, образующийся в результате додирования, имеет электропроводность  $1,2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

При нагревании ПАЦ с концентрированной серной кислотой при  $150^\circ$  он становится растворимым и при  $200^\circ$  образует гомогенный раствор [2]. Электропроводность черного полимера, осажденного из раствора, слабо растет при додировании  $I_2$  и достигает величины  $4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при концентрации  $I_2 \sim 20 \text{ мол. \%}$ . В ИК-спектрах полимера наблюдали широкую полосу поглощения в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующую о наличии групп  $-\text{C}=\text{O}$  в полимере, образованных в процессе окисления ПАЦ, однако структура продуктов окисления не установлена [2].

В настоящей работе исследовано взаимодействие ПАЦ с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре и  $200^\circ$ .

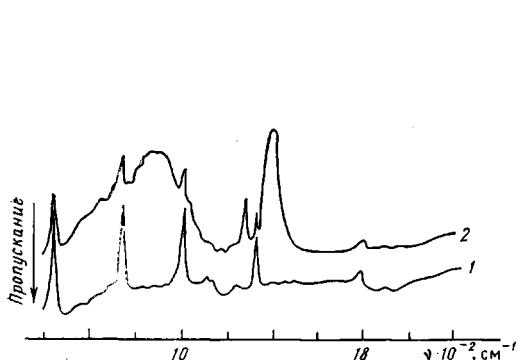


Рис. 1

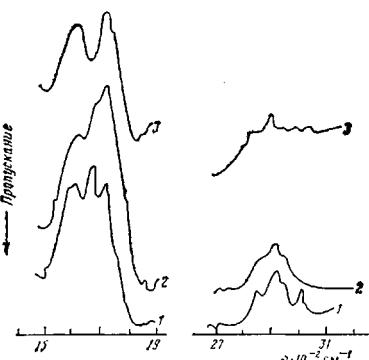


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры пленок ПАЦ: 1 — исходная пленка; 2 — пленка, допированная концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре

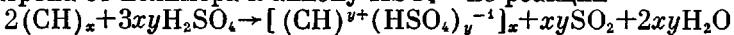
Рис. 2. ИК-спектры ПАЦ: 1 — пленка ПАЦ, окисленная кислородом воздуха при комнатной температуре в течение 120 сут; 2 — пленка ПАЦ, окисленная кислородом воздуха при  $200^\circ$  в течение 60 мин; 3 — ПАЦ, выдержаный в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $200^\circ$  в течение 15 ч

ПАЦ был синтезирован по методике, описанной в работе [3]. После синтеза полимер отделяли от растворителя фильтрованием суспензии и сушили под вакуумом  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  при комнатной температуре от следов этилового спирта. Пленки ПАЦ получали поливом диспергированной суспензии ПАЦ в спирте на поверхность стекол. Высокотемпературное окисление пленок ПАЦ проводили на воздухе с постепенным подъемом температуры до  $200^\circ$ . Для снятия спектров в ИК-области из полимера, высаженного из раствора в серной кислоте, готовили таблетки прессованием в КBr 0,35% ПАЦ. Спектры снимали на приборе «Specord IR-75».

При смешении ПАЦ с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре (1 г ПАЦ с 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислота сразу окрашивается в светло-фиолетовый цвет и наблюдается выделение сернистого газа, который был идентифицирован по обесцвечиванию спиртового раствора

ра I<sub>2</sub>. В ИК-спектрах пленок ПАЦ, допированных концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре, появляются полосы поглощения в области 900 и 1370 см<sup>-1</sup>, характеризующие заряженное состояние ПАЦ (рис. 1). В остальном ИК-спектр допированных пленок полностью соответствовал ИК-спектру исходного полимера, и полосы поглощения, свидетельствующие о появлении окисленных групп в ПАЦ, не наблюдались в течение нескольких часов после допирования.

Таким образом, допирование ПАЦ концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протекает по окислительно-восстановительному механизму, аналогичному механизму допирования ПАЦ кислотами Льюиса [4], и заключается в переносе электрона от полимера к аниону HSO<sub>4</sub><sup>-1</sup> по реакции



Такой механизм допирования ПАЦ концентрированной и разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> предполагался в работах [5, 6].

Нагревание смеси ПАЦ с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 200° в течение 15 ч приводит к образованию гомогенного раствора ПАЦ в кислоте. Процесс растворения сопровождается выделением SO<sub>2</sub>.

При добавлении раствора к десятикратному избытку воды был получен мелкодисперсный осадок черного полимера. Согласно результатам элементного анализа (С 58,3; Н 2,4; S 9,3; О 30,0), простейшую формулу полимера можно записать в виде (C<sub>2</sub>HS<sub>0,12</sub>O<sub>2,6</sub>)<sub>x</sub>. Следовательно, растворение ПАЦ в кислоте приводит к увеличению отношения С : Н.

В ИК-спектрах полимера, осажденного из раствора, наблюдается широкая полоса поглощения в области 1710 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о присутствии карбонильных групп, широкая полоса поглощения в области 1613 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о присутствии групп —С=С—, широкая полоса поглощения в области 3500 см<sup>-1</sup>, характеризующая гидроксильные группы, а также слабый дуплет 2913 и 2850 см<sup>-1</sup>, свидетельствующий о присутствии в полимере некоторого количества групп —CH<sub>2</sub>—. Все перечисленные полосы поглощения наблюдаются также в ИК-спектрах пленок ПАЦ, окисленных кислородом воздуха при 200°.

В ИК-спектрах пленок, окисленных кислородом воздуха при комнатной температуре, присутствуют две полосы поглощения групп —С=О: 1680 и 1715 см<sup>-1</sup>. При нагревании таких пленок до 200° интенсивность полосы поглощения при 1680 см<sup>-1</sup> уменьшается, а интенсивность полосы поглощения при 1715 см<sup>-1</sup> растет. Одновременно максимум поглощения последней немного сдвигается в область более низких частот (рис. 2), а также наблюдается появление и накопление групп —CH<sub>2</sub>— по характерному дуплету 2913 и 2850 см<sup>-1</sup>. Известно, что высокотемпературное окисление ПАЦ сопровождается увеличением отношения С : Н в результате отщепления воды [7].

Анализ полученных результатов показывает, что растворение ПАЦ в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к глубокому окислению и дегидратации окисленного полимера. Окисление начинается с разрушения сопряженной структуры ПАЦ в результате образования гидроксильных и карбонильных групп. На более глубоких стадиях реакции дегидратации и миграции атомов водорода приводят к увеличению отношения С : Н, образованию групп —CH<sub>2</sub>— и новых фрагментов сопряженной структуры. Результаты, полученные при высокотемпературном окислении ПАЦ в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и на воздухе позволяют предположить аналогичный механизм окисления, приводящий к образованию в окисленных полимерах конденсированных ароматических фрагментов, обогащенных кислородом, по-видимому, вследствие накопления кетогрупп. Полимер, полученный осаждением из раствора в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, не содержит фрагментов исходного ПАЦ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gau S. C., Milliken J., Pron A., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. V. 15. P. 662.
2. Miyata S., Tasaka Sh., Masuda Y., Ko M. // Polymer J. 1983. V. 15. № 7. P. 557.
3. Luttinger L. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 5. P. 1591.
4. Chiang C. K., Fisher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G. // Phys. Rev. Letters. 1977. V. 39. P. 1098.
5. MacDiarmid A. G., Kaner R. B., Mammone K. J., Heeger A. J. // J. Phys. (Paris) Colloq. 1983. V. 44. P. C3.
6. Begin D., Bellaud D. // Synth. Met. 1985. № 11. P. 29.
7. Кобрянский В. М., Зурабян Н. Ж., Скачкова В. К., Матнишян А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 503.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XII.1986