

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИАЦЕТИЛЕНА ИЗ ГЕЛЕЙ

Кобрянский В. М., Зурабян Н. Ж., Нагапетян Т. О.,
Матнишян А. А., Горенберг А. Я.

В последние годы проводятся интенсивные исследования методов получения, структуры и электрофизических характеристик полиацетилена (ПАЦ). Интерес к ПАЦ связан с работами [1–3], в которых впервые была показана возможность получения свободных пленок ПАЦ на поверхности раствора каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Ti}(\text{OBu})_4$. Исследования электрофизических характеристик таких пленок показали, что додирование сильными электронодонорными или электроноакцепторными соединениями приводит к росту их проводимости на 10–12 порядков и переходу ПАЦ в металлическое состояние [4]. В работе [5] обсуждали структуру ПАЦ, полученного на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NaBH}_4$. По мнению авторов данной работы, указанная каталитическая система позволяет получать более высоко упорядоченный ПАЦ, чем каталитическая система, использованная в работе [1–3].

В настоящей работе исследуются закономерности получения и формирования пленок ПАЦ на каталитической системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NaBH}_4$.

Полимеризацию ацетилена проводили в инертной среде в растворе этилового спирта при 203–233 К. Концентрации ацетилена и компонентов катализатора меняли в интервале 0,1–1,0 (ацетилен), $3,4 \cdot 10^{-4}$ – $6,0 \cdot 10^{-3}$ ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) и $2,5 \cdot 10^{-3}$ – $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (NaBH_4). Этиловый спирт очищали по стандартной методике. Ацетилен очищали пропусканием через H_2SO_4 , колонки с активированным углем, P_2O_5 , KOH , с последующим двукратным перегораживанием в вакууме. NaBH_4 хранили в инертной атмосфере. Активность NaBH_4 определяли по газовыделению в кислой среде. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ квалификации 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.

ИК-спектры в области 4000–400 cm^{-1} снимали на приборе IR-75. Размеры частиц суспензии определяли на лазерном дифрактометре СТ-1800 фирмы «Мауверн» (Англия). Электронно-микроскопические исследования поверхности пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-35C, «JEOL» (Япония). Толщину пленок измеряли на приборе ВТ-30 Н. Обработку ультразвуком проводили на установке УЭДН-IV-42 на частоте 35 кГц.

Додирование ПАЦ проводили добавлением необходимого количества раствора I_2 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ к суспензии ПАЦ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при комнатной температуре. Время выдержки раствора до формирования пленки 1 сут. Глубину додирования определяли по увеличению веса додированной пленки относительно стандартной, полученной из такого же объема суспензии. Контроль глубины додирования проводили по изменению интенсивности полос 1380 и 900 cm^{-1} в ИК-спектрах.

Механические испытания пленок проводили на машине марки «Инстрон-1122» на воздухе, на образцах длиной 30, шириной 5 мм и толщиной 20–60 мкм.

Электропроводность пленок измеряли на постоянном токе четырехточечным методом. Контакты приклеивали с помощью серебряной проводящей пасты с проводимостью $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На рис. 1 приведена зависимость выхода ПАЦ от мольного отношения $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при постоянной концентрации ионов кобальта. Видно, что выход полимера растет при увеличении мольного отношения $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ до 7 : 1 и затем практически не меняется. Максимальный выход полимера на суммарный вес каталитической системы наблюдается при мольном отношении $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 4 : 1$.

Ниже приведены основные закономерности синтеза ПАЦ при мольном отношении $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 4 : 1$ и концентрациях $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,77 \cdot 10^{-3}$, $\text{NaBH}_4 - 7,08 \cdot 10^{-3}$, ацетилена – 1,0 моль/л.

Исходные растворы NaBH_4 (бесцветный) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (бледно-розовый) охлаждали до 193 К, смешивали и выдерживали при 193 К в течение 10 мин. Затем температуру повышали до 223 К. При этом окраска раствора становилась светло-малиновой. В течение последующих 10 мин интенсив-

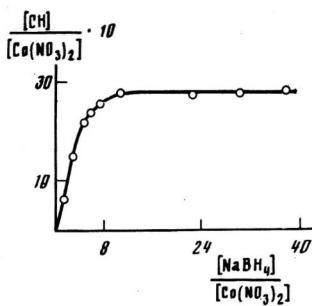


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода ПАЦ в молях $[CH]$ на моль $[Co(NO_3)_2]$ от мольного отношения $[NaBH_4]/[Co(NO_3)_2]$. $[Co(NO_3)_2]=3,48 \cdot 10^{-4}$, $[C_2H_2]=0,5$ моль/л

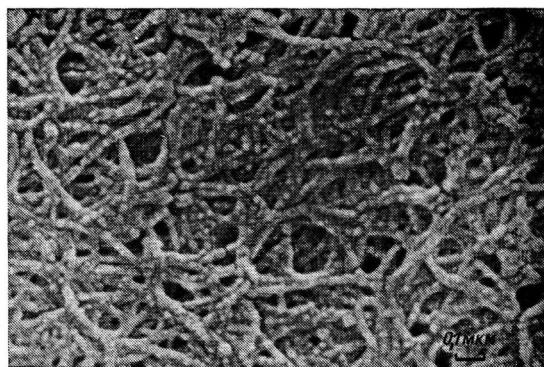


Рис. 2

Рис. 2. Фотография поверхности пленки ПАЦ, полученная на сканирующем электронном микроскопе. $\times 4 \cdot 10^4$

ность окраски возрастила, после чего наблюдалось появление суспензии темно-вишневого цвета. Постепенно суспензия распространялась по всему объему. При этом вязкость суспензии увеличивалась до полной потери текучести, т. е. наблюдалось структурирование суспензии и образование геля. Этот процесс продолжался в течение 20 мин. Через 2 ч после начала синтеза температуру реактора повышали до 293 К. При этом наблюдали образование жидкой бесцветной фазы и появление в гелеобразной фазе трещин. Через 24 ч хранения в инертной атмосфере при 293 К, объем жидкой бесцветной фазы достигал $\sim 5\%$ общего объема.

Аналогичные закономерности наблюдались во всем изученном диапазоне концентраций компонентов катализатора. Переход из суспензии в гель зависел только от концентрации ПАЦ в растворе. При концентрациях ПАЦ в растворе $> 0,2$ вес. % суспензия полностью теряла текучесть. Исследование вязкоупругих характеристик суспензий и гелей показало, что они обладают тиксотропными свойствами. Перемешивание гелей с концентрацией 0,2 вес. % высокооборотной мешалкой (1500 об/мин) приводило к понижению их вязкости и появлению текучести. Однако при прекращении перемешивания вязкость суспензии резко увеличивалась, текучесть падала и гель восстанавливался в первоначальном виде. Время пребывания суспензии в текучем состоянии зависело от концентрации ПАЦ в растворе. При концентрации $\sim 0,2$ вес. % это время составляло ~ 30 мин. Наиболее интенсивное перемешивание геля и переход его в жидкую суспензию наблюдалась при обработке ультразвуком. Обработка ультразвуком геля с концентрацией 0,2 вес. % в течение 30 мин (частота ультразвука 35 кГц, подвод мощности 0,1 Вт/см³) приводила к образованию жидкой суспензии, не теряющей текучести в течение 1 ч.

Полученную таким образом суспензию использовали для получения пленок ПАЦ. Способ получения пленок заключался в поливе обработанной ультразвуком суспензии на горизонтально расположенную подложку. При этом суспензия ПАЦ растекалась по подложке с образованием гладкой поверхности. При высыхании суспензии на поверхности подложки формировалась пленка ПАЦ. Толщина пленки зависела от содержания ПАЦ в суспензии и объема суспензии, наносимого на единицу площади подложки. Такой метод позволял получать пленки ПАЦ без дефектов и трещин на поверхности различных материалов толщиной от 1 до 100 мкм.

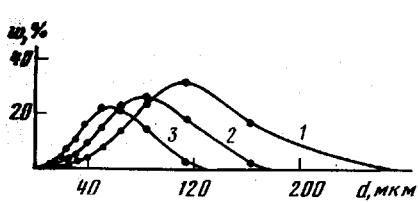


Рис. 3

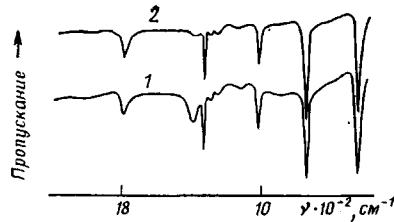


Рис. 4

Рис. 3. Весовая функция w распределения по размерам частиц для супензии ПАЦ: 1 — исходная супензия, 2, 3 — перемешивание в течение 15 (2) и 30 мин (3)

Рис. 4. ИК-спектры пленок ПАЦ: 1 — непосредственно после синтеза, 2 — отмытая от остатков катализатора

Адгезия пленок к подложке зависела от толщины пленок и природы поверхности материала, на которую она наносится. Пленки толщиной 40 мкм легко удалялись с гладких полированных поверхностей. Внешняя поверхность пленок ПАЦ матовая с серебристо-белым отливом. Внутренняя поверхность, находящаяся в контакте с поверхностью подложки, глянцевая с металлическим блеском.

На рис. 2 приведена фотография внешней поверхности пленки ПАЦ, сделанная на сканирующем электронном микроскопе с увеличением $4 \cdot 10^4$. Предварительно на поверхность пленки напыляли слой золота толщиной 200 Å. Видно, что поверхность пленки ПАЦ состоит из фибрилл диаметром 400 Å. Фибриллы расположены хаотично и пленка по своей морфологии напоминает войлок. Видно также, что почти отсутствуют концы фибрилл.

Проведенные исследования показали, что плотность упаковки фибрилл можно менять в широких пределах. Удалением растворителя на вакуумной установке при низких температурах оказалось возможным получать объемные образцы ПАЦ с низкой плотностью, до $0,1$ г/см³. Они также состояли из фибрилл, но значительно менее плотно упакованных.

На рис. 3 (кривая 1) показано весовое распределение по размерам частиц супензии ПАЦ в этиловом спирте с концентрацией 0,005 вес. %. Видно, что средний размер частиц супензии в разбавленном растворе составляет 110 мкм. На том же рисунке (кривые 2, 3) представлены весовые распределения для супензии, подвергнутой перемешиванию низкооборотной мешалкой в течение 15 и 30 мин. Сравнение кривых показывает, что перемешивание приводит к уменьшению среднего размера частиц. Однако при любом способе перемешивания средний размер частиц значительно больше размера индивидуальной фибриллы. Можно предположить, что каждая частица супензии ПАЦ состоит из десятков или сотен фибрилл, соединенных в рыхлые клубки.

Механические испытания пленок проводили со скоростью нагружения 0,05 мин⁻¹. Было обнаружено, что исходные пленки вытягиваются в ~ 2 раза под нагрузкой > 5 МПа. Предел прочности пленок при растяжении составил ~ 25 МПа.

На рис. 4 приведен ИК-спектр пленки ПАЦ, полученной описанным выше методом. Видно присутствие полос поглощения 740 и 440 см⁻¹, присущих цис-изомеру ПАЦ и полосы 1015 см⁻¹, характерной для транс-изомера. Отношение концентраций цис- и транс-изомеров рассчитывали по полосам 740 и 1015 см⁻¹. Для пленки ПАЦ, сформированной из супензии, полученной при 223 К, доля транс-изомера составляет 15 %. Понижение температуры синтеза приводит к уменьшению доли транс-изомера в

ПАЦ. Минимальное содержание *транс*-изомера ~5% для синтеза, проведенного при 203 К.

Наличие в спектрах полосы поглощения 1370 см⁻¹ свидетельствует о слабом допировании ПАЦ в ходе полимеризации или формирования пленок [8]. Обработка пленки ПАЦ газообразным аммиаком с последующей отмыкой спиртом в инертной атмосфере приводит к уменьшению интенсивности полосы 1370 см⁻¹ (рис. 4, кривая 2). Это дает основание предполагать, что допирование ПАЦ вызывается остатками катализатора.

Измерения проводимости пленок ПАЦ, допированных иодом, показали, что максимальное значение проводимости для пленки содержащей 27 мол. % иода составляет 35 Ом⁻¹·см⁻¹. Зависимость проводимости пленок ПАЦ от глубины допирования аналогична наблюдаемой для пленок, полученных по методу Ширакавы [7]. Проводимость допированных пленок падает во времени. За три месяца хранения на воздухе при комнатной температуре проводимость уменьшается на пять порядков.

Сравнение полученных результатов с описанными для пленок, полученных по методу Ширакавы, показывает, что основные характеристики пленок совпадают. Но метод получения пленок из суспензии имеет технологические преимущества.

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. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
4. Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R., Jr., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. Y. // Appl. Phys. Letters. 1978. V. 33. № 2. P. 188.
5. Enkelmann V., Lieser G., Muller W., Wegner G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. B. 94. № 1. S. 105.
6. Horovitz B. // Solid State Commun. 1982. V. 41. № 10. P. 729.
7. Fincher C. R., Pubbles D. L., Heeger A. G., Drerey M. A., Matsumura G., MacDiarmid A., Shirakawa H., Ikeda S. // Solid State Commun. 1978. V. 27. P. 489.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12.II.1988

УДК 541(64+13)

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Гольдаде В. А.

Протекание тормостимулированного тока (ТСТ) в системах металл 1—полимер — металл 2 (Mt1—П—Mt2), происходящее без приложения внешнего электрического напряжения, приводит к электрической поляризации полимерной прослойки и образованию металлополимерных электретов (МПЭ). В работах [1, 2] рассмотрены некоторые механизмы электрической поляризации полимерных материалов в контакте с металлами, в том числе электрохимическое взаимодействие компонентов системы Mt1 — П — Mt2, приводящее к образованию металлоорганических соединений.

Аналогия между системой Mt1 — П — Mt2 и гальваническим элементом с высоким внутренним сопротивлением позволила качественно объяснить ряд экспериментальных данных, в частности образование электродвижущей силы разомкнутой цепи, диффузию ионов металла в объем полимера и другие. Однако если бы взаимодействие металлов-электродов и поли-