

для полимера, полученного при 50°, характерна смешанная форма линии — в центре Лоренцова, на крыльях Гауссова, то для полимера, полученного при 300°, форма линии близка к Лоренцовской, что свидетельствует об увеличении обменного взаимодействия и, следовательно, о росте областей полисопряжения. Образование сопряженной системы в плазмополимеризованном полиацетонитриле подтверждается также ИК-исследованиями. Действительно, в ИК-спектрах полученного полимера обнаружено сильное поглощение в области 1600 cm^{-1} , соответствующее поглощению связей C=C и C=N. Образование C=N происходит за счет раскрытия тройной связи в $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, а образование C=C можно объяснить дегидрированием в процессе полимеризации (наличие молекулярного водорода в реакционном объеме зафиксировано газохроматографическим методом).

Таким образом, проводя плазмохимическую полимеризацию ацетонитрила при повышенных температурах, можно получить полимер с развитой системой сопряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masumi I. J.* // *J. Appl. Phys.* 1986. Pt. 1. V. 25. № 10. P. 1495.
2. *Yoshihito O., Katsuyki Y., Yoshizawa I.* // *Thin Solid Films.* 1987. V. 151. № 1. P. 71.
3. *Thomas Böben.* // *J. Phys. D.* 1988. V. 21. № 3. P. 503.
4. *Osada Y., Yu Q. S., Yasunaga H., Wang F. S., Chen J.* // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. № 3. P. 1476.
5. *Susuki S., Tasaka S., Miyata S.* // *Кобунси Ромбунсю.* 1984. V. 41. № 9. P. 493.
6. *Kampfrath G., Duschl D., Hamann C.* // *Phys. Stat. Sol. A.* 1986. V. 97. № 2. P. 619.
7. *Вах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1971.
8. *Виноградов Г. К.* // *Химия высоких энергий.* 1986. Т. 20. № 3. С. 195.
9. *Любченко Л. С., Мисин В. М., Черепанова Е. С., Черкашин М. И.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. № 12. С. 3085.
10. *Кожушнер М. А., Любченко Л. С., Черкашин М. И.* // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 294. № 6. С. 1404.
11. *Любченко Л. С., Кожушнер М. А.* // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 9. С. 2308.
12. *Воеводский В. В.* Физика и химия элементарных химических процессов. М., 1969.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию
02.08.89

УДК 541.64:537.5

© 1990 г. Н. Ф. Зализная, Г. В. Мавренкова, Б. Э. Давыдов,
Т. С. Журавлева

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА

Путем сополимеризации фенилацетилена с бромистым пропаргилом и полимеризации *n*-хлорфенилацетилена получены растворимые полимеры с различным содержанием компонентов и $M=(2-3) \cdot 10^5$. Изучена допирующая способность таких акцепторов, как FeCl_3 , $\text{Sn}(\text{Ph})_4$, SnCl_4 , тетрацианхинодиметана. Показано, что одним из путей допирования является присоединение фрагмента донанта (SnCl_3) к полимерным цепям.

Одним из наиболее эффективных путей управления электрофизическими свойствами полисопряженных систем (ПСС) является, как известно, легирование (допирование) последних электронодонорными или электроакцепторными добавками. Образующиеся комплексы с переносом заряда (КПЗ) являются обычно неустойчивыми, и повышение температуры приводит к их разрушению вследствие удаления донантов («выпотевания» и «воздонки») [1, 2]. Ранее нами был предложен метод управ-

ления электропроводностью продуктов термического превращения ПАН путем присоединения к исходному полимеру (до стадии термообработки) фрагментов тетрацианхинодиметана (ТЦХД) [3]. Это привело к получению полимеров, характеризующихся устойчивыми электрофизическими свойствами.

Цель настоящей работы – выяснить, в какой мере фрагменты неорганических донаторов, химически связанные с ПСС, сохраняют свою донирующую способность. Исследования включают разработку методов получения растворимых, пленкообразующих, способных к донированию ПСС, химическую модификацию соответствующих ПСС и изучение электрофизических и фотоэлектрических свойств донированных полимеров.

Объектами исследования служили ПСС, полученные путем полимеризации галоидсодержащих ацетиленовых мономеров, таких, как хлорфенилацетилен (ХФА), бромистый пропаргил и сополимеризацией последнего с фенилацетиленом (ФА). Наличие атома галоида в полимерах открывает возможность химической модификации последних путем замещения галоида на фрагмент донанта. Полимеризацию бромистого пропаргила осуществляли в полярных растворителях (ДМСО, ДМФА) в присутствии WCl_6 . Полученные вещества представляли собой окрашенные продукты с $M = (2-3) \cdot 10^3$, растворимые в полярных средах. Выход полимеров составляет 50–60 %. В ИК-спектрах синтезированных продуктов присутствуют характерные для полиеновой системы полосы в области $1610-1620 \text{ см}^{-1}$, а также полоса в области 650 см^{-1} , ответственная за валентные колебания связи C–Br.

При хранении в твердом состоянии полимеры быстро теряют растворимость. Полимеры бромистого пропаргила обладают плохими пленкообразующими свойствами и для улучшения последних нами осуществлена сополимеризация бромистого пропаргила с ФА в присутствии WCl_6 . Сополимеризацию проводили в массе при мольном соотношении ФА к бромистому пропаргилу, изменяющемуся от 0,3 до 2,0 (концентрация катализатора $(2-4) \cdot 10^{-2}$ моль/л), выход сополимеров достигал 50–60 %. Полученные сополимеры характеризуются улучшенными пленкообразующими свойствами. При содержании ФА, превышающем 50 %, эти сополимеры растворяются и в неполярных растворителях (бензол, толуол, гептан).

В ИК-спектрах продуктов наряду с полосами, характерными для полимера бромистого пропаргила и полиеновой системы, наблюдаются полосы в области $700-750 \text{ см}^{-1}$ и $1450-1590 \text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием в сополимерах фенильного кольца. При хранении указанных веществ не происходит потери растворимости. Полимеризацию ХФА проводили как в массе, так и в растворе бензола в присутствии WCl_6 при комнатной температуре. Выход полимера 50–60 %. Продукт представляет собой светло-коричневый порошок, растворимый в углеводородных растворителях, с $M = (3,0-3,5) \cdot 10^3$. В ИК-спектрах ПХФА наряду с полосой, свойственной фенильному кольцу, присутствует полоса 690 см^{-1} , ответственная за валентные колебания связи C–Cl, а также полоса 1620 см^{-1} , обусловленная наличием системы сопряженных связей.

Нами изучались некоторые электрофизические свойства полученных полимеров. Полимеры бромистого пропаргила, даже не подвергнутые донированию, обладают по сравнению с другими ПСС относительно высокой электропроводностью ($10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Введение фрагментов ФА сопровождается резким снижением электропроводности. Так, при 30 %-ном содержании звеньев ФА в сополимере электропроводность снижается от $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для гомополимера бромистого пропаргила) до $10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность ПХФА составляла $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

К полученным полимерам присоединяли фрагмент неорганического донатора. В качестве донанта, фрагмент которого химически связывался бы с ПСС, использовали SnCl_4 . Известно, что при взаимодействии этого

соединения с полимерами, содержащими атом лития, последний замещается на фрагмент SnCl_3^- . Поэтому путем взаимодействия сополимеров бромистого пропаргила с ФА, а также ПХФА с бутиллитием были получены соответствующие литийсодержащие полимеры, которые затем вводили в реакцию со SnCl_4 . Станирование полимеров осуществляли по методике [4]. Содержание олова определяли по методу атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Количество олова в полимерах составляло 7–10%, о чём судили по данным элементного анализа.

После допирования электропроводность ПХФА возросла на 3 порядка, а в сополимере бромистого пропаргила с ФА (при содержании 50% ФА) на 4 порядка. Таким образом, хотя эффективность допирования невысока, тем не менее эти результаты достаточно убедительно свидетельствуют о принципиальной возможности допирования ПСС путем присоединения к ним фрагмента SnCl_3 .

Естественно было бы сопоставить изменение электрофизических свойств полимеров в результате обычного допирования SnCl_4 со свойствами полимеров, к которым химически присоединен фрагмент SnCl_3 . Однако из-за крайней неустойчивости продуктов, образующихся при допировании полимеров SnCl_4 , обусловленной интенсивным гидролизом последних на воздухе, корректных результатов для подобного сопоставления получить не удалось.

Представляло интерес оценить склонность полученных полимеров к обычному допированию. С этой целью осуществили допирование органическими донантами, такими как ТЦХД, тетрафенилолово (ТФО) и неорганическими донантами, в качестве которых использовали FeCl_3 (содержание донанта 2–3%). При этом оказалось, что при допировании ТЦХД сополимера бромистого пропаргила с ФА (содержание ФА 50%) электропроводность возрастает на 9 порядков, а при допировании ПХФА — на 2 порядка. При использовании в качестве донанта ТФО электропроводность сополимера возрастает на 2 порядка. Эффективным донантом для обоих полимеров является FeCl_3 , введение которого в количестве от 2 до 10 вес.% приводит к увеличению электропроводности на 2–9 порядков. Необходимо отметить, что при использовании в качестве донанта ТЦХД соотношение I_ϕ/I_t у ПХФА достигает 13 (I_ϕ — фототок, I_t — темновой ток), в то время как у недопированного полимера это соотношение равно двум. Указанный факт имеет место, хотя и в меньшей мере, и при присоединении SnCl_4 к этому полимеру ($I_\phi/I_t=5$).

Таким образом, как и в случае химического присоединения фрагментов ТЦХД к продуктам термического превращения ПАН, допирование исследуемых нами полимеров может быть осуществлено и путем присоединения к ним фрагмента SnCl_3 . Полученные вещества характеризуются стабильными на воздухе электрическими свойствами. Допирующая способность донанта зависит от структуры полимера. Путем допирования удается повысить соотношение I_ϕ/I_t от 2 до 5–13.

ФА и ХФА получали по методикам [5, 6]. Использовали бромистый пропаргил квалификации х.ч. (Швейцария). Растворители очищали по способу, описанному в работе [7]. Полимеризацию проводили в предварительно оттренированных ампулах, катализатор и растворители заливали в токе аргона, после переконденсирования мономеров ампулу отпайвали и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. ИК-спектры снимали на приборе «Specord M-80». Сополимер бромистого пропаргила с ФА высаждали в гептан, при этом гомополимер бромистого пропаргила выпадает в осадок. Раствор отделяли от осадка фильтрованием. Затем гептановый раствор высаждали в подкисленную воду, отмывали продукт от катализатора, после чего его экстрагировали горячим метиловым спиртом для удаления гомополимера ФА из сополимера. О составе полимера судили по данным элементного анализа. Для измерения электропроводности пленки полимеров получали поливом на кварцевые подложки с полупрозрачными электродами из SnO_2 или с напыленными электродами из никрома типа «эмейка». В первом случае в качестве второго электрода использовали вакуумно-напыленные полупрозрачные электроды из Au, Ag, Al. Фототок регистрировали электрометрическим усилителем. ММ полимеров определяли методом осмометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Münstedt H. // Techn. Rdsch. 1983. Т. 75. № 40. С. 11.
2. Gorun A., Bernd K. // J. Chem. Soc. Commun. 1984. № 11. Р. 703.
3. Гейдерих М. А., Кубасова Н. А., Карпачева Г. П., Мавренкова Г. В., Давыдов Б. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 674.
4. Платэ Н. А., Давыдова С. Л., Ямпольская М. А., Мухитдинова Б. А., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1562.
5. Вейганд-Хильдеманн // Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 689.
6. Залькинд Ю. С., Фундылер Б. М. // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. № 18. С. 1725.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. М., 1958. С. 269.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
07.08.89

УДК 541(64+127):532.72:547.313.2

© 1990 г. Л. М. Злотников, В. А. Григорьев, В. П. Будтов

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДИФФУЗИОННОГО КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследована кинетика полимеризации этилена на панесенных титанмагниевых катализаторах, активированных $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$, двух типов. Установлены сравнительно высокие значения энергии активации и предэкспоненты скорости полимеризации этилена, несовместимые с механизмом диффузионного контроля. Снижение скорости полимеризации этилена во времени соответствует уравнению первого порядка и свидетельствует о протекании химической дезактивации активных центров.

Нестационарность скорости каталитической полимеризации w этилена может быть связана как с дезактивацией активных центров (АЦ), так и с ростом диффузионных затруднений для транспорта мономера через полимерную фазу к АЦ — «инкапсулированием» катализатора. Отмечается возможность вклада диффузионного торможения w при выходах ПЭ $\sim 10^3$ [1] и даже при 10^4 [2] г/моль Ti. В работе [3] делается вывод о том, что классические катализаторы Циглера — Натта имеют слишком низкие значения константы скорости реакции роста макроцепи ПЭ k_p для того, чтобы ожидать диффузионный контроль последней. Для окисно-хромового катализатора, характеризующегося значением $k_p = 2000 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$, диффузионный контроль k_p считается уже возможным [3]. В настоящей работе вероятность диффузионного контроля скорости полимеризации определяли для полимеризации этилена на титанмагниевых катализаторах двух типов: $\text{TiCl}_4 : \text{MgCl}_2 \cdot \text{P}$ (0,78% Ti) (ТМК-I) [4] и $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OPh})_n : \text{MgCl}_2 \cdot \text{P}$ ($n \sim 1$, P — полимерный углеводород) (ТМК-II) [5], характеризующихся при 353 К величинами $k_p = 1500$ и $8100 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$ соответственно [6].

Очистку реагентов и полимеризацию этилена проводили по обычным методикам [7]. Сокатализатором во всех случаях являлся $\text{Al}(\text{изо-Би})_2\text{H}$ в концентрации 0,3 г/л гексана. Учитывая независимость (и последовательность) скоростей массопереноса мономера ($k_1 c_m$) и химического взаимодействия мономера с АЦ ($k[\text{Ti}]c_m$) [8, 9], для суммарной скорости процесса получаем

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{k[\text{Ti}]c_m} + \frac{1}{k_1 c_m},$$

где k — константа скорости химической реакции (по физическому смыслу представляющая собой k_p при вхождении всего Ti в состав АЦ); k_1 — коэффициент массопереноса; c_m — концентрация мономера. Видно, что вариация концентрации ТМК позволяет разделить эти два эффекта.