

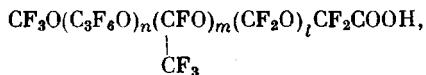
© 1991 г. В. И. Пудовик, Э. Г. Померанцева, Ф. Д. Нозрина,
Н. Н. Опарина

ВЯЗКОСТНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛИГОМЕРНЫХ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОКИСЛОТ

Изучены вязкостные характеристики перфторполиэфирикислот, их зависимость от температуры и содержания воды в кислоте. Описаны ИК-спектры образцов. Методом ИК-спектроскопии доказано существование межмолекулярных водородных связей в системе полимер – вода, приводящих к увеличению вязкости перфторполиэфирикислот и нестабильных нагреванию. Вода разрушает полимерные самоассоциаты с образованием новых межмолекулярных ассоциатов кислота – вода.

Перфторированные карбоновые кислоты используют как полу продукты в синтезе фторсодержащих ПАВ, которые благодаря своим свойствам получают все большее распространение.

В работе исследованы вязкостные и спектральные свойства (в присутствии воды) олигомерных перфторполиэфирикислот (**ПФПЭК**) состава



где $n+m+l=1-5$.

ПФПЭК получали гидролизом фторангидридов ПФПЭК, последние синтезировали фотоокислением гексафторпропилена в жидкой фазе [1]. ПФПЭК представляют собой прозрачные жидкости с вязкостью от 20 до 200 $\text{мм}^2/\text{с}$, содержащие 0,1–0,5% фтор-иона. Концентрацию воды в ПФПЭК определяли методом Фишера.

ИК-спектры перфторполиэфирикислот снимали между пластинаами CaF_2 на спектрофотометре «Specord IR-75» в области 4000–1100 см^{-1} и на спектрофотометре UR-20 в области 1900–1500 см^{-1} .

ММ полученных кислот определяли по формуле

$$\eta = 5,3 \cdot 10^{-7} M^{2,47},$$

где η – кинематическая вязкость исходного фторангидрида, $\text{мм}^2/\text{с}$.

Значение кинематической вязкости определяли при 20° по времени истечения жидкости через капилляр вискозиметра ВПЖ-2.

Добавление воды к ПФПЭК приводит к повышению их вязкости. На рис. 1 представлены зависимости вязкости от мольного соотношения кислота : вода. Сначала вязкость нарастает, затем при мольном соотношении кислота : вода от 1 : 1 до 1 : 1,6 достигается предел значений вязкости. При таком мольном соотношении в системе ПФПЭК – вода начинается расслаивание. При дальнейшем добавлении воды в систему вязкость нижнего органического слоя практически не меняется.

Если проводить измерения сразу после добавления воды к ПФПЭК (до начала расслаивания), то вязкость в системе продолжает нарастать (рис. 2). Были получены также зависимости вязкости кислот с различным содержанием воды от температуры. Эти зависимости приведены на рис. 3. Начиная с 60° для кислоты с $M=430$ и с 80° для кислоты с $M=700$ кривые практически совпадают.

Эти данные позволяют предположить, что при добавлении воды в ПФПЭК возникают межмолекулярные водородные связи между кислотой и водой, которые увеличивают вязкость ПФПЭК и разрушаются при нагревании. Наличие водородных связей было подтверждено также методом ИК-спектроскопии. На рис. 4 приведены ИК-спектры воды, исходной ПФПЭК и смесей кислоты и воды с различным соотношением. Изменения в ИК-спектрах наблюдаются в основном в области 1800–1600 см^{-1} (ва-

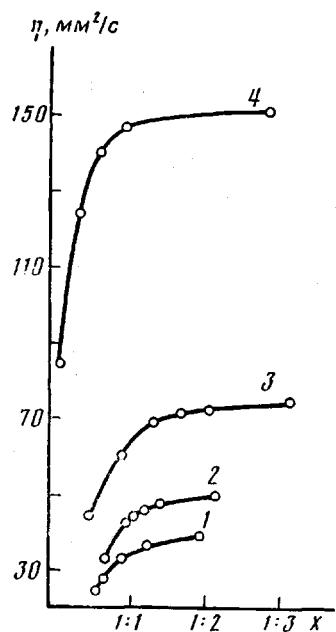


Рис. 1

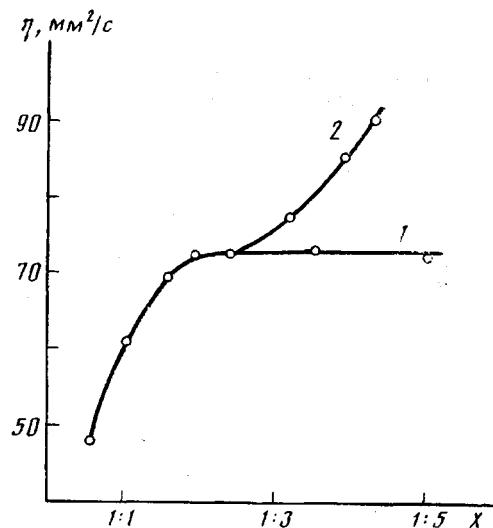


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости ПФПЭК от мольного соотношения кислота – вода X для кислот с $M=440$ (1), 545 (2), 720 (3) и 875 (4)

Рис. 2. Зависимость вязкости органического слоя (1) и системы до начала расслаивания (2) в системе ПФПЭК – вода от мольного соотношения кислота – вода X

лентные колебания карбонильной группы) и в области $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания свободных и ассоциированных гидроксильных групп). Полосы поглощения валентных колебаний С–F в области $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ при добавлении воды остались без изменения. Кроме того, не подверглись изменению полосы поглощения 2680 и 2500 cm^{-1} , относящиеся к димерам ПФПЭК. Слабая интенсивность этих полос, которые в обычных органических кислотах довольно сильны, свидетельствует о том, что количество димеров в ПФПЭК невелико, и в основном преобладают линейные межмолекулярные ассоциаты, которым соответствуют полосы поглощения ($\nu_{C=O_{ связ.}}$) и $3420, 3200\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{OH_{ связ.}}$).

При добавлении воды к кислоте в ИК-спектре (рис. 4, в) в области поглощения карбонильных групп наряду с полосой 1780 cm^{-1} появляется плечо при 1765 cm^{-1} . С увеличением концентрации воды интенсивность полосы 1780 cm^{-1} уменьшается, а полосы 1765 cm^{-1} увеличивается. В ИК-спектре системы ПФПЭК : вода с мольным соотношением компонентов $1:2,7$ наблюдается только одна интенсивная полоса с частотой 1765 cm^{-1} (рис. 4, г). Смещение полосы поглощения $\nu_{C=O}$ в низкочастотную область на 15 cm^{-1} можно объяснить образованием новых водородных связей между кислотой и водой, которые сильнее водородных связей в межмолекулярных ассоциатах кислоты.

В области валентных колебаний гидроксильных групп интерпретация изменений в ИК-спектре при добавлении воды осложняется наложением полосы поглощения воды 3400 cm^{-1} , которую авторы работы [2] относят к димерам воды. Детальное рассмотрение поглощения в области $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ смесей кислоты с водой позволяет выявить отличие этого поглощения от аддитивного спектра вода – кислота.

Так, смещение центра полосы гидроксильного поглощения в высокочастотную область до 3530 cm^{-1} можно связать с возникновением ассоциатов воды с кислотой за счет частичного разрушения димеров воды.

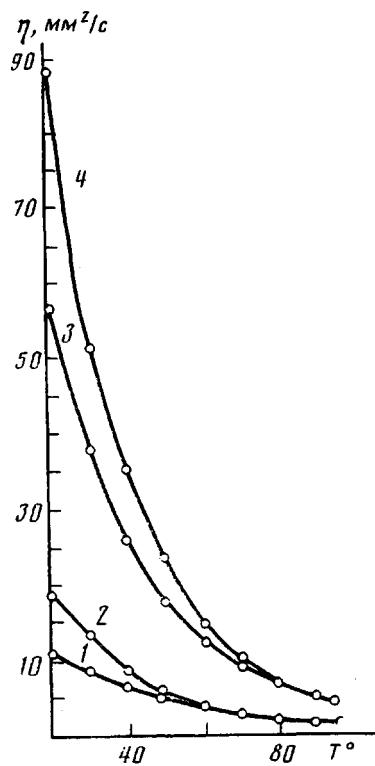


Рис. 3. Зависимость вязкости в системе ПФПЭК – вода от температуры для кислот с $M=430$ (1, 2) и 700 (3, 4). Содержание воды $0,6$ (1); $2,1$ (2); $0,73$ (3) и $1,8\%$ (4)

Рис. 4. ИК-спектры H_2O (а); ПФПЭК (б); ПФПЭК: $\text{H}_2\text{O}=1:1$ (в); ПФПЭК: $\text{H}_2\text{O}=1:2,7$ (г)

Рис. 3

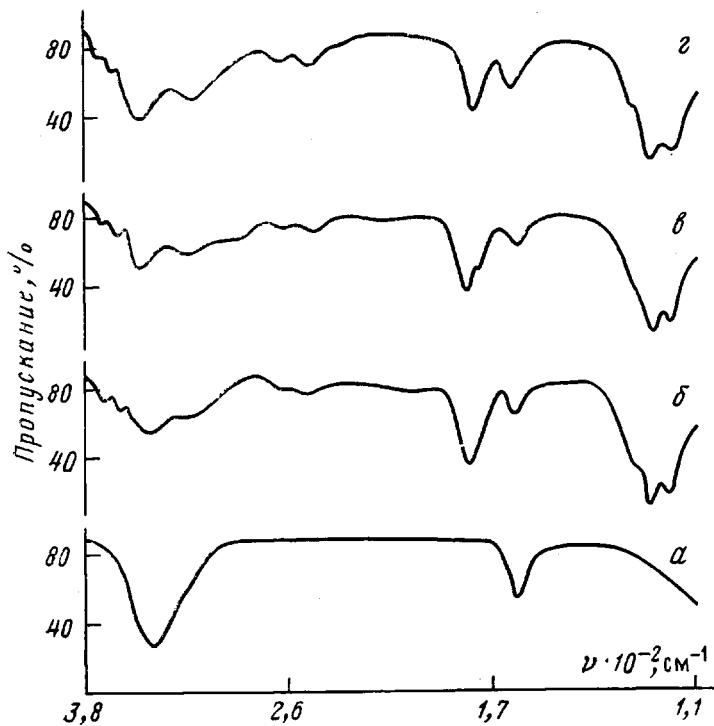


Рис. 4

В связи с изложенным выше можно считать, что вода разрушает самоассоциаты ПФПЭК с образованием новых межмолекулярных ассоциатов кислота — вода. Таким образом, повышение кинематической вязкости ПФПЭК с добавлением воды вызвана наличием межмолекулярных водородных связей, нестойких при нагревании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М., 1973. 302 с.
2. Калякин А. В. π -Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции. М., 1985. 20 с.

Производственное объединение
«Оргстекло»

Поступила в редакцию
01.08.90

УДК 541.64:537.31

© 1991 г. Ю. А. Видади, А. А. Аллахвердиев, Б. А. Мамедов,
А. В. Рагимов

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИАЛЬФАНАФТОЛА, ЛЕГИРОВАННОГО БРОМОМ

Измерена электропроводность σ образцов полиальфанафтола, легированных бромом в изохорическом режиме при различных температурах. Зависимость σ образцов от температуры допиривания T_0 имеет три характерных участка. Для $T_0 < 523$ К влияние допирования на σ весьма слабое, хотя образцы содержат примеси брома. Для области $523 < T_0 < 573$ К величина σ резко возрастает, а при $T_0 > 573$ К проявляется тенденция к насыщению σ . В результате допиривания бромом при 673 К под давлением паров окислителя σ образца достигает величины, сравнимой с ближней металлической проводимостью. Однако уже при комнатной температуре образцы быстро стареют: их проводимость, снижаясь на несколько порядков, стабилизируется. Максимально возможное допирование полиальфанафтола достигается гораздо быстрее, чем при допиривании иодом. Увеличение σ допированного бромом олигоальфанафтола с ростом T_0 объяснено образованием ассоциатов между бромом и полиальфанафтолом и вкладом термодеструкционных процессов в олигомере при высоких температурах, приводящих к образованию макронафтосильных радикалов и появлению термовозбужденного парамагнетизма. При этом доминирует прыжковый механизм проводимости, описываемый формулой Мотта.

Полимерные органические полупроводники, легированные иодом, обладают повышенной электропроводностью и по этой причине привлекают к себе внимание [1–3]. Электропроводность полимера σ путем легирования окислителем можно увеличить на много порядков — вплоть до ближайшей металлической проводимости (10^3 Ом $^{-1}$ /см) [2, 3]. Нами были исследованы образцы полиальфанафтола (ПН), легированного в запаянных ампулах бромом при различных температурах. Предполагается, что окислитель (бром) в главной цепи полимера с развитой системой сопряжения при определенных условиях создает дефицит носителей заряда,