

© 1991 г. Л. Г. Рашидян, А. А. Сафарян, А. А. Матнишян

## ДЕФЕКТЫ В СТРУКТУРЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА И ЕГО СВОЙСТВА

Полиацетилен с низким содержанием  $sp^3$  гибридизированных атомов углерода можно получить при проведении синтеза в ДМФА в присутствии катализитической системы  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaBH}_4$ . Количество метиленовых групп в полимере возрастает с увеличением концентрации восстановителя и продолжительности процесса. Подобраны оптимальные условия хранения геля полиацетилена.

Появившиеся в последние годы работы по получению полиацетилена с проводимостью выше  $10^5 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$  [1, 2] вызвали новый интерес в области органических металлов. Одним из основных направлений в развитии этой области является усовершенствование синтеза с целью уменьшения дефектов в структуре полиацетилена, как химического характера, так и образующихся при формировании пленок.

Цель настоящей работы – разработка оптимальных условий получения полиацетилена с минимальным количеством дефектов.

Ранее было показано, что оптимальным растворителем полимеризации ацетилена на катализитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaBH}_4$ , является ДМФА, в котором получен полимер с максимальными выходом и кристалличностью, наибольшей ММ [3] и наименьшим количеством дефектов [4]. Как показали исследования, наличие основного дефекта в структуре полиацетилена – метиленовой группы, обусловлено концентрацией  $\text{NaBH}_4$ , температурой и временем синтеза, а также зависит от условий хранения геля полиацетилена. При синтезе полиацетилена в ДМФА с увеличением концентрации восстановителя от 0,025 до 0,1% наблюдается наряду с повышением выхода полимера до 98 г/г катализатора (рис. 1) увеличение количества метиленовых групп до 3,7% (рис. 2). Для количественной характеристики основного дефекта в структуре полиацетилена был использован ИК-спектральный метод анализа, по которому концентрация метиленовых групп рассчитана из соотношения оптических плотностей полос поглощения  $2930 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C–H в  $\text{CH}_2$ -группах) к  $3010 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C–H в CH-группах) при постоянном соотношении цис- и транс-изомеров (рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации восстановителя до 0,4% приводит к падению выхода полиацетилена до 65 г/г катализатора (рис. 1) и метиленовых групп до 0,8% (рис. 2). По-видимому, такое явление с экстремумами выхода и количества метиленовых групп связано с формированием новой структуры каталитического кластера, которая менее активна при полимеризации ацетилена.

Таким образом, при низком содержании  $\text{NaBH}_4$  можно получить полиацетилен, в котором количество метиленовых групп порядка 0,1–0,3%. Последнее, по нашим данным, меньше, чем в полиацетилене, полученном в работах [2, 5].

Для подтверждения количественных результатов расчета концентрации метиленовых групп разработан другой метод их определения из ПМР-спектров хлорированного при мягких условиях полиацетилена. Хлорирование полимера при  $-5 \dots -10^\circ$  непосредственно после синтеза позволяет не изменять его первоначальную структуру. Количество метиленовых групп в хлорполиацетилене рассчитано по интегральным интенсивностям для уширенной полосы 1,29–1,34 м.д. в ПМР-спектрах (сигнал протона в метиленовых группах) [6]. Расчеты ПМР-спектров совпадают с данными ИК-спектрального анализа полиацетилена (рис. 2). Однако при увеличении концентрации  $\text{NaBH}_4$  более 0,1% содержание метиленовых

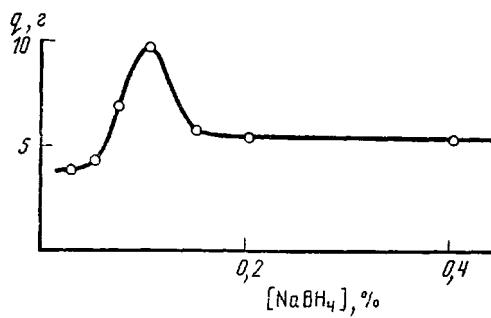


Рис. 1. Зависимость выхода  $q$  полиакетилена от количества  $\text{NaBH}_4$

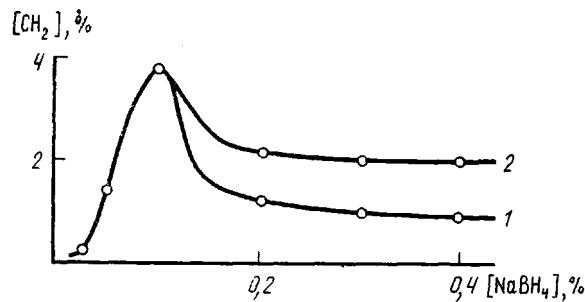


Рис. 2. Зависимость содержания метиленовых групп в полиакетилене (1) и хлорполиакетилене (2) от количества  $\text{NaBH}_4$

групп, по данным ПМР-анализа в хлорполиакетилене выше, чем в полиакетилене (рис. 2), что, вероятно, связано с побочными процессами при хлорировании, обусловленными присутствием следов восстановителя. Как показали исследования, увеличение концентрации  $\text{NaBH}_4$  от 0,025 до 0,4% приводит к снижению  $M_n$  полимера от  $9 \cdot 10^4$  до  $3,5 \cdot 10^4$ . При этом растворимость хлорполиакетилена в хлороформе падает в 1,5 раза. На содержание метиленовых групп в полиакетилене время полимеризации влияет незначительно. Так, при увеличении продолжительности синтеза на 2 ч при оптимальной концентрации катализатора количество метиленовых групп увеличивается на 0,1 %. При уменьшении же температуры полимеризации от 0 до  $-10^\circ$  изменения количества метиленовых групп и выхода полиакетилена не наблюдается. Хотя при этом  $M_n$  полимера повышается от  $9 \cdot 10^4$  до  $12 \cdot 10^4$  [3], однако ведение процесса в данных условиях технологически менее выгодно.

Более существенно влияние температуры при хранении геля полиакетилена. Ранее было показано, что при повышении температуры хранения от  $-10$  до  $25^\circ$ , свойства геля резко ухудшаются [7], поэтому при формировании пленок полиакетилена, предназначенных для дальнейшего исследования, рекомендуется работать при температуре не выше  $0^\circ$ . Остатки катализатора после синтеза необходимо тщательно промывать, так как они восстанавливают полиакетилен и соответственно увеличивают концентрацию метиленовых групп до 2,5 % в течение 7 сут (рис. 4). Однако необходимо учесть, что при хранении чистого полиакетилена в виде пленок или гелей увеличивается число  $sp^3$  дефектов вследствие образования поперечных сшивок, что выражается в падении растворимости хлорполиакетилена вдвое и соответственно  $M_n$  до  $3,9 \cdot 10^4$ . Эти изменения в структуре полиакетилена значительно ускоряются в присутствии остатков катализатора.

ИК-спектры полиакетилена регистрировали на спектрометре «Spectord». Пленки полиакетилена получали методом распыления гелей на

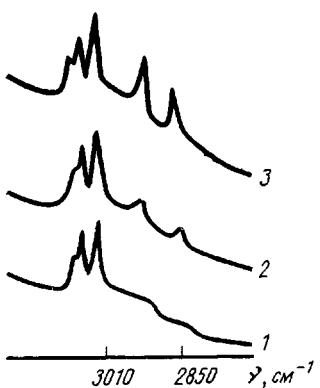


Рис. 3. ИК-спектры полиацетилена, полученного при концентрации  $\text{NaBH}_4 = 0,025$  (1); 0,4 (2) и 0,1% (3)

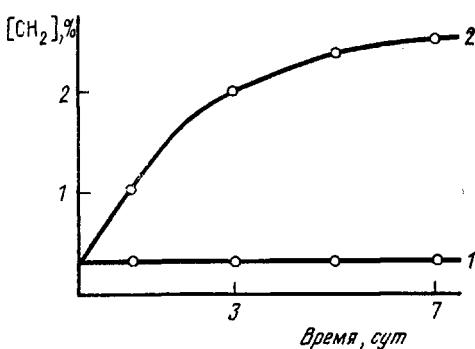


Рис. 4. Зависимость содержания метиленовых групп в полиацетилене от времени старения геля, не содержащего (1) и содержащего остатки катализатора (2)

подложки из стекла KRS в токе инертного газа. ПМР-спектры хлорполиацетилена снимали в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре на приборе «Tesla BS-497» (100 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана. Содержание метиленовых групп в полиацетилене определяли по ИК-спектрам с использованием в качестве стандарта вазелинового масла. Синтез полиацетилена и его хлорирование осуществляли по методике [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basescu N., Liu Z. X., Moses D., Heeger A. I., Naarmann H., Theophiloy N. // Nature. 1987. V. 327. P. 403.
2. Naarmann H., Theophiloy N. // Synth. Metals. 1987. V. 22. P. 1.
3. Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванзян Ш. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2498.
4. Matnishian H. A., Rashidian L. H., Avanzian Sh. K., Safarian A. A., Martirosian H. R. // Speciality Polymers 90. International Conference. Baltimore, 1990. P. 81.
5. Tsukamoto I., Takanashi A., Kawasaki K. // J. Appl. Phys. 1990. № 1. P. 125.
6. Матнишян А. А., Давтян М. М., Мартirosyan Г. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 728.
7. Давтян М. М., Мартirosyan Г. Р., Маркарян Ш. А., Мовсесян Э. А., Матнишян А. А. // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 6. С. 370.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института химических реагентов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
05.10.90