

УДК 541.64:532.77

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА С ПРОТОННЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© 1993 г. В. М. Кобринский*, Л. Терлемезян**, М. Михайлов**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт полимеров Академии наук Болгарии

1113 София, Болгария

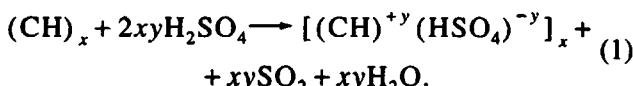
Поступила в редакцию 10.02.93 г.

Представлен критический анализ взаимодействия полиацетилена с протонными кислотами – окислителями и неокислителями. В экспериментах были использованы как полиацетилен, так и его композиции с поливинилбутираlem. Ранее было показано, что полиацетилен в таких композициях содержит низкую концентрацию дефектов. Проведенные исследования показали, что протонные кислоты-окислители взаимодействуют одинаковым образом и с полиацетиленом, и с его композициями: это взаимодействие соответствует классическому процессу допирования. Взаимодействие композиций полиацетилена с протонными кислотами-неокислителями приводит только к цис-транс-изомеризации и не связано с процессом допирования полиацетилена. Высказано предположение, что основным фактором, определяющим наблюдаемые различия, является содержание в полиацетилене дефектов.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс допирования полиацетилена протонными кислотами исследован во многих работах. Было показано, что механизм взаимодействия зависит от типа кислоты и условий допирования. Анализ литературы показывает, что все кислоты могут быть разделены на две группы по типу их взаимодействия с полиацетиленом.

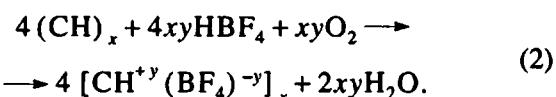
Первая группа включает кислоты типа H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 и т.д., анионы которых являются сильными окислителями. Допирование такими кислотами приводит к возрастанию проводимости полиацетилена до уровня, характерного для кислот Льюиса. Эти кислоты реагируют с полиацетиленом в соответствии с классической схемой



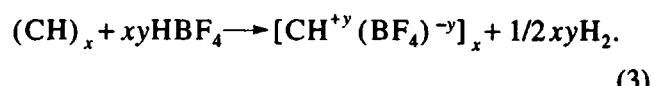
Продолжительная выдержка в избытке таких кислот приводит к разложению полиацетилена.

Вторая группа объединяет протонные кислоты типа HBF_4 , HCl , HBr , HI , которые могут реагировать как окислители только восстановлением протона. Взаимодействие полиацетилена с кислотами этого типа не приводит к переходу в высокопроводящее состояние. Максимальное значение проводимости полиацетилена, достигнутое при взаимодействии с HBF_4 и HCl , порядка 10^{-3} См/см. Механизм взаимодействия таких кислот с полиацетиленом менее ясен. В литературе были предложены три различных механизма.

Первый механизм [1] объяснял процесс допирования совместным действием кислоты и кислорода согласно схеме



Во втором механизме [2, 3] предполагали окислительный перенос электрона с полиеновой цепи на протон по схеме



И наконец [3], высказывали предположения о комплексообразовании *p*-электронов полимерной цепи с протоном:



Представленные выше схемы были использованы для интерпретации результатов, полученных различными методами и в резко отличающихся экспериментальных условиях. Однако остается неясным, почему спектральные характеристики полиацетилена для протонных кислот (окислителей и неокислителей) одинаковы, а уровень проводимости резко различен. Допирование протонными кислотами-неокислителями всегда дает низкий уровень проводимости.

В настоящей статье представлен критический анализ взаимодействия полиацетилена с протонными кислотами, основанный на предположении, что принципиальным фактором, определяющим механизм взаимодействия и в конечном счете

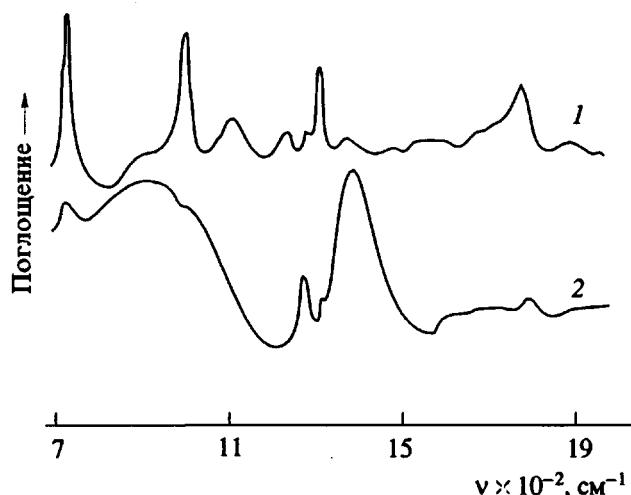


Рис. 1. ИК-спектры пленок полиацетилена до (1) и после (2) выдержки в 30%-ном водном растворе HBF_4 при комнатной температуре.

свойства додированного материала является содержание в полиацетилене дефектов.

В экспериментах были использованы стандартный полиацетилен и его композиции с поливинилбутираlem (ПВБ), полученные на катализаторах Латинжера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиацетилен был получен с использованием каталитической системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2-\text{NaBH}_4$ при температурах от -80 до -40°C в этиловом спирте или диметилформамиде. Были исследованы два типа образцов полиацетилена. Первый – полиацетилен, приготовленный в виде пленок или геля по стандартной методике (в дальнейшем – стандартный полиацетилен) [4 - 6]. Второй – растворимые композиции, содержащие 1 - 30% полиацетилена и 70 - 99% ПВБ, полученные полимеризацией ацетилена в 1.5 - 2.5%-ном растворе ПВБ [7, 8]. Транс-полиацетилен был получен термической изомеризацией образцов в течение 30 мин при 160°C в вакууме 10 - 5 мм рт. ст.

Кислоты HCl , HBr , HI , HClO_4 и H_2SO_4 квалификации х. ч. были использованы без дальнейшей очистки. Кислота HBF_4 – производства фирмы "Fluka".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что взаимодействие пленок или геля стандартного полиацетилена с кислотами-окислителями сопровождается появлением проводимости, уменьшением интенсивности межзонного перехода и появлением полосы поглощения в области 6000 cm^{-1} . В ходе взаимодействия появляются также полосы 1400 , 1290 и 900 cm^{-1} в ИК-области (рис. 1). Эти

полосы характеризуют образование заряженных состояний в процессе додирования.

Аналогичные спектральные изменения наблюдаются в результате взаимодействия пленок полиацетилена с протонными кислотами-неокислителями. Отличительной особенностью в этом случае является низкая интенсивность полос в ИК-спектрах, что соответствует более низкой степени додирования.

Измерения проводимости пленок полиацетилена, обработанного протонными кислотами-неокислителями, показали, что достигнутые значения проводимости также были значительно ниже, чем для пленок, обработанных протонными кислотами-окислителями. Так, взаимодействие стандартного полиацетилена с 50%-ным раствором HBF_4 сопровождалось увеличением проводимости до 10^{-2} - 10^{-3} См/см. Аналогичный уровень проводимости достигался для пленок полиацетилена при взаимодействии с HCl [2].

Поскольку приведенные выше результаты соответствуют низкому уровню додирования и были получены без тщательного удаления кислорода, можно было связать их с окисляющим действием кислорода по схеме (2).

Исследование взаимодействия стандартного полиацетилена с кислородом в кислой среде показало, что выдержка пленок полиацетилена в 30%-ной HBF_4 не приводит к значительному уменьшению окисления, о чем свидетельствует появление полос, характерных для карбонильных групп в области 1600 - 1700 cm^{-1} в ИК-спектрах. Увеличение концентрации HBF_4 в растворе до 50% приводит к резкому уменьшению роста интенсивности полос карбонильных групп в ИК-спектре, т.е. скорость окисления резко падает (рис. 2).

Было проведено изучение взаимодействия стандартного полиацетилена с HBF_4 в отсутствие кислорода. Для этого были проведены два типа экспериментов. В первом эксперименте аргон (99.9% чистоты) был пропущен через раствор кислоты и затем пленка полиацетилена, предварительно выдержанная в аргоне, была опущена в раствор кислоты в атмосфере аргона. Во втором эксперименте пленка полиацетилена и раствор кислоты были раздельно откачаны до 10^{-3} мм рт. ст., после чего пленка была опущена в раствор. Проводимость пленок цис-полиацетилена, обработанных 24 ч HBF_4 в атмосфере аргона или в вакууме, оказалась на уровне 10^{-2} - 10^{-1} См/см. Эти результаты соответствуют взаимодействию согласно схеме (3) или (4).

Из приведенных выше результатов видно, что эксперименты по взаимодействию протонных кислот-неокислителей со стандартным полиацетиленом не позволяют сделать выбор между различными механизмами взаимодействия.

Вторая часть работы связана с изучением взаимодействия протонных кислот с "растворимы-

ми" композициями полиацетилен-ПВБ в водных и водно-спиртовых растворах. Ранее было показано, что полиацетилен в таких композициях содержит меньше дефектов и значительно менее чувствителен к окислению, чем стандартный полиацетилен [9, 10]. Проведенные исследования показали, что взаимодействие "растворимых" композиций полиацетилена с протонными кислотами (окислителями и неокислителями) сопровождается проявлением различных спектральных характеристик полиацетилена.

В результате взаимодействия протонных кислот-окислителей типа H_2SO_4 и $HClO_4$ с "растворимыми" композициями полиацетилена наблюдается уменьшение интенсивности межзонного перехода и появление полос поглощения в ближней ИК- и ИК-области. И то и другое свидетельствуют о протекании процесса допирования в согласии с классической окислительно-восстановительной схемой. В качестве примера на рис. 3 показаны изменения в спектрах поглощения "растворимых" композиций полиацетилена в ходе взаимодействия с $HClO_4$ в растворе.

Из рис. 3 видно, что сразу после приготовления (кривая 1) спектр поглощения напоминает спектры поглощения пленок стандартного полиацетилена. Наблюдаются полосы поглощения в области $22\ 000 - 18\ 000\ cm^{-1}$, характерная для цис-полиацетилена. Взаимодействие с $HClO_4$ приводит к уменьшению интенсивности этой полосы и росту интенсивности в ближней ИК-области. Изучение показало, что скорость допирования растет при увеличении концентрации $HClO_4$ и H_2SO_4 . Для H_2SO_4 наблюдается критический уровень концентрации (5 об. %), ниже которого допирование не протекает. Для $HClO_4$ критического уровня концентрации не наблюдается.

Взаимодействие с "растворимыми" композициями полиацетилена кислот второй группы (HCl , HBr , HI , HBF_4) не сопровождается уменьшением интенсивности межзонного перехода, однако наблюдается перераспределение интенсивности межзонного поглощения, связанное с цис-транс-изомеризацией полиацетилена. Скорость изомеризации возрастает при увеличении концентрации кислоты в растворе. В качестве примера на рис. 3б приведены спектры поглощения "растворимой" композиции полиацетилена в ходе взаимодействия с HCl в растворе.

Полученные результаты показывают, что в зависимости от типа кислоты и содержания в структуре полиацетилена дефектов возможны три различных типа взаимодействия.

Первый наблюдается в случае взаимодействия протонных кислот-окислителей или смесей протонных кислот с окислителями любого типа со всеми типами полиацетилена. Это классический процесс допирования согласно окислительно-восстановительной схеме (1) или (2), который сопро-

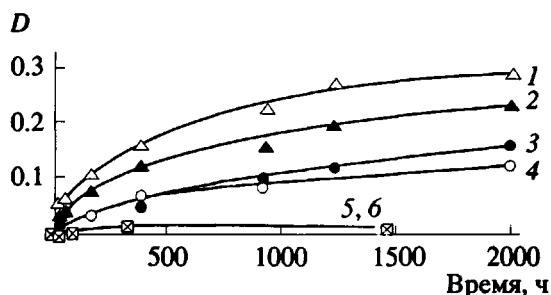


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос полиацетилена 1665 (1, 2, 5) и $1720\ cm^{-1}$ (3, 4, 6) от времени выдержки в воде (1, 4), в 30- (2, 3) и 50%-ном (5, 6) водных растворах HBF_4 при комнатной температуре.

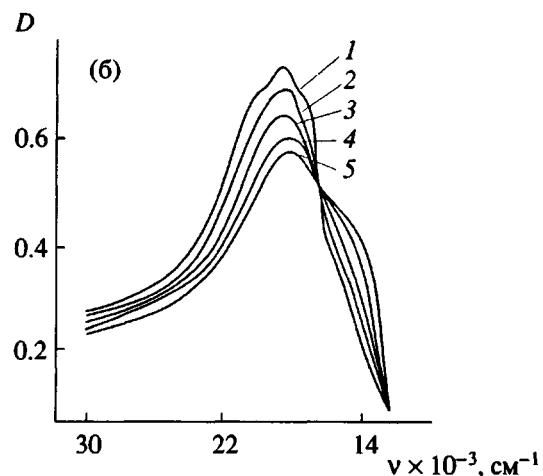
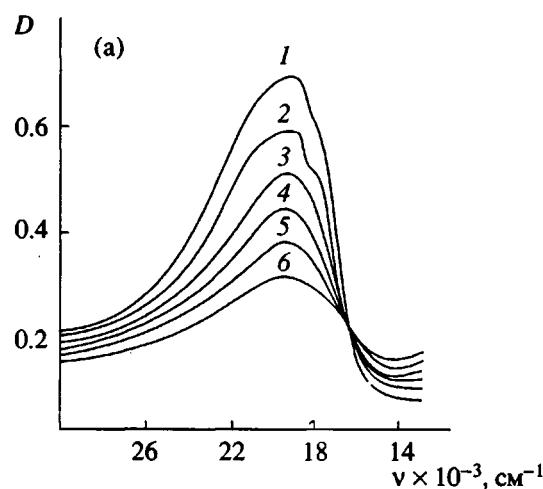
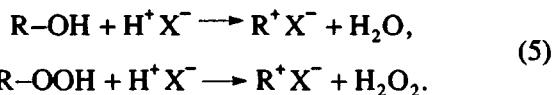


Рис. 3. Спектры поглощения полиацетилена в ходе взаимодействия с $HClO_4$ в растворе (а) и с HCl в растворе (б). а: $HClO_4$ (25%-ный водный раствор) – 80 об. %, полиацетилен (композиция с ПВБ в этаноле) – 20 об. %. Время реакции: 0 (1), 35 (2), 90 (3), 150 (4), 225 (5) и 310 мин (6); б: HCl (40%-ный водный раствор) – 60 об. %, полиацетилен (композиция с ПВБ в этаноле) – 40 об. %. Время реакции: 0 (1), 20 (2), 65 (3), 150 (4) и 240 мин (5).

вождается уменьшением интенсивности межзонного перехода.

Второй тип взаимодействия наблюдается при взаимодействии стандартного полиацетилена с протонными кислотами-неокислителями и дает спектральную картину и уровень проводимости полиацетилена, характерные для низких уровней допирования. Мы предполагаем, что в этом случае наблюдается допирование дефектов в полиацетилене. Известно, что стандартный полиацетилен содержит различные типы химических и конформационных дефектов. Конформационные дефекты, связанные с деформацией двойных связей полиеновой цепи приводят к уменьшению ионизационного потенциала J и увеличению сродства к электрону E участков полиеновой цепи, т.е. к увеличению их реакционной способности в окислительно-восстановительных реакциях. При достаточной деформации двойных связей в полиеновых молекулах с конформационными дефектами J и E могут быть достаточны для участия в реакциях допирования с участием протона согласно схеме (3).

Химические дефекты, в свою очередь, могут приводить к допированию по схеме (5). Эта схема впервые была приведена в работе [11] для интерпретации образования двойного электрического слоя в углеродистых материалах в кислых средах:



Согласно этой схеме, заряженные состояния на поверхности углеродных материалов образуются как результат взаимодействия кислотных протонов с гидроксильными или гидроперекисными группами. Образование таких групп в реакциях окисления полиацетилена хорошо известно [12].

Таким образом, допирование полиацетилена протонными кислотами-неокислителями согласно схеме (3) или (5) возможно только при наличии в полиацетилене химических или конформационных дефектов. В отсутствие дефектов такой тип взаимодействия невозможен. В этом случае наблюдается третий тип взаимодействия полиацетилена с протонными кислотами-неокислителями.

Этот тип взаимодействия не сопровождается уменьшением интенсивности межзонного перехода. Наблюдаются только *цис-транс*-изомеризация полиацетилена. Вероятно, в этом случае происходит образование комплекса полиеновой цепи с протоном в согласии со схемой (4). Образование комплекса приводит к *цис-транс*-изомеризации. Вероятно, комплекс полиеновой цепи с протоном образуется со всеми типами протонных кислот. Однако в случае протонных кислот-окислителей или полиацетилена, содержащего высокую концентрацию дефектов, оно маскируется допированием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mammone R.J., MacDiarmid A.G. // *Synth. Met.* 1984. V. 9. № 2. P. 143.
2. Chen Y.C., Ni F.L., Shiramatsu T., Tzeng J.S. // *Polym. Commun.* 1984. V. 25. № 11. P. 315.
3. Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K., Lee V., Pfleiderer P., Scott J.C., Weiser G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1982. V. 83. № 8. P. 1285.
4. Han C.C., Elsenbaumer R.L. // *Synth. Met.* 1989. V. 30. № 1. P. 123.
5. Terlemezyan L., Michailov M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1982. V. 3. № 8. P. 613.
6. Terlemezyan L., Michailov M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984. V. 105. № 1. P. 123.
7. Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А., Горенберг А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 10.
8. Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Скачкова В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 625.
9. Kobryanskii V.M., Tereshko E.A. // *Synth. Met.* 1991. V. 39. № 3. P. 367.
10. Kobryanskii V.M. // *Polym. Degr. and Stabil.* 1990. V. 30. № 2. P. 329.
11. Кочинский Е., Бурштейн П., Фрумкин А. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. № 4. С. 441.
12. Gibson H.W., Pochan M. // *Macromolecules.* 1982. V. 15. № 2. P. 242.

Interaction of Polyacetylene with Protic Acids in Aqueous and Aqueous Alcohol Solutions

V. M. Kobryanskii*, L. Terlemezyan**, M. Mikhailov**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Institute of Polymers, Academy of Sciences of Bulgaria, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract – The critical analysis of the interaction between polyacetylene and oxidizing and nonoxidizing protic acids is presented. Polyacetylene as well as its composites with polyvinylbutyral were used in the experiments. Polyacetylene in such composites was previously shown to have a low concentration of imperfection. The investigations pursued showed the same character of interaction of oxidizing protic acids with both polyacetylene and its composites; this interaction corresponds to the classical doping process. Interaction of polyacetylene composites with nonoxidizing protic acids results in *cis-trans*-isomerization only and is not related to doping of polyacetylene. It is suggested that the key factor defining the differences observed is the content of imperfection in polyacetylene.