

УДК 541.64:546.821

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА,
ПОЛУЧЕННОГО НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
Ti(OBu)₄-ПОЛИАЛКИЛАЛЮМОКСАНЫ**

© 1993 г. Л. И. Ткаченко, М. К. Макова, В. И. Криничный, О. С. Рощупкина,
Г. И. Козуб, И. М. Храпова, Г. П. Белов

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Осуществлен синтез полиацетиленовых пленок в присутствии гомогенных катализитических систем, содержащих Ti(O—C₄H₉)₄, Al(C₂H₅)₃, полизобутилалюмоксаны ($M = 470$ и 900) и полиэтилалюмоксан ($M = 560$). Методами ИК спектроскопии ЭПР двухмиллиметрового диапазона, циклической вольтамперометрии, электрической проводимости изучены физико-химические свойства полученных пленок. Полиацетилен, синтезированный в присутствии катализитической системы Ti(O—C₄H₉)₄—полизобутилалюмоксан ($M = 900$), характеризуется повышенной плотностью, меньшей чувствительностью к окислению и старению, стабильностью электрических свойств после 6 месяцев хранения в атмосфере аргона при 0°C .

Одним из наиболее изученных электропроводящих полимеров является полиацетилен. Простота молекулярного строения полиацетилены, получение его из доступных исходных веществ в виде пленок, гелей и порошков, возможность (изменяя природу и концентрации донаторов) широки варьировать электрофизические свойства материала открыли перспективу его практического использования в различных областях электроники, оптики, катализа и в особенности в качестве материалов для электродов в химических источниках тока, отличающихся от известных малым весом и высокой удельной мощностью [1]. Основным препятствием для широкой промышленной реализации полиацетиленов является его нестабильность на воздухе, самопроизвольная изомеризация и, как результат, охрупчивание. В последние годы ведутся интенсивные работы по поиску новых синтетических путей для получения полиацетиленовых пленок с улучшенными механическими свойствами.

С целью увеличения стабильности *цис*-полиацетиленов в работе [2] при синтезе полиацетиленов были использованы катализитические системы, состоящие из тетрабутиксититана и димерных алюмоксанов (например, тетраизобутилалюмоксана, тетрагексилалюмоксана). При использовании этих катализаторов удалось получить более плотные полиацетиленовые пленки с замедленной *цис-транс*-изомеризацией и менее реакционноспособные по отношению к кислороду. В настоящей работе с целью изучения возможности использования других алюмоксанов в качестве сокатализаторов для синтеза полиацетиленовых пленок были взяты полизобутилалюмоксан с

$M = 470, 900$ (ПИБА-470, ПИБА-900) и полиэтилалюмоксан с $M = 560$ (ПЭА-560).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ti(O—C₄H₉)₄ подвергали двукратной перегонке в вакууме при $141 - 143^{\circ}\text{C}$ и 0.1 мм рт. ст. Использовали раствор Al(C₂H₅)₃ в сухом толуоле (концентрация 0.155 г/см³). Толуол квалификации х. ч., используемый в синтезе, сушили над CaCl₂, перегоняли над натрием и хранили в атмосфере аргона. Ацетилен пропускали через систему очистки и осушки, включающую молекулярные сита 5 \AA , концентрированную H₂SO₄, KOH, CaCl₂ и щелочной раствор пирогаллола, непосредственно перед вводом в реакционный сосуд. Полиалкилалюмоксаны получали путем контролируемого гидролиза соответствующих соединений триалкилалюминия при 0°C в среде толуола. Конечный продукт выделяли по завершении реакции гидролиза отгонкой растворителя и анализировали на содержание алкильных групп — газоволюметрически, алюминия — трилонометрией, ММ измеряли криоскопическим методом.

Полиацетиленовые пленки получали с использованием метода Шираакавы [3]. Катализатор готовили в аргоновой атмосфере смешением 4×10^{-2} моля полиалкилалюмоксана с 5×10^{-3} моля тетрабутиксититана; [Ti] = 0.5 моль/л, [Al] : [Ti] = 8 : 1. Время приготовления катализатора при комнатной температуре перед использованием 1 ч. С помощью шприца катализатор вводили в металлический реактор с плоским дном, заполненный аргоном, охлаждали смесью сухого льда с ацетоном до -78°C и вакуумировали. После того как

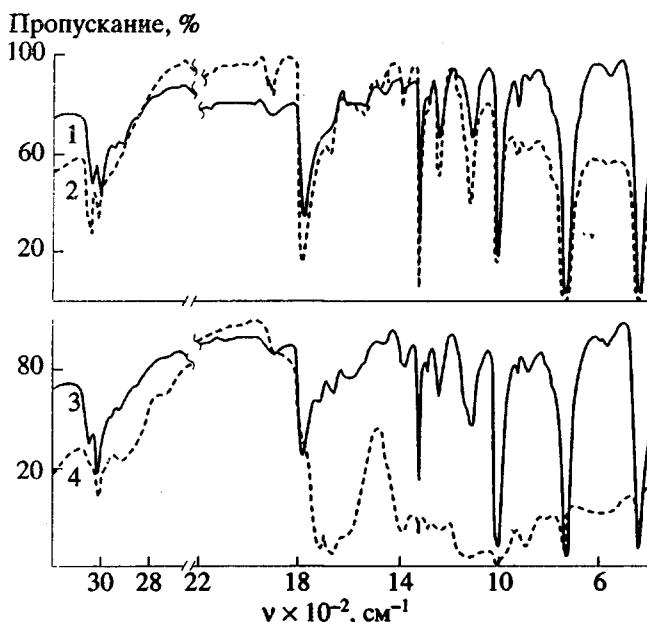


Рис. 1. ИК спектры полиацетиленовых пленок 4 (1, 3) и 1 (2, 4). 1, 3 – исходная, 2, 4 – по истечении 6 месяцев.

система достигала постоянной температуры, в реактор вводили ацетилен. Полимеризацию вели при давлении ацетилена 760 мм рт. ст. в течение 15 мин. Толщина получающихся пленок 35 - 60 мкм. Пленки тщательно промывали толуолом и сушили в вакууме. Плотность пленок определяли объемно-весовым методом.

Электрохимическое поведение образцов исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в 0.5 М растворе LiBF_4 в пропиленкарбонате в трехэлектродной ячейке с вспомогательным электродом из литиевой фольги, напрессованной на никелевую сетку. В качестве электрода сравнения использовали также металлический литий. Рабочий электрод площадью 1 cm^2 (полиацетиленовую пленку напрессовывали на платиновую сетку-токоотвод при давлении 10 МПа), помещали между вспомогательным электродом и электродом сравнения, отделенными от полиацетиленового электрода сепаратором из полипропиленовой ткани. Электродную сборку помещали в стеклянную ячейку, которую вначале вакуумировали, затем заполняли 3 мл электролита и аргоном. В связи с чувствительностью полиацетилена к кислороду сборка ячеек и все электрохимические эксперименты выполняли в сухом аргоновом боксе. Литиевые соли предварительно сушили под вакуумом. Пропиленкарбонат сушили над молекулярными ситами, перегоняли под вакуумом и хранили электролит в аргоновом боксе над литиевой стружкой. ЦВА снимали, используя потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Контроль содержания *цис*- и *транс*-форм в полученных полиацетиленовых

пленках осуществляли методом ИК спектроскопии, используя спектрофотометр "Specord IR-75". Для аналитических целей использовали полосы поглощения 3048, 1330, 740, 440 cm^{-1} , характерные для *цис*-изомера, и 3010, 1015 cm^{-1} для *транс*-изомера [4]. Спектры дисперсии и поглощения ЭПР образцов полиацетиlena регистрировали на ЭПР спектрометре двухмиллиметрового диапазона по методике [5].

Для легирования полученных полиацетиленовых пленок использовали допанты – I_2 и 0.25 М раствор FeCl_3 в нитрометане [6]. Легирование I_2 осуществляли в газовой фазе при 60°C в течение 1 ч. После легирования пленки полиацетиlena откачивали в вакууме в течение 3 ч. Легирование пленок в 0.25 М растворе FeCl_3 в нитрометане проводили при комнатной температуре в течение 4 мин. По окончании легирования золотистые пленки тщательно промывали нитрометаном и сушили в вакууме. Электропроводность легированных образцов измеряли четырехконтактным методом.

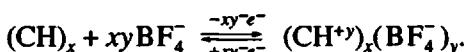
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические свойства полиацетиленовых пленок

В табл. 1 представлены основные характеристики полученных полиацетиленовых пленок.

Более высокая плотность пленок 2 и 4 позволяет получать пленки, даже если их толщина 25 мкм, что не удавалось сделать для пленки 1. На рис. 1 сопоставлены спектры пленок 4 и 1, исходных (1, 2) и после 6 месяцев хранения (3, 4). Согласно спектроскопическим данным, *цис-транс*-изомеризация и окисление в пленке 4 существенно замедлены по сравнению с пленкой 1. Так, в пленке 4 относительное содержание *цис*-звеньев по истечении 6 месяцев снижается с 97 до 95%, тогда как в пленке 1 оно падает с 97 до 66%. О масштабах окислительной деструкции этих пленок можно судить по накоплению карбоксильных групп. По истечении 6 месяцев в спектре пленки 4 появляются полосы поглощения при 1725 и 1660 cm^{-1} малой интенсивности, тогда как интенсивность тех же полос в спектре пленки 1 весьма велика.

Механизм электрохимического *p*-легирования методом ЦВА изучали в интервале потенциалов 2.5 - 4.2 В относительно литиевого электрода сравнения. Обратимый процесс заряда, где полиацетилен окисляется до поликарбкатиона, можно представить следующим уравнением:



На рис. 2 представлены ЦВА пленок 1, 2 и 4. ЦВА полиацетиленовых пленок в области 25 - 4.2 В, полученных на модифицированных катализаторах, практически совпадают с ЦВА

пленки 1, приготовленной на традиционном катализаторе $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Следует отметить, что при равной поверхности и одинаковом весе пленок на более тонких пленках 2 и 4 наблюдается увеличение высоты анодных ($E_{\text{a.a}}^1 = 3.5 \text{ В}$ и $E_{\text{a.a}}^2 = 3.7 \text{ В}$) и катодного (при 3.4 В) пиков. Положение анодных пиков и их поведение совпадают с литературными данными [7], согласно которым происходит двустадийное внедрение ионов BF_4^- , контролируемое диффузией, в полимерную матрицу. На первой стадии ($E_{\text{a.a}}^1$) происходит внедрение BF_4^- в межфибриллярное пространство, на второй стадии ($E_{\text{a.a}}^2$) внедрение аниона в фибриллы, состоящие из плотно упакованных цепочек полиацетилена. Пики внедрения имеют хорошо выраженную форму, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности тонких пленок. Однако с увеличением скорости развертки потенциала от 10^{-3} до 10^{-2} В/с на вольтамперограмме остается лишь один пик внедрения BF_4^- , причем потенциал этого пика смещается в более анодную область (3.9 - 4 В), а пик выделения допанта смещается к 3.3 В. Высота пиков (мА) внедрения и удаления линейно изменяется в зависимости от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Для пленки 3 расположение анодного и катодных пиков аналогичное, но токи в 2-5 раза меньше, чем для пленок 2 и 4. Пленка 3, так же как и пленка 1, подвергается сильной деструкции в течение первого месяца хранения, что ясно видно по исчезновению пиков на ЦВА и уменьшению площадей под анодной и катодной кривыми. Эти данные согласуются с ЭПР исследованиями и низкой проводимостью при легировании этой пленки. Наоборот, вид ЦВА пленок 2 и 4 после хранения в течение 6 месяцев меняется незначительно. Для пленок 1 такой эффект стабилизации достигается облучением их γ -квантами или электронным пучком дозой 75 Мрад [8]. На основании этих экспериментальных данных можно сделать вывод, что изобутильные заместители в полиялкилалюмоксанах предпочтительнее этильных. При использовании в качестве сокатализаторов полизобутилалюмоксанов с $M = 470, 900$ скорость собственного роста пленки и скорость конформационных изменений полиацетиленовых цепей при упаковке сопоставимы, что позволяет получать кристаллические, хорошо ориентированные, плотные пленки с хорошими электрохимическими характеристиками.

ЭПР исследования полиацетиленовых пленок

Пленки 1, 2 и 3 в трехсантиметровом диапазоне демонстрируют симметричный одиничный спектр с шириной линии между пиками $\Delta H_{pp} = 7 \text{ Гц}$ и $g = 2.0027$. В двухмиллиметровом диапазоне в спектре ЭПР происходит проявление анизотро-

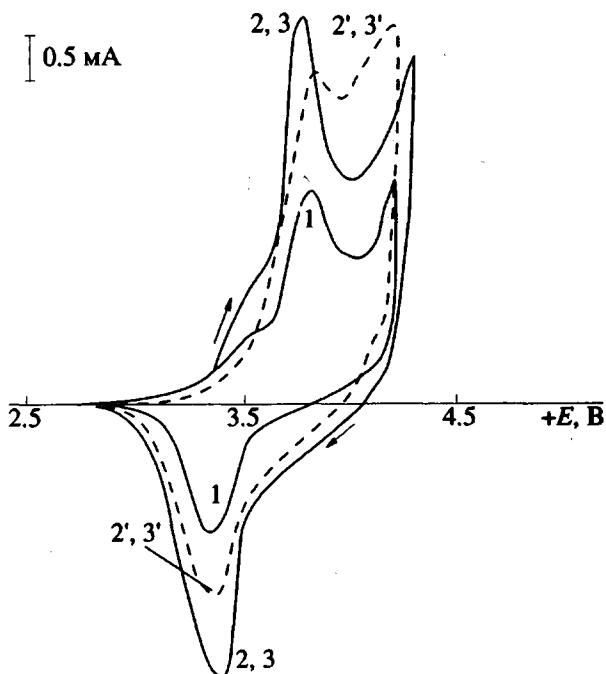


Рис. 2. ЦВА пленок 1 (1), 2 (2, 2') и 4 (3, 3') в 0.5 M LiBF_4 в пропиленкарбонате при скорости развертки 10^{-3} В/с . 2', 3' – пленки после хранения в течение 6 месяцев.

пии g -фактора, указывающее на локализацию paramagnитных центров (ПЦ) на полимерной цепи. Определенные по спектрам ЭПР магнитные параметры ПЦ в полиацетилене составили: $g = 2.00267$ ($g_\perp = 2.00283$; $g_\parallel = 2.00236$); величина ΔH_{pp} пленок 1, 2 и 3 составила 12.0; 8.0 и 12.0 Гц соответственно. Последний факт может свидетельствовать о меньшем разбросе локальных полей микроокружения ПЦ во втором образце, т.е. о его большей кристалличности.

Как и в предыдущей работе [5], релаксационные параметры образцов полиацетилена определялись по их спектрам ЭПР, зарегистрированным при быстром адиабатическом прохождении резонансных условий в температурном интервале 90 - 330 К. На рис. 3 (прямые 1 - 3) приведены тем-

Таблица 1. Свойства полиацетиленовых пленок

Сокатали- затор	Плот- ность, $\text{г}/\text{см}^3$	Тол- щина, $\mu\text{м}$	Содержание цис-звеньев, %	Допант	Проводимость, $\Omega^{-1}/\text{см}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	0.400	90	97	I_2	3
ПИБА-470	0.630	40	98	I_2 ; FeCl_3	100, 160
ПЭА-560	0.520	60	96	I_2	0.01
ПИБА-900	0.770	35	97	FeCl_3	59

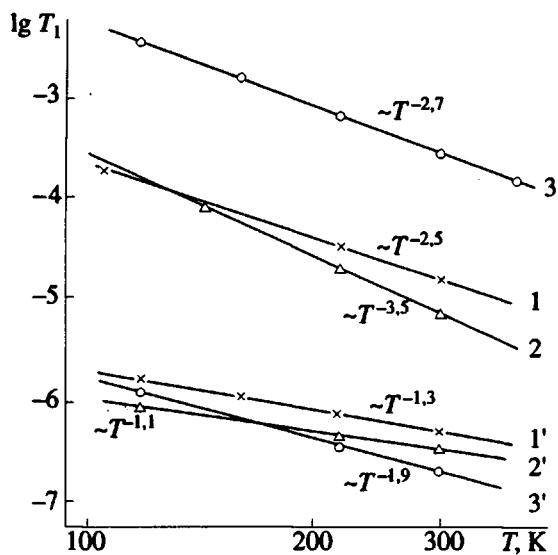


Рис. 3. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации ПЦ в образцах полиацетилена 1(1), 2(2) и 3(3), а также транс-полиацетилена 1(1'), 2(2') и 3(3').

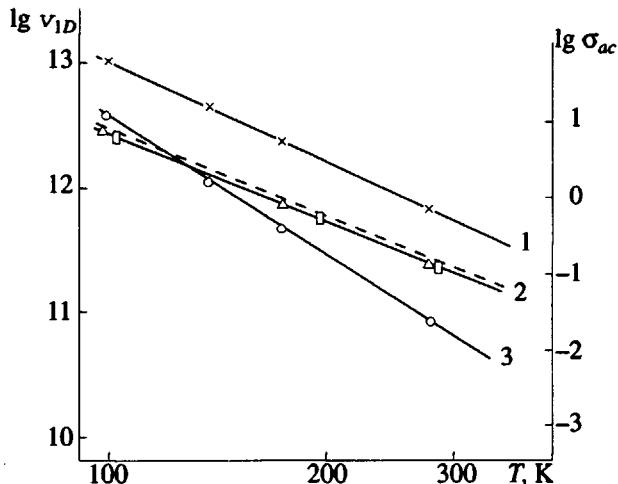


Рис. 4. Температурные зависимости скорости 1D диффузии нейтральных солитонов v_{1D} в образцах транс-полиацетилена 1(1), 2(2), 3(3) и высокочастотной электропроводности образца 2 транс-полиацетилена, вычисленной по формуле (2).

тературные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 образцов цис-полиацетилена. Видно, что зависимости $T_1(T)$ образцов 1 и 2 близки, а величина T_1 образца 3 существенно выше во всем температурном интервале. Ранее было показано, что изменение структуры полиацетилена приводит к уменьшению скорости происходящих в полимере релаксационных процессов [5]. На этом основании можно сделать предположение о существенно меньшей кристалличности образца 3, а также меньшей степени упаковки цепей в этом полимере. При цис-транс-изомеризации в полиацетилене

происходит размораживание квазиодномерного диффузионного движения малой части (~5% от общего количества) пиннингованных солитонов, приводящее к появлению в спектре ЭПР двухмиллиметрового диапазона синглетной линии с $g = 2.00268$, соответствующей интегральной интенсивности. Принимая во внимание аддитивность структурных и электродинамических характеристик обоих изомеров полиацетилена, можно проверить изложенное выше предположение путем соотставления релаксационных и динамических свойств транс-полиацетилена, полученных термической обработкой исходных образцов цис-полиацетилена. На рис. 3 (прямые 1'-3') приведены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации указанных образцов транс-полиацетилена. Представляя величину T_1 в функциональном виде $T_1 = AT^{-\alpha}$, можно вычислить константу α . Она равна для образцов транс-полиацетилена 1, 2 и 3 соответственно 1.3; 1.1; 1.9. Как известно, для локализованных ПЦ полимеров, в которых протекают рамановские релаксационные процессы, величина $\alpha = 2$ [9]. Заметное уменьшение этой величины при цис-транс-изомеризации является свидетельством увеличения длины π -сопряжения, приводящее к ускорению электродинамических процессов и уменьшению T_1 за счет размораживания квазиодномерной подвижности части солитонов. В этом случае скорость диффузии солитонов может быть вычислена по формуле [10]

$$v_{1D} = \left[\frac{3.4 \times 10^{10} (2.7 \times 10^4 n + 1)}{T_{1c}^{-1} - T_{1t}^{-1}} \right]^2, \quad (1)$$

где T_{1c} и T_{1t} – времена спин-решеточной релаксации транс- и цис-полиацетилена соответственно.

На рис. 4 представлены температурные зависимости скорости 1D диффузии нейтральных солитонов $v_{1D}(T)$ изученных образцов транс-полиацетилена, вычисленные по формуле (1). Как и в работе [6], полученные зависимости могут быть аппроксимированы функцией высокочастотной электропроводности

$$\sigma_{ac}(T) = K_1 T^{-1} [\ln(K_2 T^{-k-1})]^4. \quad (2)$$

Показанная на рис. 4 такая аппроксимация для изученных образцов транс-полиацетилена свидетельствует о реализации в них механизма изоэнергетического межсолитонного межцепного переноса электрона, предложенного Кивельсоном [11]. В рамках этого механизма вероятность переноса электрона, а следовательно и электропроводность образца, обратно пропорциональна k . Из анализа рис. 3 следует, что коэффициент k для образцов транс-полиацетилена 1, 2 и 3 составил соответственно 11.0; 10.1; 12.6. Это указывает на лучшие электродинамические характеристики второго образца. Действительно, высокочастотная электропроводность образца 2, вычисленная

по формуле (2) ($K_1 = 4.2 \times 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ К, $K_2 = 1.4 \times 10^{35} K^{k+1}$ [10], $T = 300$ К), составила 0.41 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, а для образцов 1 и 3 0.15 и 0.001 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ соответственно.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать заключение, что пленки, синтезированные на каталитической системе Ti(O₂C₄H₉)₄—полиизобутилалюмоксан, по упорядоченности и степени упаковки цепей превосходят соответствующие пленки полиацетилена, полученного известным методом Ширакавы. Кроме того, перевод полиацетилена в *транс*-форму позволяет получить покрытие с повышенными электродинамическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaneto K., Maxfield M., Nairus D.P., MacDiarmid A.G., Heeger A.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982. V. 78. P. 3417.
2. Catellani M., Destri S., Bolognesi A. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. S. 1945.
3. Shirakawa H., Ao T., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed. — 1974. V. 12. No. 1. P. 11.
4. Shirakawa H., Ikeda S. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 231.
5. Пелех А.Е., Криничный В.И., Брезгунов А.Ю., Ткаченко Л.И., Козуб Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1731.
6. Munardi A., Theophilou N. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 395.
7. Scrosati B. // Prog. Solid State Chem. 1988. V. 18. P. 1.
8. Tkachenko L.I., Kozub G.I., Zueva A.Ph. // Senth. Met. 1991. V. 40. P. 173.
9. Курзин С.П., Тарасов Б.Г., Фаткуллин Н.Ф., Асеева Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 117.
10. Krinichnyi V.I., Pelech A.E., Tkachenko L.I., Kozub G.I. // Synth. Met. 1992. V. 46. P. 1, 13.
11. Kivelson S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 3798.

Synthesis and Properties of Polyacetylene Formed Using Ti(OBu)₄—Polyalumoxane Catalysts

L. I. Tkachenko, M. K. Makova, V. I. Krinichnyi, O. S. Roshchupkina,
G. I. Kozub, I. M. Khrapova, and G. P. Belov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract — Polyacetylene films were synthesized using homogeneous catalytic systems based on Ti(O—C₄H₉)₄, Al(C₂H₅)₃, poly(isobutylalumoxanes) (MM = 470, 900) and poly(ethylalumoxane) (MM = 560). The physicochemical characteristics of these films were studied with IR spectroscopy, 2-mm ESR, cyclic voltammetry, and conductometry. Polyacetylene synthesized using Ti(O—C₄H₉)₄—poly(isobutylalumoxane) (MM = 900) catalyst has a higher density, a lower rate of oxidation and ageing, and more stable electric properties after six months of storage in argon at 0°C.