

УДК 541(15+64).542.943

## ПРОЦЕССЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ В ПЛЕНКАХ *цис*-ПОЛИАЦЕТИЛЕНА, ОБЛУЧЕННЫХ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

© 1997 г. О. С. Рощупкина, Л. И. Ткаченко, О. Н. Ефимов

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская область, п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 12.05.96 г.

Принята в печать 26.05.96 г.

Методом ИК-спектроскопии изучено влияние облучения пучком электронов на процессы *цис*-*транс*-изомеризации и окисления в пленках полиацетилена. Обнаружено, что радиационная обработка пленок стабилизирует исходную *цис*-конформацию полиацетилена и затрудняет окислительную деструкцию полимерных цепей. Особенно четко эффект конформационной стабилизации проявляется при длительном хранении облученных пленок в инертной атмосфере при низких температурах; при высоких температурах эффект проявляется значительно слабее.

Практическое использование *цис*-полиацетилена затруднено из-за нестабильности его характеристик вследствие самопроизвольного конформационного перехода молекул из *цис*- в *транс*-форму и окисления полимера. Такое “структурно-химическое старение” *цис*-полиацетилена приводит в конечном счете к ненадежности электрохимических устройств на его основе [1]. Можно ожидать, что введение некоторого количества межцепочечных сшивок путем радиационно-химической обработки полимера будет способствовать повышению конформационной стабильности цепей *цис*-полиацетилена вследствие ограничения их подвижности. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучено влияние облучения электронным пучком на *цис*-*транс*-изомеризацию и окислительные превращения в пленках *цис*-полиацетилена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки *цис*-полиацетилена получали по методу Shirakawa [2]. Толщину пленок регулировали, меняя продолжительность полимеризации. Полученные пленки многократно отмывали сухим толуолом и сушили под вакуумом. Эластичные, с блестящей серебристой поверхностью пленки полиацетилена хранили в ампулах под сухим аргоном при  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Радиационно-химическую обработку пленок полиацетилена проводили пучком электронов 3.5 МэВ на линейном электронном ускорителе У-12. Три различные дозы облучения (50, 75, 100 Мрад) обеспечивали длительностью облучения (5, 10, 15 мин) при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup>. Во избежание разогрева пленок при облучении ампулы с образцами охлаждали в струе паров кипящего азота. В настоящей работе приведены результаты, полученные на пленке *цис*-полиацетилена толщиной 90 мкм,

облученной дозой 75 Мрад и показавшей наибольшую стабильность электрохимических характеристик [1].

Изомерный состав макромолекул полиацетилена в необлученных и облученных пленках определяли методом ИК-спектроскопии из соотношения интенсивностей полос поглощения *цис*-изомера 3048, 1325, 735, 440 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CH}}$ ,  $\delta_{\parallel\text{CH}}$ ,  $\delta_{\perp\text{CH}}$ ,  $\kappa_{\text{CCC}}$ ) и *транс*-изомера 3015, 1015 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CH}}$ ,  $\delta_{\perp\text{CH}}$ ) [3]. В каждом случае использовали ту пару полос, интенсивность которых соответствовала правильной передаче зависимости их оптической плотности от концентрации изомерных звеньев в полимере в рамках закона Бугера–Ламберта–Бера [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Превращения в пленках *цис*-полиацетилена под действием облучения электронным пучком*

Из сравнения ИК-спектров необлученной и облученной пленок (рис. 1, кривые 1 и 3) видно, что интенсивность полос поглощения *цис*-изомера 3048, 1325, 735 и 440 см<sup>-1</sup> в результате облучения несколько снизилась, интенсивность полос поглощения *транс*-изомера 3015 и 1015 см<sup>-1</sup> возросла и появилась полоса поглощения при 1290 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебанию  $\delta_{\parallel\text{CH}}$  *транс*-конформации цепи полиацетилена. Интенсивность полосы поглощения комбинированного колебания  $\kappa_{\text{CCC}} + \delta_{\parallel\text{CH}}$  *цис*-изомера при 1795 см<sup>-1</sup> также несколько снизилась. Данные показывают, что облучение полиацетилена пучком электронов приводит к некоторому уменьшению содержания *цис*-звеньев в полимере.

Обращает на себя внимание появление в спектре облученной пленки полосы поглощения 890 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к колебаниям

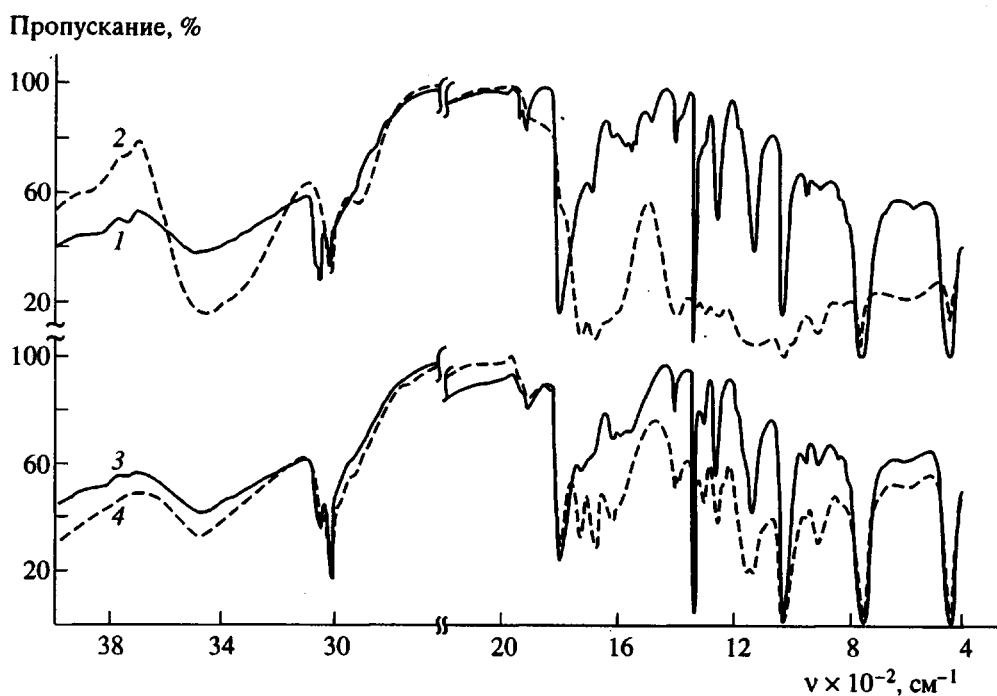


Рис. 1. ИК-спектры поглощения необлученных (1, 2) и облученных пленок *цис*-полиацетилена (3, 4). 1, 3 – исходные пленки; 2, 4 – после выдержки в атмосфере аргона при  $-10^{\circ}\text{C}$  в течение полугода.

пероксидных мостиков  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=$  между полимерными цепями [5, 6]. Следовательно, молекулы кислорода, обратимо адсорбированные в полимере [7], в условиях облучения электронным пучком вступают в химическую реакцию окисления *цис*-полиацетилена.

#### Медленные структурно-химические превращения в облученных пленках *цис*-полиацетилена

Сравнение спектров необлученного и облученного образцов полиацетилена, выдержаных в инертной атмосфере при  $-10^{\circ}\text{C}$  в течение полугода, показывает, что *цис-транс*-изомеризация и окислительная деструкция в этих образцах прошли в различной степени (рис. 1, кривые 2 и 4). Так, если в спектре облученной пленки интенсивность полос поглощения *цис*-изомера  $3048, 1325, 735$  и  $440\text{ cm}^{-1}$  снизилась незначительно, то в спектре необлученной пленки первая полоса исчезла вообще, интенсивность остальных полос существенно снизилась. Количественная оценка относительного содержания *цис*-изомера в зависимости от продолжительности выдержки показывает (рис. 2), что в облученном образце за полгода содержание *цис*-звеньев снижается с 90 до 88%, тогда как в необлученном – за это же время содержание *цис*-звеньев падает с 97 до 66%. Таким образом, облучение полиацетилена электронным пучком дозой 75 Мрад приводит к существенному торможению процесса *цис-транс*-изомеризации в условиях длительного хранения полимера при пониженной температуре. Представляет интерес поведение полосы поглощения комбинированного колебания  $1795\text{ cm}^{-1}$ . В спектре облученного образца эта полоса сохраняется, в спектре необлученного – исчезает, т.е. в необлученной пленке полиацетилена

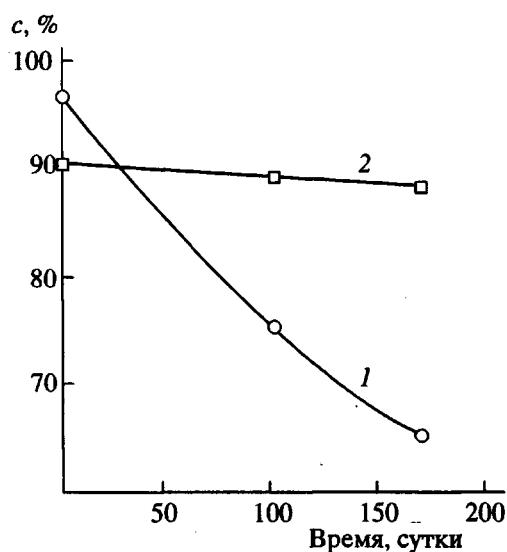


Рис. 2. График изменения относительного содержания *цис*-звеньев в необлученной (1) и облученной (2) пленках *цис*-полиацетилена в зависимости от времени выдержки.

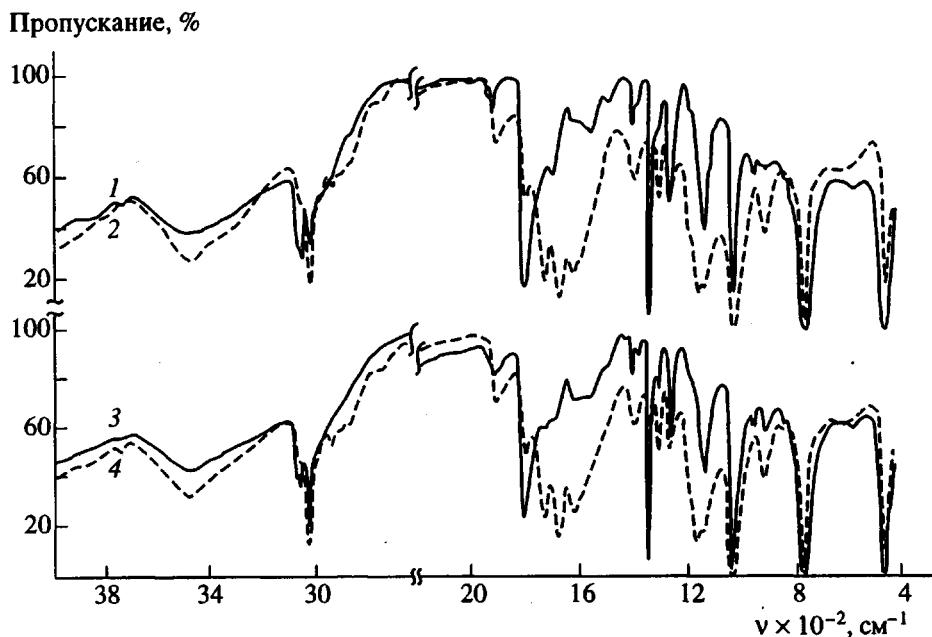


Рис. 3. ИК-спектры поглощения необлученных (1, 2) и облученных пленок цис-полиацетилена (3, 4). 1, 3 – исходные пленки; 2, 4 – после отжига в атмосфере аргона при 80°C в течение 4 ч.

протяженность последовательностей цис-звеньев в полимерных цепях становится настолько короткой, что комбинированное колебание при 1795 см<sup>-1</sup> не возникает.

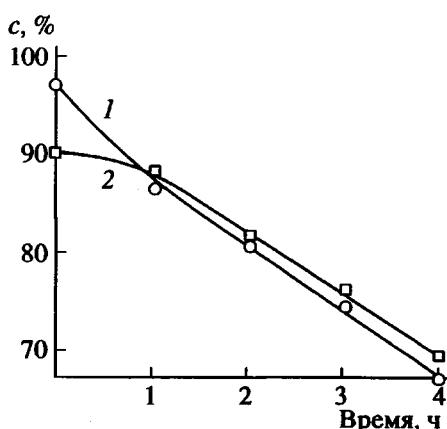
Из сравнения ИК-спектров, представленных на рис. 1, видно, что процессы окисления в облученной и необлученной пленках полиацетилена протекают с различной интенсивностью. По истечении полугода в спектре облученного полиацетилена в дополнение к полосе пероксидной группы при 890 см<sup>-1</sup> появляются полосы поглощения еще двух кислородсодержащих групп: карбоксильной

$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$  при 3355, 1725, 1375 и 1140 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\delta_{\text{OH}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$ ) и альдегидной  $\text{O}=\text{C}-\text{H}$  при 2925 и 1670 см<sup>-1</sup>

( $\nu_{\text{CH}}$  и  $\nu_{\text{C=O}}$ ) [5, 6]. Полоса при 1610 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к валентному колебанию связи C=C, сопряженной со связью C=O, что объясняет ее высокую интенсивность. В отличие от облученного в необлученном полиацетилене содержание кислородсодержащих групп настолько велико, что соответствующие им уширенные из-за водородных связей интенсивные полосы поглощения, перекрываясь, образуют поглощение с общим контуром 1400–400 см<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 2).

На основании изложенного выше можно заключить, что облучение пленок полиацетилена электронным пучком тормозит как цис-транс-изомеризацию в полимерных цепях, так и окисление полимера в условиях низких температур.

Учитывая представления о важной роли структурно-физических характеристик полимерных матриц в окислении и деструкции карбоцепных полимеров [7], на основании полученных данных можно предположить, что скорость реакции окисления полиацетилена лимитируется конформационной подвижностью полимерных цепей. При этом конформационная подвижность может контролировать как транспорт кислорода в полимерной матрице, так и возможность перегибридизации атомных орбиталей атома С в переходном состоянии при отрыве атома Н от связи C–Н полимерной цепи [8]. В случае полиацетилена при отрыве атома Н  $sp_2$ -гибридизация атома С должна переходить в  $sp$ -гибридизацию с увеличением валентного угла C–C–C от 120° до 180° и соответствующим удлинением полимерной цепи. Согласно литературным данным [7], переход полиацетилена из цис- в транс-форму также сопровождается удлинением полимерной цепи вдоль оси С от 4.38 до 4.92 Å в пределах одной кристаллографической ячейки. По-видимому, облучение пленок полиацетилена пучком электронов дозой 75 Мрад приводит к образованию попечных сшивок между соседними цепями полиацетилена, которые при пониженных температурах и умеренных амплитудах тепловых колебаний атомов ограничивают возможность удлинения полимерных сегментов вдоль оси С, необходимого как для реализации цис-транс-конформационного перехода, так и для реакции окисления полимера.



**Рис. 4.** График изменения относительного содержания с цис-звеньев в необлученной (1) и облученной (2) пленках цис-полиацетилена в зависимости от времени отжига образца.

#### Структурно-химические превращения цис-полиацетилена при отжиге

Из сравнения спектров облученной и необлученной пленок полиацетилена, выдержаных в течение 4 ч при 80°C (рис. 3) можно видеть, что в обеих пленках цис-транс-изомеризация протекает примерно одинаково. Так, в спектрах обеих пленок уменьшаются интенсивности полос поглощения цис-изомера 3048, 1795, 1325, 735, 440 см<sup>-1</sup>, возрастают интенсивности полос поглощения транс-изомера 3015, 1290, 1015 см<sup>-1</sup> и появляются полосы поглощения кислородсодержащих групп: пероксидной 890 см<sup>-1</sup>, карбоксильной 3335, 1720, 1375, 1140 см<sup>-1</sup> и альдегидной 2925, 1665 см<sup>-1</sup>.

Количественная зависимость относительного содержания цис-звеньев полиацетилена от продолжительности отжига, представленная на рис. 4, показывает, что изомеризация в облученной пленке протекает все-таки медленнее, чем в необлученной. После пересечения кривых в точке, соотв-

ствующей часовому отжигу, кривая облученного полиацетилена идет выше кривой необлученного и со временем расходжение между ними увеличивается. Тот факт, что в спектрах обеих пленок полиацетилена после отжига сохраняется полоса поглощения 1795 см<sup>-1</sup>, свидетельствует о наличии в полимере достаточно протяженных последовательностей цис-звеньев.

Эти данные указывают на то, что с ростом температуры, и соответственно амплитуд тепловых колебаний атомных групп тормозящее влияние межцепочных сшивок на конформационные переходы и окисление полиацетилена существенно уменьшается, хотя и не исчезает полностью.

Проведенные исследования показывают, что облучение цис-полиацетиленовых пленок пучком электронов увеличивает их стабильность по отношению к процессам цис-транс-изомеризации и окислительной деструкции. При этом эффект конформационной стабилизации наиболее четко выражен при низких температурах, хотя и при высоких сохраняется тенденция к стабилизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tkachenko L.I., Kozub G.I., Zueva A.Ph., Roshchupkina O.S., Efimov O.N., Khidekel' M.L. // Synth. Met. 1991. V. 40. № 2. P. 1733.
2. Ito I., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Sci. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
3. Chen Z., Shen Z., Lin M., Ski M. // Makromol. Chem. 1987. V. 188. № 11. S. 2687.
4. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. С. 257.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 23.
6. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.А. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. С. 77.
7. Симон Ж., Андре Ж.Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. С. 194, 201.
8. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2122.

## Isomerization and Oxidation of Electron-Irradiated cis-Polyacetylene Films

O. S. Roshchupkina, L. I. Tkachenko, and O. N. Efimov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The *cis-trans* isomerization and oxidation processes in polyacetylene films irradiated with an electron beam were studied by IR spectroscopy. It was found that the radiation treatment of the films stabilizes the initial *cis* conformation and hinders the oxidative destruction of polymer chains. The effect of conformational stabilization is most clearly manifested upon a prolonged storage of irradiated films in an inert atmosphere at low temperatures, and is much less pronounced at elevated temperatures.