

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИШЯН, Л. Г. РАШИДЯН, Ш. К. АВАНЗЯН,
Э. Р. АРАКЕЛОВА и А. С. ВАГАНСАРЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 17 III 1987

Показано, что структура полиацетилена (ПАц) зависит от условий синтеза—растворителя и концентрации катализатора. Найдено, что полимер с большим размером кристаллита медленнее подвергается окислению.

С помощью данных рентгеноструктурных исследований, сканирующего электронного микроскопа и ИК спектров охарактеризованы морфология, структура и свойства ПАц.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Одним из доступных и технологически легко осуществимых методов стереоспецифической полимеризации ацетилена является процесс на каталитической системе, содержащей соли кобальта в сочетании с боргидридом натрия [1]. От скорости образования макромолекул и их кристаллизации зависит дальнейшая организация полимерных цепей. Исходя из этого изменения концентрации катализатора, типа растворителя и некоторых других факторов будут влиять на кристалличность и морфологию ПАц. Более того, по данным работы [2], различные морфологические характеристики могут быть получены в разных частях одного и того же образца из-за эффектов растворителя, расширения и сжатия образцов из-за локального нагрева. В работах последних лет однозначно показано, что пленки стереорегулярного ПАц состоят из запутанных фибрилл, в которых независимо от каталитической системы оси макромолекул направлены вдоль оси фибрилл [3], в отличие от ранее предполагаемых ламелярных структур [4].

Целью работы является нахождение закономерностей изменения структуры и морфологии ПАц в зависимости от условий проведения процесса (влияние растворителя и концентрации катализатора), а также связи между структурой и некоторыми свойствами полученных полимеров.

Как было показано раньше [1], полимеризацию ацетилена при низкой температуре в присутствии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2-\text{NaBH}_4$ можно проводить в ряде органических растворителей. Исследования показали, что в ряде растворителей—ДМФА, ТГФ, ПК (пропиленкарбонат), ГМФТ, диоксан—синтез осуществляется при достаточно умеренных температурах с образованием фибриллярной морфологии, кроме диоксана, в котором фибриллы не обнаружены. Диаметр фибрилл ПАц, полученного в ДМФА и ТГФ, достигает значения 1300 Å (рис. 1а) и падает с уменьшением концентрации катализатора. В растворе ПК диаметр фибрилл ПАц достигает значения 360 Å (рис. 1б) и слабо изменяется от концен-

трации катализатора. Выход, размер кристаллита ПАц, оцененный на дифракционной картине для наиболее интенсивного рефлекса в районе $2\theta = 23-25^\circ$, в указанном ряду растворителей падает (табл. 1). Исследование кристалличности образцов ПАц, полученных в ДМФА, ТГФ и ПК, показало, что с уменьшением концентрации катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ от 0,1 до 0,05% размер кристаллита в ДМФА и ПК увеличивается и одновременно наблюдается увеличение числа наблюдаемых рефлексов. Дальнейшее снижение концентрации приводит к снижению как размера кристаллита, так и числа обнаруженных рефлексов. Размер же кристаллита у ПАц, полученного в ТГФ, наибольший при 0,03% концентрации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Из данных дифрактограмм ПАц, полученных в различных средах (табл. 1), следует, что полимер с содержанием до 87% *цис*-изомеров с характерными межплоскостными расстояниями ($d = 3,80; 2,85; 2,17 \text{ \AA}$) [5] получается в ДМФА. Полимер, полученный в диоксане, с размером кристаллита 75 \AA имеет рефлексы с $d = 3,72; 3,56 \text{ \AA}$, которые могут быть приписаны *транс*-изомеру [6] ПАц. Преимущественное содержание *транс*-изомеров следует и из рефлексов ПАц, полученных в ПК и ТГФ (табл.). Это связано как с влиянием растворителя, так и с техникой приготовления образцов для рентгеноструктурных исследований, при которых происходит частичная *цис-транс*-изомеризация ПАц. В расчетах изомерного состава *транс*-цисоидный изомер приписывают *транс*-форме, в то время как в рентгенограммах этот изомер изоморфен *цис*-трансоидной форме и относится к кристаллической решетке *цис*-изомера. Отсутствие на дифрактограммах образцов ПАц, полученных в ДМФА, рефлексов *транс*-изомера объясняется, по-видимому, тем, что *транс*-цисоидных изомеров больше, чем *транс*-трансоидных, а в ПК и ТГФ наблюдается обратная картина. [7]. Рефлексы ПАц, приведенные в табл., в основном соответствуют литературным данным [5, 6], кроме рефлексов $3,17-3,20 \text{ \AA}$, которые, по-видимому, характеризуют некую новую модификацию ПАц [8].

Столь значительное влияние на структуру ПАц среды, концентрации катализатора и ряда других факторов, таких как температура, время старения катализатора и даже порядок прибавления компонентов катализатора, позволяет предположить, что катализ осуществляется на поверхности каталитического кластера, образующегося при восстановлении Co^{2+} . Стабильность кластера зависит от лигандной оболочки, формирующейся в процессе приготовления и созревания катализатора [9]. Для проведения полимеризации необходима «стереохимическая» нежесткость молекул, т. е. легкость обмена лигандов на ацетилен. Повышение стабильности кластера приводит к падению его активности, что и наблюдается в среде ДМФА и ГМФТ; в последнем случае полимеризация практически не идет.

Изменения в структуре ПАц, вызванные условиями синтеза, сказываются и на свойствах полученных пленок. ПАц, полученный методом напыления или поливом из жидкой фазы с плотностью $0,6-0,7 \text{ г/см}^3$, обеспечивает свободный доступ кислорода к фибриллам и поэтому легко окисляется на воздухе. Скорость окисления пленок ПАц на воздухе не ограничивается диффузией кислорода в межфибрилляр-

ные пустоты, но лимитируется диффузией в объем самой фибриллы. Поэтому исследование скорости окисления позволяет уловить влияние морфологии и кристалличности на стабильность пленок к окислению на воздухе. По данным ИК спектров, в процессе окисления обнаруживаются поглощения в областях 1680 и 1720 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям карбонильных групп α,β -ненасыщенных и изолированных кетонов [10]. Кинетика окисления изучалась по изменению интенсивностей полос поглощения карбонильных групп. Получены линейные зависимости $\frac{D_{\infty} - D_t}{D_{\infty}}$ от времени, где D_{∞} получена экспериментально при окислении пленок в течение 4 месяцев. Как следует из рис. 2, скорость окисления, определенная по полосе 1680 см^{-1} , наибольшая для полимера, полученного в ТГФ, и наименьшая для полимера, полученного в ДМФА. Скорость образования изолированных кетонов (1720 см^{-1}) приблизительно одинакова в перечисленных растворителях.



Рис. 1. Морфология ПАц, полученного в: а) ДМФА, б) ПК. Увеличение $\times 28000$.

Условия проведения синтеза и свойства ПАц

Таблица

| Растворитель | Концентрация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | Выход кат., г/г | Размер кристаллита, Å | Межплоскостные расстояния d , Å | Увеличение массы прессованных таблеток ПАц на воздухе через 4 месяца, % |
|--------------|---|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|---|
| ДМФА | 0,10 | 29 | 114 | 3,78; 2,85; 2,18 | 4,00 |
| " | 0,05 | 42 | 130 | 3,80; 3,20; 2,85; 2,18 | |
| " | 0,03 | 26 | 105 | 3,78; 2,87; 2,17 | |
| ТГФ | 0,10 | 19 | 104 | 3,73; 2,80 | 5,50 |
| " | 0,05 | 32 | 104 | 3,74; 2,83; 2,16 | 5,38 |
| " | 0,03 | 30 | 110 | 3,73; 3,17; 2,15 | 4,50 |
| ПК | 0,10 | 17 | 88 | 3,64; 3,18; 2,79 | 6,00 |
| " | 0,05 | 26 | 110 | 3,74; 3,17; 2,83; 2,12 | |
| " | 0,03 | 22 | 98 | 3,64; 3,17; 2,12 | |

Стабильность ПАц, полученного в указанных растворителях, определялась также по поглощению кислорода прессованными таблетками на воздухе (по привесу табл.). Скорость окисления таблеток замедляется из-за ограниченной диффузии кислорода. Исследование изменения соотношений изомеров при старении пленок ПАц на воздухе, определенных по интенсивностям полос поглощения 740 см^{-1} для *цис*- и

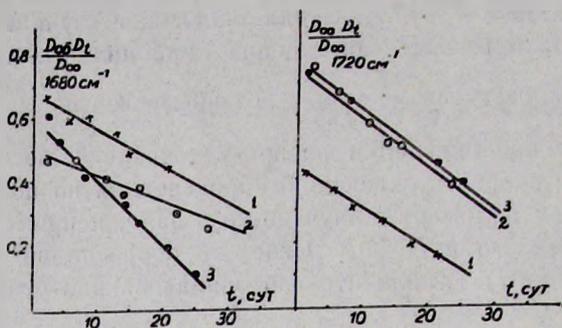


Рис. 2. Кинетика окисления на воздухе пленок ПАц, полученных в: 1 — ПК, 2 — ДМФА, 3 — ТГФ. $D_{\infty \text{ПК}} = 3,1462$; $D_{\infty \text{ТГФ}} = 1,5261$; $D_{\infty \text{ДМФА}} = 0,5307$ (163 см^{-1}) $D_{\infty \text{ПК}} = 1,5493$; $D_{\infty \text{ТГФ}} = 1,224$; $D_{\infty \text{ДМФА}} = 0,3710$ (1720 см^{-1}).

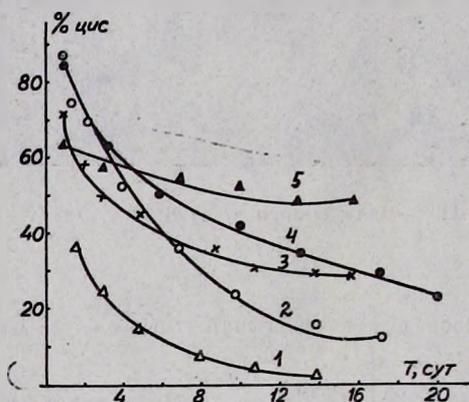


Рис. 3. Изменение содержания *цис*-изомера во времени на воздухе. ПАц, полученный в: 1 — диоксане, 2 — спирте, 3 — ТГФ, 4 — ДМФА, 5 — ПК.

1015 см^{-1} для *транс*-изомеров (С-Н внеплоскостные деформационные колебания), позволяет заключить, что условия полимеризации оказывают значительное влияние и на скорость изомеризации ПАц. Как видно из рис. 3, изомеризация ПАц, полученного в диоксане, почти полностью завершается на 13 сутки, в спирте же — на 36 сутки (90,1% *транс*-изомера), в ТГФ через тот же промежуток времени образуется 86% *транс*-изомера, в ДМФА — 75%. ПАц, полученный в ПК, практически не изменяет свой изомерный состав через 13 суток, что, по всей вероятности, объясняется наличием связанных с ПАц остатков ПК, которые способствуют структурированию полимера и затрудняют изомеризацию. Процессы окисления и изомеризации взаимосвязаны. Как следует из ра-

боты [11], *цис-транс*-изомеризация ускоряется под влиянием агентов донорно-акцепторного типа. Кислород вначале образует с ПАц КПЗ и инициирует изомеризацию; последняя сопровождается разрыхлением структуры и облегчает окисление ПАц. Таким образом, исходя из структурных особенностей ПАц можно заключить, что полимер с большим размером кристаллита медленнее подвергается окислению на воздухе.

Экспериментальная часть

Рентгенографические исследования прессованных таблеток ПАц проводили на дифрактометре ДРОН—2,0 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$). Пленки толщиной 15—20 $\mu\text{к}$ для съемки ИК спектров получены напылением ПАц на KRS-стекле (UR-20). Соотношения изомеров рассчитывали по оптической плотности полос поглощения 740 см^{-1} для *цис*- и 1015 см^{-1} —для *транс*-изомеров [12].

$$\begin{aligned} \% \text{ цис} &= 100 \% \frac{1,4D_{\text{цис}}}{1,4D_{\text{цис}} + D_{\text{транс}}} && 1,4\text{-коэффициент адсорбции} \\ \% \text{ транс} &= 100 \% \frac{D_{\text{транс}}}{1,4D_{\text{цис}} + D_{\text{транс}}} \end{aligned}$$

Таблетки ПАц для окисления готовили из мелкоизмельченного порошка под давлением 70 кг/см^2 ($\Theta = 0,7 \text{ см}$, $1 \sim 0,15\text{—}0,17 \text{ см}$).

Синтез ПАц проводили по известной методике [8].

ԼՈՒՄԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Հ. Ա. ՄԱՆԻՇԻԱՆ, Լ. Հ. ՌԱՇԻԴԻԱՆ, Շ. Կ. ԱՎԱՆՅԱՆ,
Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ և Ա. Ս. ՎԱՀԱՆՍԱՐԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիացետիլենի (ՊԱց) կառուցվածքը կախված է սինթեզի պայմաններից՝ լուծիչից, պոլիմերացման ջերմաստիճանից և կատալիզատորի կոնցենտրացիայից: Գտնված է, որ պոլիմերը, որին բնորոշ է կրիստալիտի մեծ չափեր, ավելի դանդաղ է օքսիդանում:

Ռենտգենատրոկտոգրային անալիզի, էլեկտրոնային մանրադիտակի և իկ սպեկտրների միջոցով բնութագրված են ՊԱց-ի մորֆոլոգիան, կառուցվածքը և հատկությունները:

INFLUENCE OF THE SOLVENT NATURE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYACETYLENE

H. A. MATNISHIAN, L. H. RASHIDIAN, Sh. K. AVANZIAN,
E. R. ARAKELOVA and A. S. VAHANSARIAN

It has been shown that the structure of polyacetylene (PAC) depends on the conditions of synthesis: a nature of the solvent, a temperature of polymerization and a concentration of the catalyst. It has been established that the polymer with a large size of crystallite oxidizes much slower.

On the basis of data of X-ray studies as well as scanning electronic microscopy and IR spectral studies morphology, structure and properties of PAC have been characterized.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Luttinger L. B.* — Chem. Ind. (London), 1950, p. 1135. *Luttinger L. B.* — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 11, p. 1591; *Luttinger L. B., Colthup E. C.* — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 11, p. 3752.
2. *Diets W., Cukor P., Rubner M., Jopson H.* — J. Electron. Natur., 1980, v. 10, № 4, p. 683; *Diets W., Cukor P., Rubner M., Jopson H.* — Synth. Metals, 1982, v. 4, № 2, p. 191.
3. *Fincher C. R. J., Chen C. E., Heeger A. J., MacDiarmid A. C., Hastings J. B.* — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, № 3, p. 100; *Chien J. C. W., Karasz F. E., Shimamura K.* — Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012.
4. *Lieser G., Wegner G., Müller W., Enkelmann V.* — Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, № 10, p. 627; 1980, v. 1, № 10, p. 621.
5. *Baughman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Sigroratti A. Z.* — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 12, p. 5403.
6. *Chien J. C. W., Karasz F. E.* — Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012; *Robin P., Pouget J. P., Comes R., Gibson H. W., Epstein A. J.* — J. de Physique, 1993, v. 47, № 6, p. 63—77.
7. *Terlemeziyan L., Mihailov M.* — Macromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 613.
8. *Матнишян А. А., Аракелова Э. Р., Решибян Л. Г., Вигансарян А. С.* — ВМС, 1986, т. 28Б, № 5, с. 362.
9. *Купник А. Я.* — Кластеры в химии. М., Знание, 1981.
10. *Pochan J. W., Gibson R. W., Balley F. G.* — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1980, v. 18, p. 447.
11. *Yamabe T., Akagi K., Shtrakawa H., Ohzeki K., Fukui K.* — Chemica Scripta, 1981, v. 17, № 9, p. 157.
12. *Gibson H. W., Weagley R. J., Prest W. M., Mosher I. R., Kaplan S. I.* — J. de Physique, 1983, v. 44, № 6, p. C3—123.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 506—511 (1988 г.)

УДК 678.769

РАСТВОРИМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Н. Ж. ЗУРАВЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, Т. О. НАГАПЕТЯН,
Э. А. МОВСИЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение
«Полимерклея», Кировакан

Поступило 24 II 1987

Исследованы закономерности получения композиций полиацетилена полимеризацией ацетилена на каталитической системе $\text{NaNH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии поливинилбутираля и поливинилхлорида. Изучена морфология полученных композиций. Показано постепенное изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при увеличении концентрации поливинилбутираля или поливинилхлорида в исходных композициях. Обнаружена связь между морфологией и растворимостью. Получены «растворимые» композиции, представляющие собой коллоидные растворы.

Рис. 1, библи. ссылок 8.