

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., Sigrorælli 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. *Terlemezian 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., 1950, 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 полиацетиленов полимеризацией ацетиленов на каталитической системе  $\text{NaNH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии поливинилбутирала и поливинилхлорида. Изучена морфология полученных композиций. Показано постепенное изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при увеличении концентрации поливинилбутирала или поливинилхлорида в исходных композициях. Обнаружена связь между морфологией и растворимостью. Получены «растворимые» композиции, представляющие собой коллоидные растворы.

Рис. 1, библиографические ссылки 8.

Известно, что полиацетилен (ПА) обладает интересным комплексом электрофизических свойств [1, 2]. Однако возможности переработки ПА ограничены, т. к. он неплавок, нерастворим и плохо перерабатывается в пленки и изделия.

Одним из способов, позволяющих устранить указанные выше недостатки, является получение композиций, в состав которых входит ПА. Известно несколько методов получения композиций. Самым простым является смешение ПА с используемыми в промышленности полимерами [3]. Другим распространенным методом является полимеризация ацетилена в матрице другого полимера на каталитической системе Циглера-Натта [4, 5].

В настоящей работе исследовались закономерности получения композиций ПА полимеризацией ацетилена на каталитической системе  $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии поливинилбутираля и поливинилхлорида и изучена морфология полученных композиций.

### Экспериментальная часть

Композиции получали полимеризацией ацетилена в растворе поливинилбутираля (ПВБ) в этиловом спирте или поливинилхлорида (ПВХ) в тетрагидрофуране (ТГФ) на каталитической системе  $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ . Полимеризацию проводили в герметичном реакторе объемом 500 мл, соединенном через тефлоновый кран с дозатором объемом 100 мл. В реакторе готовили раствор ПВБ в этиловом спирте (или ПВХ в тетрагидрофуране). В полученном растворе растворяли необходимое количество  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , затем раствор дегазировали и охлаждали до  $-80^\circ$ . После охлаждения в раствор пропускали необходимое количество ацетилена. В дозаторе готовили раствор  $\text{NaBH}_4$  в этиловом спирте (ТГФ), который дегазировали и охлаждали до  $-80^\circ$ . Охлажденный раствор  $\text{NaBH}_4$  через тефлоновый кран добавляли в реактор. Полученную реакционную смесь перемешивали и выдерживали 10—30 мин при  $-80^\circ$ , затем температуру повышали до  $-70$  ( $-20^\circ$ ), после чего начиналась полимеризация ацетилена. При заданной температуре полимеризация продолжалась от 30 мин до 4-х ч. Концентрации реагентов и компонентов катализатора меняли в интервале:  $\text{NaBH}_4$ —от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от  $3,4 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ацетилен—0,1—1 моль/л. Концентрации ПВБ варьировали от 0,2 до 1,5 масс.%, а ПВХ—от 0,2 до 10 масс. %.

Этиловый спирт очищали по стандартной методике [6]. Ацетилен очищали пропусканием через серную кислоту, колонки с активированным углем, пятиокисью фосфора, едким кали с последующим 2-кратным перемораживанием в вакууме.  $\text{NaBH}_4$  хранили в инертной атмосфере. Активность  $\text{NaBH}_4$  определяли титрованием по стандартной методике [7].  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «х. ч.» в виде кристаллогидрата использовали без специальной очистки. Промышленный ПВБ ГОСТ 9439—73 содержал 25% гидроксильных групп. ПВХ марки ПВХ-С-70.

Пленки ПА получали поливом из обработанной суспензии или раствора на горизонтальную подложку с последующей сушкой или рас-

пылением суспензии в токе инертного газа. Толщина пленок составляла 10—30 мкм. Толщину пленок определяли на приборе ВТ-30Н. Электронно-микроскопические исследования поверхности проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-35С фирмы «Джеол» (Япония). Предварительно на поверхность пленки напылялся слой золота толщиной 200 Å. Исследование суспензий проводили на просвечивающем электронном микроскопе марки ЭМВ-100 Å.

ИК спектры в области 400—4000 см<sup>-1</sup> снимали на приборе JR-75 Карл-Цейс-Иена на пленках, нанесенных на стекла KRS. Для всех образцов применяли пленочные образцы толщиной 10—30 мкм. Содержание ПВБ контролировали по ИК спектрам, а ПВХ—по элементному анализу.

### Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что полимеризация ацетилена в растворе ПВБ протекает в тех же условиях, что и в чистом растворителе. Для серии опытов, проведенных при концентрациях ацетилена 1 моль/л:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $3,42 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{NaNH}_4$ — $1,05 \cdot 10^{-2}$  моль/л и концентрациях ПВБ 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5 масс. % было показано, что в результате полимеризации получается двухфазная система. Первая фаза представляет собой структурированный гель темно-вишневого цвета, содержащий композицию ПВБ с ПА в этиловом спирте. Вторая фаза—прозрачный или окрашенный раствор. В прозрачном растворе не было обнаружено следов ПВБ. Интенсивность окраски раствора возрастала при увеличении концентрации ПВБ в реакционной смеси. С увеличением концентрации ПВБ от 0,2 до 1,5 масс. % в композиции падает скорость полимеризации (по увеличению индукционного периода реакции от 5 до 30 мин) и повышается температура полимеризации до —40° при содержании ПВХ или ПВБ до 1,5 масс. %. Отношение объемов гелеобразной и жидкой фаз также зависело от концентрации ПВБ и времени выдержки системы после окончания полимеризации. Сразу после окончания полимеризации объем жидкой фазы составляет от 5 до 20% от общего объема в зависимости от концентрации реагентов. Через сутки после окончания полимеризации при хранении системы в инертной среде при 25° объем жидкой фазы может достигать 50% от общего объема, т. е. наблюдается четко выраженное структурирование гелеобразной фазы, сопровождающееся уменьшением ее объема. Ранее было показано, что это связано с образованием шнурков по реакции Дильса-Альдера [8]. С увеличением концентрации ПВБ в композициях увеличивается время гелеобразования. Содержание ПА в растворе зависело от исходной концентрации ПВБ. При концентрациях ПВБ 0,6 масс. % раствор оставался неокрашенным и не содержал ПА, который появлялся при концентрации ПВБ 0,9 масс. %. Содержание ПА в жидкой фазе увеличивалось с ростом концентрации ПВБ. Найдено, что с ростом концентрации ПВБ увеличивается и выход полимера. Так, например, при содержании ПВБ 1,5 масс. % выход ПА увеличивается на 10—15%.

В ИК спектрах полученных композиций ПА с ПВБ и ПВХ присутствуют полосы поглощения при  $740$  и  $440\text{ см}^{-1}$ , связанные с *цис*-изомером и при  $1010\text{ см}^{-1}$  с *транс*-изомером. Кроме того, присутствуют полосы поглощения, характерные для ПВБ и ПВХ. Изменение концентрации полимеров и ацетилена не приводило к изменению характера спектров, менялись только интенсивности полос поглощения, характеризующих отношение концентраций ПА и полимеров.



Рис. Электронно-микроскопические фотографии внешней поверхности пленок композиций ПА с ПВБ при содержании ПВБ: а — 0,2, б — 0,9 и в — 1,5 масс. %.

Проведенные исследования показали, что при низкой концентрации ПА в композициях до 0,2 масс. % исходная морфология ПА сохраняется (рис., а). В этом случае морфология ПА также состоит из переплетенных между собой фибрилл диаметром  $250\text{--}400\text{ \AA}$ . Аналогичная картина наблюдается в изломе пленок ПА. По отсутствию на рисунке концов фибрилл ориентировочно можно оценить длину фибрилл, которая, вероятно, измеряется десятками микрон. Показано также, что плотность упаковки фибрилл можно менять подбором растворителя и изменением концентрации ПА в суспензии. Во всех образцах никаких новых образований, кроме фибрилл, не наблюдалось. Удалением растворителя и обработанной ультразвуком суспензии на вакуумной установке удалось получить объемные образцы низкой плотности до  $0,1\text{ г/см}^3$ . При этом фибриллярная морфология не менялась, наблюдалось только изменение плотности упаковки фибрилл. Полученные таким способом композиции не растворяются в органических растворителях. При увеличении концентрации ПВБ или ПВХ в композициях наблюдается постепенное изменение морфологии, что выражается в уменьшении размеров фибрилл ПА. В композиции ПА с ПВБ при концентрации ПВБ 0,9 масс. % (рис., б) фибриллы укорачиваются и утолщаются и по своей морфологии напоминают глобулы. При дальнейшем увеличении в композициях содержания ПВБ или ПВХ фибриллы не обнаруживаются, наблюдается только наличие глобул с диаметром  $300\text{--}400\text{ \AA}$  (рис., в).

Композиции, в которых обнаруживается глобулярная морфология, растворимы в органических растворителях и представляют собой коллоидные растворы. Возможным объяснением растворимости является то, что в этих композициях нарушается возможность межмолекулярного взаимодействия цепей полисопряженных полимеров и предотвращается образование сшивок или агрегирование цепей, характерное для таких полимеров. Это и приводит к возможности перехода композиций в коллоидное состояние.

Аналогичные результаты были получены для композиций ПА с ПВХ, хотя в этом случае образование коллоидных растворов менее выражено. Однако они образуют гибкие пластичные пленки при содержании ПА от 10 до 60%, способны легироваться акцепторами и относительно стабильны на воздухе.

Таким образом, исследование закономерностей получения композиций ПА полимеризацией ацетилена в присутствии ПВБ или ПВХ показало постепенное изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при увеличении концентрации ПВБ (ПВХ) в исходных композициях. Показано, что при этом появляется «растворимость» композиций.

### ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԼՈՒՄԵԼԻ ԿՈՄՊՈզԻՑԻԱՆԵՐ

Ն. Ճ. ԶՈՒՐԱՅԱՆ, Վ. Մ. ԿԱՐՅԱՆՍԿԻ, Տ. Օ. ՆԱՀԱՊԵՏՅԱՆ,  
Է. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պոլիվինիլբուտիրալի և պոլիվինիլքլորիդի ներկայությամբ  $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$  կատալիտիկ համակարգով ացետիլենի պոլիմերացմամբ պոլիացետիլենի կոմպոզիցիաների ստացման օրինաչափությունները: Հետազոտված է ստացված կոմպոզիցիաների մորֆոլոգիան: Ցույց է տրված պոլիացետիլենի մորֆոլոգիայի աստիճանական փոփոխումը ֆիբրիլյարից գլոբուլյարի պոլիվինիլբուտիրալի կամ պոլիվինիլքլորիդի կոնցենտրացիայի ավելացման դեպքում:

Գտնված է կոմպոզիցիաների մորֆոլոգիայի և լուծելիության միջև եղած կապը: Ստացված են պոլիացետիլենի լուծելի կոմպոզիցիաներ, որոնք իրենցից ներկայացնում են կոլոիդային լուծույթներ:

### SOLUBLE POLYACETYLENE COMPOSITIONS

N. Zh. ZURABIAN, V. M. KOBRIANSKY, T. O. NAHAPETIAN,  
E. A. MOVSISSIAN and H. A. MATNISHIAN

The regularities of polyacetylene compositions formation by acetylene polymerization on  $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$  catalytic system in the presence of polyvinylbutyral and polyvinylchloride have been studied. Morphology of the compositions has been studied. It has been shown a gradual change of polyacetylene morphology from fibrillar to globular with polyvinylbutyral or polyvinylchloride concentration increase. It has been found the relationship between morphology and solubility. The „soluble“ polyacetylene compositions, as colloid solutions have been obtained.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chiang C. K., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. I., Gau S. C., MacDiarmid A. G., — Phys. Rev. Letters, 1977, v. 39, p. 1098.
2. Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. — Phys. Letters, 1978, v. 33, p. 188.
3. Заявка ФРГ № 3113331 (1982)—РЖХ, 1983, т. 16, С 515 П.

4. Rubner M. F., Tripathy S. K., Georger J., Cholewa P. — *Macromolecules*, 1983, v. 16, № 6, p. 870.
5. Lee K. I., Harriet J. — *Polym. Bull.*, 1983, v. 10, № 1—2, p. 105.
6. Гордон А., Форд Р. — *Спутник химика*. М., Мир, 1976, с. 444.
7. Гейлорд Н. — *Восстановление комплексными гидридами металлов*. М., ИЛ, 1959. с. 22.
8. Wegner G. — *Macromol. Chem.*, 1981, v. 182, № 4, p. 155.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 511—516 (1988 г.)*

УДК 541.133:512.952

## ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО- СИММ-ТРИАЗИНА

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, Г. М. ПОГОСЯН и Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 II 1987

Исследовано влияние различных факторов (плотности тока, концентрации мономеров, времени электролиза, природы металла и т. д.) на качество, массу и толщину полимерных пленок, полученных на основе акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина. Показано, что на поверхности стального катода происходит прочная адсорбция мономеров, которая указывает на то, что инициирование полимеризации и рост макромолекулярной цепи имеют гетерогенный характер.

Рис. 5, библиограф. ссылки 7.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают электрохимические методы получения полимерных пленок и покрытий на токопроводящих подложках, обладающих различными свойствами (защитными, электроизоляционными, биосовместимыми и т. д.) [1, 2]. Однако до настоящего времени число найденных систем, на основе которых можно было бы получать электрополимерные покрытия, представляющие практический интерес, невелико, и слабо изучено влияние различных факторов электролиза на качество, массу, толщину покрытия и прочность его сцепления с поверхностью подложки.

Нами было показано, что при электролизе водных растворов акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-симм-триазина (ТГГТ), содержащих в качестве электролита и инициатора  $ZnCl_2$ , на ряде металлов (Ti, Al, Cu, Ni, Ст.—3, Pt) получают полимерные пленки, имеющие высокие физико-механические показатели. Для практического применения этого процесса необходимо иметь подробные данные о влиянии различных факторов электролиза на качество, массу и толщину пленок, чему и посвящена настоящая работа.

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭХИП) проводили в стеклянном электролизере без диафрагмы. В качестве источника питания использовали гальваностат ТЕС-23 или потенциостат П-5827М. Потенциодинамические кривые сняты на импульсном полярографе ПО-5122 модель 0,4. В качестве катодов служили пластины, из-