

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.314.2

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО
ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИШЯН, Т. А. АХНАЗАРЯН и Р. Г. МХИТАРЯН

Институт физико-оптических измерений, Ереван

Поступило 10 III 1999

Исследованы морфологические особенности строения стереорегулярного полиацетилена в зависимости от условий получения и старения полимера в органических средах, в инертной атмосфере, на воздухе, под влиянием ультрафиолетового и гамма излучения. Показано, что при старении на воздухе, а также при воздействии гамма облучения происходит увеличение концентрации дефектов в полимере, что и приводит к изменению его реакционной способности. Обнаружены вторичные и третичные образования, связанные с агломерацией фибрилл, влияющие на качество материала, химические и физические свойства получаемых пленок. УФ облучение слабо влияет на морфологию полиацетилена, при воздействии гамма облучения дозой 100 *мрад* наблюдаются изменения морфологии полимера, разрывы фибрилл и увеличение концентрации SP^3 дефектов.

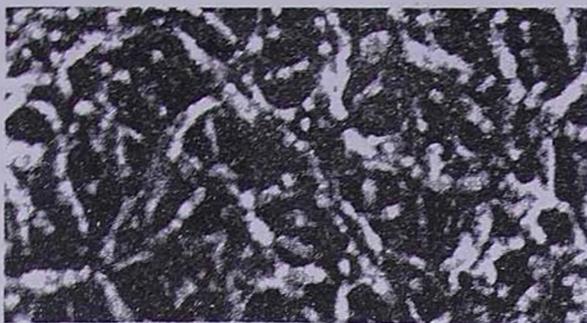
Рис. 4, библиографических ссылок 12.

В многочисленных работах последних лет, посвященных строению полиацетилена (ПА), достаточно подробно исследованы его структурные особенности [1-4]. Показано, что полиацетилен, полученный с помощью металлокомплексных каталитических систем типа Циглера или Латинджерера, в основном обладает фибриллярной морфологией, которая может переходить в глобулярную при модификациях каталитической системы [2,3,5]. Размеры и формы надмолекулярных образований, как правило, сильно зависят от условий синтеза, природы раствори-

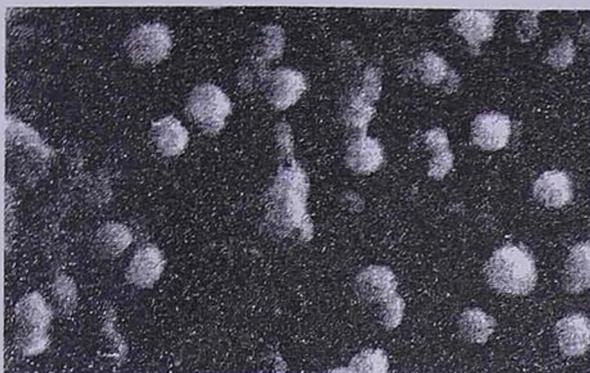
теля, концентрации катализатора, температуры и других факторов [6,7]. Морфология полимера, как показано неоднократно, чрезвычайно важна при формировании пленок, особенно при изготовлении электродов для химических источников тока [8]. Характер вторичных образований, как следует из анализа литературы и результатов наших исследований, значительно влияет на химические, физико-механические и электрофизические свойства ПА. Наблюдаются изменения поглощения электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне, увеличение скорости присоединения электрофильных реагентов, проводимости и т.д. [4,6,9,10].

Целью нашей работы является исследование влияния условий получения ПА, его старения на свойства и морфологические особенности материала и способность к формированию пленок.

Исследование особенностей строения полимера, полученного в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ или $\text{NiCl}_2\text{-NaBH}_4$, показало, что в зависимости от температуры синтеза и времени выдержки катализатора в пределах от 50 до 1200\AA можно регулировать размеры фибрилл. С увеличением времени полимеризации и старения катализатора размер фибрилл возрастает. Более существенные изменения структуры полимера наблюдали при модификации каталитической системы добавкой трифенилфосфина, поливинилбутираля и других сокатализаторов. Увеличение концентрации добавок приводит сначала к деформированию фибрилл, а далее к образованию глобулярной морфологии (рис.1). Указанные модификации каталитической системы не приводят к изменениям, связанным с концентрацией SP^3 дефектов, обусловленных межмолекулярными сшивками, что подтверждается растворимостью продуктов хлорирования полиацетилена. Однако скорость окисления полимерной пленки глобулярной морфологии на воздухе значительно ниже. При подробном исследовании строения ПА с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено распределение фибрилл по диаметру, а при увеличении до $1,5 \cdot 10^5$ раз — удалось обнаружить некоторые структурные неоднородности в единичных фибриллах (рис.2), что, по-видимому, связано с присутствием более плотных кристаллических областей.



а



б



в

Рис.1. Трансформация фибриллярной морфологии полиацетилена в глобулярную. Каталитическая система: а, б — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - NaBH_4 -поливинилбутираль : в — NiCl_2 - NaBH_4 -трифенилфосфин; увеличение 2×10^4 .



Рис.2. Строение единичной фибриллы полиацетилена; увеличение 15×10^4 .

Эти результаты согласуются с наличием кристаллитов в ПА, размер которых, по данным рентгеноструктурных исследований, находится в пределах $50-130 \text{ \AA}$ для полимеров, полученных в различных средах [6]. Было также обнаружено, что стереорегулярный ПА, полученный в этаноле при концентрации катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л имеет средний размер фибрилл $200-300 \text{ \AA}$. При выдержке полимера в реакционной среде в течение месяца образуются более сложные "третичные" структуры, в которых фибриллы расположены упорядоченно в пространственных образованиях типа сферолитов размером порядка $3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ (рис.3). При этом наблюдали частичное восстановление СН групп. При продолжительном старении суспензии полимера в инертной среде происходит дальнейшая агломерация сферолитов с появлением крупных жгутообразных структур размером $2-4 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ (рис.4) с незначительным увеличением концевых фрагментов фибрилл, что указывает на уменьшение длины фибрилл. Эти изменения, как было установлено, приводят к ухудшению качества пленок ПА и



Рис.3. Упорядоченные образования фибрилл полиацетилена; увеличение 15×10^3 .



Рис.4. Жгутообразные структуры полиацетилена, полученные после старения геля; увеличение 10^3 .

вливают на химические свойства полимера, в частности, падает скорость присоединения электрофильных реагентов галогенов, окислов азота и серы [10-12]. Изменение морфологии ПА особенно заметно влияет на скорость и обратимость окислительно-восстановительных процессов пленочных электродов. Диспергирование суспензии ПА механической мешалкой со скоростью до 1000 оборотов в минуту приводит к уменьшению размеров этих агломератов. С увеличением времени диспергирования размеры полученных частиц можно довести до 10^{-4} см. Обработка суспензии ультразвуком в течение 30-60 мин частотой 35 кГц мощностью 0,1 Вт/см разрушает агломераты до размеров сферолитов или фибрилл, в зависимости от времени воздействия, что позволяет формировать гладкие пленки высокого качества. При этом изменений размеров фибрилл и увеличения концентрации SP^3 дефектов не наблюдается. Исходя из этих результатов можно предположить, что при механическом диспергировании суспензии полимера дополнительных дефектов, связанных с деформацией макромолекул, не образуется. Более крупные образования со средним размером частиц порядка 10^{-2} - 10^{-3} см обнаружены в выдержанных (порядка шести месяцев) суспензиях ПА методом лазерной дифрактометрии. Эти, а также выдержанные на воздухе полимеры методом механического диспергирования не удается восстановить, они теряют свои механические свойства, становятся хрупкими, из них не удается формировать пленки. Кратковременное, до нескольких часов УФ облучение полимера в инертной атмосфере не влияет на морфологию пленок. В присутствии воздуха увеличивается скорость окисления ПА, а увеличение времени облучения приводит к агломерации фибрилл. Слабые изменения свойств пленок и гелей проявляются при воздействии малых доз гамма-облучения, до 5 мрад. При воздействии дозой более 100 мрад наблюдались множественные разрывы, некоторые утолщения фибрилл и коагуляция гелей. При этом обнаружено образование межмолекулярных сшивок, что подтверждается увеличением доли нерастворимого полимера в хлорированных образцах до 60%, концентрации SP^3 дефектов, по данным ЯМР, достигает 10 мол. %.

Таким образом, подробные исследования особенностей строения пленок и гелей ПА позволили обнаружить неоднород-

ности строения фибрилл, их деформации при модификации каталитической системы и переход к глобулярной структуре. Обнаружены упорядоченные образования фибрилл — сферолиты и более крупные — жгутообразные структуры. При длительной выдержке гелей полимера происходит дальнейшее укрупнение агломератов, что приводит к ухудшению свойств при формировании пленок. Механические воздействия-гомогенизация гелей в основном разрушают эти образования и позволяют формировать качественные пленки. Если УФ облучение слабо влияет на морфологию ПА, то гамма-облучение разрушает фибриллы и приводит к необратимым изменениям. Понимание и регулирование процессов надмолекулярных превращений позволит получать пленки с воспроизводимыми электрофизическими и механическими характеристиками, мембраны с заданными параметрами проницаемости пор и регулировать химическую активность стереорегулярного полиацетилена.

Экспериментальная часть

Полимеризацию ацетилена проводили в инертной среде в растворе диметилформамида и этанола. Концентрация: ацетилена — 3,5 г/л; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и NiCl_2 $0,3-4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; NaBH_4 $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л⁻³ [7]. Электронно-микроскопические исследования пленок и гелей проводили на микроскопах JMS-35C "JEOL" и "ЭМВ-100". Обработку ультразвуком проводили на установке "УЗДН 42", частота 35 кГц.

ՄՏԵՐԵՈՎԱՆՈՆԱՎՈՐ ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՄԱՏԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽԱՉԱՐՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԽԹԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ստերեոկանոնավոր պոլիացետիլոնի մորֆոլոգիական առանձնահատկությունները՝ կախված նրանց ստացման պայմաններից և իներտ միջավայրում ու օդում պոլիմերի սոսպենզիայի ձերացումից, ինչպես նաև ուլտրամանուկազույն և զամա ճառագայթման ազդեցությունից: Հայտնաբերվել են ֆիբրիլների ազդեցությամբ պայմանավորված երկրորդական ու երրորդական գոյացումներ, որոնք ազդում են նյութի որակի և թաղանթների քիմիական ու ֆիզիկական հատկությունների վրա: 100 մոսդ զամա ճառագայթման ազդեցության տակ պոլիմերի մորֆոլոգիայի մեջ նկատվում են անվերադարձ փոփոխություններ, իսկ sp^3 դեֆեկտների խտությունն ավելանում է:

STRUCTURAL FEATURES OF STEREOREGULAR POLYACETYLENE

A. A. MATNISHYAN, T. L. AKHNAZARYAN and R. G. MKHITARYAN

The morphological features of stereoregular polyacetylene are investigated in dependence with the conditions of its synthesis, fatiguing of the polymer's suspension in inert environment and atmosphere, also under ultraviolet and gamma radiation. There have been identified secondary and tertiary formations due to fibrilla agglomeration, affecting the quality, chemical and physical properties of the membranes obtained. Permanent changes in the polymer's morphology and an increase in sp^3 defect concentration have been observed at 100 *mr*ad gamma irradiation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Rolland M., Abadie M.J., Cadene M.* // *Rev.Phys.Appl.*, 1984, v.19, №3, p.187.
- [2] *Chien J.C., Yamashita and oth.* // *Nature*, 1982, v.299, p.608.
- [3] *White D., Bott D.C., Weatherhead R.H.* // *Polymer.*, 1983, v.24, №7, p.805.
- [4] *Naarvann H.* // *Synth.Met.*, 1987, v.17, №1-3, p.223.
- [5] *Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Мовсисян Э.А., Матнишян А.А.* // *Арм.хим.ж.*, 1988, т.41, №8, с.506.
- [6] *Wegner G.* // *IUPAC 32nd Int.Symp.Macromol.Kyoto*, 1988, p.20.
- [7] *Боков Ю.С., Еникополян Н.С., Матнишян А.А.* // *А.С.* №1122186, от 1.08.1984.
- [8] *Матнишян А.А., Рашидян Л.Г., Аванзян Ш.К., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.С.* // *Арм.хим.ж.*, 1988, т.41, №8, с.501.
- [9] *Матнишян А.А.* // *Отчет АФ ИРЕА №01.88.0080799.* Ереван, 1988.
- [10] *Matnishyan H.A.* // *Polymer Science*, B.1995, v.37, №11-12, p.570.
- [11] *Matnishyan H.A., Grigoryan L.S.* // *J. of Molecular Electronics*, 1989, v.5, p.57.
- [12] *Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А.* // *Высокомолек. соед.*, 1989, т.30, №1, с.10.