

# Влияние мочевины на формирование надмолекулярной структуры поливинилового спирта

© И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко, Б.Б. Бохонов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

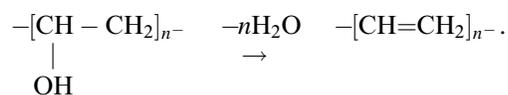
(Поступила в Редакцию 31 мая 2010 г.

В окончательной редакции 26 октября 2010 г.)

В растворе мочевины и поливинилового спирта (ПВС) образуются волокна, достигающие 1 см в длину. Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния свидетельствуют о взаимодействии молекул мочевины и ПВС. Данные оптической и электронной микроскопии указывают на влияние мочевины на формирование надмолекулярной структуры ПВС. Волокна ПВС, полученные из раствора мочевины, могут быть использованы для создания органических полупроводниковых материалов, свойства которых определяются упорядоченным расположением макромолекул исходного полимера.

## 1. Введение

Одной из проблем, стоящих на пути создания полимерных проводников и полупроводниковых устройств, является получение определенной надмолекулярной структуры полимеров. Известно, что для гибкоцепных полимеров на основе углерода характерно складывание макромолекул с образованием структур различного уровня [1]. В таких материалах затруднен перенос электрона между цепями макромолекул, что ограничивает возможности их практического применения. Желательно создание полимерных материалов, в которых макромолекулы находятся в распрямленном во всю длину состоянии. Имеется несколько способов решения этой задачи [1]. В настоящей работе делалась попытка получить макроскопические волокна поливинилового спирта (ПВС), в которых молекулы находились бы в развернутом вдоль оси волокна состоянии. Из ПВС в результате дегидратации можно получить органический полупроводник — полиацетилен, надмолекулярная структура которого будет такой же, как и у исходного материала:



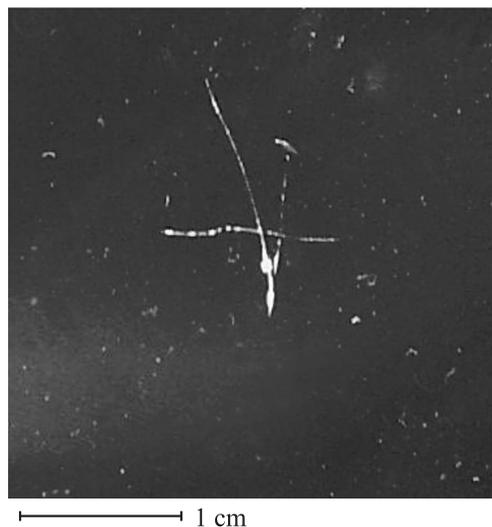
Для решения этой задачи предполагалось сначала получить кристалл клатратного соединения мочевины и ПВС. Известно, что мочевина и тиомочевина образуют клатратные соединения типа хозяин–гость с неразветвленными цепными молекулами органических соединений, содержащими достаточно большое число атомов в цепи [2]. В этих соединениях имеются каналы неограниченной длины, в которых располагаются молекулы гостя. Существуют ограничения на минимальную длину углеродной щели гостя. На максимальную же длину его цепи таких ограничений неизвестно. Сообщалось, например, о синтезе клатратного соединения мочевины

и полимера оксида этилена с молекулярной массой порядка 40 000 [3]. Мы не будем останавливаться подробно на особенностях образования клатратных соединений, заметим лишь, что в случае ПВС такая возможность является не очевидной. Имеются также данные о другом способе взаимодействия мочевины и ПВС, в результате которого изменяется растворимость последнего [4]. Получив клатратное соединение мочевины с ПВС, можно было бы разложить его термически, получив при этом волокна ПВС с выпрямленными макромолекулами, что и являлось конечной целью настоящей работы.

## 2. Техника эксперимента

В насыщенный водный раствор мочевины добавлялся 10% водный раствор поливинилового спирта в соотношении 2:1. Эта смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение нескольких суток в чашке Петри. Почти одновременно с началом кристаллизации мочевины в растворе наблюдалось появление нитевидных образований, которые извлекались и исследовались различными средствами.

В эксперименте использовался ПВС марки 11/2 российского производства, а также ПВС марки 18-88 фирмы BDH Chemicals Ltd. Результаты, полученные на образцах ПВС этих марок, были аналогичными. ИК-спектры поглощения записывались с помощью Фурье-спектрометра Infracal FT-801 с приставкой-микроскопом Micran. Для исследований готовились тонкие пленки из ПВС и мочевины. Волокна ПВС раздавливались в неконтролируемых условиях с помощью пресса для получения образцов, подходящих для проведения измерений. Размер исследуемого участка  $20 \times 5 \mu\text{m}$ . Производились контрольные исследования спектров ИК-поглощения исходного порошка ПВС в смеси с KBr по стандартной методике [5]. Их результаты совпадают с данными [5] и в работе не приводятся. Спектры комбинационного



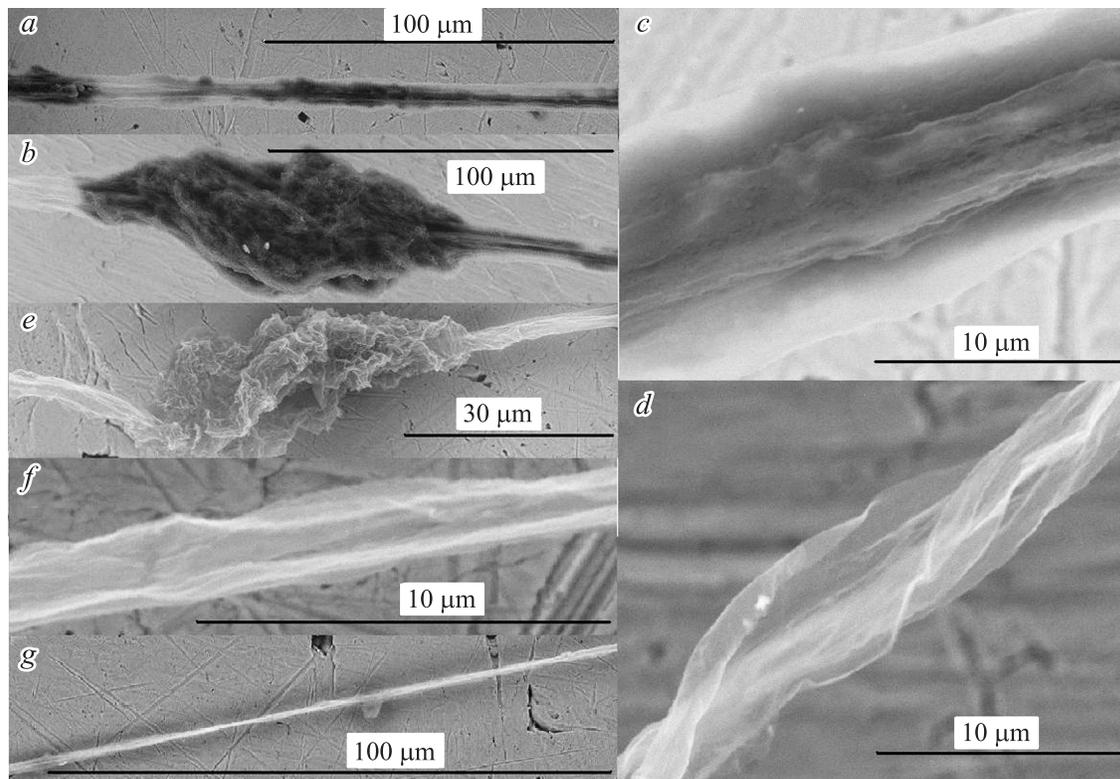
**Рис. 1.** Фотография волокон ПВС, извлеченных из раствора.

рассеяния измерялись на Фурье-спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение производилось с помощью Nd:YAG-лазера на длине волны  $1.064 \mu\text{m}$ . Разрешающая способность при спектральных измерениях составляла  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

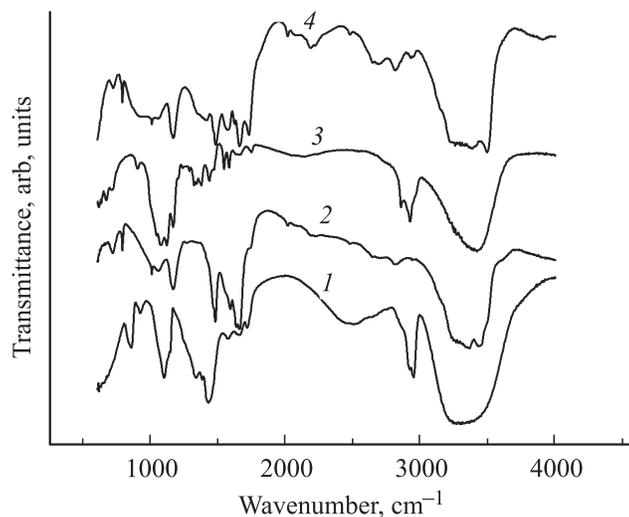
Структура полученных волокон исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 и просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000FX.

### 3. Результаты и их обсуждение

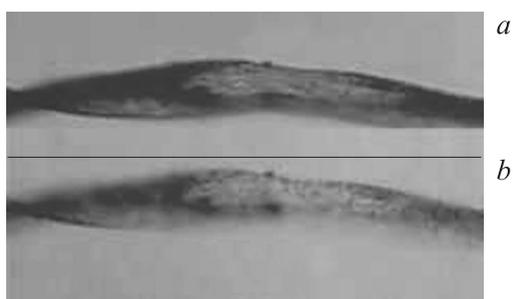
Было обнаружено, что в растворе мочевины (а также тиомочевины) с ПВС вырастают волокна длиной одного сантиметра. На рис. 1 представлена фотография нескольких таких волокон, извлеченных из раствора. При исследованиях с помощью оптического и электронного микроскопа было установлено, что некоторые волокна содержат утолщения (рис. 2). Ветвлений волокна не наблюдалось. Толщина волокна составляет около  $10 \mu\text{m}$ . После получасового прогрева в вакууме при температуре  $470 \text{ K}$  происходило уменьшение толщины волокна примерно в 3 раза и проявлялась его структура, особенно заметная в области утолщения. Это может свидетельствовать о том, что утолщения состоят из не распрямившихся до конца полимерных цепей. Уменьшение толщины волокна можно объяснить испарением оболочки из мочевины, кристаллизующейся на волокне при его извлечении из ростового раствора. После повторного прогрева этого волокна в вакууме при температуре  $470 \text{ K}$  в течение двух часов наблюдалось дальнейшее менее значительное



**Рис. 2.** Фотографии волокна ПВС, полученные с помощью электронного микроскопа. *a-c* — до прогрева, *d, e* — после прогрева в вакууме в течение 30 min при  $470 \text{ K}$ , *f, g* — после прогрева в вакууме в течение 2 h при  $470 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Спектры пропускания ПВС (1) утолщения на волокне (2), волокна (3) и мочевины (4).



**Рис. 4.** Фотографии термообработанного волокна ПВС в поляризованном свете. Ось волокна параллельна (а) и перпендикулярна (б) направлению колебаний вектора напряженности электрического поля.

уменьшение его толщины (рис. 2), что можно связать с протеканием процесса дегидратации ПВС.

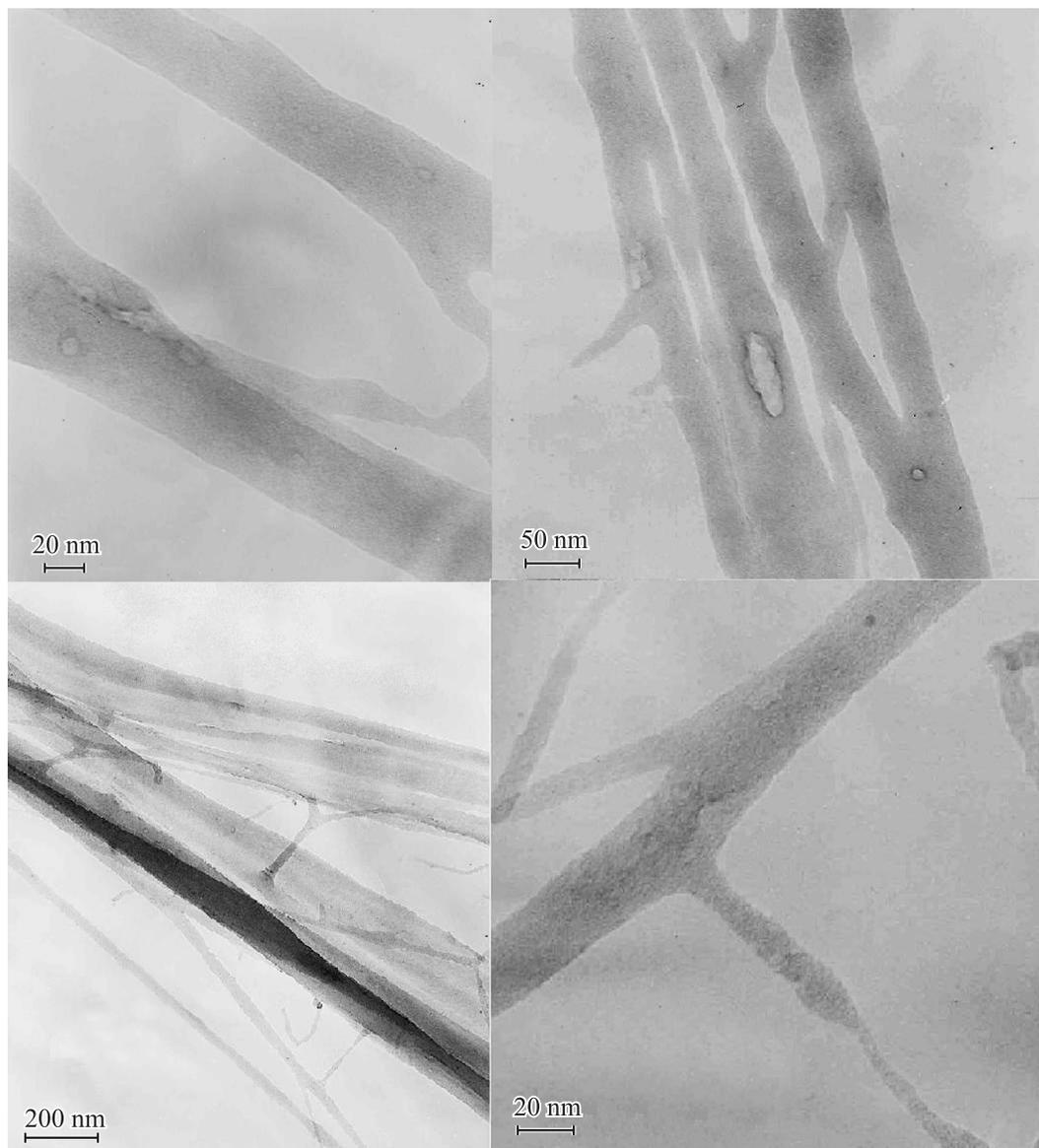
В ИК-спектрах волокна (рис. 3) наблюдаются полосы поглощения, характерные как для исходного ПВС, так и для мочевины. В них заметно некоторое смещение полос поглощения и изменение соотношения их интенсивностей. В спектре утолщения более явно просматривается присутствие молекул мочевины. Согласно [6], полосы поглощения с частотами 916 и 850  $\text{cm}^{-1}$  характеризуют наличие соответственно синдио- и изотактических последовательностей в ПВС. В спектре волокна в этой области наблюдается лишь одна полоса с частотой 897  $\text{cm}^{-1}$ . По характерной полосе поглощения с максимумом на 1144  $\text{cm}^{-1}$  судят о степени кристалличности ПВС [6]. Она хорошо выражена в спектре исходного порошка ПВС, полученного по методу прессования с бромистым калием. В приводимом для сравнения спектре пленки ПВС (рис. 4) эта полоса выражена слабо, а в спектре волокна отсутствует. В целом, по ИК-спектрам поглощения можно заключить, что в составе

полученного волокна имеются молекулы ПВС, и его структура отличается от структуры пленки ПВС, полученной осаждением из раствора, тем, что в волокне отсутствуют кристаллические области.

При дегидратации ПВС в идеальном случае можно получить полиацетилен, молекулы которого, как известно, обладают анизотропной поляризуемостью в электрическом поле [7]. Эту особенность мы использовали для того, чтобы подтвердить факт ориентации полимера в полученном волокне. Дегидратация осуществлялась в вакууме при прогреве в течение 20 h при температуре 470 K. Волокна рассматривались с помощью поляризационного микроскопа при параллельной ориентации поляризатора и анализатора и двух ориентациях волокна: параллельно и перпендикулярно осям анализатора и поляризатора. Было обнаружено, что исходные волокна не поляризуют проходящий свет, а дегидратированные — поляризуют. При этом большее пропускание наблюдается при ориентации волокна перпендикулярно плоскости колебаний электрического поля (рис. 4), как это и ожидалось исходя из предположения о большем значении поляризуемости вдоль оси молекулы.

Влияние мочевины на формирование надмолекулярной структуры ПВС исследовалось нами также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Чтобы получить образцы, пригодные для изучения, готовился раствор мочевины с меньшим содержанием ПВС по сравнению с раствором, использовавшимся для выращивания волокон. Этот раствор выдерживался в течение нескольких суток при комнатных условиях, затем в нем смачивалась сеточка — держатель образца для ПЭМ. После извлечения из раствора она высушивалась и с нее удалялась мочевина путем прогрева в вакууме при 470 K в течение часа. Далее подложка с образцом помещалась в рабочую камеру электронного микроскопа, и наблюдалась структура, представленная на рис. 5. Здесь видно, что в результате описанной обработки формируется пленка ПВС, разорванная на полосы вдоль некоторого направления. Такая же картина наблюдается в большем масштабе с помощью оптического микроскопа. У пленок ПВС, полученных аналогичным образом из раствора, не содержащего мочевины, подобная структура не обнаруживается. Полученный результат свидетельствует о том, что мочевина способствует формированию фибриллярной структуры ПВС.

Чтобы установить факт образования клатратного соединения мочевины и ПВС, были изучены рентгенограммы осадка, получающегося из ростового раствора мочевины и ПВС, а также от их застывшего расплава. На этих рентгенограммах не было обнаружено иных дифракционных максимумов, кроме тех, которые соответствуют чистой кристаллической мочедине. Это ставит под сомнение механизм получения волокон ПВС через образование клатратного соединения, хотя полностью его исключить нельзя. К сожалению, сделать рентгенофазовый анализ непосредственно образующихся волокон не удастся из-за их малости.

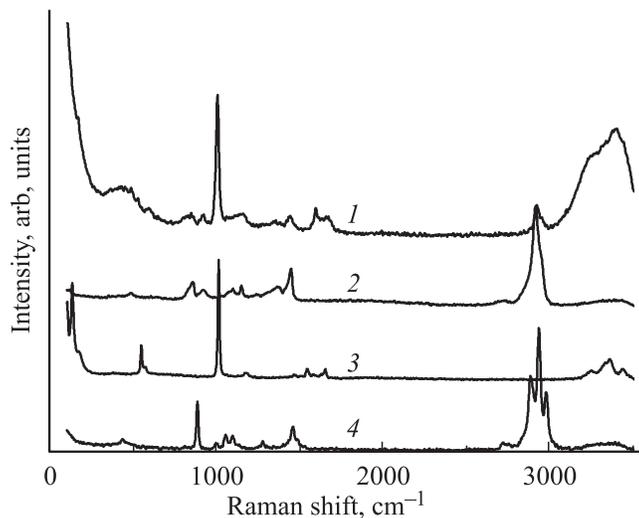


**Рис. 5.** Электронно-микроскопические фотографии ПВС, полученного из раствора с мочевиной.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) нами было обнаружено взаимодействие между молекулами ПВС и мочевины (рис. 6). Спектры растворов мочевины в воде и этиловом спирте очень похожи между собой, но сильно отличаются от спектра мочевины в твердом состоянии. В первом приближении в них наблюдаются те же системы полос, но сдвинутые в сторону меньших частот на  $100\text{--}300\text{ см}^{-1}$ . Это можно объяснить образованием водородных связей между молекулами. В спектре раствора ПВС и мочевины наблюдаются полосы обоих этих компонентов. Большинство из них смещены в пределах  $10\text{ см}^{-1}$ , а некоторые — до  $50\text{ см}^{-1}$ . Это необычный результат. Логично было бы ожидать сходства спектров мочевины в растворе ПВС с ее спектрами в водном и спиртовом растворах,

а не со спектром в твердом состоянии. Такой эффект, по-видимому, обусловлен преимущественным взаимодействием молекулы мочевины с двумя гидроксильными группами ПВС, которые жестко закреплены на основной цепи, а не подвижны, как в жидкости. В пользу такой интерпретации свидетельствует и отмеченное ранее исчезновение полос ПВС при  $916$  и  $850\text{ см}^{-1}$  и появление вместо них одной полосы при  $897\text{ см}^{-1}$ .

Взаимодействие молекул мочевины и ПВС, по-видимому, влияет на образование надмолекулярной структуры полимера. В самом ПВС эта структура формируется в результате образования внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами. При растворении ПВС эти связи разрываются и вместо них образуются водородные связи



**Рис. 6.** Спектры КР раствора ПВС и мочевины (1), твердого ПВС (2), кристаллической мочевины (3) и раствора мочевины в этиловом спирте (4).

с молекулами воды. Считают, что в разбавленных водных растворах молекулы ПВС существуют в виде сфер, заполненных водой [6]. Согласно имеющимся представлениям [1], при формировании пленки полимера из раствора возможны два варианта.

1) Надмолекулярная структура определяется межмолекулярным взаимодействием. Конечное состояние молекул — выпрямленное.

2) Определяющую роль играет внутримолекулярное взаимодействие. Конечное состояние молекул — свернутое.

Развитие процесса по одному или другому пути определяется значением параметра  $\beta$ , равного отношению расстояния между концами молекулы к ее полной длине. Существует критическое значение  $\beta^* \approx 0.25$ , при превышении которого происходит переход от первого ко второму типу структурообразования. На основании полученных в работе результатов мы склоняемся к заключению, что добавка мочевины (или тиомочевины) увеличивает параметр  $\beta$  сверх критического значения, в результате чего происходит изменение типа структурообразования ПВС.

#### 4. Заключение

Из раствора ПВС и мочевины могут быть получены волокна ПВС толщиной порядка  $10 \mu\text{m}$  и длиной около одного сантиметра. Полученный материал предлагается использовать для синтеза волокон органического полупроводника — полиацетилена с ориентированным расположением макромолекул — путем его дегидратации.

#### Список литературы

- [1] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, М. (1977). 238 с.
- [2] Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделкорна. Химия, М. (1971). 607 с.
- [3] F.E. Bailey, jr, H.G. France. J. Polymer Sci. **49**, 152, 397 (1961).
- [4] Ch. Lei, Q. Wang, L. Li. J. Appl. Polymer Sci. **114**, 517 (2009).
- [5] Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. Спектральный анализ полимеров. Химия, Л. (1986). 248 с.
- [6] М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [7] T. Jeon, G. Kim, H. Lee, Y.W. Park. Current Appl. Phys. **5**, 289 (2005).