

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРОВОДЯЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНА

© Е.Г.Гук, В.А.Маризин, Л.П.Мясникова, Г.П.Белов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 30 ноября 1995 г.)

Методами ИК- и оптической (УФ- и видимая области) спектроскопии исследовано строение сопряженных последовательностей в сополимерах этилена и ацетилена в зависимости от молярного содержания жесткого фрагмента. Показано, что этиленовые развязки служат стоком конформационных дефектов из полиацетиленовых последовательностей.

Ранее было показано [1-3], что сополимеры этилена с ацетиленом (СЭА) по сравнению с чистым полиацетиленом достаточно устойчивы к окислению как в легированном, так и в нелегированном состояниях. Можно думать, что это объясняется введением в жесткую полиацетиленовую (ПА) цепь гибкой этиленовой развязки, играющей роль стока конформационных дефектов из жестких последовательностей при синтезе сополимера. Таким образом, внутренние напряжения в ПА-цепи, возникающие при достаточно высокой скорости полимеризации, релаксируют на гибких полиэтиленовых (ПЭ) развязках, что открывает возможность получения более стойкого к окислению полимера. Кроме того, присутствие легкоплавкого ПЭ-фрагмента позволяет использовать традиционные методы термопереработки этих материалов [1,2]. Более того, оказалось, что в отличие от гомополимеров ацетилена и этилена насцентные частицы СЭА легко монолитизируются при комнатной температуре и небольшом давлении (10 МПа), что позволяет формировать из них неориентированные образцы, которые затем могут быть получены в виде ориентированных пленок путем прокатки и растяжения.

Обнаружено [1,2], что при легировании образцов СЭА с содержанием ацетиленовых фрагментов выше 30 mol. % в горячем насыщенном растворе иода в гептане их проводимость на постоянном токе уже достигает $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Такой уровень проводимости, демонстрируемый в наших первых экспериментах, делает эти материалы перспективными для практического применения и позволяет предполагать, что совершенствование процессов синтеза СЭА даст возможность оптимизировать содержание в сополимере этиленового фрагмента. Поскольку ПЭ-блок повышает стойкость СЭА к окислению, но в то же время

снижает его проводимость, важной задачей является поиск наилучшего соотношения стабильности и электрофизических параметров данного материала. Это обуславливает необходимость более детального исследования влияния концентрации гибкой развязки на строение проводящего фрагмента для нахождения оптимального соотношения гибких и жестких участков цепей в исследуемом сополимере.

1. Экспериментальная часть

Синтез СЭА проводился по методике, описанной в [2]. Концентрация ацетиленового фрагмента в конечном сополимере регулировалась соотношением исходных мономеров в газовой смеси. Были синтезированы образцы СЭА с содержанием жестких последовательностей от 2 до 50 mol. % (СЭА-2, СЭА-4, СЭА-8, СЭА-24 и СЭА-50). Пленки для исследования готовили прессованием насцентного порошка при комнатной температуре с дальнейшей прокаткой полученных таблеток до толщины 10–20 μm (при этом степень удлинения λ составляла 8–10). Уменьшение концентрации гибкой развязки в сополимере ведет к снижению его пластичности, и при содержании ацетиленового фрагмента около 50 mol. % таблетки СЭА утрачивают способность к формированию ориентированных пленок при прокатке. Этот сополимер оказалось возможным исследовать лишь методом ИК-спектроскопии в виде мелкодисперсного порошка. Оптические спектры поглощения (в УФ- и видимой областях спектра) снимали на спектрофотометре СФ-20, а ИК-спектры записывали с помощью спектрофотометра UR-20.

2. Результаты и их обсуждение

Все синтезированные образцы СЭА имеют окраску синего цвета, интенсивность которой коррелирует с концентрацией ПА-фрагмента. Это обстоятельство свидетельствует о присутствии в сополимерах достаточно протяженных сопряженных последовательностей атомов углерода [4], что подтверждается и оптическими спектрами поглощения СЭА с различным содержанием ацетиленового фрагмента, приведенными на рис. 1. Однако, несмотря на то что цвет порошка СЭА-2 с минимальным содержанием жесткого фрагмента уже имеет голубой оттенок, в оптическом спектре поглощения не разрешается максимум в области 500–700 nm, обычно соответствующий сопряженным последовательностям (кривая 1 на рис. 1) [5]. По-видимому, это объясняется ограниченной чувствительностью прибора СФ-20. Однако в спектрах поглощения образцов с большим содержанием ПА-фрагмента в этой области уже наблюдается интенсивный максимум, величина которого коррелирует с общей концентрацией сопряженных участков. При этом видно (кривые 2–4 на рис. 1), что повышение концентрации гибкой развязки с 76 до 96 mol. % приводит к монотонному сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область, а также к снижению интенсивности поглощения в коротковолновой области спектра. Эти факты свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации гибких развязок снижается доля коротких (либо длинных, но дефектных) сопряженных последовательностей.

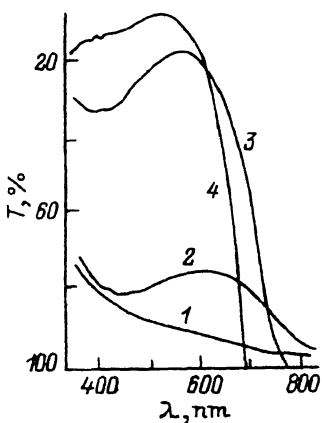


Рис. 1. Оптические (УФ- и видимая области) спектры поглощения пленок сополимеров этилена и ацетилена с различным содержанием полиацетиленового фрагмента.

1 — СЭА-2, 2 — СЭА-4, 3 — СЭА-8, 4 — СЭА-24.

кристаллического полиэтилена и свидетельствующие о наличии достаточно хорошо организованных кристаллитов с орторомбической ячейкой — дублетов $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$ [6]. Кроме того, в диапазоне $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ имеются полосы, соответствующие ряду конформеров полиэтилена, а именно локальным комбинациям из нескольких связей $\text{C}=\text{C}$ в транс- и гошположениях [7]. При увеличении содержания жесткого фрагмента от 2 до 24 mol. % (кривая 2 на рис. 2) в ИК-спектре уже одновременно присутствуют полосы поглощения, относимые к кристаллитам ($720\text{--}730$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$) и коротким конформерам полиэтилена ($1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), а также к транс-последовательностям полиацетилена (полоса 1010 cm^{-1}) [4]. Кроме того, появляется ряд широких полос в области $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$, относящихся к колебаниям конформеров, включающих изолированные $\text{C}=\text{C}$ -связи [6].

При максимальном содержании ПА-фрагментов (кривая 3 на рис. 2) ИК-спектр сильно трансформируется. В этом случае радикальные изменения происходят уже с кристаллитами полиэтилена: полностью исчезают дублеты $720\text{--}730$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$, что означает отсутствие укладки макромолекул в орторомбическую ячейку. Поскольку при этом не появляется полоса около 717 cm^{-1} , приписываемая колебаниям ПЭ-цепей, уложенных в моноклинную ячейку [6], можно сделать вывод об исчезновении трехмерной упорядоченности ПЭ-фрагментов. Несомненно, это является следствием повышения концентрации сопряженных фрагментов в СЭА-50, что подтверждается повышенной интенсивностью полосы 1010 cm^{-1} (кривая 3 на рис. 2).

Обычно исчезновение дублетов $720\text{--}730$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$ наблюдается при плавлении кристаллитов полиэтилена. При этом, например,

Для более детального исследования молекулярной и надмолекулярной структуры сополимеров, а также для изучения строения ПЭ-последовательностей, не проявляющихся в УФ-спектрах поглощения, были проанализированы ИК-спектры СЭА с различным соотношением гибкого и жесткого фрагментов (от СЭА-2 до СЭА-50). На рис. 2 представлены ИК-спектры, полученные для образцов СЭА с минимальным (2 mol. %), максимальным (50 mol. %) и промежуточным (24 mol. %) содержанием жесткого фрагмента. Из кривой 1 (рис. 2) видно, что в образцах с минимальным содержанием полиацетилена при данной чувствительности спектрофотометра UR-20 (так же как и в оптических спектрах поглощения) не удается зарегистрировать полосы поглощения, соответствующие сопряженным последовательностям.

В то же время имеются полосы поглощения, типичные для спектра частично кристаллического полиэтилена и свидетельствующие о наличии достаточно хорошо организованных кристаллитов с орторомбической ячейкой — дублетов $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$ [6]. Кроме того, в диапазоне $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ имеются полосы, соответствующие ряду конформеров полиэтилена, а именно локальным комбинациям из нескольких связей $\text{C}=\text{C}$ в транс- и гошположениях [7]. При увеличении содержания жесткого фрагмента от 2 до 24 mol. % (кривая 2 на рис. 2) в ИК-спектре уже одновременно присутствуют полосы поглощения, относимые к кристаллитам ($720\text{--}730$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$) и коротким конформерам полиэтилена ($1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), а также к транс-последовательностям полиацетилена (полоса 1010 cm^{-1}) [4]. Кроме того, появляется ряд широких полос в области $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$, относящихся к колебаниям конформеров, включающих изолированные $\text{C}=\text{C}$ -связи [6].

При максимальном содержании ПА-фрагментов (кривая 3 на рис. 2) ИК-спектр сильно трансформируется. В этом случае радикальные изменения происходят уже с кристаллитами полиэтилена: полностью исчезают дублеты $720\text{--}730$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$, что означает отсутствие укладки макромолекул в орторомбическую ячейку. Поскольку при этом не появляется полоса около 717 cm^{-1} , приписываемая колебаниям ПЭ-цепей, уложенных в моноклинную ячейку [6], можно сделать вывод об исчезновении трехмерной упорядоченности ПЭ-фрагментов. Несомненно, это является следствием повышения концентрации сопряженных фрагментов в СЭА-50, что подтверждается повышенной интенсивностью полосы 1010 cm^{-1} (кривая 3 на рис. 2).

Обычно исчезновение дублетов $720\text{--}730$ и $1463\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$ наблюдается при плавлении кристаллитов полиэтилена. При этом, например,

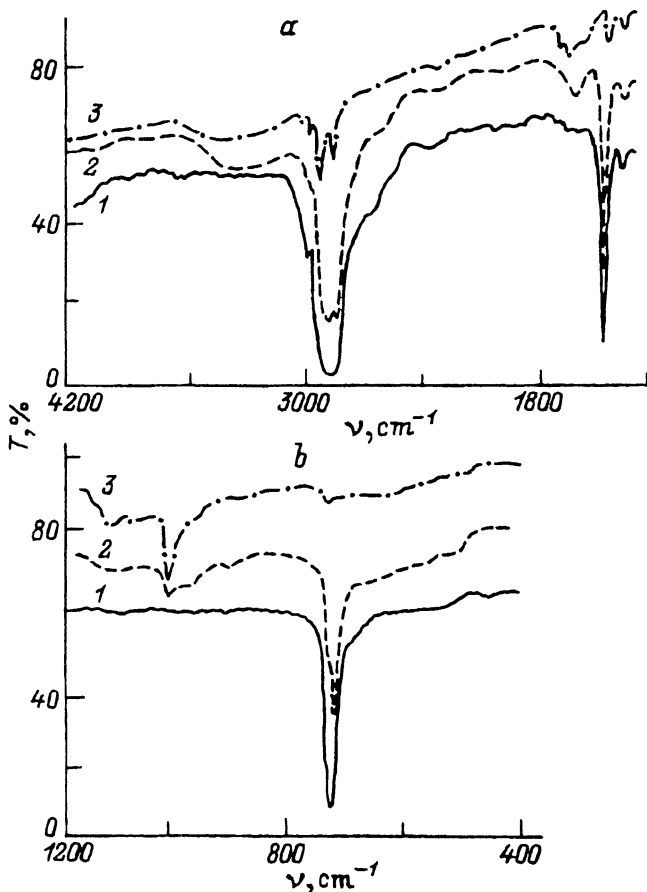


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в диапазонах 4200–1200 (а) и 1200–400 cm^{-1} (b) сополимеров этилена и ацетилена с различным содержанием полиацетиленового фрагмента.

1 -- СЭА-2, 2 — СЭА-24, 3 — СЭА-50.

вместо дублета $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ появляется полоса 723 cm^{-1} , соответствующая коротким конформерам с малым числом $\text{C}=\text{C}$ -связей в трансположениях типа GT_mG^- , где $m > 4$ [7]. Однако для СЭА-50 интенсивность поглощения в этой области спектра крайне невелика, что может быть связано как с резким уменьшением молярного коэффициента поглощения для конформеров $GT_{m>4}G^-$ (в 7 раз), так и с незначительной концентрацией подобных конформеров в ПЭ-фрагментах СЭА-50.

Обращают на себя внимание очень существенные изменения ИК-спектра для полиэтилена в области $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Показано [8], что для изолированных цепей полиэтилена в этой области должны наблюдаться интенсивные узкие полосы поглощения при 2850 и 2921 cm^{-1} , отвечающие соответственно симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связей C-H в метиленовых последовательностях. На основании анализа спектров комбинационного рассеяния сделан вывод [9] о том; что полосы в этой области нечувствительны к длине

цепи, а их полуширина несколько увеличивается из-за влияния межмолекулярного взаимодействия при образовании кристаллитов.

Как видно из приведенных спектров, во всех образцах достаточно отчетливо можно выделить полосу 2850 см^{-1} , тогда как полоса 2920 см^{-1} надежно выделяется в образцах с минимальным (СЭА-2) и максимальным (СЭА-50) содержанием ПА-фрагмента (рис. 2). Для образцов СЭА с промежуточными концентрациями полиацетилена можно видеть существенное увеличение ширины полосы 2920 см^{-1} и изменение ее формы, что, несомненно, связано с появлением дополнительных полос поглощения в этой области. Причина этого эффекта пока не выяснена.

Как видно из рис. 2, полосы 2850 и 2920 см^{-1} наиболее отчетливые и узкие в образце СЭА-50. Это позволяет предположить, что спектр поглощения для CH_2 -групп в этой области наиболее близок к спектру для изолированных цепей. Выше на основании отсутствия дублетов $720\text{--}730$ и $1460\text{--}1473\text{ см}^{-1}$ также отмечалось, что в данном образце отсутствует трехмерная упорядоченность ПЭ-фрагментов. Уменьшение интенсивности полос 2850 и 2920 см^{-1} в этом случае, естественно, связано со значительным снижением концентрации CH_2 -групп в СЭА-50 по сравнению с другими образцами.

Можно отметить, что, как и во всех остальных СЭА, и в этом случае в ИК-спектре присутствуют и полосы поглощения в диапазоне $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, соответствующие коротким конформерам полиэтилена.

Как уже отмечалось выше, максимальное содержание ПА-фрагмента в СЭА-50 приводит к значительному росту интенсивности полосы поглощения, соответствующей сопряженным транс-последовательностям. Наряду с этим в исследуемом образце уже можно выделить и менее интенсивную полосу 3010 см^{-1} , также относящуюся к транс-последовательностям полиацетилена [4]. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения, характерные для цис-последовательностей полиацетилена (740 и 1120 см^{-1}). Появление новых полос поглощения, приписываемых полиацетилену, очевидно, связано с повышением в образце его концентрации, способствующем регистрации не только наиболее интенсивной полосы 1010 см^{-1} , но и более слабых. В ИК-спектре СЭА-50 также можно видеть достаточно интенсивные полосы в области $1640\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о заметной концентрации изолированных двойных связей $\text{C}=\text{C}$.

На рис. 3 приведена динамика изменения вида ИК-полос поглощения, соответствующих нерегулярным конформерам полиэтилена (рис. 3, а), а также полос, характерных для колебаний двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей как в сопряженных последовательностях (рис. 3, б), так и изолированных (рис. 3, в), в зависимости от концентрации жесткого фрагмента от 2 до 50 mol. %. Известно [7], что в область спектра $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ существенный вклад вносят такие конформеры полиэтилена, как GTG^- (полосы 1303 и 1369 см^{-1}), GG (полоса 1355 см^{-1}), GTTG^- (полоса 1340 см^{-1}). Показано [10], что эти конформеры находятся обычно в неупорядоченных областях полиэтилена.

Поскольку по данным большеугловой рентгеновской дифракции во всех исследуемых нами образцах СЭА ацетиленовые и этиленовые фрагменты сополимера образуют кристаллиты полиацетилена и полиэтилена размером около 100 \AA [2], естественно предположить, что все

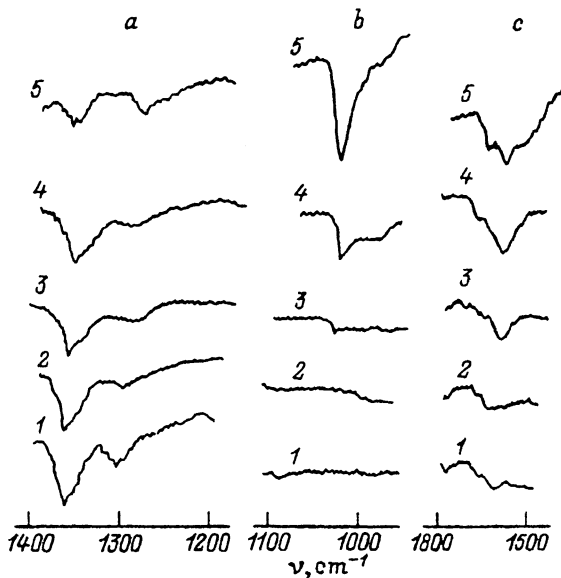


Рис. 3. Динамика изменения ИК-полос поглощения для разных участков спектра в зависимости от концентрации полиацетиленового фрагмента в сополимерах этилена и ацетилена.

1 — СЭА-2, 2 — СЭА-4, 3 — СЭА-8, 4 — СЭА-24, 5 — СЭА-50. а — полосы поглощения конформеров полиэтилена (GTG^- , GG , $GTTG^-$), б — полосы поглощения транс-последовательностей полиацетилена, с — полосы поглощения изолированных двойных связей $C=C$.

вышеперечисленные нерегулярные конформеры сосредоточены преимущественно в тонких неупорядоченных прослойках между кристаллитами полиэтилена и полиацетилена. По-видимому, именно в эти прослойки выталкиваются все конформационные дефекты при образовании кристаллитов полиэтилена и полиацетилена как в процессе синтеза, так и при последующей переработке, что и обеспечивает более высокую по сравнению с чистым полиацетиленом стабильность СЭА. Характерно, что, как это следует из рис. 3, а, соответствующие полосы нерегулярности для полиэтилена примерно одинаковы по интенсивности во всех образцах, за исключением СЭА-50, где снижено общее содержание полиэтилена. Отметим при этом, что наиболее интенсивна в рассмотренной области спектра полоса 1369 cm^{-1} , соответствующая конформеру GTG^- . Это вполне естественно, поскольку данный конформер, называемый кинком $2G1$ [10], является наиболее простым дефектом ПЭ-цепи с минимальной энергией образования, что и обуславливает его повышенную концентрацию по сравнению с другими дефектами.

Как видно из рис. 3, б, с, при снижении концентрации ПА-фрагмента в сополимере от 50 до 2 mol.% интенсивности полосы для транс-полиацетилена (1010 cm^{-1}) и полос, соответствующих изолированным двойным связям ($1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$), уменьшаются. Интенсивность полосы 1010 cm^{-1} постепенно приближается к интенсивности фона в спектре образца с минимальным содержанием полиацетилена, а полосы $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ регистрируются даже в этом образце. Существенно

отметить, что интенсивность полос, соответствующих сопряженным и изолированным двойным связям, в спектре одного и того же образца примерно одинаковы. Однако величина молярного коэффициента поглощения полосы, соответствующей сопряженным последовательностям, на порядок превосходит его значение для полос, отвечающих изолированным С=С-связям [7]. Поэтому можно полагать, что концентрация изолированных двойных связей во всех сополимерах исследуемой серии достаточно высока, а содержание сопряженных последовательностей невелико, что и объясняет относительно невысокий уровень проводимости СЭА ($\sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Это, с одной стороны, свидетельствует о необходимости совершенствования использованного в работе метода синтеза, а с другой — позволяет надеяться на реализацию потенциальных возможностей СЭА.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают высказанное нами предположение о том, что гибкая развязка, вводимая в ПА-цепь, играет роль стока конформационных дефектов, и с увеличением ее концентрации от 76 до 96 mol. % длина бездефектной цепи сопряжения монотонно растет. Наблюдается высокая концентрация конформационных дефектов типа GTG^- во всех исследованных образцах СЭА. Несмотря на высокое содержание дефектов, значительная часть ПЭ-последовательностей образует кристаллические области. Они не наблюдаются лишь в образцах СЭА-50 с максимальным содержанием полиацетилена. Во всех образцах СЭА наблюдается высокая концентрация изолированных двойных связей, что, по-видимому, препятствует достижению высокой проводимости этого материала и ставит вопрос о модификации процесса синтеза сополимера.

Исследования, описанные в этой публикации, были выполнены при финансовой поддержке частично по гранту N R41000 от Международного научного фонда, частично по гранту N R41300 от Международного научного фонда и правительства России. Работа выполнена также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-03-09325а).

Список литературы

- [1] Aleshin A.N., Guk E.G., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Belov G.P., Belov D.G. MRS Symp. Proc. Ser. **324**, 320 (1994).
- [2] Алешин А.Н., Гук Е.Г., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Белов Г.П., Белов Д.Г. Высокомолекуляр. соединения. **37**, 1179 (1995).
- [3] Алешин А.Н., Гук Е.Г., Кобрянский В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. ФТТ **33**, 10, 2980 (1991).
- [4] Handbook of conducting polymers / Ed. T.A. Skotheim. Marcel Dekker. N.Y.-Basel (1986). 1417 p.
- [5] Jaffe H., Orchin M. Theory and Application of Ultraviolet spectroscopy. Wiley N.Y. (1962). 456 p.
- [6] Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке, Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. (1976). 472 с.
- [7] Snyder R.G. J. Chem. Phys. **47**, 1316 (1967).
- [8] Snyder R.G., Hsu S.L., Krimm S. Spectrochim. Acta **A34**, 395 (1978).
- [9] Snyder R.G., Scherer J.R. J. Chem. Phys. **71**, 3221 (1979).
- [10] Вундерлих Б. Физика макромолекул. М. (1976). Т. 1. 624 с.