

УДК 547.31 : 541.6 : 537.311.33

## СОЕДИНЕНИЯ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

*В. В. Пеньковский*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1232
II. Методы получения . . . . .	1232
III. Растворимость . . . . .	1242
IV. Магнитные свойства . . . . .	1243
V. Электрические свойства . . . . .	1247
VI. Спектры поглощения . . . . .	1252
VII. Реакционная способность . . . . .	1253
VIII. Теория . . . . .	1257

## I. ВВЕДЕНИЕ

Понятие «соединение с сопряженными двойными связями» охватывает довольно обширный класс органических веществ как индивидуальных, так и полимерных, с весьма разнородными физическими и химическими свойствами. Мы будем понимать под ним соединение, которое содержит значительное число двойных углерод-углеродных связей, чередующихся с одинарными. Между двойными связями могут находиться гетероатомы, т. е. атомы со свободными электронными парами (N, O, S), не нарушающие системы сопряжения. Эти вещества интенсивно окрашены, обладают относительно хорошей электропроводностью и аномальными магнитными свойствами — обнаруживают сигнал электронного парамагнитного резонанса и статический парамагнетизм. Условно можно разделить эти соединения на две обширные группы: 1) полимеры с сопряженными связями и гетероатомами в цепи сопряжения, 2) органические красители. Ко второй группе примыкают многоядерные ароматические углеводороды; однако они не обнаруживают сигнала электронного парамагнитного резонанса.

Особые магнитные и электрические свойства полимерных и других соединений с сопряженными двойными связями привлекли в последние годы внимание многих исследователей<sup>1-5</sup>. В настоящем обзоре сделана попытка систематически изложить результаты различных исследований в области соединений с сопряженными связями. Здесь не рассматриваются индивидуальные и полимерные хелатные соединения<sup>6</sup>, полимеры с атомами металла в цепи, а также недавно синтезированные и представляющие самостоятельный интерес полимеры с сопряженными тройными связями<sup>7</sup>.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Получение красителей описано в работах<sup>8, 9</sup>. Методы получения полимеров с сопряженными двойными связями довольно разнообразны. Ниже перечислены главнейшие из них.

*Полимеризация ацетиленовых углеводородов.* Полимеризация ацетиленов с образованием системы сопряженных связей осуществляется

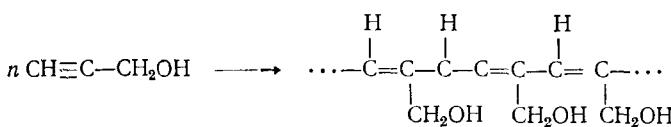
при помощи катализаторов — этилата алюминия с добавкой  $TCl_4$ , ацетилацетонатов титанила или ванадила<sup>10-12</sup>, натрийборгидрида с галогенидом никеля<sup>13</sup> или его фосфорорганическим комплексом<sup>14</sup>. Температура полимеризации от  $80^\circ$  до  $-80^\circ$ , число звеньев в черных нерастворимых полимерах — от 12 до 15. Кроме них, с хорошим выходом образуется бензол.

Подобным же образом полимеризуются алифатические гомологи ацетилена<sup>15</sup>, которые не содержат сопряженных связей, вероятно, вследствие изомерного перехода:



Такой переход констатирован и для полициклогексилацетилена, полученного путем термической полимеризации<sup>16</sup>.

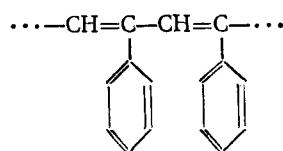
При сильном охлаждении возможна радиационная полимеризация ацетилена, причем в жидкой фазе образуется коричневый *цикло*-полимер, а в твердой — темно-красный нерастворимый *транс*-полимер<sup>17</sup>. Радиационная полимеризация пропаргилового спирта в жидкой и твердой фазах приводит к образованию темно-красного *транс*-полимера:



Полимеризация фенилацетилена осуществляется как при нагревании в атмосфере аргона или в присутствии воздуха в течение 6—12 час<sup>18, 19</sup>, так и при  $80^\circ$  в присутствии катализатора<sup>19, 20</sup>. Присутствие инициатора слабо влияет на выход полимера, который не превышает 30%. В зависимости от температуры полимеризации ( $150$ — $400^\circ$ ) получаются полимеры различного цвета — от желтого до черного; их молекулярный вес возрастает с углублением окраски. Выход полимера резко повышается при полимеризации под давлением 98 и  $588 \text{ МН/м}^2$ \*, достигая уже при  $120^\circ$  величины 66—67%. Средний молекулярный вес полимера<sup>21</sup> — до 1200. Другим средством повышения выхода полимера служит увеличение времени полимеризации до 18 час. или нагревание в растворе ксилола или хлорбензола в течение 48—65 час. Выход полимера в первом случае равен 75%, во втором — почти количественный, но средний молекулярный вес не превышает<sup>22</sup> 1020.

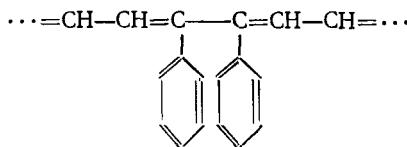
Полимеризация фенилацетилена происходит также при облучении быстрыми электронами и  $\gamma$ -квантами<sup>23, 24</sup>. Молекулярный вес полимера достигает 1700. Скорость полимеризации не зависит от мощности дозы, возрастает пропорционально интегральной дозе облучения в широких пределах и сравнительно мало зависит от температуры.

Во всех названных работах предполагается, что молекулы полифенилацетилена построены по типу «голова к хвосту», с *транс*-конфигурацией относительно двойных связей:



\*  $98066,5 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ кг/см}^2$ , в соответствии с Международной системой единиц СИ.

Однако в работе<sup>25</sup>, где исследована кинетика термической полимеризации фенилацетилена и выделен ряд полимерных фракций с молекулярным весом 306—1700, для полифенилацетилена предложена структура «голова к голове».

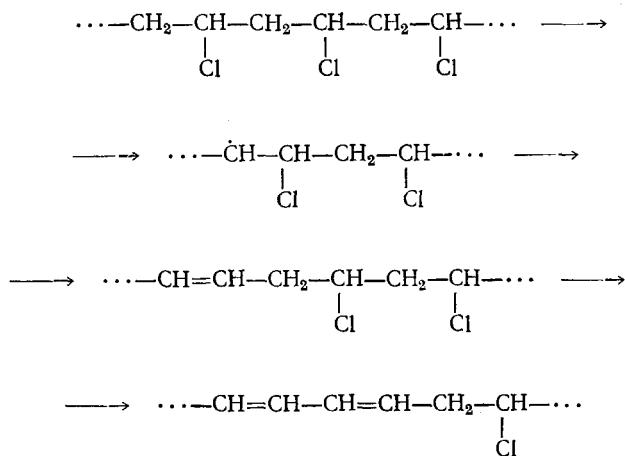


При полимеризации типа «голова к хвосту» образуется трифенилбензол, и цепь обрывается.

Недавно установлено<sup>26</sup>, что при полимеризации фенилацетилена на катализаторе Циглера можно получить продукты со средним молекулярным весом 5000, а при полимеризации на окиси меди в проточной системе (250—350°) — до 7000. Еще более высокая степень полимеризации фенилацетилена достигается применением в качестве катализатора смеси этилата алюминия с диметилглиоксиматом железа<sup>27</sup>. Средний молекулярный вес растворимых фракций достигает 8900, одновременно образуются нерастворимые продукты. Суммарный выход полифенилацетилена — почти количественный.

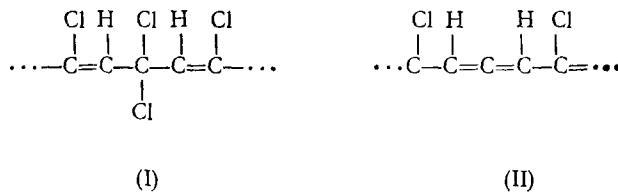
*p*-Диэтинилбензол легко полимеризуется при нагревании, образуя трехмерный полимер с сопряженными связями<sup>28</sup>. Кроме того, он образует сополимеры с полифенилацетиленом и другими веществами. Эти процессы рассмотрены в разделе «Реакционная способность».

*Внутримолекулярная деструкция полимеров*. Наиболее типичным в этом случае представляется образование цепи сопряжения в поливинилхлориде. Потемнение поливинилхлорида под действием света и ионизирующих излучений известно давно. Однако лишь в<sup>29</sup> установлено, что при этом образуется система сопряженных связей, иногда весьма значительной протяженности, ввиду отщепления HCl. Механизм деструкции — цепной, радикальный:



Молекула поливинилхлорида разветвлена, и при низких температурах (100—150°) хлор не отщепляется от третичных углеродных атомов; при этом реагируют лишь наименее стабильные участки макромолекул: аллилхлоридные и кислородсодержащие группы<sup>30</sup>. При 190—200° деструкция происходит по всей молекуле.

Поливинилиденхлорид также деструктирует с выделением  $HCl$ , но при этом возможны нарушения сопряжения (I) или образование аллильных групп (II):



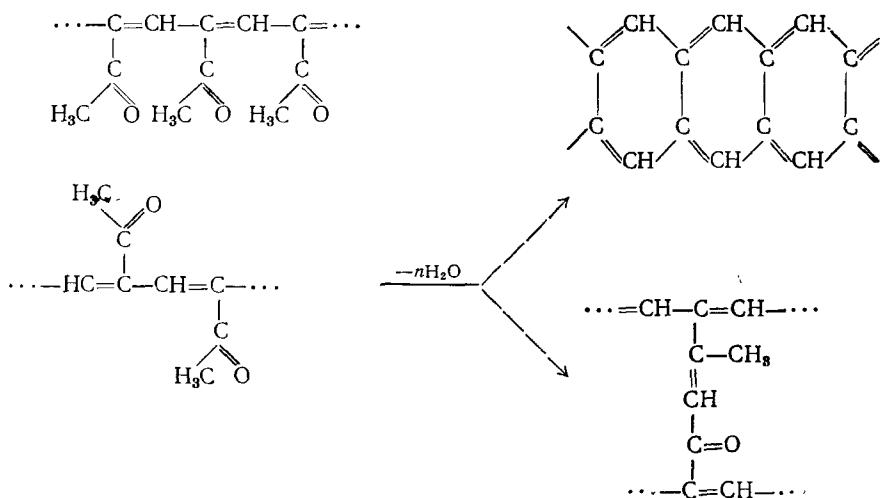
По радикальному механизму протекает и фотохимическая деструкция поливинилхлорида, инициируемая светом с длиной волны менее 310  $\text{nm}$ <sup>31, 32</sup>. Облучение поливинилхлорида быстрыми электронами и  $\gamma$ -квантами приводит к образованию хромофорных группировок и полиеновых цепей, отчего возникает окраска от желто-зеленой до темно-красной, постепенно исчезающая при комнатной температуре<sup>33-36</sup>.

Отщепление HCl от поливинилхлорида можно провести и химическим путем. При действии на поливинилхлорид пиридина и раствора щелочи в метиловом спирте образуется азотсодержащее соединение с сопряженными двойными связями, напоминающее по структуре цианиновый краситель<sup>37</sup>. Более глубокая, но не полная деструкция полимера происходит под действием морфолина в токе азота<sup>38</sup> при 166°. Наиболее эффективными дегидрохлорирующими агентами являются алкоголяты, причем их эффективность возрастает с увеличением длины алкильной цепи; степень дегидрохлорирования достигает<sup>39</sup> 99,6%. При помощи амилата натрия легко достигается полное удаление HCl из поливинилхлорида и поливинилиденхлорида<sup>40</sup>. При обработке поливинилхлорида амидом калия в жидким аммиаке при комнатной температуре получается полиен, содержащий 12% O, состава<sup>41</sup>  $\text{CH}_{1,12}\text{O}_{0,11}$ . Процесс дегидрохлорирования при обработке поливинилхлорида щелочью требует присутствия хлористого цинка и температуры<sup>42</sup> 250°.

Линейный или трехмерный полиен легко образуется при нагревании поливинилбромида. Последнему можно придать желаемую форму и подвергнуть термообработке, после чего образуются нити или компактные образцы полиена<sup>43</sup>.

Поливинилацетат также может образовывать полиен с выделением уксусной кислоты, однако термическая деструкция происходит в этом направлении лишь при  $300^{\circ}$  в вакууме<sup>44</sup>. Значительно легче получить сопряженную структуру, обрабатывая поливинилацетат *p*-толуолсульфокислотой в растворе бензола или толуола; как и в случае поливинилхлорида, отщепление уксусной кислоты распространяется далее от каждой двойной связи, однако участки сопряжения имеют различную длину и часто прерываются<sup>45</sup>.

При длительном (20–30 суток) стоянии метил- $\beta$ -хлорвинилкетона и последующей обработке ледяной уксусной кислотой для удаления HCl образуется черный нерастворимый полимер<sup>46</sup> с предполагаемым строением  $\text{H}-[\text{C}(\text{COCH}_3)=\text{CH}]_n-\text{Cl}$ . В присутствии хлорного железа отщепление HCl заметно ускоряется. Процесс лучше проводить в запаянных ампулах, так как в открытом сосуде и в растворе образуются значительные количества тримера. Прогревание полимера при 300–700° и 1600  $\text{n}/\text{m}^2$  ведет к повышению содержания углерода в полимере; вероятно, при этом происходит дальнейшая поликонденсация продукта как внутримолекулярная, с образованием шестичленных циклов, так и межмолекулярная<sup>47</sup>:



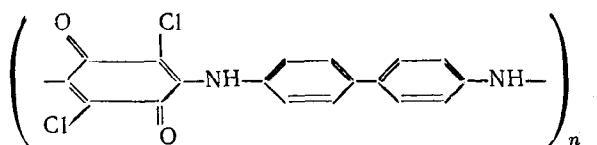
Образование нерастворимого окрашенного полимера наблюдается при полимеризации винилацетата в присутствии трехфтористого бора<sup>48</sup> или алюмосиликагеля с кислой поверхностью<sup>49</sup>. В обоих работах предполагается, что полимер содержит систему сопряженных двойных связей. Вероятно, сначала происходит гидролиз винилацетата, а затем — полимеризация и дегидратирование с образованием полиеновой цепи. Возможность второй стадии процесса продемонстрирована в работе<sup>50</sup>, где при адсорбции ацетальдегида на силикагеле было получено темное вещество, обладающее всеми свойствами сопряженных систем, которому приписывается структура  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}(=\text{O})=\text{H}$ . Образование

полиеновых цепей из винилацетата и ацетальдегида в присутствии силикагеля происходит при комнатной температуре.

При облучении полиэтилена нейтронами и быстрыми электронами образуются *транс*-виниленовые двойные связи, но их число невелико: одна двойная связь на 200 атомов углерода<sup>51</sup> после 4,65 Мдж/кг. Одновременно происходит сшивание молекул полиэтилена. Облучение на воздухе приводит к еще меньшему количеству двойных связей и сшивок в полимере.

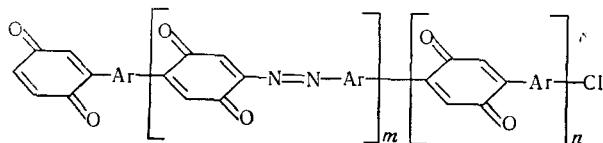
Полиэтилен<sup>52</sup> подвергали также облучению в реакторе от 11,2 до 240 Мдж/кг и нагреванию на воздухе при 250—900°. При облучении, по-видимому, образуются шестичленные насыщенные циклы; появление сопряженных двойных связей вызвано последующим окислением полимера. Продукты облучения и термообработки — черные неплавкие порошки.

*Поликонденсация диаминов с карбонилсодержащими соединениями.* При взаимодействии хлоранила с бензидином в спирте в присутствии ацетата натрия осаждаются черные неплавкие вещества<sup>53, 54</sup>, которым приписана структура:

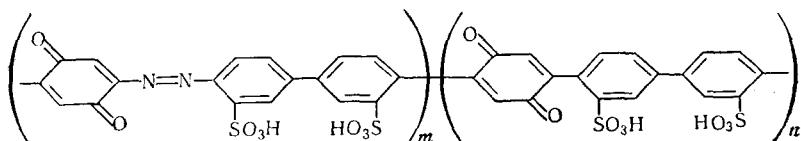


В среде диметилформамида можно заменить атомы хлора на ацетатные группы. Аналогичные полимеры были получены при взаимодействии *p*-бензохинона с *p*-фенилендиамином, бензидином и 3,3-бензидиндикарбоновой кислотой<sup>55</sup>. Концевые группы в случае хлоранила — аминные, в случае бензохинона — хинонные. Число полимерных звеньев равно 5—10.

Полимерные соединения получаются также, если вместо диаминов использовать их бисдиазосоединения<sup>56</sup>. Структура полимеров (обозначая ароматический остаток Ar) такова:

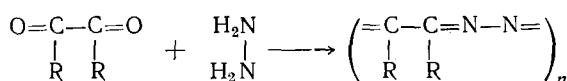


Число полимерных звеньев равно 5—15. Азо-группы входят в полимер в результате неполного разложения диазосоединений. Полностью удалить их не удается, но получены полимеры с очень низким содержанием азота — 0,5%. Этим же способом получены полимеры из диазосоединения 2,2-бензидиндисульфокислоты, взятого в трех- и четырехкратном избытке против бензохинона<sup>57</sup>:



Содержание азота в этом полимере составляет 0,55—0,75%.

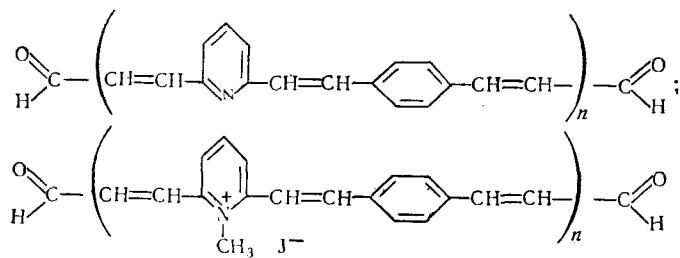
Поликонденсация может происходить и по карбонильным группам. Так, при взаимодействии гидразина с дикаетилем и другими дикетонами, а также с глиоксалем, образуются полиазины<sup>58, 59</sup>:



Между карбонилами могут стоять промежуточные атомы или группы. Так синтезированы полиазины, содержащие в цепи атомы кислорода, серы, группы  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ . Цвет производного глиоксала — черный, остальных полимеров — от светло-зеленого до оранжевого. Число полимерных звеньев в случае бензила равно 23—25, для глиоксала, вероятно, еще выше, но при введении в цепь промежуточных групп падает до 4—7.

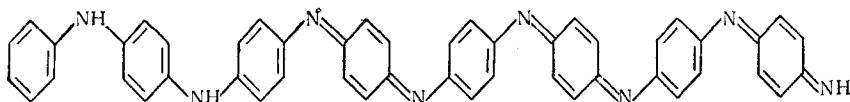
Поликонденсация глиоксала, терефталевого альдегида и дикаетиля с *p*-фенилендиамином при  $80^\circ$  приводит к образованию полимерных оснований Шиффа<sup>60</sup>. В двух последних случаях химический состав полимеров согласуется с рассчитанным для димерного продукта. Число звеньев в полимере  $(=\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=)_n$  не установлено.

Ароматические диальдегиды при конденсации с 2,6-лутидином при  $160$ — $220^\circ$  или с иодистым *N*-метиллутидинием при  $70$ — $90^\circ$  образуют коричневые неплавкие полимеры, вероятно, линейного строения<sup>61</sup>:



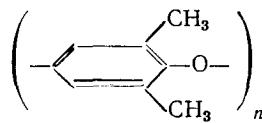
Число полимерных звеньев в первом случае равно 9—11, во втором 4—7.

*Окисление ароматических аминов и фенолов.* Продукт окисления анилина бихроматом калия — анилиновый черный известен давно, однако его структура, несмотря на многочисленные исследования<sup>62—64</sup>, окончательно не установлена. Несомненно лишь, что анилиновый черный относится к полимерам с сопряженными двойными связями. К ним принадлежит и продукт окисления анилина хлоратом калия — нигранилин<sup>62, 64</sup>, что видно из его формулы:



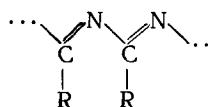
Окисление анилина, ди- и трифениламина серной кислотой ведет к образованию темных продуктов, напоминающих анилиновый черный, но содержащих серу<sup>65</sup>.

При окислении пространственно-затрудненных фенолов благодаря стабильности феноксильных радикалов может происходить образование линейных полифениленоксидов. Так, при пропускании воздуха через раствор 2,6-диметилфенола в пиридине в присутствии однохлористой меди образуется линейный полимер<sup>66, 67</sup> со структурой



Окисление происходит с участием ионов  $\text{Cu}^+$ , поскольку такой же полимер получен и в отсутствие кислорода. Продукты аналогичного строения образуются из 4-хлор- и 4-бром-2,6-диметилфенола<sup>68</sup>, а также из 2,6-диэтилфенола, 2,6-дифенилфенола и других соединений того же класса<sup>69</sup>.

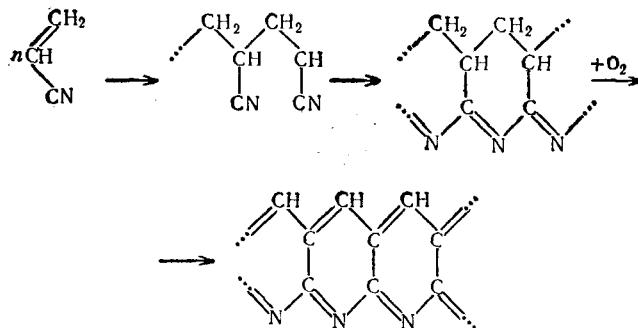
*Полимеризация соединений, содержащих группу  $\text{CN}$ .* При кипячении синильной кислоты с водным аммиаком или цианатом калия образуется нерастворимый темно-коричневый полимер (ациламиновая кислота), который имеет циклическую структуру и содержит амино-группы<sup>70</sup>. Алифатические и ароматические нитрилы в присутствии хлоридов металлов могут образовать линейные полисопряженные системы типа



свойства которых зависят от длительности полимеризации<sup>71</sup>.

В результате полимеризации акрилонитрила и дальнейшей его термообработки при 400—500° образуются окрашенные полимеры<sup>42, 72, 73</sup>. Происходящие при этом процессы сводятся к образованию конденсированных шестичленных циклов и их дегидрированию:

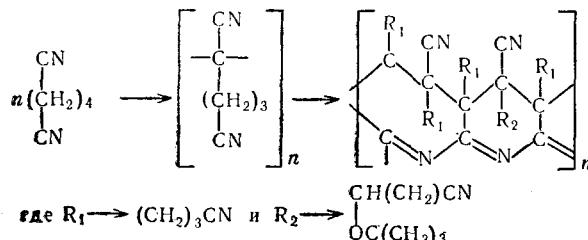
После облучения при —196° температура термической обработки,



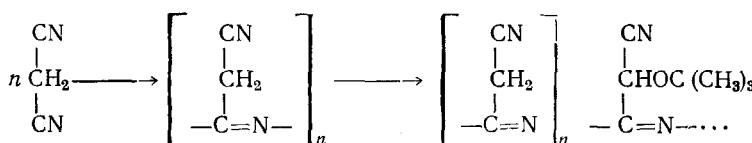
при которой в полиакрилонитриле возникает цепь сопряжения, снижается до 135—175°<sup>17</sup>.

При термообработке полиметакрилонитрила также образуются цепи сопряжения —C=N—C=N—, однако ароматизации циклов не происходит, так как отсутствуют CH-группы<sup>74</sup>. Процесс образования сопряженных связей ускоряется нуклеофильными реагентами, например кислотами, которые сополимеризуются с веществом или остаются внутри полимера. Циклизация полиметакрилонитрила возможна также при его облучении в жидкой или твердой фазах<sup>17</sup>.

Образование циклических структур характерно не только для сицильной кислоты и полиакрилонитрила. Полимеризация тетрацианэтилена при 200° в присутствии катализаторов<sup>75</sup> тоже приводит к образованию черного продукта с предполагаемой паркетной структурой, напоминающей молекулы порфиринов. Циклические полимеры можно получить и из алифатических нитрилов, но для этого необходимо либо облучение в твердой фазе<sup>17</sup>, либо более сильный окислитель, чем кислород воздуха. При обработке глутаронитрила и нитрила метилмалоната перекисью трет.-бутила, взятой в избытке, получены черные порошки полимеров, обладающих циклической структурой<sup>76</sup> и образующихся по схеме:

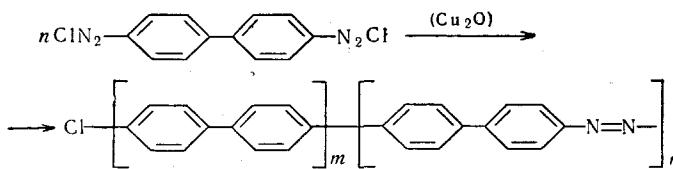


Полимер малононитрила образуется при молярном соотношении нитрила и перекиси 2,5:1; он не цикличен:

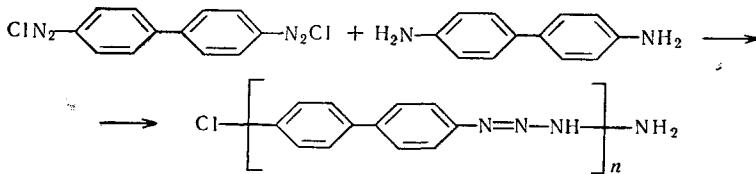


Число полимерных звеньев достигает 90—100. Описанный процесс является одним из приложений реакции полирекомбинации<sup>77</sup>.

**Полимеризация бисдиазосоединений.** Этот своеобразный метод получения полимеров с сопряженными двойными связями состоит в низкотемпературной полимеризации бисдиазосоединений ароматических диаминов в присутствии закиси меди<sup>78, 79</sup>:

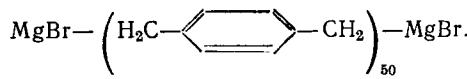


Продукты реакции получили название полиазофениленов. Полное удаление азо-групп из полимеров оказалось невозможным. Тем не менее, система сопряжения в полимерах не нарушается, чему в некоторой степени способствует линейность их структуры. В дальнейшем были получены полиазофенилены с различными заместителями в фенильных кольцах (CH<sub>3</sub>, COOH и др.)<sup>80—82</sup>. Бензидинная соль бисдиазония сополимеризуется с бензидином, причем получается политриазен, тоже обладающий линейной структурой<sup>83</sup>:



Исходя из бисдиазосоединений 4,4-диаминодифенилметана и 4,4-диаминодибензила, были получены полимеры, содержащие между фенильными кольцами группы —CH<sub>2</sub>— и —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—<sup>84\*</sup>.

**Реакция Вюрга.** Этим простым способом из *p*-дихлорбензола получены полифенилены<sup>85, 86</sup>, из соединений типа ClCH<sub>2</sub>—Ag—CH<sub>2</sub>Cl (где Ag — остаток ароматического углеводорода) — поликсилилены и полифениленметилены<sup>87, 88</sup>. В обоих случаях полимеры сильно разветвлены. При действии магния на *p*-ксилиленбромид получен полимер состава<sup>89</sup>:

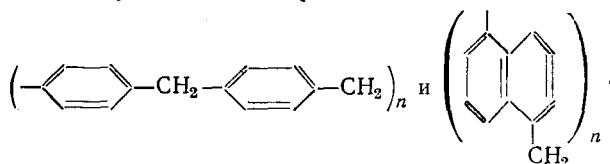


**Полимеризация ароматических соединений в присутствии хлоридов металлов.** Бензол (1 моль) в присутствии хлористого алюминия и хлорной меди (по 0,5 моля) и воды (1 мл) при 36—37° быстро полимеризуется в поли-*p*-фенилен<sup>90</sup>. Без одного из хлоридов реакция не идет. При замене хлорной меди на хлорное железо получаются, по-видимому, полимеры с ячеистой структурой, так как отношение С:Н колеблется от 1,8 до 2,5.

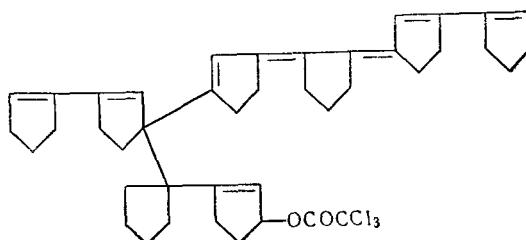
\* Стого говоря, в подобных полимерах уже нет системы сопряженных связей, и отнесение их к рассматриваемому типу полимеров основано лишь на их магнитных свойствах. Правомерность такой точки зрения рассмотрена в разделе «Теория». Ниже для сравнения приведены и другие способы получения полифениленов, содержащих группу —CH<sub>2</sub>—.

Этим же методом получают полимеры с метиленовыми группами в цепи, например, из дихлорэтана и галоидбензолов, а также дифенила, бензола и дibenзила<sup>91, 92</sup>. Катализатором служит хлористый алюминий.

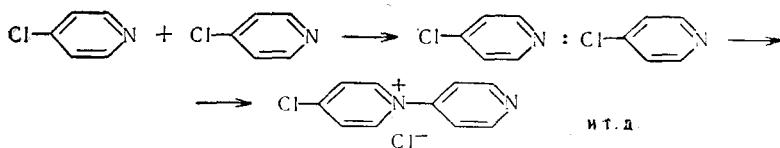
В работе<sup>92</sup> проводилась поликонденсация хлористого бензила и  $\alpha$ -хлорметилнафталина в присутствии хлоридов элементов IV группы; действие хлоридов титана проверялось как в массе мономеров, так и в растворах. Наименее эффективны хлориды кремния и тория. В результате реакции получены полимеры типа:



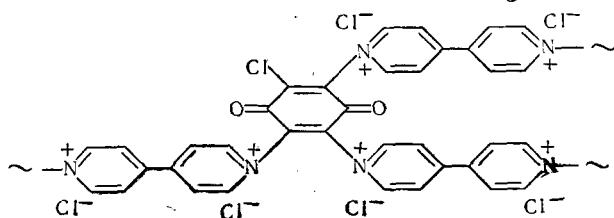
*Другие методы.* Циклопентадиен в присутствии трихлоруксусной кислоты медленно полимеризуется, причем возникает система сопряженных связей<sup>94</sup>:



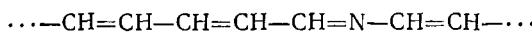
Механизм полимеризации анионный, число звеньев невелико. Полимер с сопряженными связями получен посредством ониевой полимеризации 4-хлорпиридина при 50—60°<sup>95</sup>. Механизм процесса изображается схемой:



Продукты реакции — желтого цвета, число пиридиновых ядер в них равно 8—14. Получен также сополимер  $\gamma, \gamma'$ -дипиридила с хлоранилом, имеющий такую структуру:

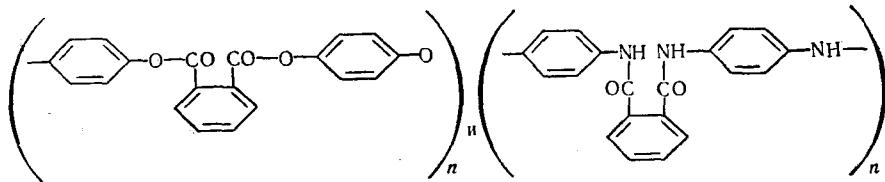


При нагревании комплекса пиридина с хлористым цинком  $\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  до 375—400° в сухой инертной среде происходит разрыв пиридинового цикла с образованием линейного полимера<sup>96</sup>:



В присутствии 0,5—6,0%  $\text{HPO}_3$  реакция идет уже при  $330^\circ$ . С увеличением концентрации  $\text{HPO}_3$  выход полимера и его молекулярный вес повышаются до некоторой предельной величины, различной для разных температур опыта.

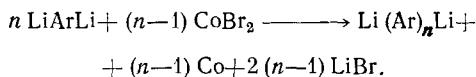
Хлористый цинк способствует различным процессам поликонденсации, например, взаимодействию фталевого ангидрида с гидрохиноном и *p*-фенилендиамином при  $250^\circ$ , причем образуются полимеры с гетероатомами в цепи сопряжения<sup>42</sup>:



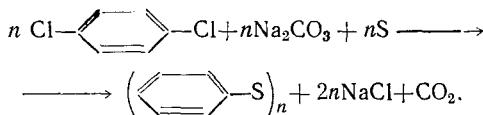
Поликонденсация с фенолами с образованием сопряженных систем осуществлена и для других ангидридов многоосновных кислот<sup>97</sup>.

Альдегиды и кетоны, содержащие метильную группу, в присутствии большого избытка хлористого цинка или других хлоридов тоже способны к поликонденсации<sup>98</sup>. И в этом случае образуются полимеры с сопряженными связями типа  $(\text{CR}=\text{CH})_n$ . Поликонденсация ацетальдегида происходит при  $70^\circ$ , кетонов — при  $180$ — $200^\circ$ .

Полифенилены могут быть получены при многочасовом нагревании литийорганических соединений  $\text{LiArLi}$  (где  $\text{Ar}=p$ -фенилен или 4,4-дифенилен) в эфире в присутствии бромистого кобальта<sup>99</sup>, в результате реакции:



Из *p*-дихлорбензола путем сплавления с углекислым натрием и серой можно получить полифениленсульфида<sup>100</sup>:



Такие полимеры сильно разветвлены. Полифенилсульфиды линейного строения получаются при аутоконденсации натриевой соли 4-хлортиофенола<sup>101</sup>.

### III. РАСТВОРИМОСТЬ

Большинство полимеров с сопряженными двойными связями трудно растворимы, причем с углублением окраски растворимость уменьшается. Черные полимеры, как правило, нерастворимы. Лишь при наличии атомов азота в цепи сопряжения они могут растворяться в концентрированных кислотах и некоторых полярных растворителях, как было установлено для полiamиногоидонов<sup>56</sup>, анилинового черного<sup>63</sup>, полизофениленов<sup>80</sup>, политриазенов<sup>83</sup>. Полимерные нитрилы, однако, нерастворимы. Большая часть полифенилсульфида растворима в дифениловом эфире<sup>101</sup>, однако до 20% полимера не растворяется.

Полифенилацетилен и полициклопентадиен сравнительно легко растворяются в бензole и других органических растворителях, вероятно, вследствие небольшого числа полимерных звеньев<sup>18</sup>—<sup>20</sup>,<sup>94</sup>. Низкомолекулярные фракции полизофениленов и политриазенов ( $M=600$ — $700$ ) также растворимы в бензole и ацетоне и экстрагируются из основной массы полимера<sup>80</sup>,<sup>83</sup>. В растворах высокомолекулярных фракций этих полимеров зависимость удельной вязкости от концентрации

раствора проходит через максимум, что может быть доказательством линейной структуры и ассоциации макромолекул полимеров. С введением заместителей в фенильные кольца полимеров ассоциация макромолекул в растворе ослабляется.

#### IV. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*Полимеры с сопряженными двойными связями.* Характерным свойством этих полимеров, выделяющим их среди других высокомолекулярных соединений, является наличие узкого одиночного сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с *g*-фактором 2,003, т. е. соответствующим свободному электрону. До настоящего времени не появилось сообщений о сверхтонкой структуре спектров ЭПР этих полимеров. Концентрация неспаренных электронов в 1 г вещества сильно различается для разных полимеров от  $2,4 \cdot 10^{17}$  (фенилацетилен<sup>18</sup>) до  $8,7 \cdot 10^{19}$  (некоторые полиазофенилены<sup>81</sup>). Ширина линии между точками максимального наклона составляет 0,6—1,4 мтл\*; более узкий сигнал наблюдался у прогретых полиазофениленов (0,3—0,6 мтл<sup>81</sup>) и в облученном полиэтилене, прогретом при 500—700°, и вакуумированном до  $266,6 \text{ мкн}/\text{м}^2$  \*\* (50 мктл<sup>52</sup>). В обоих случаях узость сигнала обусловлена термообработкой полимера. В растворе полимера сигнал сохраняется как по форме, так и по величине<sup>19, 102</sup> \*\*\*.

Полиазофенилены, не подвергнутые нагреванию, обнаруживают второй сигнал шириной 2,6—3,5 мтл, наложенный на первый, а также тройственный сигнал с *g*-фактором 2,05; после нагревания до 300° оба сигнала исчезают<sup>81</sup>. Довольно широкий сигнал ЭПР (2,5—2,6 мтл) обнаруживают термообработанный поликарбонитрил<sup>42, 73</sup> и облученный поливинилхлорид<sup>33</sup>. Согласно<sup>103, 104</sup>, в последнем случае ширина линии на половине интенсивности равна 5,3 мтл. В спектре ЭПР продуктов окисления ароматических аминов серной кислотой ширина линии ~5,0 мтл<sup>65</sup>, для анилинового черного 1,1—1,3 мтл<sup>105</sup>, а в виде хлоргидрата 0,6 мтл<sup>106</sup>.

В поливинилхлориде, где дегидрохлорирование проводилось химическим путем, ширина линии равна 1,1—1,2 мтл<sup>39, 44</sup>. В полициклопентадиене сигнал связан с длиной цепи полимера, так как появляется лишь через 20 часов после начала процесса<sup>107</sup>; с изменением числа полимерных звеньев от 5 до 11 концентрация неспаренных электронов возрастает на порядок<sup>108</sup>.

Спектры ЭПР поливиниленов, полученных из поливинилхлорида, заметно изменяются под действием кислорода: спектр ЭПР на воздухе либо превращается в асимметричный сигнал, характерный для перекисных соединений<sup>33</sup>, либо исчезает<sup>41</sup>. Аналогично действуют органические перекиси<sup>40</sup>. Нагревание вещества до 400° в вакууме или на воздухе восстанавливает сигнал. Напротив, полициклопентадиен на воздухе дает более интенсивный сигнал, чем при  $1,333 \text{ н}/\text{м}^2$ . При дальнейшей откачке до  $13,33 \text{ мкн}/\text{м}^2$  сигнал не изменяется<sup>107</sup>. Ширина сигнала термообработанного полиэтилена в вакууме уменьшается<sup>52</sup>. Для остальных полимеров интенсивность и ширина сигнала была одинаковой как на воздухе, так и в инертной среде (азот, аргон).

При нагревании полимеров с сопряженными связями (как в вакууме, так и на воздухе) концентрация неспаренных электронов, как правило, не изменяется. Исключение составляют полимеры, состоящие

\* 1 тл= $10^{-4}$  с, в соответствии с Международной системой единиц СИ.

\*\*  $133,322 \text{ н}/\text{м}^2=1 \text{ мм рт. ст.}$ , в соответствии с Международной системой единиц СИ.

\*\*\* В растворе полифенилацетилене обнаружена плохо разрешенная сверхтонкая структура<sup>185</sup>.

только из атомов углерода и водорода. Нагревание полифенилацетиlena, полученного при  $150^\circ$ , до  $300^\circ$  повышает концентрацию неспаренных электронов на порядок, а до  $400^\circ$  — на два порядка<sup>19</sup>. Сигнал ЭПР полициклогептадиена уменьшается с повышением температуры от  $-198$  до  $60^\circ$ , при более высоких температурах усиливается, но выше  $120^\circ$  падает тем более резко, чем выше молекулярный вес полимерной фракции<sup>108</sup>. Наоборот, при нагревании полидиэтилбензола концентрация неспаренных электронов уменьшается, и при  $500^\circ$  в вакууме сигнал исчезает<sup>28</sup>. Интенсивность сигнала дегидратированного поли-ацетальдегида при нагревании до  $200^\circ$  уменьшается; эффект полностью обратим<sup>50</sup>.

Кроме узких линий, в спектре ЭПР анилинового черного<sup>105, 106</sup> и полиаминохинонов<sup>102, 109</sup> обнаружены широкие — более 10 мтл. Широкий сигнал ЭПР в сополимерах бисдиазония с хинонами<sup>3</sup> не был найден позднее<sup>84</sup>. Эти линии сходны с наблюдаемыми в спектрах ЭПР антиферромагнетиков ( $\text{MnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).  $g$ -Фактор середины широких линий отличен от  $g$ -фактора свободного электрона; подсчет условной концентрации неспаренных электронов в 1 г полимера дает величины<sup>109</sup> до  $10^{21}$ .

Введение метиленовых групп в полиазофенилены резко уменьшает концентрацию неспаренных электронов, однако если фенильные кольца разделены двумя метиленовыми группами, сигнал еще сохраняется<sup>84</sup>. Полиарилметилены, полученные другими способами, методом ЭПР не исследованы.

Магнитная восприимчивость полифенил- и полинафтилметиленов, полученных в присутствии хлоридов металлов IV группы, измерена<sup>93</sup>. Полифенилметилены, независимо от типа катализатора, диамагнитны ( $\chi = -0,571 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ). Полинафтилметилен, полученный путем блок-полимеризации в присутствии  $\text{TiCl}_4$ , тоже диамагнитен ( $\chi = -0,045 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ). Остальные полимеры этого класса парамагнитны. Величина их магнитной восприимчивости зависит от рода катализатора и после полимеризации в присутствии  $\text{SiCl}_4$  достигает  $+1,441 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ .

Прессованный полидиэтилбензол, нагретый в токе азота при  $170^\circ$ , слабо парамагнитен; после  $400^\circ$  его восприимчивость отрицательна, после  $500^\circ$  — вновь положительна<sup>28</sup>. Значения концентрации неспаренных электронов, вычисленные по магнитной восприимчивости и по спектрам ЭПР, не совпадают.

Магнитная восприимчивость полифенилацетиlena<sup>102</sup> возрастает с увеличением молекулярного веса от  $0,20 \cdot 10^{-6}$  до  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ \* (низкомолекулярный полифенилацетилен диамагнитен,  $\chi = -0,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ); поэтому в<sup>102</sup> сделан вывод, что сигнал ЭПР относится к свойствам отдельной макромолекулы, а магнитная восприимчивость полимера определяется его структурой. В подтверждение этой гипотезы приводится увеличение магнитной восприимчивости полиаминохинона после нагревания и введения меди, политетрацианэтилена меди — после нагревания.

Для полифенилацетиlena и полиаминохинона характерно насыщение магнитной восприимчивости с увеличением напряженности поля, подобное наблюдаемому в ферромагнетиках<sup>102</sup>. Магнитная восприимчивость политриазена, равная  $+0,55 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , не зависит от напряженности поля<sup>83</sup>.

Природа аномальных магнитных явлений в полимерах с сопряженными двойными связями неоднократно обсуждалась. Наблюдение широких линий ЭПР вначале возбуждало чрезвычайный интерес: полимерам с сопряженными связями приписывали наличие «областей упорядочения», подобных ферромагнитным доменам, где электроны дви-

\* Несколько отличные данные, приведенные в<sup>19</sup>, по-видимому, менее точны.

жутся свободно<sup>102</sup>; количество таких областей должно было зависеть от структурных факторов. В связи с этим широкие линии было предложено считать общим свойством полимеров с сопряженными связями. Видимое их отсутствие в спектре полифенилацетилена объяснялось чрезмерной шириной линии или измерениями ниже точки Неэля. Однако «ферромагнитные» и «антиферромагнитные» свойства полимеров могут быть обусловлены незначительными количествами парамагнитных примесей<sup>110</sup>, к которым метод ЭПР очень чувствителен. Мнимый парамагнетизм, устранимый при удалении примесей, был продемонстрирован в других материалах методом ЭПР<sup>111</sup>. Широкая линия спектра ЭПР анилинового черного<sup>106</sup> обусловлена присутствием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и исчезает при их удалении.

В работе<sup>112</sup> измерены величины намагниченности при насыщении для различных поливиниленов. Необходимое для этих величин количество окислов железа сравнивали с экспериментально найденным. Для полифенилацетилена эффект, несомненно, связан с примесью 0,01% железа; в остальных случаях расчетное содержание железа выше экспериментального, а в полидиэтилбензоле — одного порядка с ним. Широких линий ЭПР не обнаружено. Постулируется, что области ферромагнитных включений тесно связаны с органической структурой полимера.

Вновь выдвинута гипотеза о свойственности широких линий всем полимерам с сопряженными связями; в поливиниленах она насыщается микроволновой мощностью ввиду сильной спин-орбитальной релаксации. Очевидно, данные о широких линиях ЭПР в полимерах с сопряженными связями и их интерпретация требуют уточнения.

Триплетный сигнал в полиазофениленах с  $g$ -фактором 2,05—2,06 тоже может быть обусловлен примесями, хотя его появление связывают<sup>81, 84</sup> с непрореагировавшими макрорадикалами. Последней причиной, вероятно, обусловлена наблюдаемая в облученном поливинилхлориде и полиакрилонитриле, а также в полиазофениленах линия шириной 2,5 мтл с  $g$ -фактором 2,00.

Причины возникновения узкого синглетного сигнала рассмотрены в разделе «Теория».

*Красители и другие соединения.* Узкий сигнал ЭПР с  $g$ -фактором 2,003, очень напоминающий сигнал полимеров с сопряженными связями, обнаружен в лакмоиде<sup>113</sup>, цианиновых<sup>114</sup> и трифенилметановых<sup>115</sup> красителях. При охлаждении веществ до  $-196^\circ$  и при откачке до 1,333  $\text{n}/\text{м}^2$  и выше интенсивность сигнала возрастает. Влияние растворения красителя на спектр ЭПР в<sup>114</sup> не проверялось; в<sup>115</sup> установлено, что при этом сигнал исчезает.

В растворе лакмоида сигнал сохраняется; он исчезает только при нагревании твердого вещества до  $730^\circ$ .

В цианиновых красителях сигнал ЭПР появляется лишь начиная с определенной длины полиметиновой цепи (например, всегда отсутствует, если красители связаны одной группой  $\text{CH}$ ); по мере удлинения цепи уменьшается ширина линии<sup>114</sup>. К сожалению, использованные в этой работе препараты не всегда были чистыми, что привело к нарушению указанной закономерности для псевдоцианинов и «открытию» широкого сигнала с  $g=2,240$  в одном из тиацианинов.

Фталоцианины также дают сигнал ЭПР. Согласно<sup>116</sup>, он характерен лишь для  $\alpha$ -фталоцианина, полученного из  $\beta$ -формы путем переосаждения из концентрированной серной кислоты и тщательной отмычки.  $\beta$ -Фталоцианин, экстрагированный нитробензолом и сублимированный в азот, сигнала не дает. Противоположные результаты получены в<sup>117</sup>, где слабый сигнал ЭПР или его отсутствие констатированы для  $\alpha$ -модификации, а интенсивный сигнал — для  $\beta$ -модификации, собранной после многократного фильтрования растворов фталоциани-

на в пиридине и диоксане. В то же время  $\beta$ -фталоцианин, полученный нагреванием  $\alpha$ -фталоцианина в вакууме при  $300^\circ$ , сигнала не дает.

В спектре фталоцианина без металла<sup>118</sup> найдена широкая линия ( $g=2,19$ , ширина  $\sim 0,16$  тл), приписанная коллективному взаимодействию неспаренных электронов, хотя авторы допускают ее возможную связь с парамагнитными примесями. При охлаждении вещества интенсивность сигнала возрастает. В растворе концентрированной серной кислоты сигнал ЭПР фталоцианина исчезает.

В работе<sup>119</sup> не обнаружено широкой линии в спектре ЭПР фталоцианина «без металла».

Попытки устранения примесей путем сублимации фталоцианина «без металла» в кислороде, азоте и вакууме при  $500^\circ$  оказались безуспешными: сигнал сохраняется\*. Поэтому узкий сигнал ЭПР фталоцианина приписан в<sup>119</sup> присутствию трудно отделимой примеси или частичному обугливанию.

Этот вывод перекликается с некоторыми другими работами, посвященными сигналам ЭПР в красителях. Так, в тщательно очищенном  $\beta$ -каротине сигнал не обнаружен ни на воздухе, ни в вакууме, ни после нагревания до  $130^\circ$ <sup>120</sup>, тогда как неочищенный  $\beta$ -каротин дает интенсивный сигнал<sup>121</sup>. С наибольшей последовательностью «примесная» концепция сигнала ЭПР проведена в работе<sup>122</sup>, где после многократного переосаждения из серной кислоты был получен фталоцианин, не дававший сигнала ЭПР, тогда как фталоцианин, осажденный из фильтрата и сублимированный в вакууме, обнаруживает сигнал шириной  $0,4$ — $0,7$  мтл. В исходных трифенилметановых красителях, по<sup>122</sup>, сигнал также отсутствует, появляясь лишь после нагревания до  $200^\circ$  на воздухе вследствие частичного окисления вещества. Сигнал ЭПР некоторых цианиновых красителей также обусловлен продуктами окисления, которые образуются даже при комнатной температуре. Таким образом, все наблюдавшиеся в красителях спектры ЭПР приписываются влиянию примесей, трудно отделимых от основного вещества и в то же время, по-видимому, высокомолекулярных, поскольку они образуются в результате осмоления; прямых доказательств образования таких примесей при окислении красителей в<sup>122</sup> нет. Широкие линии ЭПР во фталоцианинах и нигрозине однозначно связываются с примесями парамагнитных ионов металлов.

Эффект окисления красителей, конечно, следует учитывать, что доказывается и влиянием кислорода на спектр ЭПР цианиновых красителей<sup>114</sup>, и появлением сигнала ЭПР при окислении фенотиазина<sup>123</sup>. Но сводить к нему все случаи появления спектра ЭПР в красителях нельзя, хотя бы потому, что высокомолекулярные продукты окисления переходили бы в раствор с трудом, а содержась в фильтрате, во всяком случае содержались бы и в осадке. Для выяснения вопроса были исследованы спектры ЭПР и магнитная восприимчивость трифенилметановых красителей, синтезированных в диамагнитной посуде и тщательно очищенных<sup>124</sup>. Все они обнаружили узкий сигнал ЭПР, вполне соответствовавший данным<sup>115</sup>, а также анизотропию диамагнетизма, свидетельствующую о делокализации  $\pi$ -электронов в молекуле. При обезвоживании красителей диамагнитная восприимчивость быстро уменьшается, что можно объяснить только усилением парамагнетизма вещества ввиду удаления дипольных молекул воды. В растворах сигнал исчезает, при осаждении красителя появляется вновь. Таким образом, парамагнетизм трифенилметановых и, вероятно, других красителей является собственным свойством, присущим только твердой фазе веществ.

\* Однако фталоцианин переносили от сублиматора к держателю на воздухе; при этом он мог частично окислиться.

Причины его возникновения те же, что для полимеров с сопряженными двойными связями. Они рассмотрены в разделе «Теория».

Феназидрин в твердом состоянии также обнаруживает узкий сигнал ЭПР с  $g$ -фактором свободного электрона, исчезающий в растворе<sup>125</sup>. Интенсивность сигнала возрастает в 2—3 раза после нагревания до 120° в течение 30 мин. и при этой температуре больше не увеличивается.

В ряде работ отмечены светоиндуцированные сигналы ЭПР красителей. Так, при освещении цианиновых красителей, адсорбированных на бромистом серебре, при —196° обнаружен узкий сигнал с  $g=2,005$ <sup>126</sup>. Нагревание до комнатной температуры устраниет сигнал, но после охлаждения и освещения он появляется опять, этот цикл многократно воспроизводится. В вакууме интенсивность сигнала выше, чем в воздухе. В работе<sup>127</sup> это явление приписано окислению красителя бромом, образующимся при светоразложении бромистого серебра. Действительно, прибавление брома к окрашенному бромистому серебру в темноте ведет к появлению узкого сигнала ЭПР. Концентрация неспаренных электронов при освещении составляет  $10^{13}$ — $10^{14}$  в 0,4 г бромистого серебра после адсорбции красителя из  $10^{-4}$  М раствора.

Освещение трифенилметановых красителей в вакууме 13,22  $\text{мн}/\text{м}^2$  при комнатной температуре ведет к появлению узкого сигнала, ослабевающего в темноте<sup>128</sup>. Впуск кислорода и паров хинона в одних случаях (малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый) подавляет сигнал, в других (бенгальский розовый, флоксин) — усиливает его. Этот эффект совершенно подобен влиянию акцепторов электронов на проводимость красителей при условии, что носителями тока в первом случае являются электроны, во втором — дырки.

Тем самым подтверждается общность причин аномальных магнитных и электрических свойств соединений с сопряженными двойными связями.

## V. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Полимеры с сопряженными двойными связями.* Как уже указывалось, вследствие развитой системы  $\pi$ -сопряжения и делокализации электронов по макромолекуле полимеры с сопряженными связями обладают довольно высокой электропроводностью. Следует отметить, что  $\pi$ -электроны в этих полимерах должны обладать достаточной энергией для туннельного перехода через межмолекулярный барьер, чтобы электропроводность достигла заметной величины<sup>129</sup>; таким образом, кроме делокализации электронов, существенную роль в электрических свойствах полимеров играют эффекты ориентации макромолекул, структурирования и др.

Первыми изученными электропроводными полимерами были продукты высокотемпературного пиролиза виниловых полимеров<sup>1, 5, 43, 130—132</sup>. Чем выше температура пиролиза, тем выше электропроводность продукта: нагревание до 700° приводит к величине  $\sigma=100 \text{ мксим}/\text{м}^*$ , до 800° — к  $\sigma=100 \text{ сим}/\text{м}$ . Продукты пиролиза имеют развитую трехмерную структуру из шестичленных циклов и низкое содержание водорода (1—3%); их можно считать переходным звеном между линейными полимерами с сопряженными связями и продуктами карбонизации (угли, графит). Электропроводность продуктов пиролиза всех виниловых полимеров экспоненциально изменяется с температурой:  $\sigma=\sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT)$ .

Эта зависимость характерна для всех полимеров с сопряженными связями, однако по своим электрическим характеристикам они разделяются на две группы.

\*  $1 \text{ сим}/\text{м}=0,01 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , в соответствии с Международной системой единиц СИ.

Полимеры первой группы обладают структурой из конденсированных колец. Их электропроводность высока ( $1 \text{ мсм}/\text{м}—10 \text{ нсм}/\text{м}$ ), а ширина запрещенной зоны мала (менее  $0,08 \text{ эдж}^*$ ), что сближает их с неорганическими полупроводниками. Таким «органическим полупроводником» становится полиэтилен после облучения в реакторе и термической обработки<sup>52, 133</sup> в интервале от  $-25$  до  $150^\circ$ . Увеличение интегральной дозы облучения или, особенно, температуры термообработки понижает энергию активации  $\Delta E$  и повышает величину проводимости.

Высокой электропроводностью обладает также окисленный поливинилен, прогретый в вакууме<sup>40</sup> до  $150^\circ$ , или продукт деструкции поливинилхлорида на воздухе<sup>134</sup> при  $400^\circ$ . В обоих случаях, по-видимому, образуются конденсированные ароматические структуры. В то же время поливинилхлорид, нагретый до  $500^\circ$  в атмосфере азота (т. е. без окислительного дегидрирования), по электрическим свойствам близок к изолятору<sup>124</sup>.

К первой группе относится и термообработанный полиакрилонитрил<sup>42, 73</sup>, электропроводность которого при  $20^\circ$  составляет от  $20 \text{ мксм}/\text{м}$  до  $2 \text{ ксм}/\text{м}$  при значениях энергии активации  $0,037—0,125 \text{ эдж}$ , в зависимости от температуры термообработки<sup>135</sup>. Электропроводность полимеров тетрацианэтилена при комнатной температуре близка к  $0,1 \text{ мксм}/\text{м}$  и лишь в одном случае<sup>75</sup> достигает  $10 \text{ мксм}/\text{м}$ . Величина энергии активации и предэкспоненциального члена изменяется в зависимости от типа катализатора полимеризации.

Влияние кислорода на электропроводность рассмотренных полимеров неоднозначно. В случае термообработанного полиэтилена он повышает электропроводность системы. Однако начиная с некоторой температуры, зависящей от температуры термообработки, эта зависимость снимается<sup>52</sup>. Отчетливый «кислородный эффект» электропроводности наблюдается в термообработанном полиакрилонитриле<sup>136, 137</sup>: после нагревания при  $420^\circ$  в высоком вакууме электропроводность образцов повышается на порядок, а на воздухе достигает прежней величины. Наименьший эффект наблюдается для образцов, подвергнутых сильной термообработке ( $670—730^\circ$ ). Одновременно термоэлектродвижущая сила полимеров становится отрицательной \*\*, тогда как до нагревания в вакууме она либо отсутствовала, либо имела большую положительную величину. Этот эффект тоже обратим. Термоэлектродвижущая сила проводящего полиэтилена, наоборот, в атмосфере кислорода возрастает и всегда положительна<sup>52</sup>.

Свойства полимерных полупроводников могут изменяться и под влиянием галоидов. После адсорбции иода при  $20^\circ$  электропроводность «проводящего» полиэтилена повышается на пять порядков<sup>138</sup>. Зависимость электропроводности полимера от температуры экспоненциальна от  $-80^\circ$  до  $20^\circ$ , причем  $\Delta E$  после иодирования не изменяется. Выше  $125^\circ$  рост электропроводности прекращается, а при охлаждении образца температурная зависимость электропроводности уже иная, характеризующая, очевидно, продукт взаимодействия полимера с иодом. Термоэлектродвижущая сила иодированного полиэтилена положительна и возрастает с повышением температуры.

После адсорбции иода в вакууме при  $240^\circ$  возрастает как электропроводность полиэтилена, так и  $\Delta E$ . При повышении температуры тип проводимости полимера меняется. Ход температурной зависимости электрических свойств полимера соответствует переходу примесной

\*  $1 \text{ эдж} = 10^{-18} \text{ дж} = 6,25 \text{ eV}$  или  $1 \text{ eV} = 0,16 \text{ эдж}$ , в соответствии с Международной системой единиц СИ.

\*\* За исключением образца после термической обработки при  $730^\circ$ ; однако его термоэлектродвижущая сила крайне мала ( $+0,7 \text{ мкв}/\text{град}$ ).

проводимости в собственную, наблюдаемую в неорганических полупроводниках. Теоретически рассчитанная величина  $\Delta E$  хорошо согласуется с экспериментальной. Предполагается, что иод (и кислород) снижает потенциальные барьеры между участками полисопряжения в макромолекулах полимера, ввиду чего возрастает подвижность носителя. С этой гипотезой согласуется ослабление «кислородного» и «иодного» эффекта в сильно структурированных полимерах, подвергнутых высокотемпературной термообработке.

Зависимость термоэлектрических свойств различных полимерных нитрилов исследована в<sup>137, 139, 140</sup>. Дифференциальная термоэлектродвижущая сила поликацетонитрила и полимерного основания Шиффа с повышением температуры убывает и меняет знак. Для парацианогенов и поликарилонитрилов она вначале не зависит от температуры, а затем уменьшается.

Температура, при которой термоэлектродвижущая сила поликарилонитрила меняет знак, составляет 120—425°, в зависимости от температуры термической обработки. Таким образом, в полупроводниковых полимерах при определенной температуре тип проводимости изменяется. Носители тока частично или полностью вырождены, так что их концентрация не зависит от температуры, и единственным фактором изменения электропроводности полимеров с температурой является подвижность носителей. Кривая зависимости термоэлектродвижущей силы полимеров от логарифма их электропроводности не совпадает с теоретической вследствие неучета зависимости подвижности носителей от температуры термической обработки.

Довольно высокой электропроводностью характеризуются полимерный хлорпиридин ( $\sigma_{27}^{\circ}=10 \text{ мксим/м}$ ,  $\Delta E=0,128 \text{ адж}$ )<sup>95</sup> и продукты поликонденсации 2,6-лутидина с ароматическими диальдегидами ( $\sigma_{20}^{\circ}=30 \text{ нсим/м}$ )<sup>61</sup>, хотя структура этих полимеров не циклическая. К органическим полупроводникам следует отнести и анилиновый черный. Высокая электропроводность препарата, не экстрагированного спиртом, видимо, обусловлена примесями. Но очищенный хлоргидрат анилинового черного тоже электропроводен ( $\sigma_{27}^{\circ}=1 \text{ мксим/м}$ ;  $\Delta E=-0,027 \text{ адж}$ ). Электропроводность хлоргидратов значительно выше, чем для оснований<sup>105</sup>. По нашему мнению, это можно объяснить образованием в твердой фазе полимера упорядоченных структур, количество которых при переходе к хлоргидрату возрастет благодаря ионным связям  $\text{N}^+\text{Cl}^-$ . При пропускании тока через продукты окисления ароматических аминов серной кислотой наблюдается возникновение электродвижущей силы<sup>65</sup>. Вероятно, она связана с присутствием в полимерах ионизированных сульфо-групп (содержание серы составляет 3,83—16,23%). Подобные материалы могут применяться при изготовлении аккумуляторных батарей<sup>43</sup>.

Как видно, наиболее электропроводные полимеры с сопряженными связями содержат атомы азота. Это не случайно: наличие в макромолекуле атомов, внешние электроны которых связаны сравнительно слабо, уменьшает энергию возбуждения и, следовательно, облегчает переход электронов на локальные уровни или в зону проводимости<sup>129</sup>.

Ко второй группе относятся полимеры с линейной или частично разветвленной структурой и меньшими величинами электропроводности (10 нсим/м—10 фсим/м). Это, прежде всего, поливинилены, образующиеся при термической деструкции поливинилбромида<sup>43</sup>, дегидрохлорировании поливинилхлорида амилатом натрия<sup>40</sup> или при облучении ультрафиолетом<sup>31, 32</sup>, а также полимеры ацетилена<sup>11, 12</sup>. Электропроводность этих соединений быстро и резко понижается под действием кислорода, от которого они никогда не бывают свободны. Сюда же принадлежат полиазины ( $\sigma_{20}^{\circ}=0,1 \text{ нсим/м}—0,1 \text{ фсим/м}$ ;  $\Delta E=0,26$ —

0,45 адж)<sup>59</sup> и полимер динитрила малоновой кислоты ( $\sigma_{20}^{\circ}=2,3 \text{ нсм}/\text{м}$ ;  $\Delta E=0,163 \text{ адж}$ )<sup>76</sup>.

В работах<sup>141, 142</sup> измерена электропроводность при 20—80° большого числа полимеров с сопряженными связями (полифенилацетилен, его сополимеры с гексином и *p*-диэтилбензолом, полифенилен, полиазофенилены, полiamинохиноны) и установлено, что несмотря на значительные различия в величинах  $\sigma_0$  ( $0,1 \text{ нсм}/\text{м}—10^{10} \text{ Тсм}/\text{м}$ ) и  $\Delta E$  (0,035—0,35 адж), для всех полимеров наблюдается прямолинейная зависимость  $\Delta E$  от  $\lg \sigma_0$ . По аналогии с известным в химической кинетике явлением, найденная закономерность названа «компенсационным эффектом»<sup>142</sup>. Для всех полимеров с широкими линиями в спектре ЭПР величина  $\Delta E$  оказалась ниже, чем требовалось согласно компенсационному эффекту, откуда был сделан вывод о корреляции «не между электропроводностью и спектром ЭПР вообще, а о корреляции между псевдоферромагнитными свойствами органических структур и их электропроводностью»<sup>142</sup>. Так как одни «псевдоферромагнитные» полимеры содержали ионы металлов безусловно, а другие — предположительно, было бы правильнее говорить о повышении электропроводности металлсодержащих полимеров.

Для полимеров первой группы<sup>71, 135</sup> величина  $\Delta E$  уменьшается с возрастанием  $\sigma_0$ , т. е. компенсационный эффект вообще не наблюдается. Закономерность его отсутствия в полимерах с высокой электропроводностью постулирована в<sup>143</sup>.

Для электропроводности поли-*p*-диэтилбензола компенсационный эффект также не соблюдается, хотя  $\sigma_{20}^{\circ}=0,1—1 \text{ нсм}/\text{м}$ <sup>28</sup>. Кроме того, компенсационный эффект имеет место в типичных полимерных диэлектриках (полиэтилентерефталат и др.) при уменьшении их электропроводности в связи с возрастанием кристалличности<sup>144</sup>. Как для полимеров с сопряженными связями, так и для диэлектриков найдено соотношение:  $E=A+B \lg \sigma_0$ . В первом случае  $A=0,106 \text{ адж}$ , во втором — 0,147 адж; в обоих случаях  $B=0,05 \text{ адж}$ . Очевидно, что компенсационный эффект характерен только для полимеров, в которых энергия межмолекулярного перехода электронов достаточно высока. Причины его пока не установлены.

При введении метиленовых групп между фенильными кольцами молекулы полимера его электропроводность сравнительно с полиазофениленом и даже политриазеном резко уменьшается<sup>84</sup>. Однако в полиазофенилене, «разделенном» двумя метиленовыми группами, повышенная электропроводность сохраняется<sup>84, 145</sup>. Согласно<sup>145</sup>, присутствие в звене полимера одной метиленовой группы даже увеличивает его электропроводность, по-видимому, вследствие более плотной упаковки молекул сравнительно с полиазофениленом и, следовательно, большей легкости межмолекулярных переходов электрона. Плотная упаковка макромолекул оказывается возможной благодаря их гибкости, которую сообщают им группы —CH<sub>2</sub>—. При наличии двух последовательных групп, по-видимому, преобладает эффект нарушения сопряжения, вследствие которого электропроводность уменьшается. Близким расположением молекул полимера, вероятно, объясняется и слабое влияние термообработки на его электропроводность, тогда как после термообработки полиазофенилена она сильно повышается.

Электропроводность поли-*p*-диэтилбензола при нагревании в токе азота до 400—500 и 600° тоже повышается<sup>18</sup>. Освещение полимера ультрафиолетом после нагревания до 220° резко повышает его электропроводность, но после 400° эффект освещения уже мал, а после 500° совершенно отсутствует.

Полупроводниковыми свойствами обладают продукты поликонденсации многоатомных фенолов с ангидридами ароматических кислот<sup>97</sup>. Величина их электропроводности весьма различна. Она зависит от

природы компонентов полимера, повышается с повышением температуры полимеризации (256—306°) и давления прессования образцов (до 0,98 Гн/м<sup>2</sup>). Большой частью она лежит в пределах 1—100 мксим/м, но у некоторых полимеров достигает 3 мксим/м. Измерения концентрации носителей тока при —196° дали величину  $n=10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Проводимость этих полимеров в основном дырочного типа.

**Красители.** Полупроводниковые свойства фталоцианинов были открыты<sup>146, 147</sup> в 1948 г. По-видимому, это первые исследования электрических свойств соединений с сопряженными двойными связями. В дальнейшем, кроме фталоцианинов, полупроводниковые свойства были установлены для дифенилпикрилгидразила<sup>147</sup> ( $\Delta E=0,04$  адж), красителей различных классов<sup>148, 149</sup> ( $\Delta E=0,16$ —0,36 адж), пигментов крови<sup>150, 151</sup>. Как и для многоядерных углеводородов, ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  зависит от чистоты препарата и от среды, где проводятся измерения (см. таблицу). Небольшое увеличение энергии активации фталоцианина в кислороде связано с ростом энергетических барьеров между микрокристаллами вследствие поверхностного окисления.

ТАБЛИЦА  
Полупроводниковые свойства порфириных соединений

Соединение	Интервал температур, °К	$\Delta E$ , адж		Ссылки на литературу
		в вакууме	в кислороде	
Фталоцианин	273—373	0,139	0,142	146
	373—773	—	0,38	147
	423—623	0,24	—	147
Фталоцианин под давлением 7,85 Мн/м <sup>2</sup>	398—543	—	0,13	147
	543—673	—	0,18	147
$\alpha$ -Фталоцианин	323—443	0,04	—	116
$\beta$ -Фталоцианин	573—673	0,14	—	116
Фталоцианин	293—473	0,27	0,30	152
	—	0,27	—	153
Сульфированный фталоцианин	273—373	0,144	0,147	146
Гематин	345—403	0,29	—	149
	123	0,325	0,325	151
Гемоглобин	373—423	0,44	—	150
Глобин	373—423	0,475	—	150
Гематопорфирин	—	0,331	0,336	151
Протопорфирин	—	0,29	—	151

Темновая проводимость фталоцианинов при комнатной температуре ниже 0,1 псим/м.

Полупроводниковые красители обладают заметной фотопроводимостью<sup>154</sup>. Как и в случае темновой проводимости, величина фототока возрастает в атмосфере кислорода и с повышением температуры. Энергия активации фотопроводимости красителей составляет<sup>152</sup> 0,06—0,10 адж и близка к энергии синглет-синглетного перехода<sup>155</sup>. Фототок основных красителей, кроме трипафлавина, наоборот, уменьшается в атмосфере кислорода или паров иода<sup>156</sup>.

Различными методами был определен знак носителей тока в полупроводниковых красителях<sup>156, 157</sup>. Электронной проводимостью обладают ди- и трифенилметановые, некоторые ксантеновые и цианиновые красители; проводимость остальных, в том числе фталоцианинов, дырочная. Однако постоянная Холла фталоцианина «без металла» отрицательна<sup>153</sup>. Концентрация носителей (очевидно, электронов) составляет  $10^6$ — $10^7$  см<sup>-3</sup>.

Учитывая, что кристалл содержал 0,02—0,2% меди, надо сделать вывод, что примеси металлов практически не влияют на проводимость фталоцианина.

Механизм проводимости органических красителей связан с захватом электронов на локальных уровнях, откуда они могут переходить в зону проводимости (или рекомбинировать с дырками при проводимости *p*-типа)<sup>156</sup>.

## VI. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектры поглощения красителей исследованы и описаны достаточно подробно<sup>8</sup>. Поэтому здесь будут рассмотрены только спектры поглощения полимеров с сопряженными двойными связями.

ИК спектр поливинилена, полученного действием амида калия на поливинилхлорид, содержит полосы, характерные для *транс*-винилевых групп, и слабую полосу при 1170—1150  $\text{см}^{-1}$ , соответствующую кислородным мостикам между макромолекулами<sup>158</sup>. Окисление полимера приводит к резкому ослаблению последней; одновременно появляются характеристические полосы групп OH и C=O, а в области 1000—1300  $\text{см}^{-1}$  наблюдается сильное поглощение ввиду образования сетки C—C— и C—O—C-связей. Сильное поглощение около 1300  $\text{см}^{-1}$  обнаружено также в продукте поликонденсации ацетальдегида<sup>50</sup>, в полизофенилене и полифенилацетилене<sup>159</sup>. В последнем случае фоновое поглощение усиливается по мере углубления окраски полимера; одновременно ослабляются характеристические полосы в интервале 700—1800  $\text{см}^{-1}$ . В ИК спектрах сополимеров полизофенилена и *p*-диэтилбензола, а также поли-*p*-диэтилбензола характеристические полосы поглощения чрезвычайно слабы или вовсе неразличимы; в то же время фоновое поглощение очень сильно во всем интервале частот<sup>159</sup>. ИК спектры поглощения других полимеров с сопряженными связями доказывают только наличие в них определенных функциональных групп<sup>53, 55, 83</sup>. Систематический обзор ИК спектров различных полимеров с сопряженными связями проведен в работе<sup>160</sup>; констатировано во всех случаях наличие заметной полосы поглощения при 1585  $\text{см}^{-1}$ , более заметной, чем при 1615  $\text{см}^{-1}$ . Она объяснена появлением хиноидной структуры в полимере вследствие сопряжения. Введение заместителей в фенильные кольца, а также наличие промежуточных групп (триазеновых или метиленовых) уменьшает долю хиноидных структур в полимерах.

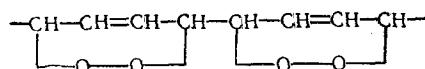
Найдены также полосы, соответствующие валентным колебаниям углерод-углеродных связей между фенильными кольцами и исчезающие при их выводе из копланарности. Нерастворимые фракции полимеров обладали более сильным фоновым поглощением и менее выраженными характеристическими полосами поглощения, чем растворимые, ввиду сильного межмолекулярного взаимодействия между сопряженными цепями полимера. Вновь подтверждено сильное фоновое поглощение трехмерных полимеров с непрерывной системой сопряжения.

Спектры поглощения в видимой области получены только для облученного поливинилхлорида<sup>33</sup>. Под действием быстрых электронов (как в вакууме, так и на воздухе) бесцветная пленка зеленеет; максимум поглощения находится в области 580—700  $\text{нм}$ . Одновременно возникает поглощение при 420—460  $\text{нм}$ , интенсивность которого зависит от интегральной дозы облучения. При хранении облученного поливинилхлорида в вакууме кривая поглощения сдвигается к видимой области без изменения формы; прозрачность пленки первоначально уменьшается при  $\lambda > 560 \text{ нм}$ , затем увеличивается в области 500—760  $\text{нм}$ . Определенных выводов о природе этих явлений не сделано.

## VII. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

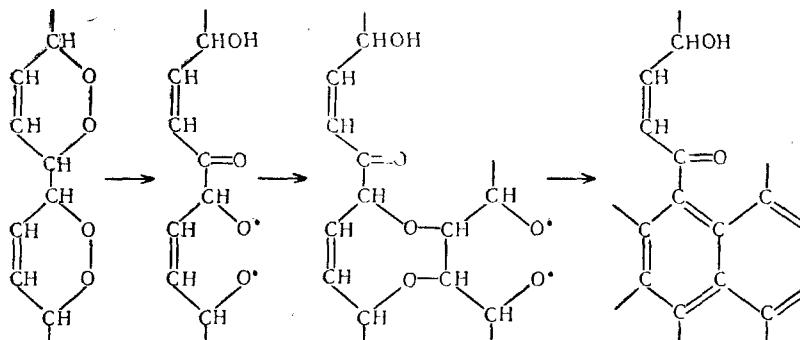
*Полимеры с сопряженными двойными связями.* Как правило, высокомолекулярные продукты полимеризации, имеющие сопряженные двойные связи, не проявляют заметной склонности к реакциям: они устойчивы к действию кислорода воздуха при 200—250°, а полифенилены и полисоксифенилены — до 400°<sup>161</sup>; другие окислители на них тоже не действуют. Полиаминохиноны склонны к образованию хелатов с солями меди и других металлов, но это специфическое свойство связано с наличием групп >NH<sup>53, 55</sup>.

Совершенно особое положение занимают полимеры поливиниленного класса. Полиацетилены легко окисляются гидроперекисью бензила; полученная перекись гидролизуется и окисляется тетраацетатом свинца до карбоновых кислот<sup>10</sup>. Хлорирование полимеров дает белый нерастворимый продукт, содержащий 40% хлора<sup>14</sup>. Продукт полного дегидрохлорирования поливинилхлорида легко окисляется на воздухе<sup>39, 40</sup>; при этом он из черного становится красным или светло-желтым и обогащается кислородом — его состав соответствует CH<sub>1,12</sub>O<sub>0,4</sub> вместо CH<sub>1,12</sub>O<sub>0,11</sub> до окисления<sup>41</sup>. В зависимости от степени дегидрохлорирования (0,63—92,91%) количество поглощенного кислорода может изменяться от 1,65 до 30,32%<sup>162</sup>. Согласно<sup>40</sup>, окисленный полиен содержит до 32,5% связанного кислорода, а также двойные связи; в связи с транс-положениями соседних виниленовых групп ему приписывается структура 1,4-перекиси:



Аналогично присходит окисление полимера, полученного из поливинилиденхлорида. Во всех случаях окисление сопровождается исчезновением сигнала ЭПР и понижением проводимости полимеров.

Соединение поливинилена с кислородом достаточно прочно, так как на воздухе не разлагается, несмотря на потери в весе при 150° и выше<sup>40</sup>. Кипящая 30%-ная азотная кислота частично растворяет продукт с образованием щавелевой кислоты и углекислого газа. С иодистым калием окисленный полимер не взаимодействует и никаких перекисных реакций не дает<sup>162</sup>. Нагревание продукта в вакууме при 200° ведет к образованию CO<sub>2</sub>, воды, спиртов и фенолов с потерей 50% связанного кислорода; полученный новый полимер обладает стойкостью к окислению при повышенных температурах и показывает сигнал ЭПР, а проводимость его возрастает на два порядка<sup>40</sup>. Интервал его плавления равен 400—410°<sup>41</sup>. Предполагают, что нагревание перекиси в отсутствие кислорода приводит к разрыву перекисных мостиков, поликонденсации и образованию ароматической структуры с частичной деструкцией полимера<sup>163</sup>:



При  $150^\circ$  в инертной атмосфере перекись поливинилена окисляет тетралин в декалин<sup>40</sup>. Она инициирует полимеризацию метилметакрилата уже в количестве 0,1—0,5% от веса мономера<sup>162</sup>.

Для полифенилацетилена не обнаружено заметного сродства к кислороду, но его образование на воздухе происходит с большим выходом, чем в инертном газе<sup>19</sup>. Он не взаимодействует с малеиновым ангидридом и слабо гидрируется на скелетном никель-алюминиевом катализаторе, как и полиацетилен<sup>10</sup>. Но нагревание полимера до  $300$ — $400^\circ$  в кислороде или аргоне резко изменяет его свойства: он темнеет до черного, становится нерастворимым в ацетоне, устойчивым к окислению при  $200$ — $300^\circ$ , увеличивается сигнал ЭПР, возникает статический парамагнетизм (полимер, полученный при  $150^\circ$ , диамагнитен). Взаимодействие полифенилацетилена с *р*-диэтилбензолом при  $150^\circ$  приводит к образованию черного нерастворимого полимера с трехмерной структурой, как и для фенилацетиlena<sup>19</sup>. Подобная сополимеризация названа «квазирадикальной блоксополимеризацией»<sup>164</sup>; по-видимому, она характерна только для полимеров с сопряженными связями. Необычна также радиационная полимеризация фенилацетиlena<sup>26</sup>; скорость процесса в широком интервале пропорциональна дозе облучения, не зависит от ее мощности и весьма слабо — от температуры ( $E=0,005$  адж); энергия активации инициирования равна нулю. Наконец, полифенилацетилен ингибирует термоокислительную деструкцию поливинилхлорида при  $175$ — $195^\circ$ <sup>165</sup>, подобно легко радикализуемым соединениям, но гораздо активнее их. Более слабым ингибирующими действием обладают поливинилены: при  $195$ — $200^\circ$  они ускоряют деструкцию полимера вместо ингибирования<sup>166</sup>. Полифенилены и полиазофенилены не обладают ингибирующими действием при  $175^\circ$ ; оно проявляется лишь при  $195$ — $200^\circ$ <sup>163</sup>.

Все четыре полимера уменьшают фотохимическое последействие при термоокислительной деструкции поливинилхлорида (ведущей к образованию участков с сопряженными двойными связями и в конечном счете — полимера типа поливинилена).

Все перечисленные свойства позволяют предположить, что поливинилены, полифенилены и полиазофенилены представляют собой радикалы, которые сравнительно устойчивы ввиду значительных размеров и сильной делокализации свободных электронов по макромолекуле — радикалоиды<sup>80, 163</sup>. Дополнительное оттягивание  $\pi$ -электронов боковыми фенильными кольцами объясняет большую устойчивость радикалоидов полиарилацетиленов сравнительно с поливиниленом. Активация радикалоидов наступает при  $200$ — $250^\circ$  и проявляется в «квазирадикальной» полимеризации и сополимеризации. Радикалоиды соединяются с кислородом, ингибируя деструкцию поливинилхлорида, однако на некоторой стадии процесса оказываются переносчиками кислорода и начинают ускорять деструкцию.

Повышенный выход полимера в кислороде, вероятно, также связан с образованием промежуточных соединений радикалоидов с кислородом, обладающих большей активностью; подобная «кислородная активация» отмечена и при радиационной полимеризации фенилацетиlena<sup>23</sup>, но слишком мала сравнительно с активирующим действием излучения.

Невысокая степень полимеризации ацетиленовых углеводородов обусловлена специфичной для них передачей цепи через мономер с образованием радикалов  $R-C\equiv C(M')$ , которые не регенерируют цепь и гибнут.

Этот механизм «автоингибирования» в равной мере справедлив для полимеризации радиационной и термической, инициированной перекисью бензоила<sup>167, 168</sup>, кинетически он изображается следующими схемами:

Вид процесса	Радиационная полимеризация	Полимеризация, инициированная перекисью бензоила (Б)
Зарождение цепи	$M \xrightarrow{k_0} 2R\cdot$	$M + B \xrightarrow{k_0} R' + B\cdot$
Рост цепи	$R\cdot + M \xrightarrow{k_1} R\cdot$	$R\cdot + M \xrightarrow{k_1} R\cdot$
Передача и обрыв цепи	$R\cdot + M \xrightarrow{k_2} RH + M\cdot$	$R\cdot + M \xrightarrow{k_2} RH + M\cdot$ $B\cdot + M \xrightarrow{k_3} BH + M\cdot$
Рекомбинация	$M\cdot + M \xrightarrow{k_3} D$	$M\cdot + M \xrightarrow{k_4} D$

Скорости радиационной и термической полимеризации  $W_R$  и  $W_T$  выражаются уравнениями:

$$W_R = \left(3 + \frac{2k_1}{k_2}\right) k_0 I [M]$$

$$W_T = \left(2 + \frac{k_1}{k_2}\right) k_0 [M][B]$$

т. е. они пропорциональны дозе облучения или концентрации инициатора. Величина  $k_1/k_2$  в обоих случаях одинакова (3,5—4,0).

Полиазины<sup>59</sup> отличаются от полиазофениленов значительно меньшей стойкостью при повышенных температурах; все они плавятся или разлагаются при 210—270°. Полиазинглиоксаль разлагается со взрывом, теряя 67,5% первоначального веса; выделяются азот, водород, амины и углеводороды. Твердый остаток не плавится и обладает значительно большей электропроводностью; предполагают поэтому, что он является поливиниленом:



Низкая термостойкость полиазинов обусловлена высоким содержанием азо-групп и отчасти алифатическими группами в цепи вместо ароматических.

В отличие от низкомолекулярных полиазофениленов с  $\text{CH}_2$ -группами в цепи сопряжения<sup>84</sup>, полифенилметилены, полученные другими методами<sup>87—99</sup>, имеют  $M > 20\ 000$ ; «квазирадикальные» свойства для них совершенно нехарактерны. Сравнительно малый молекулярный вес ( $M = 1000—1300$ ) найден для некоторых полинафтилметиленов; показательно, что наиболее высокомолекулярный из них ( $M = 5800$ ) оказался диамагнитным<sup>93</sup>.

Непосредственное взаимодействие полифенилацетиленов, полифениленов и полиазофениленов с раствором дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) приводит к исчезновению сигнала ЭПР последнего при неизменном сигнале полимера<sup>169</sup>. Порядок реакции по полимеру — первый, по ДФПГ — второй; продуктом ее является ДФПГ-Н<sup>170</sup>. Водород отрывается от макромолекулы полимера. Парамагнитные центры индуцируют этот процесс, но сами в нем не участвуют. Возможно, что неизменность сигнала ЭПР полициклогептадиена после стояния с раствором 2,4,6-трет.-бутилфеноксила в течение 24 час. в атмосфере азота

та<sup>107</sup> относится к той же группе явлений (конечная оценка концентрации 2,4,6-трет.-бутилфеноксила не производилась).

В результате «квазирадикальной» полимеризации образуются трехмерные высокомолекулярные полимеры. Их нерастворимость в органических растворителях, устойчивость против термоокислительной деструкции в сочетании с высокой концентрацией неспаренных электронов и статическим парамагнетизмом свидетельствуют об их циклической структуре в виде сетки ароматических колец, характерной для сажи и углей. Огромный практический интерес «квазирадикальных» реакций полимеров с сопряженными двойными связями, несомненно, будет стимулировать их дальнейшее изучение.

По аналогии с неорганическими полупроводниками можно предполагать, что некоторые полимеры с сопряженными связями как органические полупроводники должны обладать каталитической активностью. Действительно, разложение перекиси водорода ускоряется в присутствии анилинового черного<sup>105</sup>, полиаминохинонов<sup>171</sup> и полиакрилонитрила<sup>73</sup>. В первых двух случаях каталитические свойства едва ли присущи собственно органической структуре, тем более, что эти полимеры дают широкий сигнал ЭПР и активность анилинового черного ослабляется с уменьшением содержания хрома. Кроме того, перекись водорода очень чувствительна к каталитическому воздействию самых различных твердых тел, поэтому названные результаты трудно однозначно связывать с электронными свойствами органических полупроводников<sup>172</sup>.

Более показательны результаты окисления муравьиной кислоты на полиакрилонитриле<sup>172</sup>, каталитическая активность которого достигает стационарной величины только после четырех последовательных опытов. Разложение происходит с преимущественным образованием водорода. Полимер, содержащий 0,01% хлорной меди, оказывается несколько более активным ( $E=0,148$  адж; для полимера без меди  $E=0,176$  адж). Полиакрилонитрил не катализирует разложение спиртов и гидрирования этилена.

Имеются данные о каталитических свойствах поливиниленов. Например, полимер метил- $\beta$ -хлорвинилкетона, нагретый до 400° при 1600  $n/m^2$ , катализирует окисление толуола воздухом при 380° в одинаковой мере с активированным углем, хотя удельная поверхность последнего в 2000 раз больше<sup>47</sup>. Окисление происходит гораздо более мягко, чем на окислах переходных металлов. И в этом случае полимер, инициированный добавкой хлорного железа, оказался несколько более активным, чем полимер «без металла». Тот же продукт, нагретый до 1000°, и поли-*p*-диэтилбензол, прогретые при 500 и 600° (все в атмосфере азота), ускоряют конверсию *o*-Н<sub>2</sub> в *p*-Н<sub>2</sub><sup>173</sup>. Предполагается, что активными участками поверхности испытанных полимеров являются парамагнитные центры, хотя каталитическая активность не симбатна парамагнетизму; сигнал ЭПР дает только наименее активный катализатор (поли-*p*-диэтилбензол после 500°). Полимер, нагретый до 600°, катализирует разложение муравьиной кислоты. Аналогичное свойство отмечено для поливинилена, полученного с помощью амида калия и имеющего состав СН<sub>0,68</sub>Н<sub>0,13</sub>О<sub>0,14</sub><sup>174</sup>. Однако эти явления в действительности глубоко различны. Водород сорбируется на поли-*p*-диэтилбензоле медленно и слабо, а на поливинилене происходит его хемосорбция, снижающая со временем скорость реакции; хемосорбированный водород лишь частично удаляется при 400°. Поливинилен катализирует также дегидрирование пропанола-2 и распад гидразина на азот и аммиак; и эти процессы характеризуются заметной сорбцией — в первом случае водорода, во втором — аммиака и гидразина<sup>174</sup>. При распаде гидразина трудно говорить о каталитическом эффекте полимера, так как он происходит выше 250°, когда становится заметным гомогенное

разложение и реакция на стеклянной поверхности; то же следует сказать об эффекте на полиакрилонитриле<sup>172</sup>. Каталитические свойства поливиниленов можно объяснить образованием промежуточных продуктов присоединения по двойной связи; однако поливинилен, полученный в инертной атмосфере, не катализирует окисления алкилбензолов<sup>134</sup> и окиси углерода<sup>174</sup>. В то же время поливинилен, полученный при нагревании поливинилхлорида на воздухе при 400°, и, по-видимому, обладающий конденсированной структурой, интенсивно катализирует окисление кумола и этилбензола<sup>134</sup>, вероятно, ввиду присоединения кислорода; при этом образуются не перекиси, а менее стойкие соединения.

### VIII. ТЕОРИЯ

Теоретическое обоснование свойств соединений с сопряженными двойными связями представляет трудную задачу, которая пока не разрешена окончательно. Качественные представления об определяющей роли  $\pi$ -электронов, способных двигаться по всей цепи сопряжения<sup>1-3</sup>, хотя и верны, но явно недостаточны; на их основе трудно объяснить, почему число неспаренных электронов всегда меньше числа молекул, а в некоторых полимерах<sup>163</sup> диамагнитные фракции составляют 90%.

Необходимо остановиться на возможности  $\pi$ -сопряжения в полимерах, где фенильные кольца разделены группами  $-\text{CH}_2-$ . Оно маловероятно, так как при этом  $\pi$ -электрон должен преодолеть энергетический барьер в 0,96—1,12  $\text{адж}$ . В анионе либензила доказано наличие спинового обмена<sup>175</sup>, причем не происходит изомеризации с образованием цепи сопряжения<sup>176</sup>. Однако анион-радикалы (равновесные системы с одним неспаренным электроном на молекулу) и твердые полимеры, макромолекулы которых в основном состояниях диамагнитны, вряд ли сопоставимы. Действительно, полифенилметилены отличаются бесцветностью, высоким молекулярным весом, низкой температурой размягчения и статическим диамагнетизмом, так что их нельзя относить к полимерам с сопряженными двойными связями. Утверждения о делокализации электронов в полиазофенилметиленах<sup>84, 145</sup> неточны. Наличие в них сигнала ЭПР, повышенной электропроводности и других аномальных свойств может объясняться только присутствием атомов азота с предположительным образованием хиноидных группировок типа  $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-)$ . Одной из причин электропроводности полиазофенилметиленов все же может быть гибкость макромолекул, содержащих группы  $\text{CH}_2$ <sup>145</sup>.

В настоящее время существуют три основные гипотезы о природе магнитных и электрических свойств соединений с сопряженными двойными связями. Согласно первой гипотезе<sup>120, 122</sup>, они обусловлены наличием парамагнитных примесей, присутствующих во всех подобных соединениях. Предлагается даже не считать красители и многоядерные углеводороды индивидуальными соединениями, поскольку в зависимости от содержания в них высокомолекулярного продукта изменяются их свойства<sup>163</sup>. Эта гипотеза не удовлетворительна, так как не объясняет, почему высокомолекулярная примесь парамагнитна (примеси парамагнитных ионов исключаются как легко удаляемые) и почему она стольочно связана с основным веществом, что не всегда отделяется даже при многократной его очистке, а диамагнитное основное вещество способно к «квазирадикальной» полимеризации\*.

\* Предположение о долгоживущих макрорадикалах опровергается наблюдением сигнала ЭПР и «квазирадикальной» полимеризации в случае ионного механизма образования первичного полимера, а также отсутствием взаимодействия поликликлопентадиена с три-трет.-бутилфеноксилем.

Другая гипотеза состоит в интерпретации соединений с сопряженными связями как комплексов с переносом заряда (к. п. з.), подобных комплексам бензол — иод и др. Впервые представления о к. п. з. были распространены на полимерные системы в работе <sup>177</sup>, где было показано, что в линейной цепочке с чередующимися зарядами донорно-акцепторный комплекс устойчив. В то же время с увеличением числа сопряженных связей возрастает значение обменного интеграла — образуется как бы единая молекулярная орбита. Однако авторы считали источником ионизированных состояний в полимерах существование «структурных областей упорядочения».

Эти представления были уточнены <sup>178</sup>. В системах с сопряженными связями магнитные и электрические свойства определяются к. п. з., которые возникают либо между молекулами, либо между участками сопряжения в молекуле. Отнесение этих свойств за счет перемешивания основного и нижнего возбужденного состояния вследствие уменьшения энергии возбуждения с удлинением цепи сопряжения неправомерно, так как при любой длине цепи сопряжения этот механизм не имеет места. Предпочтительность образования к. п. з. между сопряженными системами объясняется тем, что расстояние между компонентами к. п. з. меньше, чем между нейтральными молекулами. При кристаллизации вещества на границе фаз возникает максимум числа полярных состояний, вследствие которых число к. п. з. в кристаллах значительно больше, чем в растворе. Их, таким образом, можно считать ростовыми дислокациями, неизбежно возникающими в ходе кристаллизации; перевод к. п. з. в нейтральное состояние поэтому невозможен без существенной перестройки кристалла.

Электропроводность систем с сопряженными связями <sup>178</sup> объясняется диссоциацией к. п. з. с освобождением носителей заряда. Движение электрона проводимости в молекулярных кристаллах сопровождается адиабатической волной электронной поляризации, приводящей к уменьшению собственной энергии электрона. Величина энергии поляризации определяется соотношением:

$$E = -\frac{D}{V_0} K_{nn} \sum_i \frac{f_i}{\varepsilon_i^2}$$

где  $D$  — коэффициент, зависящий от геометрии кристалла;  $V_0$  — объем одной молекулы в кристалле;  $K_{nn}$  — кулоновский интеграл для двух электронов на верхней заполненной орбите;  $f_i$  — сила осцилляторов;  $\varepsilon_i$  — энергия возбужденных состояний.

Равенство энергий активации темновой проводимости, фототока и первого синглетного состояния, найденное для ряда красителей <sup>155</sup>, позволяет предположить, что в соединениях с сопряженными связями могут возникать экситоны, энергия образования которых совпадает с энергией синглет-синглетного перехода. По <sup>178</sup> образование экситонов возможно, если число к. п. з. превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Тогда электропроводность сопряженных систем может дополнительно увеличиваться за счет заброса электронов на локальные уровни, лежащие выше валентной зоны, при распаде экситонов.

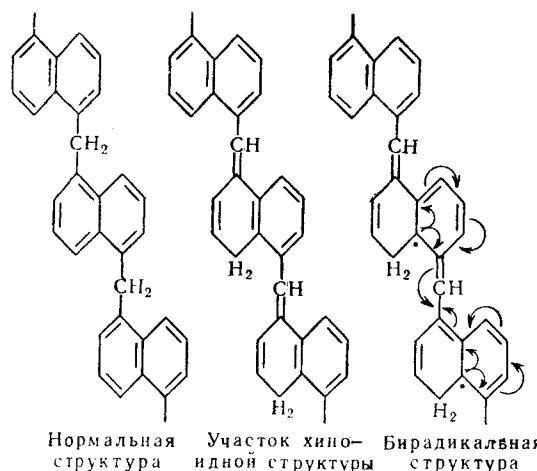
Следует напомнить, что для красителей экситонный механизм проводимости вряд ли имеет место <sup>129</sup>.

Гипотеза к. п. з. объясняет и электропроводность полимеров с сопряженными связями. Хотя π-электроны достаточно подвижны в пределах макромолекулы, для электропроводности материала в целом им необходимо преодолеть потенциальный барьер между макромолекулами. Этот процесс значительно облегчается в условиях существования межмолекулярных к. п. з.

Единственно приемлемой является гипотеза к. п. з. для красителей, у которых сигнал ЭПР обнаруживается только в твердой фазе. Только образованием к. п. з. с кислородом, который становится акцептором заряда, можно объяснить усиление интенсивности сигнала ЭПР поликликлопентадиена на воздухе. Возможно, что кислородный к. п. з. образуется и на поверхности циклического поливинилена<sup>134</sup>; предельным случаем переноса заряда может быть существование в поверхностном слое полимера ион-радикалов  $O_2^-$ . С представлениями о к. п. з. согла-суется и обратимое возрастание сигнала ЭПР при понижении темпера-туры по закону Кюри.

Сочетанием гипотез к. п. з. и радикалоидов является концепция «ло-кальной активации» полимеров с сопряженными двойными связями, согласно которой высокомолекулярные парамагнитные полимергомоло-ги образуют с основной массой макромолекул π-комплексы, активи-рующие систему в целом<sup>163</sup>. В силу образования таких к. п. з. повы-шается вероятность возбуждения в бирадикальное состояние диамаг-нитных макромолекул. Такая концепция удовлетворительно объясняет процессы «квазирадикальной» полимеризации и передачи водорода от полимера к ДФПГ. Причина возникновения парамагнетизма высоко-молекулярных фракций состоит<sup>163</sup> в локальном распаривании электро-нов и их делокализации по макромолекуле ввиду близости заполнен-ных и незаполненных энергетических уровней. Устойчивое существова-ние неспаренных электронов возможно благодаря выводу из копланар-ности сопряженных блоков макромолекулы.

Гипотеза делокализации электронов по всей цепи сопряжения не яв-ляется общепринятой. Теоретический анализ «плотности заряда по связям» в длинной полиеновой цепи методом молекулярных орбит<sup>179</sup> приводит к величине делокализации, равной 30%. В анионе полифенил-ацетиlena область делокализации ограничена двумя звеньями<sup>180</sup>, та-кой же результат получен при анализе формы линии ЭПР твердого полифенилацетиlena<sup>181</sup>. Определенность расположения электронов в бесконечно длинной цепи и закономерное чередование связей конста-тированы в<sup>182</sup>. В результате возникает предположение об отдельных участках в цепи полимера, характеризующихся радикальной природой и заметной делокализацией электронов. В отличие от «структур упоря-дочения», такие участки являются скорее дефектами в полимерной цепи. К ним сводятся таутомерные схемы структуры парамагнитных полинафтилметиленов<sup>93</sup>:



Подобные «дефектные участки» всегда возможны в достаточно длинной полиеновой цепи вследствие нарушения чередования простых

и двойных связей<sup>183</sup>. Их источником могут быть тепловые колебания так как энергия образования дефектов равна 0,035 адж. При 300° К их концентрация в молекуле составит 1,4%. Дефекты могут быстро перемещаться по молекуле, и при достаточном удалении друг от друга на каждом из них появляется неспаренный электрон. Присутствие дефектов в цепи полимера может усиливать его полупроводниковые свойства, так как термически возбужденные электроны предпочтительнее попадают на «дефектные» орбиты, чем в зону проводимости.

По<sup>184</sup> проводимость полимерной молекулы, если рассматривать ее как одномерный проводник с вырожденными электронами, определяется взаимодействием электрона с «дефектами» и не зависит от температуры. Однако ширина линии ЭПР определяется спиновым взаимодействием электрона и ядер атомов полимера.

Сейчас нельзя сказать, которая из названных гипотез предпочтительнее. Для построения свободной от противоречий теории свойств соединений с сопряженными двойными связями требуются новые, подробные и тщательные исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Хим. пром., 1960, 375.
2. А. А. Берлин, Хим. и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139.
3. Н. Н. Семенов, Там же, стр. 196.
4. А. А. Берлин, Усп. химии, 29, 1189 (1960).
5. М. Бехер, Г. Марк, Хим. и технол. полимеров, 1962, № 7, 95.
6. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, 29, 277 (1960).
7. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Там же, 5, 509 (1963).
8. А. И. Киприанов, Там же, 29, 1336 (1960).
9. И. М. Коган, Химия красителей, ГХИ, М., 1956.
10. J. Natta, J. Mazzanti, R. Pino, Angew. Chem., 69, 685 (1957).
11. Н. Masahiro, K. Shu, O. Shigehaga, J. Polymer Sci., 51, 526 (1961).
12. К. Сю, Х. Масахиро, С. Нобору, М. Кацудзи, Хим. и технол. полимеров, 1963, № 1, 91.
13. L. B. Luttinger, Chem. a. Ind., 1960, 1135.
14. M. L. Green, M. Nehme, J. Wilkinson, Там же, 1960, 1136.
15. W. H. Watson, W. C. McMordie, L. Y. Lands, J. Polymer Sci., 55, 161 (1961).
16. М. И. Пугина, П. С. Шантарович. Высокомол. соед., 5, 1784 (1962).
17. С. Хироши, Т. Енэхо, Хим. и технол. полимеров, 1963, № 1, 88.
18. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомол. соед., 1, 1361 (1959).
19. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Там же, 1, 1817 (1959).
20. G. Champetier, M. Martynoff, С. г., 252, 633 (1961).
21. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, Высокомол. соед., 2, 1246 (1960).
22. J. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicius, H. Hellman, W. Brenner, Chem. a. Ind., 1961, 2004.
23. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомол. соед., 2, 1103 (1960).
24. F. Kieffer, J. chim. phys., 59, 422 (1962).
25. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомол. соед., 3, 363, 1495 (1961).
26. М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 388.
27. Н. Noguchi, S. Kambara, J. polymer sci., 1, Sect. B, 553 (1963).
28. И. Л. Котляровский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомол. соед., 4, 174 (1962).
29. D. E. Winkler, J. polymer sci., 35, 3 (1959).
30. W. Jasching, Kunststoffe, 52, 458 (1962).
31. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, Nature, 191, 164 (1961).
32. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, J. polymer sci., 57, 937 (1962).
33. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., 2, 891 (1960).
34. J. Atchison, J. Polymer sci., 49, 385 (1961).
35. Ch. Artandi, A. A. Stonehill, Nucl. Instrum. and Methods, 6, 279 (1960).
36. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., 4, 64 (1962).
37. H. Wechsler, J. Polymer sci., 11, 233 (1953).

38. J. Bohg, Trans. N. Y. Acad. sci. (II), **20**, 367 (1958).
39. L. Tokarzewski, Roczn. Chem., **33**, 619 (1959); Химия и технол. полимеров, **1960**, № 6, 36.
40. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, ДАН, **144**, 1042 (1962).
41. И. В. Астафьев, А. К. Пискунов, Высокомол. соед., **2**, 1745 (1960).
42. М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция III, стр. 85, М., 1960.
43. Н. Марк, Proc. Symposium on the Role of Solid State Phenomena in Electric Circuits, **7**, 125 (1959).
44. N. Grassie, Trans. Faraday Soc., **48**, 379 (1952).
45. D. Vgash, G. Agha-Ebrahim, Koll. Ztschr., **184**, 127 (1962).
46. А. Н. Несмиянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Высокомол. соед., **2**, 526 (1960).
47. А. Н. Несмиянов, А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, ДАН, **135**, 609 (1960).
48. C. S. Marvel, E. H. Riddle, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2665 (1940).
49. Ю. Н. Полищук, Т. П. Корниенко, З. З. Высоцкий, Укр. хим. журн., **29**, 325 (1963).
50. В. В. Стрелко, Л. Н. Ганюк, И. Я. Качкурова, З. З. Высоцкий, ДАН, **145**, 1297 (1962).
51. R. M. Black, A. Charlesby, Intern. J. appl. radiation and isotopes, **7**, 126 (1959).
52. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, ДАН, **144**, 135 (1962).
53. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомол. соед., **1**, 1643 (1959).
54. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2260.
55. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **3**, 402 (1961).
56. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Там же, **4**, 510 (1962).
57. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1863.
58. B. G. Zimmetgatap, H. L. Lochte, J. Am. Chem. Soc., **58**, 948 (1936).
59. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, В. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **147**, 645 (1962).
60. Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Л. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомол. соед., **5**, 321 (1963).
61. Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, И. С. Мазель, Там же, **5**, 151 (1963).
62. R. Willstätter, S. Dorigi, Ber., **42**, 2147 (1909).
63. A. Green, W. Johnson, Ber., **46**, 3769 (1913).
64. И. С. Иоффе, Р. М. Метрикина, ЖРФХО, **62**, 1101 (1930).
65. В. И. Мальцев, В. Б. Лебедев, В. А. Ицкович, А. А. Петров, Высокомол. соед., **4**, 848 (1962).
66. A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6335 (1959).
67. G. F. Endres, J. Kwiatak, J. Polymer Sci., **58**, 607 (1962).
68. H. S. Blanchard, H. L. Finkbeiner, J. A. Russel, Там же, **58**, 469 (1962).
69. А. С. Най, Там же, **58**, 581 (1962).
70. Th. Völker, Angew. Chem., **72**, 379 (1960); Хим. и технол. полимеров, **1961**, № 2, 18.
71. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН, **139**, 605 (1961).
72. W. J. Burlant, J. L. Parsons, J. Polymer Sci., **22**, 249 (1956).
73. А. В. Топчиев, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, ДАН, **128**, 312 (1959).
74. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., **56**, 189 (1962).
75. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, ДАН, **140**, 368 (1961).
76. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. А. Васнев, Е. Л. Баранов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1644.
77. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, см. <sup>42</sup>, секция I, стр. 141, М., 1960.
78. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. высш. уч. завед., **1**, 122 (1958).
79. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1674.
80. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., **2**, 689 (1960).
81. Б. И. Лиогонький, Б. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Там же, **2**, 1494 (1960).
82. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, см. <sup>42</sup>, секция III, стр. 115, М., 1960.
83. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., **3**, 1491 (1961).

84. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Там же, 4, 662 (1962).
85. G. Goldfinger, J. Polymer sci., 4, 93 (1949).
86. G. Edwards, G. Goldfinger, Там же, 16, 589 (1955).
87. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншейдт, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Высокомол. соед., 2, 1383 (1960).
88. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Г. А. Гладковский, см. <sup>42</sup>, секция I, стр. 90, М., 1960.
89. В. Д. Ясонпольский, А. А. Меджидов, Высокомол. соед., 3, 7 (1961).
90. Р. Kovacic, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
91. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 359.
92. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Там же, 1958, 85.
93. О. А. Осипов, В. И. Минкин, О. Е. Каширенинов, Высокомол. соед., 3, 1774 (1961).
94. P. V. French, L. Roubinek, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 1961, 1953.
95. А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, ДАН, 140, 598 (1961).
96. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 387.
97. Г. Поль, Дж. Борнман, Хим. и техн. полимеров, 1961, № 11, 81.
98. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Г. И. Курочкина, ДАН, 140, 122 (1961).
99. M. Jozefowicz, R. Buvet, С. г., 253, 1801 (1961).
100. R. W. Lenz, W. K. Craggington, J. Polymer sci., 41, 333 (1959).
101. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, Там же, 43, 167 (1960).
102. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Слинкин, А. Э. Калмансон, Ж. структурн. химии, 1, 103 (1960).
103. R. J. Abrahams, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1291 (1958).
104. Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, J. Chem. Phys., 32, 371 (1960).
105. В. П. Парини, З. С. Казакова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 3, 1870 (1961).
106. В. В. Пеньковский, Л. Н. Ганюк, Укр. хим. журн., 30, № 10 (1964).
107. Н. М. Лапшин, М. Л. Хидекель, Ж. структурн. химии, 3, 713 (1962).
108. Н. М. Лапшин, Н. И. Овчаренко, М. Л. Хидекель, Там же, 5, 305 (1964).
109. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомол. соед., 1, 1647 (1959).
110. Я. Г. Дорфман, ДАН, 142, 815 (1962).
111. А. А. Александров, В. Ю. Гаврилов, А. Г. Киселев, Ю. С. Лазуркин, М. А. Мокульский, ДАН, 141, 1483 (1961).
112. Л. А. Блюменфельд, ДАН, 148, 361 (1963).
113. А. С. Лисенко, Изв. высш. уч. завед. (Радиофизика), 3, 537 (1960).
114. Ю. Ш. Мошковский, ДАН, 130, 1277 (1960).
115. Ф. П. Черняковский, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Опт. и спектроск., 9, 786 (1960).
116. K. Winkirk, A. E. Newkirk, J. Chem. Phys., 34, 2184 (1961).
117. В. Е. Холмогоров, Опт. и спектроск., 14, 303 (1963).
118. Н. Н. Тихомирова, Д. М. Черникова, Ж. структурн. химии, 3, 335 (1962).
119. R. Neiman, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 35, 162 (1961).
120. Я. К. Сыркин, В. М. Казакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1527.
121. S. S. Brody, J. Newell, T. Castner, J. Phys. Chem., 64, 554 (1960).
122. В. Е. Холмогоров, Д. Н. Глебовский, Опт. и спектроск., 12, 728 (1962).
123. J. P. Billon, G. Cauquis, J. Combrisset, С. г., 253, 1593 (1961).
124. Ф. П. Черняковский, К. А. Мачтина, Ю. С. Мусабеков, ЖФХ, 36, 265 (1962).
125. И. П. Грагеров, М. П. Пономарчук, В. В. Стрелко, Л. Н. Ганюк, З. З. Высоцкая, ДАН, 147, 867 (1962).
126. W. C. Needler, R. L. Griffith, W. West, Nature, 191, 902 (1961).
127. В. Е. Холмогоров, И. А. Акимов, ДАН, 144, 402 (1962).
128. В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, 146, 652 (1962).
129. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 507 (1960).
130. F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Jagger, J. Am. Chem. Soc., 77, 4751 (1955).
131. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pare, W. Matreyek, J. Polymer sci., 16, 101 (1955).
132. J. D. Brooks, Austral. J. Chem., 14, 645 (1961).
133. H. J. Wintle, Polymer., 2, 444 (1961).
134. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Н. П. Кузева, Р. М. Асеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Н. Г. Матвеева, ДАН, 148, 118 (1963).
135. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, В. С. Серебряников, Высокомол. соед., 3, 1876 (1961).
136. И. М. Кустанович, И. И. Паталах, Л. С. Полак, кинетика и катализ, 4, 167 (1963).

137. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **148**, 605 (1963).
138. А. В. Ванников, Н. А. Бах, ДАН, **149**, 357 (1963).
139. Р. М. Войтенко, Э. М. Раскина, ДАН, **136**, 1137 (1961).
140. Б. Э. Давыдов, Э. М. Раскина, Б. А. Кренцель, Высокомол. соед., **4**, 1604 (1962).
141. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ДАН, **134**, 1123 (1960).
142. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, ДАН, **135**, 1450 (1960).
143. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **4**, 1282 (1962).
144. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, ДАН, **148**, 627 (1963).
145. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиогонький, А. М. Рубинштейн, ДАН, **143**, 1355 (1962).
146. А. Т. Вартанян, ЖФХ, **22**, 769 (1948).
147. D. D. Eley, Nature, **162**, 819 (1948).
148. А. Т. Вартанян, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 169 (1952).
149. А. Т. Вартанян, Там же, **20**, 154 (1956).
150. M. H. Cardew, D. D. Eley, Disc. Faraday Soc., **27**, 115 (1959).
151. А. Т. Вартанян, ДАН, **143**, 1317 (1962).
152. А. Т. Вартанян, И. А. Карпович, ЖФХ, **32**, 178 (1958).
153. G. H. Heilmeier, G. Warfield, S. E. Garrison, Phys. Rev. Lett., **8**, 309 (1962).
154. А. Т. Вартанян, ЖФХ, **20**, 1065 (1946).
155. А. Т. Вартанян, Л. Д. Розенштейн, ДАН, **131**, 279 (1960).
156. А. Н. Теренин, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **5**, 498 (1960).
157. D. R. Keagins, M. Calvin, J. Chem. Phys., **34**, 2022 (1961).
158. Н. А. Словохотова, И. В. Астафьев, Высокомол. соед., **3**, 1607 (1961).
159. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Там же, **3**, 1669 (1961).
160. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Там же, **4**, 1241 (1962).
161. У. Райт, Хим. и технол. полимеров, **1961**, № 3, 88.
162. M. Tokarewska, L. Tokarewski, Plaste und Kautschuk, **9**, 230 (1962).
163. А. А. Берлин, Хим. пром., **1962**, 881.
164. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонький, ДАН, **144**, 1316 (1962).
165. З. В. Попова, Д. М. Яновский, А. А. Берлин, ДАН, **131**, 563 (1960).
166. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомол. соед., **4**, 1172 (1962).
167. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао. Там же, **5**, 368 (1963).
168. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Л. М. Котова, С. С. Кузьмина. Там же, **5**, 373 (1963).
169. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1312.
170. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, ДАН, **154**, 627 (1964).
171. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1689.
172. С. З. Рогинский, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **137**, 893 (1961).
173. С. Л. Киперман, И. Р. Давыдова, Кинетика и катализ, **2**, 762 (1961).
174. Н. П. Кейер, И. В. Астафьев, Там же, **3**, 364 (1962).
175. В. В. Воеводский, С. П. Солодовников, В. М. Чибрикин, ДАН, **129**, 1082 (1959).
176. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, С. П. Солодовников, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 158.
177. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, ДАН, **133**, 1451 (1960).
178. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, ДАН, **144**, 813 (1962).
179. V. W. Maslin, C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1957**, 4041.
180. С. П. Солодовников, В. В. Воеводский, Опт. и спектроск., **12**, 32 (1962).
181. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 253.
182. Y. Ooshika, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 1246 (1957).
183. J. A. Pope, S. H. Walmsley, Mol. Phys., **5**, 15 (1962).
184. В. Г. Левич, В. С. Маркин, Ю. Г. Чирков, ДАН, **149**, 894 (1963).
185. Н. М. Бажин, В. М. Чибрикин, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **6**, 1478 (1964).