

УДК 547.314.2 : 542.952.6

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Матнишян А. А.

Описаны методы получения органических полимерных полупроводниковых материалов путем каталитической полимеризации ацетилена и его производных. Рассмотрены сравнительные характеристики катализаторов и влияние условий спирта на структуру, морфологию, стабильность и проводимость пленок, а также вопросы старения, стабилизации и донирования пленок, появления микропеоднородностей (дефектов) в результате старения и окисления полиацетилена.

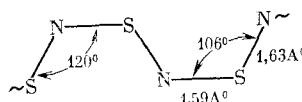
Библиография — 196 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 656 |
| II. Синтез и свойства полиацетилена | 657 |
| III. Синтез и свойства производных полиацетилена | 664 |
| IV. Сополимеры и композиты на основе полиацетилена | 669 |
| V. Окисление, восстановление, донирование и стабилизация пленок | 670 |
| VI. Структура и морфология пленок | 674 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические материалы, в частности полимеры, уже используются в электронике, радио- и электротехнике в качестве электропроводящих и полупроводниковых элементов. После обнаружения полупроводниковых свойств у полимеров с системой сопряженных связей их исследование с переменным успехом велось с 50-х годов [1—5]. Появление в 1973 г. $(SN)_n$ -полимеров с металлической проводимостью, не содержащих атомов металла, вызвало лавину исследований. Вскоре оказалось, что полисульфонитрид (политиазид)



обладающий собственной металлической проводимостью, при температуре $\sim 0,3$ К переходит в сверхпроводящее состояние [6]. Сообщение о первом органическом полимере, способном переходить при донировании из полупроводникового в металлическое состояние, явилось уже закономерным фактом и послужило импульсом к созданию ряда новых сопряженных полимеров и композитов на основе полифенилена, полипирола, политиофена и др., электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах в процессе их донирования электроноакцепторами или донорами. Однако высокая проводимость и полупроводниковые свойства таких π -электронных низкоразмерных систем — не единственная их положительная особенность; они проявляют также различные интересные магнитные, оптические и другие свойства. Эти материалы стали играть важную роль в развитии современных технологических систем накопления и хранения информации (ЭВМ), преобразования солнечной энергии [7]; в электронике (полевые транзисторы, диоды) [8]; в качестве проводников, электродов (аккумуляторы, высокочастотные конденсаторы), датчиков электромагнитного и акустического излучения, а также в других областях техники [9, 10]. Легкость, высокая прочность, присущая

полимерным материалам, ударная вязкость, низкая стоимость и простота технологии получения пленок, волокон и изделий сложных форм обеспечивают новым материалам преимущества по сравнению с традиционными [11].

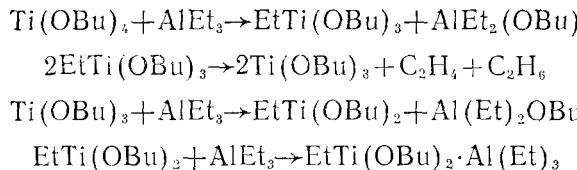
Синтез, свойства и применение полиацетилена достаточно подробно рассмотрены в монографиях и обзорах [1—4, 12—18], число которых за последние годы резко возросло.

В настоящей работе обобщены результаты последних исследований методов получения и некоторых свойств полимеров ацетиленового ряда с регулярной структурой, перспективных в качестве «органических металлов» и полупроводников. В обзоре рассмотрены в основном методы, позволяющие получить пленочные и волокнистые материалы; в него не включены такие известные методы как дегидрирование, дегидратирование, дегидрогалогенирование [19, 20], которые приводят к образованию пленок нерегулярной структуры, обладающих низкой электропроводностью.

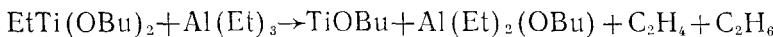
II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Один из наиболее исследованных способов синтеза полиацетилена (ПА) регулярной структуры — это полимеризация ацетилена на металлокомплексной каталитической системе, получаемой из триалкилалюминия с алcoxсититаном. В 1958 г. Натта с сотр. удалось полимеризовать ацетилен на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ [21, 22]. Систематические исследования последних лет [23—25] позволили найти новые методы получения пленок стерсорегулярного полиацетилена. Каталитическая система $\text{Al}(\text{Et})_3 - \text{Ti}(\text{OBu})_4$ обеспечивает получение пленок ПА преимущественно (до 98%) *цик*-структуры при температурах не выше -70° и в основном *транс*-структуры при $+150^\circ$ [26].

Если не считать специфических требований к условиям приготовления каталитической системы (инертная среда и отсутствие следов влаги), сам синтез ПА не вызывает больших трудностей. Пленки ПА растут на поверхности концентрированного раствора катализатора или практически на любой подложке, смоченной раствором катализатора (предпочтительно в толуоле), в атмосфере очищенного ацетилена [25]. Рост пленок можно регулировать изменением в процессе синтеза температуры и давления ацетилена [24, 27]. Гомогенную каталитическую систему перед использованием обычно выдерживают при комнатной температуре. При этом происходят реакции «созревания» катализатора [28]:



Старение катализатора вначале повышает его активность, однако с течением времени выход ПА падает из-за дальнейшего восстановления титана:



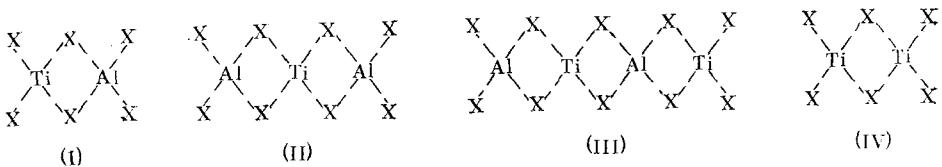
Если синтез проводят при низкой концентрации катализатора, образуется гелеобразный продукт красного цвета, состоящий из спутанных фибрill размером до 800\AA . Из разбавленных гелей сублимацией растворителя при температуре ниже температуры его замерзания, удается получить пенообразный материал с плотностью от 0,04 до 0,4 г/см³ [29].

Исследование зависимости скорости образования пленок ПА от концентрации катализатора и давления ацетилена позволило найти оптимальное соотношение компонентов катализатора $\text{Al}/\text{Ti}=4$; повышение этого соотношения до 10 приводит к увеличению размеров фибрill [30]. Падение скорости реакции в конце процесса объясняется ухудшением

диффузии мономера через слой пленки, образующейся на поверхности катализатора [31]. В процессе синтеза пленка образуется одновременно на стенках колбы и на поверхности катализитического раствора, в верхнем слое накапливается гель, а на дне реактора оседает порошок ПА. Молекулярная масса (\bar{M}_n) порошка ниже, чем геля, и понижается с ростом концентрации катализатора до 400—500 [32]. Молекулярная масса гелеобразного ПА незначительно уменьшается с ростом концентрации катализатора и растет от $2 \cdot 10^4$ до $3,6 \cdot 10^4$ при повышении температуры от -78 до -10° . Молекулярная масса ПА в пленке вдвое меньше, чем в геле [33].

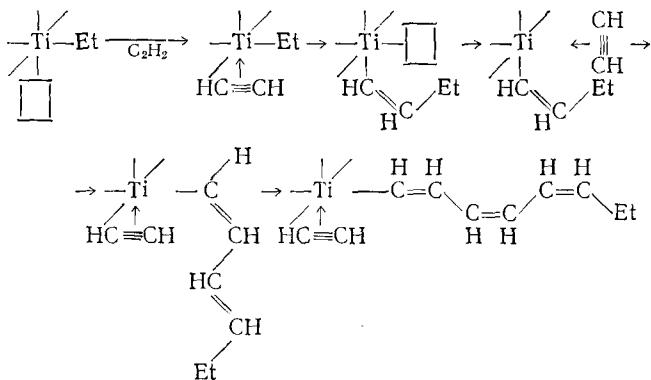
Большая чувствительность катализатора к примесям не позволяет однозначно оценить влияние различных факторов на \bar{M}_n полиацетилен. Низкомолекулярные продукты с $\bar{M}_n \sim 1200$ образуются при проведении синтеза в среде водорода [15]. Значительное влияние на \bar{M}_n оказывает концентрация ацетилена: при увеличении его давления до 760 мм рт. ст. M_n возрастает до 120 000 [28, 34]. По-видимому, неоднородность субстрата, возникающая из-за несовершенства техники синтеза, является причиной некоторой невоспроизводимости свойств полученных полимеров.

Предполагается, что синтез осуществляется на «поверхности» катализических кластеров. Исследование методом ЭПР позволило различить в катализаторе до 4-х типов комплексов [35]:



Наибольшей катализитической активностью обладает комплекс (I), комплексы (II) и (IV) неактивны. Соотношение комплексов в катализаторе зависит от стехиометрического отношения Al/Ti .

Структура катализатора позволяет предположить осуществление реакции по механизму *цис*-присоединения:



В результате образуется ПА *цис*-транс-ондной структуры. Образование *транс*-структуры при высоких температурах объясняется термической изомеризацией, предшествующей кристаллизации цепей. Альтернативная возможность — *транс*-раскрытие тройной связи в катализитическом комплексе — для переходного состояния запрещена стерически [35, 36]; более подробно структура комплекса и кинетика полимеризации рассмотрены в работах [28, 37].

Во всех описанных выше случаях в результате синтеза образуются фибриллы [35], морфология пленок ПА практически не зависит от условий синтеза. Однако [28, 38] в зависимости от этих условий диаметр фибрилл может изменяться от 200 до 10^4 Å и обычно составляет 200—800 Å. При выращивании пленок на подложках размер фибрилл уменьшается. Такой же эффект наблюдается при получении ПА в среде дру-

гих полимеров. Особенно сильно на размер фибрилл влияет время выдержки (старения) катализатора; с увеличением времени старения размер фибрилл увеличивается [39]. Подробное исследование роста фибрилл на тонких пленках методом просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить микрофибриллярные разветвления на основной фибрилле (размером 30–50 Å) и утолщения в местах ее зацепления, а также наличие колец на концах фибрилл.

Было показано, что существенных изменений в морфологии пленки при изомеризации ПА не наблюдается. Пленка состоит из произвольно расположенных фибрилл, которые иногда собираются в более крупные образования [36]. Образование пленки, по-видимому, является следствием взаимодействия фибрилл между собой за счет адгезионных сил.

Получение ПА с ориентированными вдоль какой-либо оси фибриллами сопряжено со значительными трудностями. Наиболее простой и доступный метод заключается в растягивании пленок, при этом фибриллы ориентируются преимущественно вдоль оси растяжения [39]. При полимеризации ацетилена в контролируемом поле сдвига на вращающемся со скоростью $3 \cdot 10^3$ об/мин тефлоновом цилиндре образуются кристаллические образцы *транс*-структур, которые дают дифракционную картину, подобную кольцам Дебая [40]. Предполагают, что в этих образцах полимерная цепь не ориентирована вдоль оси волокна. При увеличении скорости вращения цилиндра получаются высококристаллические образцы, в которых оси фибрилл и цепей направлены параллельно друг другу [41]. Описан [42] метод получения макроскопических ленточных структур в субстрате, вращающемся с радиальной скоростью кольца перемешивания от 10^7 до 10^{10} Å/см, что создает максимальное сдвиговое напряжение в будущих микрофибриллах. В полученных структурах ось молекулы совпадает с осью волокна, а лента состоит из пучка волокон. *транс*-Полиацетиленовые ленты более кристалличны, величина доменов достигает в них $(7-10) \cdot 10^5$ Å. В реакционной среде обнаружен ПА с молекулярной массой ~ 500 , который может образовывать псевдоламellarные структуры [42].

Ориентированные пленки ПА образуются и на поликристаллическом катализаторе Циглера – Натта в твердом диффните. Техника осаждения катализатора достаточно проста: при медленном испарении растворителя из смеси возникает тонкий ориентированный слой активного комплекса, на котором блестящая серебристая пленка ПА растет за 3–5 дней при -78° ; пленка ориентирована по направлению одиночных кристаллов подложки [43].

Высокоориентированные пленки ПА получены полимеризацией предварительно эпитаксиально ориентированного ацетилена на поверхности кристаллического бензола [44]. На основе этой идеи ориентированные пленки ПА были синтезированы в пропилциклогексилоксибензоле, находящемся в жидкокристаллическом состоянии на циглеровской катализитической системе при 18° [45]. Морфологические исследования показали, что фибриллы практически полностью ориентированы по направлению доменов жидкого кристалла [45]. Полимеризацией ацетилена в нематической фазе жидкого кристалла МББА ($\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$) в магнитном поле с индукцией более 2500 Гс также получены анизотропные пленки ПА, однако их ориентация недостаточно полно выражена [45]. Допированные иодом пленки состава $(\text{CH})\text{I}_{0.15}$ обладали заметными анизотропными свойствами: проводимость их вдоль поля составляла 1235 ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, а в перпендикулярном направлении 300 ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$ [46]. Рентгеноструктурные исследования ориентированных пленок подтвердили совпадение в них осей молекулы и фибриллы, их высокую степень кристалличности ($\sim 90\%$) и позволили объяснить особенности, связанные с параметрами решетки и сингонией. Достаточно подробно исследована анизотропия электропроводности и оптических свойств ориентированных пленок [39].

Металлокомплексные катализитические системы достаточно разнообразны. В последние годы для получения различных полупроводниково-

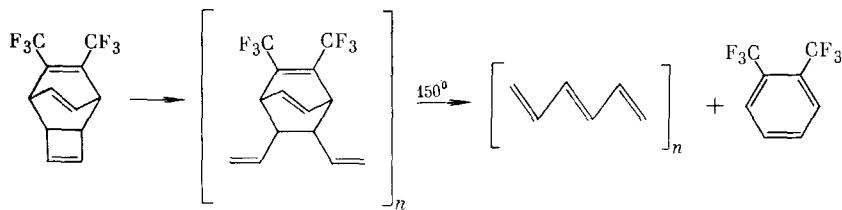
вых полимерных материалов все чаще используют «смешанные системы», например соединения молибдена или вольфрама в сочетании с триалкилалюминием. Эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации ацетилена и его производных являются нафтенаты или этилгексиловые фосфаты редкоземельных элементов — Y, La, Pr, Gd, Tb, Dy — в сочетании с триэтилалюминием [47]. Оптимальным является соотношение компонентов катализатора, равное 1:5. Поли-ацетилен, полученный при концентрации катализатора от 0,03 до 0,7 моль/л и низких температурах, содержит 70% *цис*-изомера; по данным ЭПР, в нем имеется 10^{17} парамагнитных центров на 1 г [47]. Результаты рентгенографических исследований (по характерному рефлексу $20 = 23,3^\circ$), ИК-спектроскопические данные и величины исходной проводимости этого образца соответствуют значениям, которые получены для ПА, синтезированного другими методами [24—27]. Исходя из таких ненинформативных данных, авторы [47] делают не совсем обоснованный вывод о том, что замена $Ti(OBu)_4$ на соединения редкоземельных металлов не приводит к изменению структуры ПА.

Большой практический интерес представляет катализическая система $AlR_3 - VOCl$ (неолептил)₂ [48]. Получающийся на ней при -60° ПА обладает волокнистой структурой и может перерабатываться обычными, принятыми в технологии полимеров методами. При использовании «смешанного катализатора» размер частиц увеличивается от 100 до 500 Å и наблюдается увеличение плотности пленок. Фильтрацией суспензии можно получить пленки любых размеров. Пленки на различных подложках, обладающих хорошими адгезионными свойствами, можно получить распылением геля. Полимер легко допирируется AsF_5 , $FeCl_3$, I_2 и другими электроноакцепторами; предварительные испытания показали некоторые преимущества таких материалов при использовании их в аккумуляторах [48]. Гели ПА с аналогичными свойствами, полученные на других катализитических системах, представляют большой практический интерес [49]. В патентной литературе [50] имеются сведения о технологических приемах изготовления пленок ПА из гелей с диаметром частиц 0,01—1 мм, получающихся в присутствии «смешанного катализатора» в интервале температур от -100 до -48° . Эти результаты свидетельствуют о возможности перехода к достаточно простой и дешевой технологии непрерывного процесса получения пленок ПА.

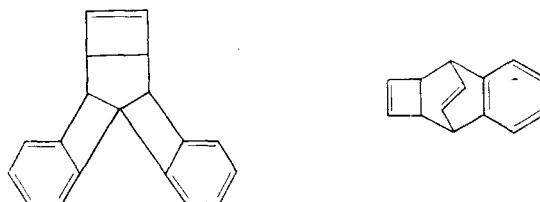
Сравнительно доступными катализаторами являются WCl_6 и $MoCl_5$, в присутствии которых ацетилен полимеризуется при 20° и давлении до 14 ата. Однако полученные полимеры содержат карбонильные группы, что обусловлено, по-видимому, присутствием кислорода, и обладают низкой молекулярной массой [51]. Более перспективны для получения пленочных материалов комплексные системы, включающие дополнительно к WCl_6 или $MoCl_5$ тетрафенилолово [52]. На поверхности концентрированного раствора ванадиевого катализатора образуется пленка ПА преимущественно (на 90%) *транс*-структурь с «волокнистой морфологией». Диаметр фибрилл полимера, получаемого на катализаторе $MoCl_5 - Ph_4Sn$, может варьировать в пределах 300—10 000 Å; в случае катализатора $WCl_6 - Ph_4Sn$ он достигает $1,2 \cdot 10^5$ Å [30, 52].

Исследование кинетики полимеризации ацетилена на катализаторах $Ti(OBu)_4 - Al(Et)_3$, $WCl_6 - Ph_4Sn$, $MoCl_5 - Ph_4Sn$, $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ показало, что скорость процесса падает в указанном ряду [31, 52]. Пленки, допированные различными акцепторами — $(CHI_{0,25})_n$, $[CH(SbF_5)_{0,7}]_n$, $[CH(CF_3SO_3H)_{0,18}]_n$ — имели проводимость $10 - 20$ (Ом·см)⁻¹ при 20° [53].

Новым оригинальным методом получения пленок ПА в *транс*-форме является полимеризация 7,8-*бис*(трифторметил)трицикло[4,2,2,0]дека-3,7,9-триена (BTFM) с раскрытием цикла [54—55]:



Полимеризация происходит на катализитической системе $WCl_6-Sn(CH_3)_4$, осажденной на поверхности реактора. Пленка форполимера в результате нагревания в вакууме при $100-150^\circ$ отщепляет трифторометилбензол с образованием серебристой пленки ПА. Плотность полимера достигает $1,1\text{ г}/\text{см}^3$ и приближается к флотационной плотности ПА, полученного другими способами. По данным [54, 55], получаемый этим способом аморфный ПА имеет полностью *транс*-конфигурацию и не обладает волокнистой структурой. Согласно ИК-спектрографическим данным, в полимере присутствуют остатки 1,2-бис(трифторометилбензола). Кристаллические пленки ПА с моноклинной сингонией и $\beta=91,5^\circ$ получаются при длительном нагревании форполимера на сетках электронного микроскопа при 100° в вакууме [56]. Усовершенствование метода позволило получить пленки и полностью ориентированного кристаллического ПА [57]. В дальнейшем были разработаны способы синтеза полимеров из других мономеров [58]:



При термообработке форполимера в первом случае выделяется нафталин, во втором — антрацен. Повышение температуры термообработки позволяет очистить полимер от остатков примесей [58]. По данным спектральных исследований, в пленках не наблюдается поглощения, вызванного наличием sp^3 -гибридизированного углерода; в спектрах КР рассматриваемых полимеров поглощение в области 1480 см^{-1} , обусловленное присутствием $C=C$ -связей, сдвинуто по сравнению с поглощением, наблюдающимся в ПА, полученном другими методами (1460 см^{-1}). Предполагают, что это связано с уменьшением величины блоков сопряжения. Полученные пленки с трудом допирируются в газовой фазе из-за своей высокой плотности. Проводимость исходных пленок составляет $10^{-7}\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и достигает $10-200\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при допировании их бромом или иодом в растворе и $2(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при получении полимера состава $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,03}]_x$ [58].

Высокую катализитическую активность проявляют растворы ω -($\eta^1:\eta^5$ -цикlopентадиенил)-*трист*-(η -цикlopентадиенил)дититана($CpTiCl_2TiCp_2$) в гексаце [59, 60] и цикlopентадиенильный комплекс натрия $CpNa$ [61]. Медленно удаляя в вакууме растворитель из образовавшегося геля ПА, удается получить пленки с металлическим блеском. Предполагается, что активный комплекс имеет тетраэдрическую структуру, а механизм полимеризации аналогичен механизму полимеризации олефинов на катализаторе Циглера — Натта [61]. Полученные при -80° пленки *цикло*полиацетиlena после допирования имели проводимость $240\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ [60].

Классические методы ионной и радикальной полимеризации не позволяют получить высокомолекулярные полимеры с системой сопряженных связей (ПСС) из-за изомеризации активных центров [2], связанных с полиеновой цепочкой. С увеличением эффективного сопряжения значительно меняется сродство к электрону и потенциал ионизации

[62]. Одним из методов, позволяющим провести катионный процесс полимеризации, является образование комплекса с растущей полисопряженной цепью в процессе синтеза. Практическое осуществление такого процесса возможно при наличии большого избытка сильного акцептора электронов в реакционной среде. В этом случае электронная плотность на полиеновой цепи падает и соответственно уменьшается вероятность переноса электрона с цепи на активный центр.

Исходя из этих предпосылок удалось провести синтез пленок ПА на внутренней поверхности реактора в интервале температур от -78 до -198° при добавлении ацетилена к пятифтористому мышьяку. Авторы [63, 64] идентифицировали полосы поглощения *цис*-ПА в области 740 см^{-1} и допированного комплекса в области 900 и 1370 см^{-1} . Допированные пленки состава $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,01}]_n$, полученные при соотношении $\text{C}_2\text{H}_2:\text{AsF}_5 \sim 0,1$, имели электропроводность $4,8 \cdot 10^{-2}$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$ [63, 64]. Аналогичные по составу пленки были получены полимеризацией в газовой фазе винилацетилена в присутствии SbF_5 [65, 66]. Проводимость пленок увеличивалась до $1 \cdot 10^{-2}$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$ с ростом концентрации SbF_5 , однако достигнуть металлического состояния не удалось.

В растворе AsF_3 в присутствии AsF_5 методом катионной полимеризации были получены растворимые полиены, в том числе растворимый ПА [67]. Полимеризацию осуществляли при температуре замерзания ацетилена; из полученного раствора удалось отлить пленки с проводимостью 10^{-6} — 10^{-7} ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$, характерной для слабо допированного ПА с молекулярной массой $\sim 10^3$. Спектральные исследования подтвердили наличие в получении полимере *цис*-структур. На принципиальную возможность полимеризации ацетиленовых мономеров (ацетилен, метилацетилен, цианацетилен, перфторацетилен) с получением высокомолекулярных продуктов в присутствии галогенидов металлов III, IV и V групп указано в работе [64]. Практический интерес представляют нерастворимые полимеры с удельной проводимостью 10^{-3} ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$, полученные при -78° полимеризацией ацетилена в присутствии AsF_5 , NaAsF_5 , SiF_4 , AsF_3 , BF_3 , SbF_5 , PF_6 [68].

Эффективным сокатализатором катионной полимеризации ацетилены и его производных являются соединения двухвалентной ртути или ее органические производные [69]. В результате реакций оксида или солей ртути с протонными и апротонными кислотами в насыщенных углеводородных средах образуются гетерогенные комплексы, которые эффективно полимеризуют ацетилен, винилацетилен, фенилацетилен, пропаргиловый спирт. Полиацетилен преимущественно *транс*-структуры с кристалличностью 70% получен в виде пленок при полимеризации ацетиленена на поверхности катализатора [62, 69]. По данным рентгенографических исследований, главный рефлекс соответствует межплоскостному расстоянию $d=3,22\text{ \AA}$ [62, 69]. В присутствии ароматических лигандов получен гомогенный катализатор, активный комплекс которого с ацетиленом устойчив при низких температурах [69]. В присутствии ароматических растворителей (толуол, бензол) происходит алкилирование растворителя и его последующая сополимеризация с ацетиленом, в результате чего в ИК-спектрах пленок обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие ароматическому циклу. Исследованы закономерности полимеризации ацетиленовых мономеров, влияние температуры и состава катализатора на структуру и свойства получаемых полимеров [70, 71]. Изучение морфологии пленок показало отсутствие фибрилл.

Практически все перечисленные выше методы синтеза, позволяющие получить ПА с высокой молекулярной массой, приводят к образованию нерастворимых полимеров. Их нерастворимость объясняется, наряду с высоким межмолекулярным взаимодействием, образованием сетчатых структур. Для полимеров, полученных на циглеровских катализитических системах, степень сшивки по данным ЯМР составляет 3—5% [72], что подтверждается результатами озонолиза [73]. Квантовохимические расчеты подтверждают, что в процессе изомеризации образуются

межмолекулярные связи, приводящие к возникновению неспаренного электрона [74].

Наиболее доступным и перспективным методом синтеза ПА линейной структуры является полимеризация ацетилена в присутствии металлов VIII группы в сочетании с восстановителями (катализатор Латинджера) [75–77]. Полиацетилен высокой кристалличности получен полимеризацией ацетилена на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — NaBH_4 при соотношении компонентов 1:2. Для предотвращения гибели катализатора оба компонента вводят в субстрат, содержащий мономер. Повышение температуры и концентрации боргидрида натрия приводит к частичному восстановлению полимера. Активность комплексов никеля можно значительно повысить, если полимеризацию вести в присутствии NaBH_2 [62, 77]. Полученные при низких температурах кристаллические полимеры не содержат фибрилл; кристаллиты имеют размеры до 70 Å. Характерный рефлекс, наблюдаемый при $20=23,75^\circ$ ($d=3,74$ Å) подтверждает *транс*-структуру полимера. Палладиевые комплексы неэффективны при получении высокомолекулярных полимеров [62, 77, 78]. Катализатор Латинджера дает возможность получить линейные полимеры *цис*-структуры, отличающиеся высокой кристалличностью. Выход ПА достигает 25–30 г/катализатора.

Хлорирование свежеприготовленных полимеров при низких температурах позволяет получать растворимые хлорполимеры с молекулярной массой $(2–5) \cdot 10^4$ [27, 79]. Хотя авторы утверждают, что при низкотемпературном хлорировании, в отличие от гидрирования, не происходит деструкции полимера, наши данные [80] свидетельствуют о том, что при соответствующем подборе температуры и растворителя получаемые хлорированные полимеры имеют молекулярную массу до $2,5 \cdot 10^5$; деструкция более заметна при хлорировании на свету и при повышенной температуре. Доказательством линейной структуры ПА является то, что растворимые иодированные полимеры получаются иодированием суспензии ПА в этаноле [80].

Систематические исследования методов синтеза ПА позволили разработать достаточно простой и удобный метод получения пленок на различных подложках, смоченных эфирным раствором катализатора [79]. Недостатками этих пленок, так же как и пленок, полученных методом Шираакавы [24, 25], являются трудность их очистки от остатков катализатора и зависимость свойств от толщины пленок [81]. Гораздо более технологичны методы получения пленок ПА распылением предварительно очищенных от остатков катализатора гелей ПА в токе инертного газа или поливом гомогенизированных гелей [49, 82, 83]. Свойства таких пленок зависят от условий их формирования. «Свободные» пленки толщиной до 2–3 мм получают фильтрацией под давлением в инертной среде гомогенизированной суспензии с содержанием ПА 5–10 г/л, образующейся в органических средах при низких температурах в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — NaBH_4 . Пленки, полученные распылением в потоке инертного газа, однородны, имеют хорошую адгезию к подложкам из металлов, полиуретана, полиэфиров, полиэтилентерфталатов, полимида и др.

Свойства пленок в зависимости от условий синтеза и состава катализатора описаны в работах [62, 84]. Суспензия ПА с течением времени значительно меняет свои свойства. В инертной среде при температуре выше -20° наблюдается сшивка и агрегация фибрилл, что приводит к снижению скорости окисления и хлорирования. Особенно значительно изменяется морфология пленок при старении суспензии в присутствии влаги и кислорода: увеличивается диаметр фибрилл, уменьшается их длина, образуются разрывы и узлы. В противоположность этому в [85] утверждается, что двухнедельная выдержка суспензии ПА не изменяет ее свойств.

Получение растворимых полимеров с системой сопряженных связей и большой молекулярной массой практически затруднено из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, однако достаточно высокомоле-

кулярный ПА удалось получить в виде мелкодисперсных частиц при проведении синтеза на катализаторе Латинджера в присутствии поверхности-активных веществ, в основном сополимеров стирола и полиэтилена с полиэтиленоксидом [86]. К катализатору и сополимеру в растворе смеси циклогексан — тетрагидрофуран прибавляли ацетилен при -60° и нагревали до -30° . При этом образовывались устойчивые коллоидные растворы с частицами сферической формы размером от 40 до 2000 Å; плотность выделенных пленок 1,15 г/см³. Коллоидные растворы ПА удается получить в присутствии других полимеров, препятствующих агрегации образующихся молекул ПА.

Полиацетилен, полученный в присутствии металлов VIII группы в сочетании с NaBH_4 , обладает практически такой же морфологией, как и полимер, синтезированный методом Ширакавы [25]. Размеры фибрилл лежат в пределах 300—800 Å и зависят от концентрации катализатора, температуры синтеза и среды [27, 87].

На термогравиметрических кривых ПА имеются два экзотермических пика при 145 и 325° [16]. Первый из них соответствует необратимой *цис-транс*-изомеризации. При 325° происходит миграция водорода, обрыв цепи и сшивка ПА без образования летучих продуктов; цвет полимера становится коричневым, и появляется большое количество дефектов, что находит отражение в появлении в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для CH_2 -, CH_3 -, $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}_6\text{H}_5$ -групп [16]. Предполагается, что в интервале температур 280—380° происходит структурирование полимера. Экзотермические пики в области 425 и 440° соответствуют частичному разложению ПА; при 720° теряется 72% исходной массы ПА. Основными продуктами разложения ПА являются бензол, водород и низшие углеводороды [15]. При нагревании ПА на воздухе до 90° уже через несколько часов его кристалличность снижается, а через 70 ч получается коричневое аморфное вещество, подобное купрену.

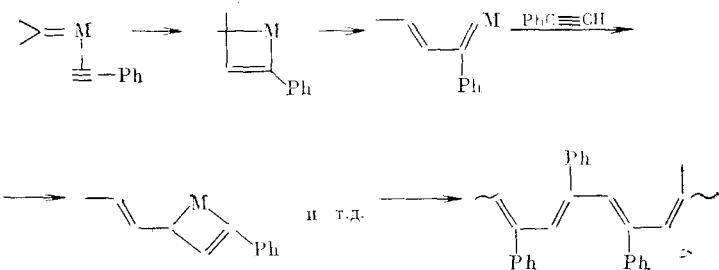
III. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Перспективность применения ПА в качестве электродов в аккумуляторах и в качестве нового полупроводникового материала для электронной промышленности стимулировала дальнейший поиск более технологичных материалов. Одним из направлений поиска является исследование полимеризации производных ацетиленов и изучение свойств образующихся материалов.

Наиболее интересными по электрофизическим характеристикам являются золотисто-зеленые аморфные пленки полигепта-1,6-диона, полученные полимеризацией соответствующего мономера в присутствии катализатора Циглера — Натта [88]. В ИК-спектре этого полимера наряду с поглощением в области 1610 см⁻¹, характерным для полиенов, наблюдается поглощение в областях 910 и 1430 см⁻¹, свидетельствующее о наличии метиленовой группы. На основании этих данных предложена циклическая структура полимера. Проводимость свежеприготовленных образцов составляет 10^{-12} (Ом·см)⁻¹ и достигает 10 (Ом·см)⁻¹ при додировании их AsF_5 . Недодированные пленки имеют плотность ~ 1 г/см³. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии не обнаружен переход полимера в стеклообразное состояние в интервале температур от -50 до 330° ; при 127° наблюдается первый экзотермический пик, связанный с *цис-транс*-переходом, при 267° — второй. Пленки полигепта-1,6-диона отличаются от полиацетиленовых тем, что не содержат фибрилл и более чувствительны к кислороду [88].

Одним из наиболее доступных производных ацетиленов является фенилацетилен (ФА). Методы его полимеризации и свойства полифенилацетиленов (ПФА) достаточно подробно исследованы и описаны в работах [12, 16, 89, 90], поэтому мы рассмотрим здесь лишь некоторые вопросы, касающиеся получения из ФА полупроводниковых материалов. Полимеризация ФА в присутствии $\text{Al}(\text{Et})_3\text{—TiCl}_4$ приводит, в зависи-

сти от условий синтеза, к *цис*- [91] или *транс*-изомеру [92]; чистый *цис*-цисоидный ПФА имеет ярко-красный цвет. Кристаллический нерастворимый *цис*-ПФА получается в присутствии ацетилацетоната железа и триалкилалюминия [91]. Растворимый *цис*-ПФА с $M_n = (1-2) \cdot 10^4$ образуется в присутствии MoCl_5 или WCl_6 [93, 94]. Исследованы кинетические закономерности процесса полимеризации ФА на катализаторах MoCl_5 , закрепленных на каолине, тальке, оксидах алюминия и магния [95]. Оказалось, что носитель влияет на структуру и свойства ПФА. Молибден в активном центре находится в четырехвалентном состоянии [95]. Высокомолекулярный ПФА с $M_n \sim 8 \cdot 10^4$ был получен в виде желтого растворимого порошка при УФ-инициированной полимеризации мономера в присутствии карбонила вольфрама или молибдена в галогенсодержащем растворителе [96]. Предполагают, что механизм реакции включает отщепление оксида углерода под действием УФ-облучения с образованием координационного комплекса между карбонилами указанных металлов и ФА. Рост полимерной цепи происходит в последовательных стадиях образования металлокарбенов и металлоциклогубенов:



Пленки легко можно получить из растворов полимера.

Электроинициированная полимеризация арилацетиленов, хотя она и достаточно перспективна, исследована мало [97, 98]. Полимеры ФА, полученные в ДМФА, ДМСО и ацетонитриле в присутствии тетраалкиламмониевых солей Li, K и Na или NaNO_3 в качестве электролитов, имеют низкую молекулярную массу (порядка 500—3700) и температуру плавления от 90 до 160°. Синтез происходит в катодном пространстве на графитовых электродах; радикальные ингибиторы не влияют на полимеризацию, но спирты замедляют процесс. Исходя из этих данных, авторы предполагают анионный механизм инициирования. Выход полимера, в котором обнаружено большое количество циклогексадиеновых структур, достигает 60% [97—100].

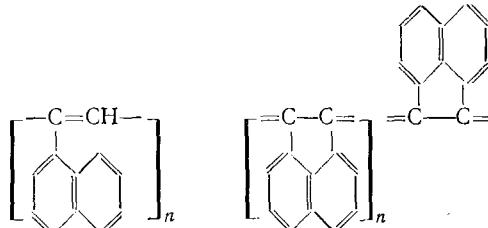
Полимеризация ФА может происходить в гомогенной катализитической системе, состоящей из соединений ртути в сочетании с кислотами в аprotонных растворителях [101]. Образующиеся растворимые полимеры преимущественно цисоидной структуры отличаются высокой степенью кристалличности. Пленки, полученные из раствора полимера, слабо додированного трехфтористым бором, обладают полупроводниковыми свойствами и имеют электропроводность порядка 10^{-6} — 10^{-8} ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$; при старении они теряют свою кристалличность. Из анализа ИК- и ПМР-спектров следует, что при этом в полимерах появляются 1,3- и 1,4-циклогексадиеновые структуры, уменьшающие эффективное сопряжение [101, 102]. Устойчивые комплексы ПФА с иодом, которые образуются, если полимеризацию ФА проводят при 100—150° в присутствии иода как катализатора, имеют электропроводность порядка 10^{-3} — 10^{-5} ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$ [103].

Значительные нарушения цепи сопряжения в ПФА по сравнению с ПА обусловлены не только влиянием фенильного кольца, которое стерически препятствует копланарности фрагментов основной цепи, но и предрасположенное ПФА к изомеризации. Изомеризация происходит при температурах до 130° и сопровождается небольшим уменьшением молекулярной массы; аналогичные изменения в большей степени на-

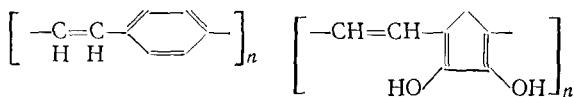
блюдаются при длительной выдержке образцов на свету [104, 105]. При $130\text{--}280^\circ$ наблюдается значительное уменьшение \bar{M}_n и появление циклогексадиеновых фрагментов [106]. Дальнейшее нагревание приводит к потере веса, что связано с испарением низкомолекулярных продуктов, в основном трифенилбензола [107]. В результате этих изменений происходит усложнение структуры полимера, уменьшение длины эффективного сопряжения и, соответственно, ухудшение электропроводности [99]. Например, электропроводность легированного иодом кристаллического *цис*-*цис*-изомерного ПФА падает на несколько порядков после его термической обработки при температурах 120° . Видимо, из-за этого во многих работах не наблюдается зависимости электропроводности ПФА от его структуры и молекулярной массы. При допировании иодом электропроводность ПФА достигает 10^{-5} ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, причем *цис*-изомер легируется легче, чем *транс*-изомер. Изменение молекулярной массы в пределах $(7\text{--}10)\cdot10^3$ не влияет на обратимое внедрение иода и на проводимость ПФА.

Получены растворимые комплексы ПФА с органическими электроноакцепторами; их растворы поглощают излучение в области $700\text{--}900$ нм в зависимости от природы электроноакцептора [108]. Электропроводность полимера увеличивается при добавлении акцептора, она достигает максимума при содержании последнего 75 мол. % и далее не меняется. Аналогичная картина наблюдается и для полистирола [108]. Авторы полагают, что акцептор образует комплекс с боковыми фенильными группами полимерной цепи. Однако на основании исследования кинетики реакции ПФА с хлоранилом и другими органическими акцепторами доказано образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) на первой стадии процесса и последующий полный перенос заряда с образованием полимерного катион-радикала [109]. Оценены константы равновесия комплекса ($K\geq 10^3$) и, из значений энергии активации ($E_a = -8,6$ ккал/моль), его энталпия ($\Delta H\geq 8,6$ ккал/моль). Дальнейшие исследования показали, что стирол не образует КПЗ с иодом [110].

Исследованы также методы полимеризации 1-этинилфталина [89, 111] и аценафтеноидиилидинов с различными заместителями [112]. Электрофизические свойства получаемых полимеров, достаточно подробно описанных в работах [111, 112], в основном схожи со свойствами ПФА.



Методом фотовосстановительной конденсации [113] получены полиарилацетилены, способные образовывать пленки с металлическим блеском, обладающие удельной проводимостью (для недопированных образцов) по 10^{-8} ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, следующей структуры:



Более подробно синтез, структура и свойства полиарилацетиленов описаны в обзоре [90].

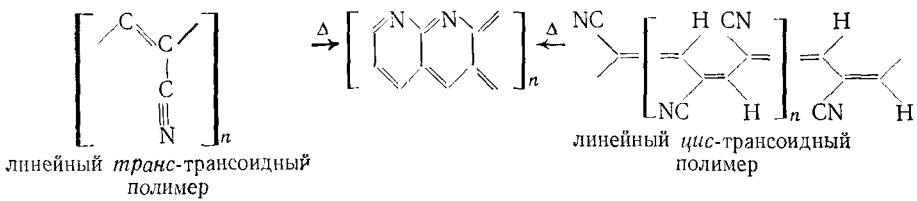
Из других полимерных производных ацетилена представляет интерес поли-(3,3,3-трифторпропин-1). Полимеризация трифторометилпропина осуществляется в растворе ДМФА в присутствии PdCl_2 при 60° [114]. Образуются жидкие олигомеры, которые, согласно ИК- и ЯМР-спектроскопическим данным, имеют полиеновую структуру. Более высокомолекулярный продукт с $M_n \sim 10^3$ удалось получить при -78° в присутствии

вии бутилмития [78]. При термообработке коричневый порошок полимера чернеет, однако его проводимость $\sigma = 10^{-12}$ (Ом·см) $^{-1}$ не меняется; образцы, допированные иодом, имеют проводимость $9,5 \cdot 10^{-5}$ (Ом·см) $^{-1}$. Полимер устойчив к термической и термоокислительной деструкции до 240° . При дифференциальном термическом анализе образца в области температур до 450° наблюдаются три экзотермических пика [78, 114].

Полимеризацией хлористого пропаргила в присутствии $PdCl_2$ [114] получен полимер с проводимостью до 10^{-5} (Ом·см) $^{-1}$, который был описан ранее [115]. Высокая проводимость, по-видимому, обусловлена допированием полимера отщепляющимся галогеном. Введение в порошок полимера избытка иода делает его мягким, и из него прессованием можно получать тонкие пленки с проводимостью $2 \cdot 10^{-3}$ (Ом·см) $^{-1}$.

Пропиолнитрил или цианацетилен, так же как и дицианацетилен, легко полимеризуются в присутствии различных катализаторов [116]. В присутствии триэтиламина с высоким выходом образуется черный нерастворимый порошок; для получения пленок реакцию проводят из газовой фазы. Катализатор $BuLi$ в ТГФ полимеризует цианацетилен при -70° , ($M_n \sim 4800$). Хорошие адгезионные свойства пленок позволяют вырастить их даже на поверхности тefлона; расслаивания при деформации подложки не наблюдается [114, 117, 118]. В присутствии $Ti(OBu)_4 - AlEt_3$ реакция с образованием *цикло-транс*-изомерного изомера осуществляется в растворе пентана при комнатной температуре, выход полимера несколько ниже, чем в присутствии ацетилацетоната хрома с избытком триэтилалюминия [116]. Может быть получен также коричневый полимер с линейной *транс*-*транс*-изомерной структурой.

Катализаторы на основе $MoCl_3$ и $Sn(C_6H_5)_4$ позволяют получать при комнатной температуре линейные продукты из цианацетиlena [116]. Полимер не легируется электронодонорами, однако обратимо допирируется иодом до содержания последнего 40 мол. %. При этом его электропроводность изменяется от 10^{-12} до 10^{-3} (Ом·см) $^{-1}$. Данные дифференциального-термического анализа свидетельствуют о наличии экзотермических процессов, протекающих 140 , 215 и 255° без изменения массы. Потеря массы при 1100° составляет $\sim 50\%$. Исследование образцов после термообработки позволило предположить, что на первой стадии (280°) происходит изомеризация, а при более высоких температурах, вследствие деструкционных процессов, появляются циклические структуры [114]:



Полимеры и сополимеры цианацетиlena обладают полупроводниковыми свойствами и являются перспективными материалами для изготовления транзисторов и солнечных батарей [117, 118].

Полиметилацетилен получали [119] полимеризацией метилацетиlena в присутствии катализатора Циглера — Натта при 0° . Полученный оранжевый порошок чувствителен к воздуху и не дает сигнала ЭПР даже при нагревании до 150° . Данные термогравиметрического анализа указывают на его интенсивный распад при 180° с потерей до 90% массы [119]. Полиметилацетилен допирируется иодом и другими электроноакцепторами, при этом достигаются значения $\sigma = 10^{-3}$ (Ом·см) $^{-1}$. Пленки образуются при полимеризации метилацетиlena из газовой фазы на поверхности катализатора при низких температурах. Полимеризация этинилферроцена и метилэтинилферроцена легко осуществляется в присутствии $WCl_6 - Ph_4Sn$ [120].

Другие производные ацетиlena, которые имеют в своем составе объемные заместители, способные полностью нарушить копланарность

Таблица 1

Условия полимеризации и свойства ацетиленовых полимеров

| Исходный мономер | Катализатор полимеризации | Проводимость, $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ | Ссылки |
|---|--|---|-------------------------------------|
| $\text{CH}_3\equiv\text{CH}$ | $\text{Ti}(\text{OBu})_4-\text{AlR}_3$ | $10^{-12}-10^{-3}$ | (пленка) [114, 119] |
| $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ | BuLi | $10^{-12}-10^{-5}$ | (порошок) [78, 114] |
| $\text{ClCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ | PdCl_2 — пиридин | $10^{-4}-10^{-3}$ | (порошок) [114, 115] |
| $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ | Hg^{2+} — кислота, KOH , PdCl_2 | $10^{-10}-10^{-8}$ | (порошок) [62] |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | SbF_5 | 10^{-2} | (пленка) [65, 66] |
| $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{NiX}_2-\text{NaBH}_4$ | — | (порошок) [75] |
| $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{CH}$ | WCl_6 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4-\text{AlR}_3$ | $>10^{-14}$ | (пленка) [121] |
| $\text{NC}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{A}^-(\text{NR}_3)$, BuLi * | $10^{-6}-10^{-3}$ | (пленка) [117, 118] |
| $\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ | $\text{Ti}(\text{OBu})_4-\text{AlEt}_3$ | 10^{-6} | (пленка) [116] |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ | MoCl_6 , WCl_6 , SbF_5 | 10^{-5} | (пленка) [66, 89, 94, 114] |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ | электрохимический способ | — | (порошок) [97] |
| $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{CH}$ | BuLi | 10^{-7} | (пленка, порошок) [65, 66, 89, 111] |
| $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{Ti}(\text{OBu})_4-\text{AlR}_3$ | $10^{-12}-10^{-1}$ | (пленка) [88] |
| $\text{R}-\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) | электрохимический способ | — | (порошок) [97] |

* Здесь A^- — анион.

цепи, как правило, образуют полимеры с худшими электрофизическими свойствами. Так, например, полимеризация *трет*-бутил- или *н*-бутилацетилена под действием WCl_6 приводит к получению светлых порошкообразных продуктов с $M_n \sim (0,8-5) \cdot 10^5$, не обладающих свойствами ПСС [121]. В табл. 1 указаны некоторые ацетиленовые производные, используемые в качестве мономеров для получения ПСС.

IV. СОПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Поиск методов синтеза полиенов тесно связан с модификацией свойств этих полимеров с целью получения материалов, которые пригодны для переработки на технологическом оборудовании, используемом в промышленности полимеров. Одним из таких направлений в настоящее время является получение сополимеров ацетиленена и его производных с другими, используемыми в промышленности, мономерами, и композитов. Полимеризацией ацетиленена в матрице полиэтилена, сополимеров стирола с бутадиеном и изопреном в присутствии катализатора Циглера — Натта получены пленки, содержащие 2—5% ПА, способного допироваться электропоакцепторами [122, 123]. Дисперсные допированные композиции обладают высокой поверхностной проводимостью и повышенной устойчивостью к воздействию воздуха. Среднечисловая молекулярная масса ПА композиции достигает $2,5 \cdot 10^4$, а среднемассовая (M_w) — 10^5 , отношение $M_w/M_n = 4,26$ [124]. Свойства проводящих композитов, полученных допированием полимера иодом при содержании ПА до 3%, можно объяснить с помощью простой модели переколяции [125].

Гибкие эластичные пленки можно получить при смешивании ПА с этилен-пропиленовыми каучуками или при полимеризации ацетиленена в растворе поливинилхлорида, поливинилпирролидона или поливинилбутираля; вытягивания пленок способствуют увеличению электропроводности, что объясняется эффектом ориентации [126]. Самые разнообразные материалы — от эластичных до жестких — получаются при полимеризации ацетиленена на катализаторе $Ti(OBu)_4-AlR_3$ в матрице полибутадиена с $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^5$. При допировании их литием или иодом получен композит с проводимостью от 10 до 100 ($\Omega \cdot \text{см}$) $^{-1}$; проводимость увеличивается при растягивании образцов [127]. Морфология композитов в зависимости от содержания полиацетиленена изменяется от фибрillярной (при 80%-ном содержании ПА) до глобулярной (содержание ПА менее 20%) [128]. Электропроводящие композиции получены привитой полимеризацией ацетиленена. Доказано присоединение ПА к цепи сополимера [123]. Привитой блок-сополимер ПА и атактического полистирола с $M_n = 10^5$, полученный на катализаторе Циглера — Натта и содержащий до 40% ПА, способен образовывать ламелярные монокристаллы размером от 10^3 до 10^4 Å с гексагональной решеткой, параметры ячейки которой составляют $a = 5,12$ Å и $c = 4,8$ Å [129]. С уменьшением содержания полимера-носителя уменьшается промежуточная поверхность, необходимая для формирования кристаллической фазы.

Растворимый блок-сополимер ПА с полизопреном и полистиролом получается при содержании ПА до 5% и позволяет исследовать поведение единичной цепи ПА в растворе. Спектральные исследования [130] показали, что в таких сополимерах полиеновая молекула сохраняет свойства гомополимера. Однако имеются и некоторые различия. Так, при комнатной температуре в сополимере происходит быстрая *цикло-транс*-изомеризация. Блок-сополимер более чувствителен к окислению, чем сам ПА и, в отличие от ПА или композита, способен количественно присоединять бром по двойной связи. Данные ЯМР позволили идентифицировать сегменты в ПА и установить нелинейную конформацию цепей. По данным электронной микроскопии, привитые сополимеры характеризуются наличием разделенных микрофаз с микродоменами диаметром $(1-1,5) \cdot 10^5$ Å [130, 131].

Блок-сополимеры ПА и стирола получали из олигомеров стирола с $M_n = 10^3$, синтезированных на BuLi. После обработки олигомера хлористым алюминием и добавления $Ti(OBu)_4$ в систему впускали ацетилен при давлении 700 мм рт. ст. Методика позволяет получать и сополимеры ацетилена с метилацетиленом и фенилацетиленом [37]. Пленки из сополимеров с различным содержанием метилацетиlena получали также полимеризацией смеси мономеров на тонком слое катализатора, нанесенного на подложку [119]. Эластичность сополимера увеличивается с повышением содержания метилацетиlena, при этом уменьшается проводимость dopированной пленки и ее стабильность на воздухе. С увеличением содержания в сополимере метилацетиlena значительно меняется его морфология, исчезают фибрillярные структуры, характерные для ПА [119].

Обратный процесс прививки к цепи ПА блоков полистирола, полизопрена, полиметилметакрилата и полиокиси этилена осуществляют полимеризацией соответствующих мономеров на легированном нафталидом натрия полиацетилене. Пленки с интересными магнитными свойствами получены сополимеризацией ацетилена с монооксидом углерода [131]. Аморфный полимер с содержанием до 15 мол. % CO и молекулярной массой до $87 \cdot 10^4$ получается в присутствии катализатора $Ti(OBu)_4 - 4AlEt_3$. Допированные AsF_5 пленки имели проводимость до 200 ($\Omega \cdot см$) $^{-1}$ [131]. При использовании окиси этилена получены материалы, обладающие свойствами твердых электролитов [37]. В последние годы внимание исследователей к композитам, содержащим ПА, значительно возросло. Получены композиты, содержащие графит, сажу, угли [132], различные сетчатые полимеры, в частности термоловизированный полиакрилонитрил [48]. Представляют интерес композиты, полученные полимеризацией ацетилена на пленках полипиррола; после допирования они имеют проводимость ~ 20 ($\Omega \cdot см$) $^{-1}$ и достаточно стабильны на воздухе [133].

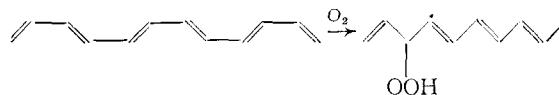
V. ОКИСЛЕНИЕ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ, ДОПИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛЕНОК

Способность ПА и других ПСС присоединять на воздухе 25-33 масс. % кислорода является свидетельством их нестабильности, хотя использование этого свойства для специальных целей может иметь самостоятельное практическое значение. Окисление ПА приводит к изменению химических и физических характеристик материала. Особенно сильно изменяются электрофизические и механические свойства пленок [134]. При поглощении кислорода увеличивается хрупкость материала; незначительная модификация поверхности фибрill в следствие адсорбции кислорода или других акцепторов значительно влияет на формирование пленок. Легированные акцепторами пленки окисляются медленнее по сравнению с исходными [135, 136]. Электропроводность пленок ПА при поглощении кислорода до 16 масс. % увеличивается, а затем падает на несколько порядков.

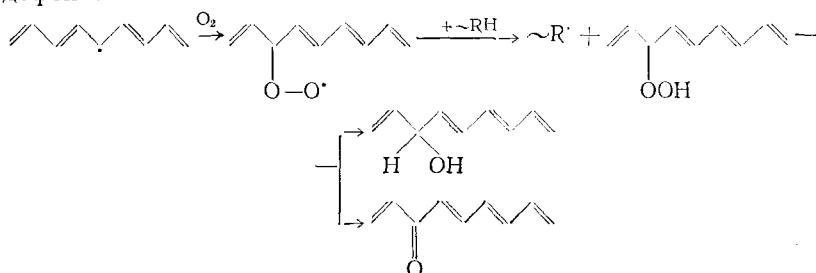
Полосы поглощения окисленных образцов в областях 1720 и 1670 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям карбонильной группы в изолированных и α , β -ненасыщенных кетонах [138]. Асимметрическим колебаниям связи C—O алифатических эфиров отвечают волновые числа 1109 и 1143 cm^{-1} . Полосы поглощения в области 1000—1300 и 3420 cm^{-1} свидетельствуют о появлении гидроперекисной и гидроксильной групп. Полосы поглощения при 1370 и 890—900 cm^{-1} появляются на начальной стадии окисления из-за допирования ПА кислородом воздуха и исчезают при высоких степенях окисления; одновременно исчезает поглощение в области 1920 cm^{-1} , которое приписывают алленовой группе [136—139].

Существует несколько способов присоединения кислорода к полимерам. Синглетный кислород может реагировать с олефином по механизму 1,2-присоединения с образованием в итоге циклических перекисей.

В случае 1,3- и 1,4-присоединения появляются, соответственно, другие продукты. Триплетный кислород образует с первоначальным радикалом перекисный радикал, способный в результате дальнейших превращений переходить в гидроперекисные карбонильные и гидроксильные группы [136]. Окисление, протекающее в отсутствие УФ-облучения, является реакцией псевдопервого порядка. Видимый свет не влияет на скорость окисления; диффузия также не ограничивает скорость процесса. При окислении пленок наблюдается индукционный период, отвечающий образованию КПЗ; после этого протекают два окислительных процесса на поверхности и в объеме образца, что приводит к появлению перегиба на кинетической кривой. На основе проведенных исследований была предложена следующая схема реакции [136, 140]:



Окисление цис-ПА начинается с изомеризации и образования нейтральных дефектов:



Однако приведенная схема недостаточно полно отражает специфику процесса окисления ввиду сложного характера реакций кислорода с полисопряженной системой. Результаты исследования кинетики окисления ПА указывают на отсутствие линейной зависимости между уменьшением количества двойных связей и накоплением окисленных групп [138]. Более подробно кинетика и механизм окисления ПА описаны в работах [30, 141].

В начальной стадии окисления ПА из-за преимущественного расходования молекул *цис*-структурой наблюдается обогащение образца *транс*-изомером. Если температура не превышает 150°, содержание кислорода в полимере может достигать 35%. С повышением температуры происходит термоокислительная деструкция, в ходе которой выделяются CO₂ и H₂O [136, 138]. Скорости окисления ПА и полиметилакрилата при 70°, полученных на системе Циглера — Натта, равны соответственно 9,16·10⁻⁷ и 10⁻⁶ моль/г·с, а энергии активации этих процессов составляют 9,6 и 14 ккал/моль [142]. Значения энергии активации окисления ПА, измеренные разными авторами, лежат в пределах от 11 до 20 ккал/моль [136, 139, 143], что, по-видимому, связано с неодинаковой плотностью применявшихся пленок. В работе [144] найдены энергии активации образования комплекса ПА с кислородом и его разложения, равные соответственно 11,52 и 13,45 ккал/моль и показано, что вода ускоряет окисление ПА.

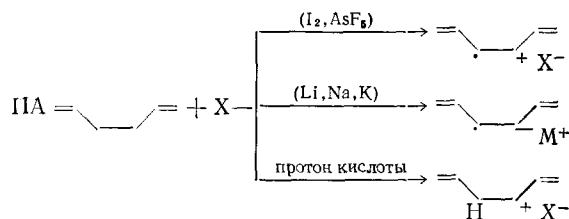
Присоединение озона к полиенам идет при низких температурах и приводит в случае ПА к образованию с выходом 98,5—99,5% аддукта, при разложении которого образуются бис-эфиры щавелевой кислоты [73]. Энергия активации окисления ПА озоном равна 19,59 ккал/моль [144]. Кинетические закономерности окисления и допирования полигептадиена и ПА несколько различаются [145].

Исследования различных типов стабилизаторов показали, что тушители синглетного кислорода, например диметилантрацен, а также соединения, разрушающие перекиси не влияют на скорость окисления ПА [142]. Пространственно затрудненные фенолы и ингибиторы аминного типа, активно захватывающие радикалы, ингибируют термическое

окисление ПА. Ингибирирование окисления ПА происходит также при добавлении обладающих синергическим действием смесей пространственно затрудненных фенолов с соединениями, разрушающими перекиси. При повышении температуры действие антиоксидантов ослабевает, как полагают из-за поверхностного характера ингибирирования [142]. В присутствии 2,6-ди-трет-бутилфенола стабильность ПА сохраняется и после допирования. Исследована кинетика окисления ПА в присутствии ингибиторов [30, 136]. Аналогичные результаты получены при исследовании полиметилацетилена, синтезированного на катализаторе Циглера — Натта; стабилизаторы фенольного типа эффективны, если они применяются в комплексе с системами, разрушающими перекиси [146].

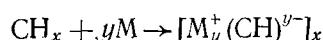
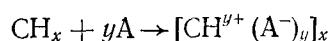
Устойчивость различных полимеров ацетиленового ряда к окислению на воздухе и к действию УФ-облучения повышается в присутствии эфиров и тиоэфиров кислот, полученных на основе элементов V и VI групп, в частности, фосфора, серы, азота и др. [141]. Полиацетилен, синтезированный в присутствии фенолов и фосфинов, также менее подвержен окислению. Он устойчив и к действию воды, однако его допированные производные, особенно допированные донорами, чувствительны к влаге. Допированный натрием ПА легко гидролизуется водой, при этом происходит частичное гидрирование ПА [147]. Электропроводность пленок, допированных электроноакцепторами, падает в присутствии влаги из-за гидроксилирования ПА, особенно в щелочных средах. В кислых средах происходит цепное протонирование, и стабильность пленок выше, чем в щелочной среде [148, 149]. В сильно кислых растворах HBF_4 удается обратимо легировать ПА без образования продуктов гидроксилирования [150, 151].

Допирование *p*-типа по существу включает акт окисления ПА и происходит достаточно энергично при воздействии различных акцепторов. Соответственно допирование *n*-типа включает процесс восстановления и осуществляется при воздействии электронодоноров. В ранних работах механизм допирования на первой стадии описывали схемой [36]:



Здесь предусматривается делокализация образовавшихся катионов и анионов по цепи сопряжения. Позднее эта схема была подтверждена тем, что при добавлении внешних окислителей скорость и степень допирования повышаются, а в структуре ПА обнаруживаются гидроксильные группы [152]. Как уже отмечалось, способность ПА подвергаться допированию акцептором или донором электронов является самой важной его характеристикой, позволяющей использовать этот материал в качестве полупроводников *n*- и *p*-типа, электродов, преобразователей солнечной энергии, при создании аккумуляторов и в других областях техники. Кислород в начальной стадии реакции с ПА действует в качестве акцептора электронов, вследствие чего увеличивается проводимость и возникает межфазный эффект поляризации [139].

Один из наиболее перспективных методов допирования — электрохимический. Обратимость электрохимического допирования, исследованная в ряде работ [153, 154], позволила разработать допированные полиацетиленовые электроды для аккумуляторов [155, 156]. В общем виде уравнение процесса допирования может быть записано следующим образом:



где A^- и M^+ — одновалентные анион и катион соответственно.

В процессе допирования, так же как при окислении в ПА, наблюдается *цис-транс*-переход и в зависимости от степени допирования возникают три состояния ПА. В первом, полупроводниковом состоянии, концентрация донанта составляет менее 1% и материал обладает полупроводниковыми свойствами. Во втором, металлическом состоянии, когда концентрация донанта превышает 6%, материал приобретает свойства, характерные для металлов: высокую проводимость, не зависящую от температуры, парамагнитную восприимчивость, низкую теплопроводность; его термо-ЭДС начинает линейно зависеть от температуры и т. д. Наконец, в переходном состоянии материал по своим свойствам занимает промежуточное положение между металлами и полупроводниками.

В настоящее время высокую проводимость донированного ПА объясняют в основном подвижностью солитонов. Нейтральные солитоны, называемые в химической литературе «делокализованными радикалами» [157], в *транс*-ПА обладают высокой подвижностью. Положительные и отрицательные солитоны (карбкатионы и карбанионы) появляются в результате переноса электрона на акцептор (*p*-допирование) или от донора на полимер (*n*-допирование). Единичный заряд солитонов распределен приблизительно между 15 атомами углерода:

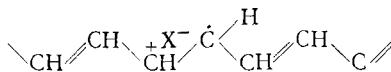


Заряд каждой CH -группы уменьшается по мере ее удаления от легирующего иона [158]. Доказательство возникновения солитонов дает анализ ИК-спектров. Колебательные моды солитонов наблюдаются при 1385 и 900 см^{-1} , что соответствует расчетным данным [9, 105]. Однако свойства ПА на начальной стадии допирования могут быть объяснены и иначе, с помощью теории образования поляронов [159].

Общие закономерности допирования различными электроноакцепторами одинаковы. Рентгеноструктурные исследования донированного иодом ПА обнаруживают существование недонированных участков и участков, донированных с поверхности; кроме того, имеются и комплексы ПА с донантом, обладающим металлической проводимостью [160]. Методом ЯМР обнаружено, что наряду с комплексообразованием происходит присоединение иода по двойной связи [161]. Допирование пленок ПА, полученных с использованием катализитической системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$, осуществляют как погружением их в раствор различных акцепторов, так и электрохимически до достижения электропроводности $\sigma \approx 10^3$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$ [162]. В процессе допирования характерный рефлекс *цис*-ПА с $d = 3,73 \text{ \AA}$ исчезает и появляются рефлексы с $d = 8,35 \text{ \AA}$ в случае использования SbF_5 и $d = 8,15 \text{ \AA}$ при использовании донанта AsF_5 ; близкие рефлексы отмечены для донированного графита (соответственно $d = 8,46$ и $d = 8,15 \text{ \AA}$). На основании этих исследований для донированных образцов предложена слоевая структура [162]. При допировании пленки ПА фторсульфокислотой в газовой фазе проводимость быстро растет с увеличением содержания донанта (y) до критического значения ($y = 0,02$), после чего наблюдается тенденция к насыщению, которое наступает при $y = 0,29$, когда σ достигает значения $2 \cdot 10^4$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$. При низких температурах проводимость не зависит от температуры. Это объясняется колебательно-возбужденным туннелированием зарядов между металлоподобными участками [163]. Подробное исследование допирования пленок ПА свидетельствует о неравномерном протекании этого процесса вследствие затрудненной диффузии донанта в относительно плотные фибрillы [164].

Оригинальным методом допирования является имплантация галогенов в ПА. Обработка ПА потоком ионов галогенов при дозе 10^{11} —

— 10^{17} ион/см² и энергии излучения 10—40 эВ создает однородный градиент концентрации ионов вдоль образца. Пленка при этом становится стабильной на воздухе и приобретает цвет от красного до голубого, в зависимости от энергии излучения. Предполагают [165], что в процессе имплантации ионов формируются комплексы следующей структуры:



При этом может происходить увеличение проводимости исходного образца на 5 порядков [166].

Особый интерес представляет допирование ПА кислотами, особенно такими, которые не могут быть окислителями. В этом случае предполагается присоединение протона к полисиновой цепи с образованием комплекса [167]. Допированные полимеры имеют сравнительно низкую электропроводность (до 10^{-3} (Ом·см)⁻¹). Авторы [167] объясняют это появлением стерических эффектов, образованием поперечных сшивок или присоединением HCl по двойной связи, что ограничивает длину цепи сопряжения [168]. Однако эти доводы в работе [167] ничем не подтверждены; более того, нами показано¹, что присоединение HCl по двойной связи не наблюдается.

Допирование щелочными металлами легче всего осуществляется в растворе тетрагидрофурана при использовании в качестве донанта нафталида натрия или бензофеноналития; как и в процессе *p*-допирования, при этом в спектрах комбинационного рассеяния *цис*-ПА появляются полосы поглощения в областях 1090 и 1480 см⁻¹, характерные для транс-изомера [169]. Допирование алюмогидридом лития в растворе приводит к образованию малоустойчивого аниона ПА с проводимостью 5 (Ом·см)⁻¹ [170, 171]. Для изготовления эластичных пленок *n*-типа ПА обрабатывают производными антрахинона в сочетании с восстановителями (KBH₄, NaHSO₃, NaCNBH₃) в водной среде [172]. Хотя стабильность пленок при такой обработке повышается, однако одновременно, наряду с допированием происходит частичное восстановление полимера и, соответственно, нарушение участков сопряжения. Новое практическое применение в качестве фоточувствительного материала находят пленки ПА, обработанные солями диариллиодония, при УФ-облучении которых происходит допирование экспонированных участков, сопровождающееся увеличением проводимости [173]. Закономерности и механизм допирования ПА достаточно подробно исследуются в последние годы в связи с перспективой изготовления аккумуляторов с использованием ПА пленок в качестве электродов.

Фенилацетилен обратимо допируется иодом, при этом его проводимость увеличивается от 10^{-14} до 10^{-5} (Ом·см)⁻¹. Зависимость проводимости от концентрации иода (*c*) имеет вид [159]: $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[\gamma c(1-c) - \gamma/4]$, где $\gamma \approx E/kT$ [159]. Предполагается ионный механизм проводимости — модель термически активированного переноса заряда. Величина тока определяется числом носителей заряда, а не их подвижностью [114, 174]. Получены комплексы ПФА с различными органическими и неорганическими акцепторами. Смесь ПФА с дихлордициан-*n*-бензохиноном и тетрациан-*n*-хинодиметаном имеет высокую проводимость, измерения термоЭДС позволили отнести ее к *n*-типу [108].

Из других полиенов исследованы допированный полигептадиин, полиметилацетилен и некоторые полиарилацетилены [112].

VI. СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИЕНОВ

Исследования пленок ПА, полученных как на катализаторах Циглера — Натта, так и на металлах VIII группы, привели к заключению, что *цис*-форма полимеров включает *цис*-трансойндную

¹ См. Матнисян А. А., Давтян Н. М., Мартиросян Г. Р.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29Б. С. 728.

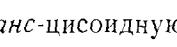
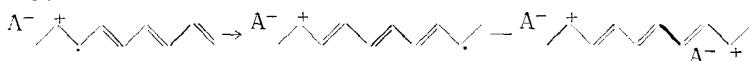
( и *транс*-*цисоидную* () структуры, а *транс*-форма — в основном *транс*-*трансоидную* () структуру [16, 27]. Не исключается и образование *цис*-*цисоидной* структуры. Содержание *цис*-формы при синтезе полимера на подложке или на поверхности катализатора зависит от толщины пленки; в толстых образцах вследствие заметного теплового эффекта реакции, наблюдающегося при получении пленок по методу [24, 25], доля *цис*-изомеров падает до 70—75% из-за их перехода в *транс*-форму [174]. Однако в силу того, что энергия активации изомеризации быстро растет по мере накопления *транс*-структур и достигает 21 и 38 ккал/моль при содержании 70 и 20% *цис*-формы соответственно, это объяснение нельзя признать исчерпывающим [143]. Если полимеризацию проводят на катализаторе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$, на подложках наряду с преобладающей *цис*-*трансоидной* структурой образуется в значительном количестве и *транс*-*цисоидная* структура [175]; доля *цис*-*цисоидной* структуры преисбражимо мала. Соотношение изомеров в основном зависит от состава катализатора и температуры синтеза (табл. 2). Значительное влияние

Таблица 2
Содержание *цис*-изомера (%) полиакетиленов в зависимости от природы катализатора и температуры синтеза

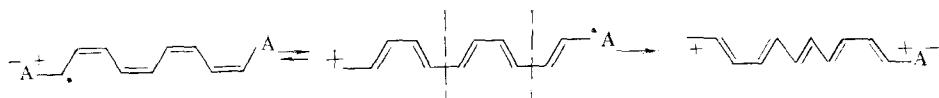
| Катализатор | Температура синтеза, °С | | | | | Ссылки |
|---|-------------------------|-----|----|-----|------|----------|
| | -78 | -18 | 0 | +20 | +100 | |
| $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 98 | 95 | 79 | 59 | 7,2 | [135] |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$ | 94 | 72 | 45 | 30 | — | [75, 84] |
| $\text{WCl}_6\text{—Ph}_3\text{Sn}$ | — | — | — | 10 | — | [52] |
| $\text{MoCl}_5\text{—Ph}_3\text{Sn}$ | — | — | — | 10 | — | [52] |
| $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)_4$ | — | — | — | 40 | — | [52] |

на состав ПА оказывают также природа и концентрация компонентов катализатора.

Количественные соотношения *цис*- и *транс*-изомеров, найденные разными авторами, существенно различаются. Это связано с применением различных методов определения относительного коэффициента поглощения $K_{\text{транс/цис}}$, имеющего значения 1,05 [47], 1,66 [176] и др. В вопросе о механизме *цис*-*транс*-изомеризации полной ясности пока нет. Вероятно, после переноса одного электрона к донору с участием другого электрона и π-электрона соседнего атома углерода образуется новая двойная связь; затем этот процесс, в который вовлекается вновь образованный неспаренный электрон, развивается далее до встречи с донором или другим свободным электроном [177]:



На первой стадии в присутствии акцептора *цис*-*трансоидная* форма переходит в нестабильную *транс*-*цисоидную*, представляющую собой возбужденное состояние первоначальной формы, затем в результате поворота вокруг двух простых связей образуются участки *транс*-структур:



В литературе высказывается мнение, что кристаллическая структура катализатора формирует планарную структуру ПА. Дальнейшая организация полимерных цепей зависит от скоростей полимеризации и кристаллизации, их изменения могут привести к резким изменениям морфологии [38]. Авторы [38] указывают, что концентрация катализатора

Циглера — Натта мало влияет на морфологию ПА, тогда как увеличение времени старения приводит к более ощутимым изменениям. Более подробно влияние катализатора на структуру и свойства ПА исследовалось в [15, 16, 28]. Наши исследования показывают, что на морфологию ПА влияют концентрация катализатора, состав лигандной оболочки, но особенно сильное влияние оказывает природа металла в катализическом кластере [178, 179].

В ИК-спектрах ПА присутствуют следующие полосы поглощения: 440 см^{-1} (деформационные колебания фрагмента $\text{C}-\text{C}-\text{C}$); 740 и 1015 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ *транс*- и *цикло*-форм соответственно); 1118 см^{-1} деформационные колебания $\text{C}-\text{C}$; 1249 и 1329 см^{-1} (плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$); 1292 см^{-1} (внеплоскостные колебания $\text{C}-\text{H}$); 3013 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{H}$, характерные для *транс*-структуры); 3044 и 3057 см^{-1} (валентные колебания, характерные для *цикло*-структуры) [175]. Качество спектров повышается при исследовании тонких пленок полиме-ра, полученных напылением свежеприготовленного геля на стекла типа KRS. Легированные образцы отличаются характерной абсорбцией солитонных мод в областях 1370 и 900 см^{-1} [147]. Метод фотоакустической инфракрасной спектроскопии (ФАИК) позволяет исследовать порошки ПА и выявить области поглощения 1150 и 1920 см^{-1} , слабо выраженные при использовании других методов [137]. В сочетании со спектрами комбинационного рассеяния метод ФАИК дает возможность достаточно глубоко исследовать структуру нерастворимых и неплавких полимеров в виде как порошков, так и пленок [17, 136—139].

Для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения ПА, а также для количественной характеристики поперечных связей и других особенностей структуры необходимо гидрировать или хлорировать исходный полимер. Эти методы позволяют перевести ПА в растворимые производные. Допированный натрием или калием ПА гидрируется водородом при давлениях до 100 атм [180]. Пленки ПА, полученные на катализаторе $\text{Ti}(\text{OBu}_4)-\text{AlR}_3$, обрабатывают раствором нафталида калия в ТГФ в течение 1 ч, затем гидрируют при 170 — 260° 20 ч под давлением 30 атм. Полученный продукт с $\bar{M}_n \sim 10^4$, растворимый в тетралине, соответствует полиэтилену [180, 181]. В ИК-спектрах наблюдается остаточное поглощение в области 965 см^{-1} , соответствующее деформационным колебаниям группы $\text{C}-\text{H}$ при двойной связи. Наличие дублета в области 720 и 730 см^{-1} , отвечающего колебаниям CH_2 -группы, позволяет оценить степень кристалличности образца, которая составляет $\sim 50\%$. Полагают, что при синтезе ПА на катализической системе Циглера — Натта образуется линейный продукт [180, 182], однако большой разброс данных по выходу растворимых продуктов гидрирования (от 5 до 80%) позволяет предположить появление в процессе выделения ПА поперечных связей [181].

Температура плавления растворимой фракции полученного полиэтилена составляет 118 — 122° , молекулярные массы $\bar{M}_w = 6000$ — 7000 и $\bar{M}_n = 14\,100$ — $18\,700$, отношение среднечислового значения молекулярной массы к среднемассовому в разных работах колеблется от $2,4$ до $3,14$ [124, 130, 180]. Хотя вид молекулярно-массового распределения не меняется при гидрировании ПА в интервале температур 195 — 260° [180], однако это не исключает возможности сшивки в процессе гидрирования, а также деструкции полимерной цепи.

По данным радиоизотопного метода молекулярная масса ПА меняется от $2,2 \cdot 10^4$ до $7,7 \cdot 10^4$ при изменении температуры синтеза от -7 до 25° [34]. Полиацетилен с концевой группой, содержащей в своем составе тритий или меченный углерод, получается при добавлении к реакционной системе после синтеза избытка CH_3OT или CO_2 , меченного по углероду [34, 183].

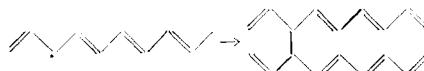
Для получения растворимых производных ПА наиболее целесообразно хлорировать свежеприготовленные образцы в суспензии хлороформа или четыреххлористого углерода при низких температурах [79]. Молеку-

лярия масса растворимой в хлороформе фракции полимера, синтезированного в присутствии катализатора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$, составляет 10^4 [79]. Хлорирование свежеприготовленной суспензии ПА при более низких температурах позволяет снизить вклад возможных деструкционных процессов. Однако и в этом случае наблюдается разброс данных по выходу растворимых продуктов, что является следствием протекания вторичных процессов сшивки при старении полимера. Доля растворимой фракции хлорированного ПА значительно уменьшается после *цис*-*транс*-изомеризации [74, 134].

Сшивка ПА может происходить по реакции Дильса — Альдера [27]



или в результате рекомбинации образующихся при *цис*-*транс*-изомеризации радикальных центров:



Свидетельством протекания первого процесса является падение количества растворимой фракции хлорированного полимера при старении ПА. Вероятность второго процесса возрастает при термической или фотокаталитической изомеризации [79]. При окислении или восстановлении сшитых полимеров возможно образование структур типа солей Хофнера [27, 184]. Возможность поперечной сшивки в процессе *цис*-*транс*-изомеризации при появлении неспаренных спинов подтверждается количественными квантовохимическими расчетами модифицированного двухатомного перекрытия [74]. Предпринимались попытки найти корреляцию между дефектами структуры *транс*-ПА, связанными с поперечными сшивками, и колебательными спектрами [38]. Попытки характеризовать ПА по длине сопряжения показали, что образцы, синтезированные в различных лабораториях даже с использованием одной и той же методики, имеют разное распределение. Нарушение сопряжения, согласно данным КР- и ИК-спектров, не связано с окислением или с наличием поперечных сшивок [185]. Предполагают, что это объясняется дефектами конформации (например, скручиванием цепей) или включениями *цис*-единиц в *транс*-цепь полиена [185]. Появление поперечных связей уменьшает длину сопряженных участков и сильно влияет на механические и электрофизические свойства ПА [134].

Другой дефект, влияющий на свойства ПА, возникает при частичном восстановлении двойной связи. Исследования методом ЯМР с использованием ПА, обогащенного изотопом ^{13}C , позволили обнаружить слабый сигнал в области 47 м. д., который приписывают метиленовым группам; концентрация последних составила 3—4 мол. % [15]. О возможности восстановления двойных связей свидетельствует и элементный состав ПА, полученного в присутствии катализаторов Циглера — Натта: $(\text{CH}_{1,03})$, по разным данным отношение $\text{H} : \text{C}$ колеблется в пределах от 1,01 до 1,09 [186]. Особенно сильно проявляется сигнал CH_2 -групп в спектрах ПМР хлорированного ПА в области 1,2—1,6 м. д. Частичное восстановление ПА может происходить уже в процессе синтеза в присутствии как катализаторов Циглера — Натта, так и металлов VIII группы. Это подтверждается и результатами озонолиза *цис*- и *транс*-ПА. Конечным продуктом гидролиза *цис*- и *транс*-изомеров является эфир $\text{CH}_3\text{OOC}—\text{COOCH}_3$, образующийся с выходом 98,55—99,52%, что подтверждает линейность структуры [73]. Наличие гидрированных звеньев $—\text{CH}_2—\text{CH}_2—$, а также сшивок приводит к тому, что после обработки диазометаном образуются и другие сложные эфиры $\text{CH}_3\text{OOC}—\text{CH}_2—\text{COOCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{COO}—\text{CH}_2—\text{COOCH}_3$ с выходом 0,1—0,5 и 0,23—1,04% соответственно [73]. Учитывая высокую воспроизводимость эксперимен-

тальных результатов, можно полагать, что повышение количества сшивок в 2—4 раза происходит в процессе полимеризации. О появлении дефектов в структуре ПА, в том числе об образовании сшивок и протекании sp^3 -гибридизации, свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа [39, 187].

Исследование дифракции электронов и рентгеноструктурный анализ тонких ориентированных пленок ПА выявили наличие орторомбической элементарной ячейки и ориентирование оси цепей вдоль фибрill [185, 188]. В кристаллическом состоянии *цис*- и *транс*-изомерные формы цепи имеют разную симметрию и повторяют расстояния 4,36 Å для четырех CH-групп и 2,46 Å для двух CH-групп соответственно. Из анализа интегралов интенсивности дифракционных пакетов в кристаллической и аморфной областях следует, что степень кристалличности пленок составляет 70—90%. Диффузное галло (около 4,0 Å) близко к межплоскостным сильным рефлексам 3,81 Å для *цис*- и 3,72—3,56 Å для *транс*-структур. В аморфной области беспорядок обусловлен концами цепей и sp^3 -гибридизацией углеродных атомов. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что в *транс*-ячейке имеется 7% структуры беспорядочной *цис*-ячейки и в пленке нет изолированных аморфного или кристаллического участков, хотя в работе [27] предлагается структура ПА с монокристаллами, включенными в полимерную матрицу.

Допиравание приводит к образованию новых кристаллических структур, внедренных между плоскостями первоначальной решетки, вклад которых зависит от диаметра фибрill, количества поперечных связей, размеров донанта и т. д. Неоднородность, обусловленная медленной диффузией донанта в фибрillу, также влияет на конечную кристаллическую структуру ПА. Расстояния между включениями донанта, который, как предполагается, агрегируется в пачки вдоль оси цепей, составляют от 20 до 60 Å [187]. Межплоскостные расстояния, равные 7,95 Å для I_3^- , 8,3 Å для ClO_4^- и 9,3 Å для $FeCl_4^-$, можно интерпретировать как расстояние между двумя обогащенными донантами плоскостями, разделенными цепями ПА [187]. Рентгеноструктурные параметры различных типов ПА, полученных описанными выше способами (табл. 3), несколько отличаются, что связано как с природой применяемой каталитической системы, так и с методом приготовления образцов для исследований. Каждый раз размер кристаллитов, определенный по ширине рефлексов для ПА, полученного на циглеровских катализаторах, составляет

Таблица 3
Параметры элементарной ячейки полиацетилена

| Катализатор | Параметры элементарной ячейки, Å | | | Сингония | Ссылки |
|---|----------------------------------|----------|----------|-----------------|-----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | | |
| <i>цис</i> -ПА | | | | | |
| $Ti(OBu)_4-Al(C_2H_5)_3$ | 7,68 | 4,46 | 4,48 | орторомбическая | [6, 190] |
| » | 7,61 | 4,47 | 4,39 | » | [191] |
| » * | 7,74 | 4,32 | 4,47 | » | [67, 85] |
| $Co(NO_3)_2-NaBH_4$ * | 7,76 | 4,32 | 4,47 | » | [27] |
| $TiO(Bu)_4-Al(C_2H_5)_3$ ** | 5,42 | — | 4,84 | гексагональная | [129] |
| <i>транс</i> -ПА | | | | | |
| $Ti(OBu)_4-Al(C_2H_5)_3$ | 7,32 | 4,24 | 2,46 | ромбическая | [188] |
| » *** | 4,24 | 7,32 | 2,46 | моноклинная | [39] |
| $Co(NO_3)_2-NaBH_4$ | 5,62 (6,62) | 4,92 | 2,59 | орторомбическая | [79, 142] |
| Поли-BTFM | 7,32 | 4,24 | 2,46 | моноклинная | [56] |
| Катализатор на основе редкоземельных металлов | 5,08 | 5,44 | 9,52 | ромбическая | [192] |

* По данным электронной дифракции.

** Блок-сополимеры монокристалла.

*** Ориентированные пленки.

60 Å [189]; для ПА, полученного на металлах VIII группы он достигает 100 Å и более [178, 179].

Морфологию ПА в основном исследовали на сканирующих электронных микроскопах, однако более обширная информация получена на просвечивающих микроскопах большого разрешения [193]. В работах Вегнера и соавт. отмечается образование пластинчатых частиц неправильной формы толщиной 50—100 Å, которые, соединяясь вместе, образуют рыхлые фибрillоподобные структуры, где оси цепей перпендикулярны осям фибрill [27, 79, 85, 194]. Однако в дальнейшем методами электронной дифракции и сканирующей микроскопии было достаточно убедительно доказано, что в пленках оси цепей параллельны осям фибрillы [190, 191]. Необходимо отметить, что исследование морфологии ПА методом просвечивающей или сканирующей электронной микроскопии требует владения тонкой техникой приготовления образцов; часто наблюдаемые «кебабные» структуры [188] или пластинчатые образования, утолщения, являющиеся узлами индивидуальных волокон и появляющиеся при дипирировании, а также эффект «нити жемчуга» обычно связаны с техникой осаждения металла (Au:Pd) [195]. В работе обсуждены условия съемок, приводящих к маскировке исходной морфологии. Размер фибрill можно уменьшить, проводя полимеризацию в присутствии различных сополимеров, препятствующих их образованию. Морфология ПА изменяется в процессе дипирирования, появляется новая высококристаллическая структура. Картина распределения иода, применявшегося в качестве легирующего агента, указывает на отсутствие сегрегации частиц [196].

* * *

Зависимость структуры ПА от состава и концентрации катализатора, температуры реакции, природы мономера позволяет надеяться, что возможности синтеза полимеров этого класса еще далеко не исчерпаны. Дальнейшее развитие синтеза полимеров ацетиленового ряда будет зависеть от практических требований, предъявляемых к ним при создании конкретных приборов или устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Белова Г. В.//Успехи химии и физики. М.: Химия, 1970.
2. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А. и др.//Химия сопряженных систем. М.: Химия, 1972.
3. Органические полупроводники/Под ред. Топчиева А. В. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
4. Паушкин Я. М., Вишняков Т. П., Лунин А. Ф., Низова С. А.//Органические полупроводники. М.: Химия, 1971.
5. Богуславский А. И., Ванников А. В.//Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
6. Street C. B., Clarke T. C.//Solid State Chemistry. 1980. V. 186. P. 177.
7. Shirakawa H.//J. Appl. Phys. (Japan). 1983. V. 22. P. 473.
8. Ebisawa F., Kurokawa N. S.//Ibid. 1983. V. 22. P. 3255.
9. Etemad S., Heeger A. J., MacDiarmid A. C.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 443.
10. Kanicki J., Feodorko P.//J. Phys. D.: Appl. Phys. 1984. V. 17. P. 805.
11. Wynne K. J., Street G. B.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div. 1982. V. 21. P. 23.
12. Чайсер М. Г., Родионов Ю. М., Черкашин М. И.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 695.
13. Shirakawa H.//Shokubai (Catalyst). 1983. V. 25. P. 12.
14. Simionescu C., Negulescu T.//Mater. Plast. 1983. V. 20. № 3. P. 140.
15. Saxman A. M., Liepins R., Aldissi M.//Progr. Polym. Sci. 1985. V. 11. P. 57.
16. Simionescu C., Percec V.//Ibid. 1982. V. 8. P. 133.
17. Kuzmany H., Mehrind M., Roth S.//Electronic Properties of Polymers Related Compounds. Berlin — Heidelberg — New York — Tokyo: Springer Verlag, 1985.
18. Chien J. C.//Polyacetylene, Physics, Chemistry and Material Science. N. Y.: Acad. Press, 1984.
19. Yoshino K., Yanagida S.//J. Appl. Phys. (Japan). 1982. V. 21. P. 301.
20. Soga K., Nakamaru M., Kobayashi J., Ikeda S.//Synthetic Metals. 1983. V. 6. P. 275.
21. Natta G., Pino P., Mazzanti G. Пат. Ital. 530753 Италия//С. А. 1958. V. 52. P. 15128.

22. Natta G., Mazzanti G., Corradini P.//*Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 1958. V. 25. P. 2.
23. Watson W. H., Memodic W. C., Lands L. G.//*J. Polym. Sci.* 1961. V. 55. P. 137.
24. Shirakawa H., Ikeda S.//*Polym. J.* 1971. V. 2. P. 231.
25. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1974. V. 12. P. 11.
26. MacDiarmid M., Heeger A. J.//*Symp. of the Structure and Properties of Highly Conducting Polymers and Graphit.* California, 1979. P. 29.
27. Wegner G.//*Macromol. Chem.* 1981. V. 4. P. 155.
28. Schen M. A., Karasz F. E., Chien J. C.//*J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. P. 2787.
29. Wnek G. E., Chien J. C., Karasz F. E. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1979. V. 17. P. 779.
30. Aldissi M.//*Synthetic Metals.* 1984. V. 9. P. 131.
31. Schue F., Aldissi M.//*Colloq. Int. Nouv. Orient. Compos. Passifs. Mater. Technol. Mises Ocure.* Paris, 1982. P. 225.
32. Schen M. A., Karasz F. E., Chien J. C.//*Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1984. V. 5. P. 217.
33. Chien J. C.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1983. V. 21. P. 93.
34. Chien J. C., Karasz F. E., Schen M. A., Hirsch T. A.//*Macromolecules.* 1983. V. 16. P. 1694.
35. Chien J. C., Karasz F. E., MacDiarmid A. G., Heeger A. J.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1980. V. 18. P. 45.
36. Chien J. C.//*Polymer News.* 1979. V. 6. P. 53.
37. Dandreaux G. F., Galuin M. E., Wnek G. E.//*J. Phys.* 1983. V. 44. P. C3—135.
38. Tripathy S. K., Rubner M., Emma T. et al.//*Ibid.* 1983. V. 44. P. C3—37.
39. Fincher C. R., Moses D., Heeger A. J., MacDiarmid A. G.//*Synthetic Metals.* 1983. V. 6. P. 243.
40. Meyer W. H.//*Ibid.* 1981. V. 4. P. 81.
41. Meyer W. H.//*Mol. Kryst.* 1981. V. 77. P. 137.
42. Chien J. C., Karasz F. E., Schen M. A., Yamashita Y.//*Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1983. V. 4. P. 5.
43. Woerner T., MacDiarmid A. G., Heeger A. J.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1982. V. 20. P. 305.
44. Ozaki M., Ikeda I., Tatsumi A.//*Ibid.* 1983. V. 21. P. 989.
45. Araya K., Mukoh A., Narahara T., Shirakawa H.//*Chem. Lett.* 1984. P. 1141.
46. Aldissi M.//*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1985. V. 23. P. 167.
47. Shen Zh., Yang M., Shi M., Cay Y.//*Ibid.* 1982. V. 20. P. 411.
48. Hocker J., Schneider G.//*J. Phys.* 1983. V. 44. P. C3—147.
49. Матишиян А. А., Кобрянский В. М.//*Тр. XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам.* Пассиаури, 1982. С. 89.
50. Bayer A. G. Пат. 45908 Европа//C. A. 1982. V. 96. 182190.
51. Voronkov U. C.//*J. Polym. Sci.* 1980. V. 18. P. 53.
52. Schue F., Aldissi M., Gudoes J. C. et al.//*J. Phys.* 1983. V. 44. P. C3—17.
53. Schue F., Aldissi M.//*XXVIII Macromolecular Symp. IUPAC.* Oxford, 1982. P. 417.
54. Leising G., Stelzer F., Kahlert H.//*J. Phys.* 1983. V. 44. P. C3—139.
55. Edwards J. H., Feast W. J.//*Polym. Commun.* 1980. V. 21. P. 595.
56. White D., Bott D. C.//*Ibid.* 1984. V. 25. P. 98.
57. Leising G.//*Polym. Bull.* 1984. V. 11. P. 401.
58. Bott D. C., Chai C. K., Edwards J. H. et al.//*J. Phys.* 1983. V. 44. P. C3—143.
59. Hsu S. L., Signorelli A. G., Per G. P., Baughman R. H.//*J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. P. 106.
60. Per Guido, Anderson A. Пат. 4406825 США//РЖХим. 1984, 12C420.
61. Zikmund M., Rapiova S.//*Chem. Zvesti.* 1980. V. 34. P. 618.
62. Матишиян А. А., Кобрянский В. М.//*Успехи химии.* 1983. Т. 52. С. 1326.
63. Soga K., Kobayashi Y., Ikeda S., Kawakami S.//*Chem. Commun.* 1980. V. 19. P. 1931.
64. Кора К., Кобаяси М. Заявка 57—5707 Япония (1982)//РЖХим. 1983, 2C362.
65. Матишиян А. А., Кобрянский В. М., Григорян С. Г. Тр. XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. Пассиаури, 1982. С. 86.
66. Григорян С. Г., Кобрянский В. М., Арутюнян А. М., Матишиян А. А. Арм. хим. журн. 1983. Т. 36. С. 672.
67. Aldissi M., Liepins R.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 241, 255.
68. Кадзюо К. Пат. 57—70114 Япония//РЖХим. 1983. С. 518.
69. Матишиян А. А., Григорян С. Г., Давтян М. М.//*Тр. Междунар. симп. по гомогенному катализу.* Л., 1984. Т. 3. С. 153.
70. Матишиян А. А.//*Тр. Всесоюз. конф. по химии ацетилена.* Ереван, 1984. Т. 3. С. 153.
71. Матишиян А. А.//*Тр. Всесоюз. конф. по химии ацетилена.* Ереван, 1984. С. 33.
72. Maricq M., Waugh J., MacDiarmid A. G. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 7729.
73. Li G. C. G., Kidwell D. A., Brown D. W. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. P. 301.
74. White C. T., Brant P., Elert M. L.//*J. Phys.* 1983. V. 44. P. C3—443.
75. Luttinger L. B.//*J. Org. Chem.* 1962. V. 27. P. 1591.
76. Luttinger L. B.//*Chem. Ind.* 1960. V. 36. P. 1135.
77. Daniels W. E.//*J. Org. Chem.* 1964. V. 29. P. 2936.

78. Rubner M.; Deits W.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2043.
79. Enkelman V., Lieser G., Muller W., Wegner G.//Angew. makromol. Chem. 1981. B. 94. S. 105.
80. Симонян Л. Х., Мартиросян Г. Р., Колотян Л. А., Матнишян А. А.//Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. С. 386.
81. Terlemezyan L., Mihailov M.//IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. MACRO '83. Bucharest, 1983. Р. 585.
82. Кобрянский В. М., Матнишян А. А.//Тр. III Всесоюз. семинара по ионике твердого тела. Вильнюс, 1983. С. 31.
83. Wegner G.//Contemporary Topics in Polymer Science. 1984. V. 5. P. 281.
84. Матнишян А. А., Кобрянский В. М.//Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. С. 465.
85. Lieser G., Monkenbutch M., Enkelman V., Wegner G.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 71. № 1—4. P. 169.
86. Edwards J., Fisher R., Vincent B.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 393.
87. Матнишян А. А., Аракелова Э. Р., Рашидян Л. Г., Вагансарян А. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. С. 362.
88. Gibson H. W., Bailey F. C., Epstein A. J. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. Р. 426.
89. Simionescu C. I., Percec V.//J. Polym. Symp. 1980. V. 67. P. 43.
90. Григорян С. Г., Матнишян А. А.//Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. С. 498.
91. Kern R. J.//J. Polym. Sci. A—1. 1969. V. 7. P. 621.
92. Берлин А. А., Черкашин М. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9А. С. 1840.
93. Masuda T., Thieu K., Higashimura T.//Polym. J. 1978. V. 10. P. 269.
94. Masuda T., Higashimura T.//Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 51.
95. Арисланов С. А., Помогайло А. Ф., Юсумбеков А. Х. и др.//Комплексные металлические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1982. № 9. С. 107.
96. Masuda T., Yamamoto K., Higashimura T.//Polymer. 1982. V. 23. P. 1663.
97. Simionescu C. R., Farajonov V. V., Grovu M.//Revue Roumaine de Chimie. 1979. Р. 379.
98. Jakubovski J. J., Subramanian R. V.//Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 785.
99. Subramanian R. V., Jakubovski J. J., Garg B. K.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. P. 517.
100. Jakubovski J. J.//Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 765.
101. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 48.
102. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Манукян А. Л., Матнишян А. А.//Тр. XIII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. Агверан, 1984. С. 23.
103. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Мартиросян Г. В. и др.//Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. С. 725.
104. Simionescu C. I., Percec V.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 147.
105. MacDiarmid A. G., Heeger A. J.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1982. V. 23. P. 73.
106. Suzuki N., Ozaki M., Etemad S. et al.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1209.
107. Cukor P., Rubner M.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 903.
108. Kiwane Y., Masuda T., Higashimura T.//Polymer. J. 1980. V. 12. P. 387.
109. Орлов И. Г., Кутафина Н. С., Голубенко Л. И., Черкашин М. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 291.
110. Шопов И., Кирова П.//Изв. хим. Болг. АН. 1980. Т. 12. С. 592.
111. Schopov I., Kirova P.//Macromol. Chem. 1980. V. 181. P. 1405.
112. Diaconi I., Dumitrescu S., Simionescu C.//Polym. Bull. V. 4. 1981. P. 535.
113. Alimunias B., Arisol A. Int.//XXVIII Macromolecular Symp. IUPAC Oxford. 1982. P. 422.
114. Deits W., Cukor P., Rubner M., Jopson H. M.//Polym. Prepr. 1982. V. 22. P. 197.
115. Акопян Л. А., Цатурян И. С., Геворкян С. Б., Мацоян С. Г. Арм. хим. журн. 1982. Т. 32. С. 601.
116. Carlini C., Chien J. C.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 2749.
117. Волков А. Н., Никольская А. Н.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 712.
118. Пат. 3119537 США//РЖХим. 1970. 11C117.
119. Chien J. C., Wnek G. E., Karasz F. E., Hirsch J. A.//Macromolecules. 1981. V. 14. P. 479.
120. Tamura K., Masuda T., Higashimura T.//Polymer. J. 1985. V. 17. P. 815.
121. Чайсер М. Г., Крылова Г. П., Кузава А. И. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22Б. С. 884.
122. Galvin M. E., Wnek G. E.//Polymer. J. 1982. V. 23. P. 795.
123. Lee K.//Polymer Bull. 1983. V. 10. № 12. P. 105.
124. Galvin M. E., Wnek G. E.//J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 2127.
125. Galvin M. E., Wnek G. E.//J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—151.
126. Lee K., Harriet J.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 375.
127. Rubner M. F.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 870.
128. Sichel E. K., Rubner M. F.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 1629.
129. Bates F. S., Baker J. L.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1013.
130. Baker J. L., Bates F. S.//J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—11.
131. Bates F. S., Baker J. L.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 704.
132. Матнишян А. А., Абрамян А.//Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. С. 269.

133. Ahlgren G., Kriche B.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. P. 946.
134. Drury M. A., Tsang C. H., Brown N. et al.//J. Polym. Sci. 1980. V. 18. P. 429.
135. Negulescu I., Mihalescu C., Dragan C. H., Rusu C. H.//Bull. Instit. Politech. Din. Lasi. 1980. V. 26. P. 77.
136. Yang X., Chien J.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 859.
137. Will F. G., MacDonald R. S., Glein R. D., Winkle M. R.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5847.
138. Кобрянский В. М., Зурабян Н. Ж., Скачкова В. К., Матнишян А. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. С. 362.
139. Pochan J. N., Gibson H. W., Bailey F. C., Pochan D. F.//Polymer J. 1980. V. 21. P. 250.
140. Gibson H. W., Pochan J. M.//Macromolecules. 1982. V. 15. P. 242.
141. Пат. 313453 ФРГ//РЖХим. 1984. 2T1026.
142. Yang X., Dickenson J. C., Chien J. C.//Polym. Prepr. 1983. V. 24. P. 135.
143. Leising G., Kahlert H.//J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—111.
144. Haleem M. A., Chenite A., Billand D.//Polym. Communns. 1983. V. 24. P. 54.
145. Pochan J. M.//XXVIII Macromol. Symp. IUPAC Oxford. 1982. P. 414.
146. Xunruhan Y.//Ibid. 1982. P. 441.
147. Chuang T. C., Feldblum A., Heeger A. J., MacDiarmid A. G.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5504.
148. Giuseppi-Elie A.//XXVIII Macromol. Symp. IUPAC. Oxford. 1982. P. 442.
149. Goran A., Berd K.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. V. 11. P. 703.
150. Terlemezyan L., Mihailov M., Ivanova B.//Macromol. Chem. Rapid Communns. 1985. V. 6. P. 619.
151. MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M. et al.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1984. V. 25. P. 248.
152. Pron A., Budrowski C., Przyluski J.//Materials Sci. 1984. V. 10. P. 483.
153. Nigrey P., MacInnes D., Nairne D. P., MacDiarmid A. G.//J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 1651.
154. Nigrey P., MacDiarmid A. G., Heeger A. J.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1979. P. 594.
155. Chien J. C., Schlenoff J. B.//Nature. 1984. V. 311. P. 362.
156. Farrington G. C., Scrosati B., Frydrych D., Denuzzio J.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 7.
157. Roth S.//Physica. 1984. V. 127B. P. 151.
158. MacDiarmid A. G., Heeger A. J.//Papers of Las Vegas Meeting. 1981. P. 73.
159. Cukor P., Krugler J. T., Rubner M. F.//Macromol. Chem. 1981. V. 182. P. 165.
160. Monkenbusch M.//Macromol. Chem. Rapid Communns. 1982. V. 3. P. 601.
161. Хейнмаа И. А., Алла М. А., Вайнуруб А. М. и др.//Тр. XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. Пассанаури. 1982. С. 33.
162. Morra B. S., Monkenbusch M., Enkelmann V.//XXVIII Macromol. IUPAC. Oxford. 1982. P. 438.
163. Fedorke P., Macin F.//Phys. status solidi. 1983. V. A79. № 2. P. 155.
164. Aldissi M., Schue F.//Solid State Communns. 1984. V. 50. P. 885.
165. Weber D. C., Brant P., Carosella C., Banks L. G.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. P. 522.
166. Weber D. C., Brant P., Rizing H. A.//Papers of Las Vegas Meeting. 1981. P. 90.
167. Magullan B., Street G. B., Clarke T. C.//J. Electronic Mater. 1982. V. 11. P. 471.
168. Chen Y. C., Ni F. L., Shiramatsu T., Tzeng J. S.//Polym. Communns. 1984. V. 25. P. 315.
169. Bernier P., Rachdi F., Fauroques E., Lefrant S.//J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—307.
170. Dohan J. M.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. P. 917.
171. Dohan J. M.//Bull. Soc. Chem. Belg. 1982. V. 91. P. 1153.
172. Gileim R. D.//Пат. 4356301 СИА//РЖХим. 1983. 12C399.
173. Clarke T. C., Kroubi M. T., Lee V. V., Street G. B.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. P. 384.
174. Diaconi I., Dumitrescu S., Simionescu C.//Europ. Polym. J. 1980. V. 16. P. 511.
175. Terlemezyan L., Mihailov M.//Macromol. Chem. Rapid Communns. 1982. V. 3. P. 613.
176. Gibson H. W., Weagley R. J., Prest W. M. et al.//J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—123.
177. Yamabe T., Akagi K., Shirakawa H. et al.//Chem. scripta. 1981. V. 17. P. 157.
178. Матнишян А. А., Рашидян Л. Г.//Тр. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 59.
179. Matnishian H. A., Rashidian L. H., Zahitov A. A. et al.//Int. Conf. of Sci. and Technology of Synthetic Metals. Kyoto. 1986. P. 32.
180. Soga K., Kowakami S., Shirakawa H., Ikeda S.//Macromol. Chem. Rapid Communns. 1980. V. 1. P. 523.
181. Chacko B., Chien J. C., Karasz F. E. et al.//Bull. Amer. Phys. Soc. 1979. V. 24. P. 480.
182. Shirakawa H., Sato M., Hamano A. et al.//Macromolecules. 1980. V. 13. P. 457.
183. Chien J. C., Capistran J., Karasz F. E. et al.//Papers of Las Vegas Meeting. 1981. P. 76.
184. Hafner K., Goliasch K.//Angew. Chem. 1962. B. 74. S. 118.
185. Bott D. C., Chai C. K., Gerrard D. L. et al.//J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—45.
186. Tezao T., Maeda S., Yamabe T. et al.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 103. P. 347.
187. Pouget J. P., Robin P., Comes R. et al.//Physica. 1984. V. 127B. P. 158.

188. Karasz F. E., Chien J., Yamashita Y., Hirsch J. A.//Papers of Las Vegas Meeting. 1981. P. 75.
189. Riekel C.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 4254.
190. Baughman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Signorelli A. J.//Ibid. 1978. V. 68. P. 5405.
191. Chien J. C., Karasz F. E.//Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1012.
192. Yang C., Renyuan Q., Fosong W., Xisojing Z.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 687.
193. Rolland M., Abadie M. J., Cadene M.//Rev. Phys. Appl. 1984. V. 19. P. 187.
194. Lieser G., Wegner G., Muller G., Enkelmann W.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 621.
195. Rommelmann H., Fernquist R., Epstein A. J. et al.//J. Phys. 1983. V. 44. C. C3—83.
196. Triathy S. K., Georger J.//XXVIII Macromol. Symp. IUPAC. Oxford. 1982. P. 459.

Армянский филиал ВНИИ химических реагентов
и особо чистых веществ, Ереван