

УДК 541.64:537.311

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАРИЛЕНОВ И ИХ АНАЛОГОВ**

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.

Обзор

Обобщены работы последних лет по полимерным проводникам и полупроводникам на основе полиариленов различного строения. Рассмотрены химические аспекты синтеза электропроводящих полиариленов, влияние структуры исходного полимера и типа донанта на проводимость полимерных комплексов.

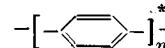
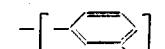
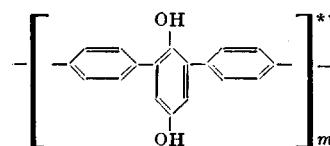
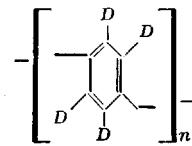
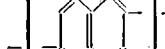
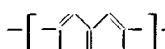
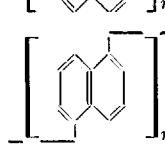
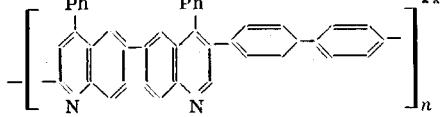
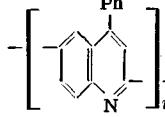
Настоящий обзор посвящен методам получения и свойствам электропроводящих полимеров на основе полифениленов, полифениленсульфидов, полифениленселенидов и аналогичных полимеров, которые в связи с относительной простотой синтеза и переработки могут найти применение в качестве полупроводников, органических металлов и т. п.

Исследования в этой области были начаты достаточно давно [1–17], но в связи с открытием несколько лет назад явления резкого возрастания проводимости полимеров при добавлении к ним нескольких процентов легирующих добавок (так называемых донантов или допирирующих агентов) наблюдается увеличение интереса к таким материалам. Возрастание проводимости при допировании полимера может достигать 18 порядков, и в результате хороший изолятор превращается в хороший проводник. Наиболее известный из этих полимеров — поликацетилен, проводимость которого после допирования AsF_3 составляет 1200 См/см [18].

Последние 2–3 года интенсивно исследуются возможности получения электропроводящих материалов на основе полиариленов; некоторые из них (например, полифениленсульфид) в отличие от поликацетиlena термопластичны, растворимы и могут быть переработаны в изделия обычными для переработки пластмасс методами.

Полифенилены. Методы получения, свойства и применение полифениленов подробно описаны в обзорах [19, 20]. Проводимость исходного полифенилена в зависимости от способа получения составляет от 10^{-7} до 10^{-12} См/см. Как показано Коршаком с сотр., поли-1,4-фенилен (ПФ), полученный окислительной дегидрополиконденсацией бензола, парамагнитен (концентрация парамагнитных частиц 10^{18} спин/г) [21]. При увеличении числа фениленовых звеньев в цепи количество парамагнитных центров в олигофениленах возрастает [22]. Исследованию природы парамагнетизма ПФ посвящен ряд работ [22–28]. На основании обратимости возрастания сигнала ЭПР при прогревании ПФ в твердом состоянии Берлин с сотр. считают [23], что часть наблюдаемого при 20° парамагнетизма обусловлена термовозбуждением. Кряжев с сотр. [26] установили уменьшение сигнала ЭПР при растворении олигофенилена и на основании этого считают, что часть парамагнетизма обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Недавно Ковачиком с сотр. показано [24], что парамагнетизм в ПФ имеет катион-радикальную природу и при обработке полимера нуклеофилами сигнал ЭПР уменьшается. Попытки авторов получить анион-радикалы ПФ при обработке его щелочными металлами к успеху не привели.

Таблица I
Электропроводящие полифенилены

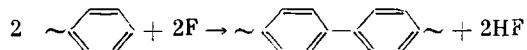
Полимер, №	Формула	Допант	Проводимость, См/см	Лите- ратура
1		AsF ₅ HSO ₃ F BF ₄ ⁻ PF ₆ ⁻ I ₂ K SO ₃ HClO ₄ SbF ₅ Li FeCl ₃ Na (0,2 мол. %) Na (0,5 мол. %) Na (1,0 мол. %) Na Na Na Na Na Na NOSbF ₆	500 35 10 45 10^{-5} 7,2 1 $3,2 \cdot 10^{-2}$ $4,2 \cdot 10^{-2}$ 5 7 $3,2 \cdot 10^{-2}$ $4,7 \cdot 10^{-2}$ $6,9 \cdot 10^{-1}$ $4 \cdot 10^{-5} (n=3)$ $2 \cdot 10^{-5} (n=4)$ $0,5 (n=6)$ $7 (n=16)$ $4,8 \cdot 10^{-1} (n=25)$ $2,6 (n=30)$ $5,8 (n=45)$ $3,9 \cdot 10^{-1} (n=50)$	[43] [43] [43] [43] [43] [43] [31] [31] [43] [44] [30] [30] [30] [29] [29] [29] [29] [31] [31] [31] [31]
2		AsF ₅	10^{-3}	[34]
3		SbF ₅ (1%) SbF ₅ (1,5%) SbF ₅ (4,0%) NOSbF ₆ (3,0%) NOSbF ₆ (1,5%)	$2,9 \cdot 10^{-2} (n=3)$ $3,2 \cdot 10^{-2} (n=5)$ $0,25 (n=10)$ $80 (n=10)$ $0,19 (n=15)$	[47] [47] [47] [47] [47]
4		AsF ₅	32	[27]
5		SbF ₅	$1,8 \cdot 10^{-1}$	[49]
6		SbF ₅	$1,7 \cdot 10^{-3}$	[49]
7		SbF ₅	$1,5 \cdot 10^{-5}$	[49]
8		Натрий нафталин	10^{-2}	[100]
9		Натрий антрацен	11	[100]

* Проводимость недопированного полимера 10^{-7} — 10^{-12} См/см; ** проводимость при $n=3$ — 5 составляет 10^{-5} , а при $n=10$ и 15 — 10^{-6} См/см; *** проводимость 10^{-12} См/см.

Непосредственные данные о взаимосвязи парамагнетизма и проводимости ПФ в литературе отсутствуют. В то же время содержание парамагнитных частиц (ПМЧ) в олигомерах возрастает с увеличением числа фениленовых звеньев [22], а проводимость допированного ПФ, по данным работ [29–31], увеличивается одновременно с ростом степени полимеризации. По-видимому, наличие парамагнитных центров в ПФ способствует его комплексообразованию с донором. Ранее представления о комплексообразовании парамагнитных полимеров ацетиленового ряда с электроноакцепторами были изложены в 1968 г. А. А. Берлинским с сотр. [32].

Обычно допирование полимера в виде порошка, таблетки или пленки осуществляют выдержкой его до нескольких суток в атмосфере газообразного AsF_5 (наиболее сильный электроноакцептор) под давлением до 500 тор [33–35]. В табл. 1 представлена зависимость проводимости допированных полифениленов от их ММ, строения и типа донора. Наибольшая проводимость (до 500 См/см), получен для поли-1,4-фенилена при допировании его AsF_5 , максимальна для полиариленов. ПФ, допированный AsF_5 — проводник *p*-типа. На воздухе проводимость образцов уменьшается. Интеркаляционных соединений с AsF_5 ПФ не образует [33]. По мнению авторов, они возможны лишь при допировании ПФ с определенным расположением звеньев щелочными металлами.

При допировании AsF_5 бифенила и его гомологов, моделирующих цепь ПФ, показано [29, 36], что эти соединения полимеризуются в твердой фазе под действием AsF_5 с образованием полимерного комплекса $\text{C}_6\text{H}_{4,42}(\text{AsF}_6)_{0,2}$. На основании дефицита фтора в комплексе авторы считают, что образование полимера происходит за счет дегидрирования ароматических колец с выделением HF по следующей схеме:



По-видимому, аналогичные реакции дегидрирования протекают и при допировании AsF_5 высокомолекулярного ПФ, что должно приводить к его структурированию или к внутримолекулярной циклизации. Однако пока таких реакций на ПФ не обнаружено, а, согласно сообщению [33], ИК-спектры и проводимость исходного и нейтрализованного после допирования ПФ аналогичны.

При допировании же модели ПФ — кватерфенила щелочным металлом наблюдается резкое изменение геометрии его молекулы — переход в пленарную хиноидальную структуру с возможным образованием поляронов и биполяронов [37—42]



При допировании ПФ нафталидом калия образуются проводники *n*-типа с проводимостью ~7 См/см [33] (до 20 См/см по данным работы [43]). Проводимость их возрастает с увеличением количества донора и ММ полимера (табл. 1). Несмотря на то что содержание калия в образце было выше, чем AsF_5 (0,57 м. К против 0,26 м. AsF_5 на элементарное звено), получить соответственно более высокую проводимость проводников *n*-типа не удалось. Одной из причин этого является меньшая подвижность дырок по сравнению с электронами.

Интересно отметить, что при допировании AsF_5 образца ПФ, ранее допированного калием, сначала происходит химическое связывание калия с образованием KAsF_6 и проводимость падает, а затем она повышается за счет действия избыточного AsF_5 [33].

Следует отметить, что полимеры, допированные щелочными металлами, неустойчивы на воздухе. Более устойчивые комплексы образуются при допировании ПФ I_2 , SO_3 , HClO_4 , FeCl_3 , но их проводимость несколько ниже (табл. 1). Так, при допировании ПФ FeCl_3 при 20° проводимость

возрастает с увеличением количества донанта до 7 См/см при содержании FeCl_3 , 20 мол. % [44, 45]. Высокая проводимость системы в данном случае, по мнению авторов, обусловлена образованием высокопроводящих областей в непроводящей полимерной матрице.

В работе [46] были подробно изучены комплексы ПФ с иодом. Оказалось, что иод образует с ПФ комплексы с переносом заряда (КПЗ) и существует только в виде молекул, что свидетельствует о слабом взаимодействии галогена с фенильным кольцом.

При допировании SbF_5 проводимость гидрохинонсодержащего поли-фенилена [47] (табл. 1, полимер 3) выше, чем у соответствующего комплекса ПФ.

Электропроводность допированных полифениленов [48, 49] (табл. 1, полимеры 5–7) существенно зависит от изомерии ароматического фрагмента и наибольшая ($1,8 \cdot 10^{-1}$ См/см) для поли-2,6-нафтилена.

Проводящие полифенилены получены также электрохимическим окислением полимера [43]. Электрохимический потенциал окисления ПФ составляет 0,6–0,7 В.

В работе [27] показано, что проводимость полностью дейтерированного ПФ, допированного AsF_5 , составляет 32 См/см против 500 См/см для ПФ и 7,4 См/см для *n*-сесквифенилена, на основании чего был сделан вывод о невысокой ММ дейтерированного полимера.

Полифениленсульфиды. Способы получения, свойства и области применения полиариленсульфидов подробно описаны в обзорах [50, 51]. Поли-1,4-фениленсульфид (ПФС) представляет собой кристаллический полимер с $T_{\text{пл}}=280\text{--}285^\circ$, $T_c=90\text{--}92^\circ$; его используют в качестве электропроводящего материала с проводимостью 10^{-14} См/см. В исходном состоянии ПФС парамагнетен; концентрация ПМЧ 10^{17} спин/г [52].

В работе [53] впервые было показано, что ПФС образует высокопроводящий комплекс с сильным окислителем AsF_5 . При допировании ПФС AsF_5 значительно увеличивается вес образца, толщина пленки практически удваивается и содержание донанта достигает 15 мол. % на атом углерода [54]. Полученные комплексы темного цвета устойчивы в вакууме и в инертной среде, но нестабильны на воздухе. Их проводимость возрастает с увеличением продолжительности и температуры допирования (рис. 1 и 2). При этом с повышением температуры возрастает уровень допирования образцов [55].

На проводимость комплексов ПФС с AsF_5 влияет фазовое состояние исходного полимера. Так, проводимость допированной аморфной пленки ПФС на 2 порядка меньше, чем кристаллической [54]. В то же время допирование существенно понижает кристалличность образцов. При допировании двухосноориентированной пленки ПФС анизотропия электрических и оптических свойств совпадает с первоначальной ориентацией пленки [18]. В работе [56] указано, что высокая степень кристалличности исходного ПФС не является обязательным условием получения высокопроводящих комплексов. Эти же авторы предполагают [57], что при допировании не меняется тип морфологии (сферолиты, ламелли). Допирование при этом идет на поверхности морфологических структур. Отсюда вытекают три следствия: а) внутренние дефекты образца играют роль в локализации донанта; б) дефектность, сочетание аморфных и кристаллических участков, тип морфологии ведет к неравномерному распределению донанта практически во всех исследованных образцах; в) целесообразно принять модель проводящих областей, согласно которой донант распределен неравномерно и полимер представляет собой совокупность проводящих областей в непроводящей матрице, причем области могут иметь вид слоев, массивов и т. п.; расстояние между областями 30–60 Å и они могут взаимодействовать между собой при высоком уровне допирования [57].

Следует отметить, что аналогичные представления о неоднородности полимеров с сопряженными связями разработал почти два десятилетия назад А. А. Берлин [58].

Допирование ПФС сопровождается не только изменением его фазового состояния, но и ведет к химическим превращениям полимера и донанта.

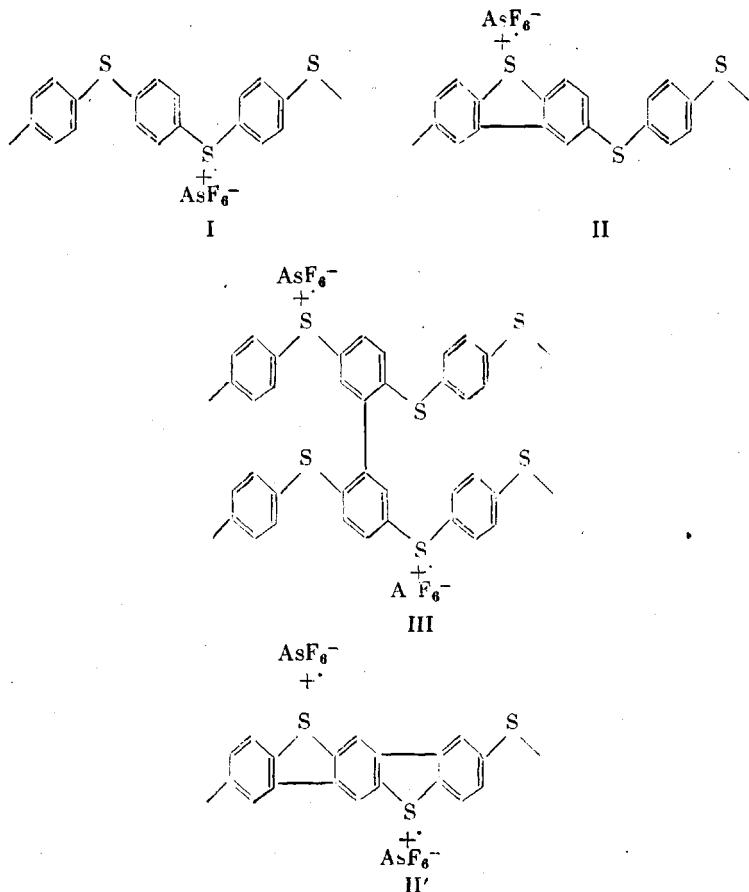
AsF_5 , являясь сильным электроноакцептором, отрывает электроны от полимерной цепи с образованием аниона AsF_6^- по следующей схеме:



Образование аниона AsF_6^- характеризуется появлением в ИК-спектре полос 705 и 400 см^{-1} [18] или, по другим данным, 690 и 390 см^{-1} [55], а AsF_3 был выделен из смеси газов после допирования ПФС и охарактеризован по масс-спектрам [54]. Однако составить его баланс в соответствии с приведенной реакцией не удалось.

Важно отметить, что AsF_3 является не только побочным продуктом реакции допирования, но и существенно ускоряет процесс. Так, скорость допирования ПФС смесью AsF_5 и AsF_3 на ~ 3 порядка выше по сравнению с допированием чистым AsF_5 , а донант в этом случае более однородно распределен по толщине образца [59]. Поскольку обработка ПФС только AsF_3 дает низкую проводимость (менее $10^{-7} \text{ См}/\text{см}$), то его роль, по мнению авторов, сводится к пластификации ПФС, облегчающей диффузию AsF_5 . В работе [60] те же авторы установили, что при допировании ПФС AsF_5 в среде AsF_3 ПФС растворяется с образованием комплекса. Пленки, полученные методом полива из раствора имеют проводимость до $25 \text{ См}/\text{см}$.

Изменение химического строения ПФС при допировании однозначно в настоящее время не установлено, что связано, вероятно, с неплавкостью и нерастворимостью полимера после допирования. Так, Шаклett с сотр. [55, 57] считают, что ПФС при допировании образует катион-радикальные комплексы, претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием дibenзотиофеновых фрагментов и межцепную сшивку



Образование катион-радикалов типа I характерно при допировании при низких температурах (-75°). Основная же реакция при допировании

Рис. 1. Зависимость проводимости ПФС от времени допиривания AsF_5 (начальное давление 53,2 кПа). 1 – допиривание при 50° ; 2 и 3 – допиривание контрольных образцов при 23° ; 4 – допиривание при -16°

Рис. 2. Зависимость проводимости ПФС (прессованные таблетки), допированного AsF_5 , от температуры при различном уровне допирования. Уровень допирования возрастает слева направо

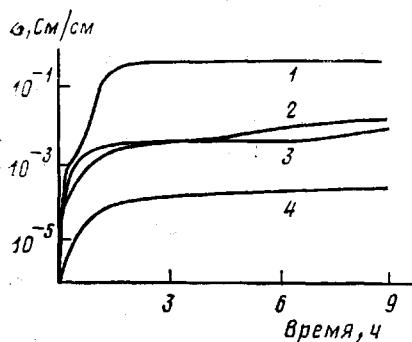


Рис. 1

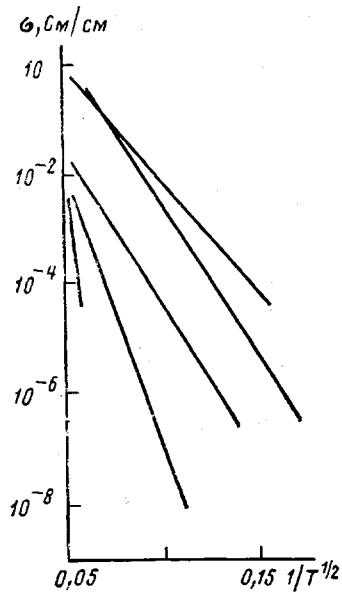


Рис. 2

по мнению авторов, внутримолекулярная циклизация с образованием фрагментов типа II и II', которая при высоком уровне допирования значительно более вероятна, чем межмолекулярная сшивка (образование фрагментов типа III). В пользу внутримолекулярной циклизации авторы приводят близкую проводимость (различие на порядок) допированных ПФС, поли-*m*-фениленсульфида и специально синтезированных поли-2,7-дibenзтиофенсульфида и поли-3,6-дibenзтиофенсульфида [61] (табл. 2, полимеры 1, 2, 9, 10). Этими же авторами в работе [62] показано, при допиривании поли-2,6-диметил-1,4-фениленсульфида, т. е. ПФС с заблокированными для внутримолекулярной циклизации положениями в фенильном ядре, проводимость на 3 порядка меньше, чем допированного поли-2,5-диметил-1,4-фениленсульфида, в котором возможна циклизация (табл. 2, полимеры 4, 5). Однако в связи с сообщениями о центрировании катион-радикала в комплексах ПФС с AsF_5 на атоме серы [63], на наш взгляд, следует учитывать также большее экранирование атома серы метильными заместителями в 2,6- по сравнению с 2,5-положениями, что должно оказывать влияние на комплексование и соответственно на проводимость. Как считают Шаклett с сотр. [55], в пользу внутримолекулярной циклизации при допиривании ПФС свидетельствует также аналогичность ИК-спектров нейтрализованных после допиривания ПФС и полидибензтиофенсульфида, имеющих структуры полидибензтиофена. Образование 1,2,4,5-тетразамещенных бензольных колец полидибензтиофена из ПФС авторы связывают со смещением полос поглощения 1690 и 1645 см^{-1} в ИК-спектре исходного ПФС в область 1835 и 1708 см^{-1} . Однако, по нашему мнению, идентификация по ИК-спектрам 1,2,4,5-тетразамещенных бензольных колец в полимере, содержащем одновременно ди-, три- и тетразамещенные бензольные кольца, допускает неоднозначное толкование. Кроме того, в работе Кларка с сотр. [54] было показано, что изменения ИК-спектров ПФС, аналогичные тем, что происходят при допиривании AsF_5 , наблюдаются и при изменении степени кристалличности, например при отжиге полимера. По данным КР-спектров, при допиривании ПФС происходит появление новых полос 1596 и 536 см^{-1} , относящихся к образованию трехзамещенных ядер и дисульфидных связей. В результате подробного изучения ИК-, КР- и рентгеновских спектров авторы приходят к выводу о недостаточности этих методов для однозначного определения изменений структуры ПФС при допиривании. Наиболее же вероятная реакция при допиривании, по мнению Кларка с сотр., – межцепная сшивка полимера, напри-

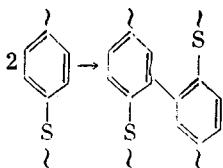
Электропроводящие полифениленсульфиды

Таблица 2

Поли- мер, №	Формула	Допант	Проводимость, См/см	Лите- ратура
1	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^{**}$	AsF ₅ AsF ₅ SbF ₅ ТЦХД * NOPF ₅ HSO ₃ F SO ₃ H ₂ SO ₄ NOSbF ₆ F Cl I Br Kr As AsF ₅ AsF ₅	7 4·10 ⁻² (-78°) 2,5·10 ⁻² 1,2·10 ⁻² 10 10 ⁻² 10 ⁻³ 8,8 10 5,4·10 ⁻⁶ 4,0·10 ⁻⁴ 1,6·10 ⁻⁴ 10 ⁻⁴ 1,8·10 ⁻⁵ 3,4·10 ⁻⁵ 8·10 ⁻² 10 ⁻⁸ (-78°)	[54] [54] [93] [69] [80] [72] [70] [70] [93] [67] [67] [67] [67] [67] [62] [62]
2	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$			
3	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	0,1	[54]
4	$-[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	10 ⁻²	[62]
5	$-[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_n^-$	AsF ₅	2,3·10 ⁻⁵	[62]
6	$-[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	10 ⁻⁸	[62]
7	$-[-\text{C}_6\text{F}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{F}_4]_n^-$	AsF ₅	6,6·10 ⁻⁷	[62]
8	$-[-(\text{C}_6\text{H}_4-x\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^{**}$	AsF ₅ AsF ₅ SbF ₅ NO ₂ AsF ₆ AsF ₅	0,27 ($x=1$) 40 ($x=2$) 5 ($x=3$) 26 ($x=5$) 0,4	[62] [81] [181] [81] [62]
9	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$			
10	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	18,5	[62]
11	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{SO}_2]_n^-$	AsF ₅	10 ⁻³	[61]
12	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	10 ⁻⁸	[62]
13	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅ AsF ₅	7·10 ⁻² 7,5·10 ⁻³ (-78°)	[62] [62]
14	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	2,5·10 ⁻⁶	[62]
15	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n^-$	AsF ₅	10 ⁻⁸	[62]

* ТЦХД — тетрацианохинодиметан. ** Проводимость недопированного полимера 10⁻¹⁴ См/см.

мер, по схеме



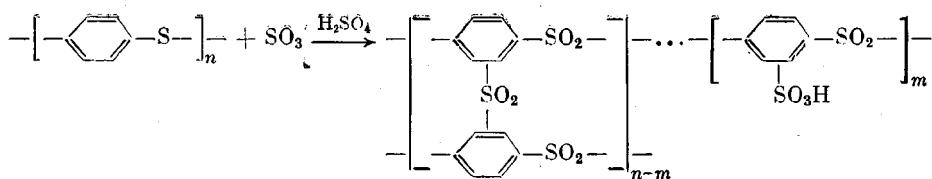
В пользу этой схемы свидетельствуют следующие данные: выделение HF, потеря ПФС термопластичности и растворимости при допировании, уменьшение содержания водорода в полимере (элементный анализ) с увеличением степени допирования и также незначительная анизотропия проводимости неориентированных образцов ПФС при степени поликонденсации более 10. Следствие межмолекулярной сшивки — образование цепи сопряжения в направлении, перпендикулярном цепи ПФС. Возрастание же проводимости комплексов ПФС, как считают Кларк с сотр. [54], может быть обусловлено не только образованием щитого полимера, но также улучшением сопряжения при изменении конформации фенильных ядер (подробнее влияние планарной конформации на проводимость комплексов ПФС рассмотрено в работе [64]), или в результате способности атомов серы обеспечивать эффективное сопряжение за счет *p*- и *d*-орбиталей без образования планарной структуры. По-видимому, при низких температуре и степени допирования более вероятно, на наш взгляд, сопряжение за счет *p*- и *d*-орбиталей сульфидной серы; при повышении же температуры и степени допирования возрастает роль реакций разветвления, сшивки и внутримолекулярной циклизации, соотношение между которыми определяется в первую очередь строением полимера и условиями допирования.

Специфическая роль серы в образовании проводящих полимеров на основе ПФС не ограничивается только возможностью полисопряжения за счет *p*- и *d*-электронов. В недавнем сообщении [63] методом ЭПР было показано, что в катион-радикальных комплексах ПФС и модельного 1,4-бис-(фенилтио)бензола с электроноакцепторами неспаренный электрон не делокализован на ароматическом кольце, как было представлено этими же авторами ранее [55], а центрирован на атоме серы ($g=2,0070-2,0078$), что принципиально отличает строение комплексов полиариленсульфидов от комплексов других полиариленов, например поли-1,4-фенилена, *g*-фактор которых (2,0030–2,004) близок к *g*-фактору свободного электрона. Аналогичные катион-радикальные комплексы с $g=2,0122$, соответствующим центрированным на сере катион-радикалам $R-S^+-R$ ($g=2,012$ [65]), получены недавно Сергеевым, Неделькиным и Гасановым при взаимодействии ПФС с $AlCl_3$ [66]. Как и комплексы с AsF_5 , полученные полимеры неустойчивы на воздухе.

Электропроводящие материалы на основе ПФС, проводимость которых не изменяется в течение нескольких месяцев в обычных условиях, образуются при обработке тонких пленок полимера (0,1–1,0 мкм) пучком ионов мышьяка, криптона или галогенов с энергией 100 и 200 кэВ [67]. При этом глубина ион-имплантированного слоя ПФС составляла 0,08–0,15 мкм, а проводимость, в зависимости от природы иона – 10^{-4} – 10^{-6} См/см. Оказалось, что образцы ПФС, имплантированного электроно-донарными ионами ^{75}As и инертным ^{84}Kr , имеют близкую проводимость, что указывает, по мнению авторов, на ее индуцирование в обоих случаях структурными изменениями полимера с образованием носителей тока за счет разрыва химических связей и их перегруппировкой. В результате, как считают авторы, происходит структурирование полимера, циклизация в дibenзтиофеновые фрагменты и обессеривание образцов.

Однако следует отметить неточности в этой работе при идентификации строения ПФС по данным ИК-спектров. Так, смещение полосы 802 до 831 см^{-1} авторы относят к появлению полидibenзтиофеновой структуры, а пик 1238 см^{-1} – к колебаниям $C_{ap}-S-C_{ap}$, хотя смещение полосы до 831 см^{-1} , вероятнее всего, связано с появлением 1,2,4-трехзамещенных бензольных колец, а полосу 1238 см^{-1} можно отнести не к сульфидной, а к простой эфирной связи в ПФС [68].

По патентным данным, устойчивые на воздухе пленки с полупроводниковыми свойствами получают из расплава, содержащего ПФС и органический допант (ТЦХД, 1,4-нафтахинон, тетрацианэтилен) [69]. Проводимость пленки с 10 вес. ч. ТЦХД на 100 вес. ч. ПФС составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ См/см и не изменяется в течение 10 дней на воздухе. Еще более высокую проводимость (8,8 См/см), не изменяющуюся при экспонировании в течение 7 дней на воздухе, имеют образцы ПФС, обработанного в течение нескольких суток конц. H_2SO_4 или SO_3 [70]. Хотя данных о строении полученных электропроводящих материалов в патente [70] не приведено, из патента Хадгдона [71] известно, что ПФС в аналогичных условиях подвергается сульфированию, межцепной сшивке и окислению сульфидных связей в сульфоновые по схеме



В отличие от Хадгдона Шаклетт и Тот [72] считают возможным окисление ПФС олеумом с образованием растворимого полимерного сульфонированного комплекса состава $\left(-\text{---C}_6\text{H}_4\text{---S}^+---\right)\text{---HS}_3\text{O}_1^-$.

Сульфирование ПФС происходит и при растворении ПФС во фторсульфоновой кислоте или ее смеси с AsF_5 , [72]. Растворению ПФС в этом случае предшествует переход его в катионную форму, стабилизированную сильной кислотой. Получаемые после испарения кислоты пленки имеют проводимость от 10^{-3} до $8 \cdot 10^{-3}$ См/см и быстро становятся непроводящими при контакте с водой или воздухом.

Таким образом, образование электропроводящих полимеров на основе ПФС почти во всех рассмотренных случаях сопровождается изменением химического строения полимера. Поэтому рассмотрим более подробно влияние строения ароматического фрагмента в исходных полиариленсульфидах на электропроводность комплексов на их основе. Как видно из табл. 2, наибольшую электропроводность имеют комплексы на основе поли-2,7-дibenзтиофенсульфида, ПФС и поли-(терфенилен)сульфида (полимеры 1, 8 и 10), что обусловлено возможностью образования планарной конформации и кристаличностью.

При введении изомерных фрагментов в ПФС проводимость комплексов понижается (табл. 2, полимеры 2, 3 и 9). Весьма интересно отметить, что проводимость ПФС уменьшается при введении заместителей независимо от их электронного эффекта, в результате чего проводимость полиперфторфениленсульфида близка к проводимости комплекса политетраметилфениленсульфида (табл. 2, полимеры 6 и 7). Аналогично введение электронодонорного метиленового мостика между бензольными кольцами снижает проводимость полиариленсульфидов в той же степени, что и при введении электроноакцепторной сульфогруппы (табл. 2, полимеры 12 и 15).

Поскольку ранее нами было показано, что введение заместителей, изомерных звеньев или SO_2 -групп в ПФС приводит к понижению кристалличности или аморфизации полимеров [73–75], то в рассмотренных примерах определяющее влияние на электропроводность оказывает, по-видимому, не столько электронное строение ароматического фрагмента, сколько фазовое состояние полимера и возможность перехода в планарную структуру.

Электропроводящие полиарилены с другими мостиковыми группами в цепи. Влияние строения мостиковой группировки и ароматических фрагментов в полиариленах различной структуры на электропроводность комплексов на их основе показано в табл. 3.

Из приведенных полиариленов с мостиковыми гетероатомами представляют интерес ближайшие аналоги ПФС – полифениленоксиды и полифе-

Таблица 3

Электропроводящие полиарилены с другими мостиковыми группами в цепи

Полимер, №	Формула	Допант	Проводимость, См/см	Литература
1	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-]_n$	AsF_5	$1,4 \cdot 10^{-4}$	[54]
2	$-[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	AsF_5 HClO_4 NOSbF_6	10^{-3} $4,1 \cdot 10^{-2}$ $4,7 \cdot 10^{-1}$	[54] [54] [54]
3	$-[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Ph})_2-\text{O}-]_n$	HClO_4	$3,9 \cdot 10^{-4}$	[80]
4	$-[-(\text{C}_6\text{H}_4-x\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-)]_n^*$	HClO_4 HClO_4 NOSbF_6	$4,3 \cdot 10^{-1} (x=2)$ $2,9 \cdot 10^{-1} (x=3)$ $5,7 \cdot 10^{-1} (x=4)$	[81] [81] [81]
5	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Se}-]_n^*$	AsF_5 БСК	$10^{-2}-10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-1}$	[77] [80]
6	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Se}-]_n$	I_2	10^{-5}	[2]
7	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Se}-]_n^*$	БСК	$6,4 \cdot 10^{-1}$	[81]
8	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-]_n$	БСК	$1,8 \cdot 10^{-2}$	[80]
9	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-]_n$	БСК	18	[81]
10	$-[\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$	I_2	10^{-10}	[82]
11	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{S}=\text{N}-]_n$	I_2	10^{-5}	[84]
12	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{S}-]_n$	Br_2	10^{-3}	[84]
13	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-]_n$	AsF_5 I_2	10^{-5} 10^{-6}	[89] [28]
14	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-]_n$	AsF_5 I_2	3 10^{-5}	[7] [85]
15	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$	AsF_5	10^{-3}	[86]
16	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-]_n^{**}$	NO_2AsF_6	$3,4 \cdot 10^{-1}$	[81]

* Проводимость недопированного полимера 10^{-13} См/см.** Проводимость недопированного полимера 10^{-12} См/см.

Примечание. БСК — 2,4,6-тринитробензолсульфокислота.

ниленселениды. Полифениленоксиды — хорошо изученные, промышленные полимеры [76]. Однако электропроводность допированного AsF_5 полимера [54] (табл. 3, полимер 1) на ~3–4 порядка ниже, чем ПФС, что обусловлено отсутствием у атома кислорода *p*-орбиталей, обеспечивающих перенос заряда мостиковой группировкой.

В то же время полиарилленоксиды различного строения, допированные хлорной кислотой, имеют довольно высокую электропроводность [54] (табл. 3, полимеры 2, 3 и 4), но сопоставимые данные по допированию хлорной кислотой других полиарилленов с мостиковыми группами, к сожалению, в литературе отсутствуют.

В отличие от полифениленоксидов, полифениленселениды — новые полимеры, впервые описанные в 1982 г. [77]. Поли-1,4-фениленселенид

представляет собой желтый кристаллический порошок, плавящийся при 220° и содержащий небольшое количество диселенидных связей. По данным рентгеноструктурного анализа, он изоморfen ПФС и полифениленоксиду.

Допирирование поли-1,4-фениленселенида AsF_5 дает черный материал с электропроводностью 10^{-2} – 10^{-3} См/см и сопровождается, по мнению авторов, внутримолекулярной циклизацией в дибензоселенофеновые циклы и сшиванием полимера [77]. Данным, приведенным в работе [77], противоречат результаты работ [78, 79]. Было показано, что проводимость полифениленселенида после 50-минутной выдержки в атмосфере AsF_5 повышается до 10^{-6} См/см, а затем медленно понижается до $8,21 \cdot 10^{-8}$ См/см, тогда как в этих же условиях проводимость ПФС составила 0,27 См/см. Дать какое-либо объяснение этому авторы не смогли. Очевидно, требуется более тщательное исследование этого вопроса.

При допирировании же поли-1,4-фениленселенида и поли-(терфенилен)-селенида тринитробензолсульфокислотой проводимость полученных материалов примерно одинакова (табл. 3, полимеры 5 и 7) и на 1–2 порядка выше, чем при допирировании AsF_5 [80, 81].

Электропроводящие полимеры на основе полиариленов с мостиковыми атомами азота в настоящее время мало изучены (табл. 3, полимеры 8–12). По патентным данным [80], электропроводность допированного тринитробензолсульфокислотой поли-1,4-фениленамина (табл. 3, полимер 8) ниже, чем поли-1,4-фениленселенида. Введение азогруппы в допированный иодом поли-1,4-фениленамина приводит к материалам с низкой проводимостью — 10^{-10} См/см (табл. 3, полимер 10) [82].

На наш взгляд, введение в полиарилены мостиковых связей сера — азот наиболее перспективно с точки зрения получения максимальной электропроводности, так как это позволит совместить в одном полимере лучшую перерабатываемость и устойчивость полиариленов с высокой электропроводностью политиазила (SN), на основе которого недавно получены полимерные сверхпроводники [83].

В этой связи обращает на себя внимание недавно описанный политиохинодимид (табл. 3, полимер 12) [84], электропроводность которого выше, чем ПФС, допированного тем же электроноакцептором. К сожалению, других допирирующих агентов, кроме галогенов, для модификации полиариленов с SN -связями не использовали.

Среди полиариленов с алифатическими углеродными мостиками (табл. 3, полимеры 13–15) наибольшую проводимость после допирирования AsF_5 имеет поли-1,4-фениленвинилен (полимер 14), по электропроводящим производным которого имеются самостоятельные обзоры [7, 85]. По электропроводности комплекс полифениленвинилена с AsF_5 уступает допированному ПФ и ПФС. Тот факт, что комплекс поли-1,4-фениленацитилена (табл. 3, полимер 15) [86] имеет электропроводность на 3 порядка ниже, обусловлено, вероятно, дефектностью образцов или различными условиями допирирования.

Резюмируя рассмотрение влияния мостиковых связей на электропроводность полиариленов следует подчеркнуть, что наибольшую электропроводность имеют полимеры на основе ПФ. Введение мостиковых связей между фенильными фрагментами понижает проводимость полимера, что видно из табл. 4, в которой полимеры допированы в одинаковых условиях [57]. Из этих данных следует, что проводимость сополимеров ниже проводимости отдельно взятых гомополимеров. Исключением из этого правила могут быть те случаи, когда за счет введения мостиковых связей происходит химическое изменение сополимера при допирировании или улучшаются стерические условия.

Возможные области применения и нерешенные проблемы. В работе [43] описано изготовление и свойства аккумулятора на основе допированного ПФ. Он представляет собой в одном варианте анод из сплава $\text{Li}-\text{Al}$, катод — допированный AsF_5 ПФ; электролит — LiAsF_6 или LiPF_6 в пропиленкарбонате; в другом варианте — анод из допированного литием ПФ, катод из допированного AsF_5 ПФ, электролит тот же. Параметры

Таблица 4

Проводимость допированных AsF_5 полимеров и их сополимеров

Полимер	Проводимость, см/см	Полимер	Проводимость, см/см
$-[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$	1200	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-]_n$	3
$-[-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$	500	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n$	0,02
$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n$	1	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-]_n$	$5 \cdot 10^{-6}$
$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-]_n$	10^{-3}		

аккумулятора: плотность тока на электроде до 50 mA/cm^2 , напряжение до $3,3 \text{ В}$. Авторы работы отмечают следующие преимущества электродов из электропроводящих производных ПФ: высокую электронную проводимость, легкость диффузии ионов и, значит, возможность достижения высокой плотности тока, нерастворимость материала в электролите, структурную изоморфность, небольшой удельный вес, высокий потенциал. Разработке аккумуляторов на основе электропроводящих полимеров посвящены также работы [87, 88].

В работах [89–91] приведены другие возможные области применения электропроводящих полиариленов: фотохромы, покрытия в электрофотографических и оптических печатающих устройствах, антистатические покрытия и добавки, нагревательные элементы стенных панелей, пола, одежды, электроды в аккумуляторах и генераторах (например, в солнечных батареях), электронные устройства (например, термисторы, диоды, конденсаторы, логические вентили, ячейки памяти). На основе полиариленов получены композиционные материалы с полупроводниковыми свойствами [92–97]. Например, электропроводящий материал на основе ПФС и пористого асбеста устойчив к концентрированным растворам щелочей при температурах выше 100° и пригоден для использования в качестве электродов для электролизных ванн [97].

Сандвичевые ячейки типа металл – ПФС – металл могут быть использованы в качестве фотопреобразователей световой энергии в электрическую с высоким КПД [98].

Ввиду того что область эта еще мало исследована, не нашли пока применения особые свойства высокопроводящих полимеров, позволяющие создавать принципиально новые устройства. Это [89] анизотропия оптических и электрических свойств, малая плотность, легкость получения (в растворе или в атмосфере донанта), чувствительность к внешним воздействиям (электромагнитные поля, температура, атмосфера, различные типы донантов). Необходимы широкие исследования для реализации этих свойств на практике.

В заключение необходимо отметить перспективные задачи в этой области [89, 99]: получение механически, термически и химически стабильных в рабочих условиях высокопроводящих полимеров и композиций; изучение влияния внешних воздействий на свойства полимеров; изучение характеристик контактов высокопроводящих полимеров и обычных металлов и проводников; возможные применения в микроэлектронике, изучение нелинейных характеристик; развитие технологий получения электропроводящих материалов, в том числе получение тонких пленок большого размера для преобразователей солнечной энергии; использование этих материалов в накопителях и генераторах энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jozefowicz M. Y., Yu L. T., Perichon J., Buvet R. J. *Polymer Sci. C*, 1969, № 22, p. 1187.
2. Rembaum A. J. *Polymer Sci. C*, 1970, № 29, p. 157.
3. Meier H., Albrecht W., Tschirwitz V. *Angew. Chemie*, 1972, B. 84, № 22, S. 1077.
4. Марк Г. Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1265.
5. Гуль В. Е., Царский Л. Н., Майзель Н. С., Шенфильд Л. З., Журавлев В. С., Щепка Н. Г. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия, 1968. 248 с.
6. Коршак В. В., Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1342.
7. Goodings E. P. *Chem. Soc. Revs.*, 1976, v. 5, № 1, p. 95.
8. Goodings E. P. *Endeavour*, 1975, v. 34, № 123, p. 123.
9. Mikawa H., Kusabayashi S. *Polymer Semiconductors*. Tokio: Kodansha, 1977. 318 p.
10. Naarman H. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1979, B. 83, № 4, S. 427.
11. Kiess H., Rehnald W. *Colloid and Polymer Sci.*, 1980, v. 258, № 3, p. 241.
12. Hamann C., Heim I., Burhardt H. *Organische Halbleiter, Leiter und Fotoleiter*, Berlin: Akad. Verl., 1980.
13. Mort J. *Science*, 1980, v. 208, № 4446, p. 819.
14. Mort J. *Advances Phys.*, 1980, v. 29, № 21, p. 367.
15. Heeger A. I. *Comments Solid State Phys.*, 1981, v. 10, № 2, p. 53.
16. Wegner G. *Angew. Chemie*, 1981, B. 93, № 20, S. 361.
17. Gill W. D., Clarke T. C., Street G. B. *Appl. Phys., Communs*, 1983, v. 2, № 4, p. 211.
18. Rabolt J. F., Clarke T. C., Kanazawa K. K., Reynolds I. R., Street G. B. *J. Chem. Soc. Chem. Communs*, 1980, № 8, p. 347.
19. Гуров А. А., Неделькин В. И. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 74.
20. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Григорьева Л. Г. Успехи химии, 1976, т. 45, № 10, с. 1842.
21. Коршак В. В., Сергеев В. А., Данилов В. Г., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Мжельский А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 3, с. 744.
22. Brown C. F., Jones M. B., Kovacic P. *Polymer Letters*, 1980, v. 18, № 10, p. 653.
23. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Кобрянский В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 5, с. 1192.
24. Kovacic P., Jones M. B., Howe R. F. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1981, v. 19, № 2, p. 235.
25. Hsing C. F., Kovacic P., Khouri I. A. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1983, v. 21, № 2, p. 457.
26. Крахлев Ю. Г., Вакульская Г. И., Черкашин М. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1011.
27. Hsing C. F., Khouri I. A., Bezoari M. D., Kovacic P. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1982, v. 20, № 11, p. 3313.
28. Boon J., Magre E. P. *Makromolek. Chemie*, 1969, B. 126, № 1, S. 130.
29. Shacklette L. W., Eckhardt H., Chance R. R., Miller G. G., Ivory D. M., Baughman R. H. In: *Conductive Polymer*/Ed. by Seymour R. B. N. Y.-L.: Plenum Press, 1981, p. 115.
30. Naarman H., Penzien K. Offen 2929366 (BRD).—Printed in *Chem. Abstrs*, 1981, v. 94, 157897k.
31. Naarman H., Penzien K. Offen 2929367 (BRD).—Printed in *Chem. Abstrs*, 1981, v. 94, 157896m.
32. Орлов И. Г., Маркова Н. А., Кугафина М. С., Заиков Г. Е., Берлин А. А., Черкашин М. И., Кумарева Л. П. В кн.: Химия ацетилена. М.: Наука, 1972, с. 247.
33. Shacklette L. W., Chance R. R., Ivory D. M., Miller G. G., Baughman R. H. *Synt. Metals*, 1979, v. 1, № 1, p. 307.
34. Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R. R., Eckhardt H., Elsenbaumer R. L., Ivory D. M., Preziosi A. F., Shacklette L. W. In: *Conductive Polymers*/Ed. by Seymour R. B. N. Y.-L.: Plenum Press, 1981, p. 137.
35. Tunney S. E., Suenaga J., Stille J. K. *Macromolecules*, 1983, v. 16, № 8, p. 1398.
36. Shacklette L. W., Eckhardt H., Chance R. R., Ivory D. M., Baughman R. H. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, № 8, p. 4098.
37. Bredas J. L., Themans B., Andre J. M. *Phys. Rev. B*, 1982, v. 26, № 10, p. 6000.
38. Crecelius G., Stamm M., Fink J., Ritsko I. I. *Phys. Rev. Letters*, 1983, v. 50, № 19, p. 1498.
39. Enkelmann V., Wieners G., Eiffler I. *Macromolec. Chem. Rapid Commun.*, 1983, v. 4, № 5, p. 337.
40. Igbal Z., Bill H., Baughman R. H. *J. Phys. Collog. C*, 1983, v. 3, p. 761.
41. Bredas J. L., Themans B., Andre J. M., Chance R. R., Bondreanx D. S., Silbey R. *J. Phys. Collog. C*, 1983, v. 3, p. 373.
42. Bredas J. L., Chance R. R., Silbey R. *Polymer Preprints*, 1982, v. 23, № 1, p. 82.
43. Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W., Sowa J. M., Chance R. R., Ivory D. M., Miller G. G., Baughman R. H. *Polymer Preprints*, 1982, v. 23, № 1, p. 132.
44. Stubb H., Isotalo H., Lindberg I. I., Raatikainen P. In: *10th Nordic Semiconductor Meeting*. Helsingør, 1982.
45. Stubb H., Isotalo H., Lindberg I. I., Raatikainen P. In: *Physicist Days*. Espoo, 1982.
46. Sakai H., Matsuyama T., Yamaoka H., Maeda Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1983, v. 56, № 4, p. 1016.

47. Naarmann H., Naegele D., Penzien K., Schlag J. Pat. 31967A2 (Europe).—Printed in Chem. Abstrs, 1981, v. 95, 151686r.
48. Sato M., Kaeriyama K., Kanetsuna H., Tanaka S. Sen'i Kobanshi Zairyo Kenkyusho Kenkyu Happyokai Sairo, 1982, v. 128, p. 1.
49. Sato M., Kaeriyama K., Someno K. Makromolek. Chem., 1983, B. 184, № 11, S. 2241.
50. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 11, с. 53.
51. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Успехи химии, 1978, т. 47, № 11, с. 2065.
52. Неделькин В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1976.
53. Chance R. R., Shacklette L. W., Miller G. G., Ivory D. M., Sowa J. M., Elsenbaumer R. L., Baughman R. H. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, № 8, p. 348.
54. Clarke T. C., Kanazawa K. K., Lee V. J., Rabolt J. F., Reynolds I. R., Street G. B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 1, p. 117.
55. Shacklette L. W., Elsenbaumer R. L., Chance R. R., Eckhardt H., Frommer I. E., Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, № 4, p. 1919.
56. Baughman R. H., Chance R. R., Eckhardt H., Elsebaumer R. L., Frommer I. E., Ivory D. M., Miller G. G., Preziosi A. F., Shacklette L. W. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 130.
57. Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R. R., Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W. Chem. Rev., 1982, v. 82, № 2, p. 209.
58. Берлин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 1, с. 59.
59. Frommer J. E., Elsenbaumer R. L., Echardt H., Shacklette L. W., Chance R. R. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 107.
60. Frommer J. E., Elsenbaumer R. L., Chance R. R. Org. Coat. and Appl. Polymer Sci. Proc., 1983, № 48, p. 552.
61. Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 10, p. 1781.
62. Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W., Sowa J. M., Baughman R. H. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1982, v. 83, № 1–4, p. 229.
63. Kispert L. D., Files L. A., Frommer J. E., Shacklette L. W., Chance R. R. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 8, p. 4588.
64. Tripathy S. K., Kitchen D., Druy M. A. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 109.
65. Kominami S., Akasaka K., Umegaki H., Hatano H. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 9, № 6, p. 510.
66. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гасанов Р. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 78.
67. Mazurek H., Day D. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 4, p. 537.
68. Hawkins R. T. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 189.
69. Заявка Японии 18757.—Printed in Chem. Abstrs, 1982, v. 96, 218961t.
70. Заявка Японии 21456.—Опубл. в РЖХим, 1983, 1C413П.
71. Hodgdon R. B. Pat. 4110265 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1979, v. 90, 105188.
72. Shacklette L. W., Toth J. E. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, № 20, p. 1159.
73. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 11, S. 647.
74. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2240.
75. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Бабчинецер Т. М., Генин Я. В., Комарова Л. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 369.
76. Юдин Б. И., Олейникова К. Н., Папова Л. И., Шашалевич М. П., Гладкая Т. Г. Полифениленоксид и материалы на его основе.: Полимеризационные пластмассы. (Обзорная инф.). М.: НИИТЭХИМ, 1977. 33 с.
77. Sandman D. I., Rubner M., Samuelson L. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, № 19, p. 1133.
78. Jen K. Y., Lakshmikantham M. V., Albeck M., Cava M. P., Huang W. S., MacDiarmid A. G. Polymer Letters, 1983, v. 21, № 6, p. 441.
79. Cava M. P., Lakshmikantham M. V., Jen K. Y., Benfaremo M., Huang W. S., MacDiarmid A. G. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 1, p. 231.
80. Blinne G., Naarmann H., Penzien K. Offen 3009351 (BRD).—Printed in Chem. Abstrs, 1981, v. 95, 220852f.
81. Blinne G., Naarmann H., Penzien K. Offen 3009350 (BRD).—Printed in Chem. Abstrs, 1982, v. 96, 36248h.
82. Мазур В. Г., Терпугова М. П., Котляревский И. Л. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 10, с. 779.
83. Street G. B., Greene R. L. J. Res. and Developments, 1977, v. 21, № 2, p. 99.
84. Scherer O. J., Wolmershauser G., Jotter R. Z. Naturforsch., 1982, B. 37, № 2, S. 432.
85. Kobmehl G. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1979, B. 83, № 4, S. 417.
86. Lakshmikanthan M. V., Vartikar I., Kwan-Yue J. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 75.
87. Shacklette L. W., Chance R. R., Elsenbaumer R. L., Baughman R. H. In: Proc. 30th Power Surces Symp., 1982, p. 66.
88. Shacklette L. W., Elsenbaumer R. L., Chance R. R., Sowa J. M., Ivory D. M., Miller G. G., Baughman R. H. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, № 6, p. 361.
89. Engler E. M., Fox W. B., Interrante L. V., Miller J. S., Wudl F., Yoshimura S., Heeger A., Baughman R. H. In: Proc. NATO Conf. Molec. Metals. N. Y.—L., 1979, p. 541.
90. Yoshino K., Kaneto K., Inuishi Y. J. Appl. Phys. Japan, 1983, v. 22, № 3, p. 157.

91. *Stinson S.* Chemical and Engineering News, 1980, v. 58, № 50, p. 30.
92. Заявка Японии 90954.— Printed in Chem. Abstrs, 1981, v. 94, 22946.
93. *Rubner M., Cukor P., Jopson H., Deits W. J.* Electron Matter, 1982, v. 11, № 2, p. 261.
94. Pat. 4337182 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1982, v. 97, 93668.
95. Pat. 18757 (Japan).— Printed in Chem. Abstrs, 1982, v. 96, 218961t.
96. Pat. № 12319 (Japan).— Printed in Chem. Abstrs, 1983, v. 99, 31765b.
97. *Montoneri E., Giuffre L., Modica G., Gennuso M.* J. Matter. Sci., 1983, v. 18, № 11, p. 3311.
98. *Kunio M., Shigeru T., Seizo M., Hiroyuki S.* Nippon Kagaku Kaishi, 1983, № 6, p. 763.
99. *Овчинников А. А.* Вестник АН СССР, 1983, № 1, с. 71.
100. *Tunney S. E., Suenaga J., Stille J. K.* Macromolecules, 1983, v. 16, № 8, p. 1398.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1984

ELECTROCONDUCTIVE POLYMERS ON THE BASIS OF POLYARYLENES AND THEIR ANALOGS

SERGEEV V. A., NEDEL'KIN V. I., ARNAUTOV S. A.

Summary

The recent works on polymeric conductors and semiconductors on the basis of polyarylenes of various structure are summarized. The chemical problems of synthesis of electroconductive polyarylenes, the influence of the structure of initial polymer and of the type of the dope on conductivity of conductive complexes are discussed.