

**СТРУКТУРА ПЛЕНОК ПОЛИАЦЕТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ  
НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$**

Матнишян А. А., Аракелова Э. Р., Рашидян Л. Г.,  
Вагансарян А. С.

Широкое развитие работ по получению и исследованию свойств полиацетилена связано с перспективой использования его в электронике [1–3]. Очень важны при этом его низкая стоимость и относительно простая технология изготовления пленок. Один из основных методов получения пленок — их выращивание на поверхности катализатора  $\text{AlR}_3 - \text{Ti}(\text{OBu})_4$ , [4] или на подложках, смоченных раствором катализатора. Однако метод получения пленок распылением геля более технологичен и позволяет получать высококристаллические пленки [5, 6].

Исследовали структуру пленок полиацетилена, полученных методом распыления геля или фильтрованием под давлением. В качестве катализатора использовали известную систему  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$ . Структура, морфология, электрофизические свойства и стабильность пленок полиацетилена в значительной степени зависят от состава каталитического комплекса и растворителя. Пленки, полученные из этанола, достаточно стабильны на воздухе. Изменение электропроводности  $\tau = 10^{-9}$  Ом/см<sup>-1</sup> исходных пленок, нанесенных на подложки с электродами, в процессе изме-

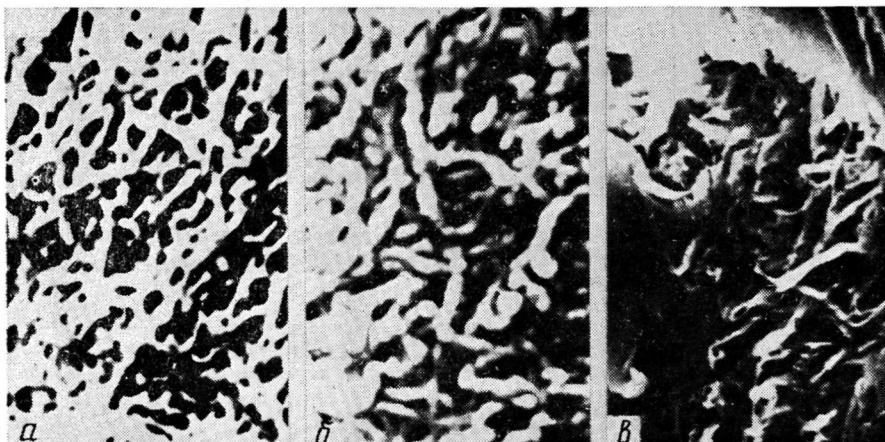


Рис. 1. Морфология полиацетилена: *a* — исходный полимер I; *b* — полимер I после старения; *c* — полимер II.  $\times 15\,000$

рения в течение 2 ч не наблюдали. Легированные акцепторами пленки более устойчивы к окислению. Пленки, полученные в присутствии трифенилфосфинового комплекса, по данным спектральных исследований, отличаются большей устойчивостью к окислению на воздухе.

При старении полиацетилена изменяется его морфология, наблюдается утолщение фибрилл и появление в них разрывов, которые отсутствуют в исходных пленках (рис. 1, *a*, *b*). Наиболее значительные изменения в морфологии полиацетилена наблюдаются при проведении синтеза в присутствии трифенилфосфина (рис. 1, *c*). При этом уменьшается размер фибрилл и появляются более крупные образования из ассоциированных фибрилл.

В ИК-спектрах пленок полиацетилена, полученных в инертной атмосфере, наблюдаются в основном следующие полосы поглощения: 446, 740,

1120, 1250, 1330 и 3055 см<sup>-1</sup>, характерные для *цис*-изомера, и 1015, 1230 и 3015 см<sup>-1</sup> — для *транс*-изомера [7].

Данные дифрактометрических исследований структуры полиацетилена, содержащего 65% *цис*-звеньев, приведены в таблице. Рефлексы полимера I с межплоскостным расстоянием  $d=3,78 \text{ \AA}$ , накладывающийся на аморфное гало, а также рефлексы с  $d=3,12$ ; 2,87 и 2,17 Å можно отнести к *цис*-структуре, а с  $d=3,74 \text{ \AA}$  — к *транс*-структуре, что соответствует

Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов для полиацетилена

$d, \text{\AA}$	$hkl$	$d, \text{\AA}$	$hkl$
образец I		образец II	
3,78	110	3,77	110
3,74	110	3,17	—
3,17	—	3,02	—
3,12	011	2,87	210
3,02	—	2,17	020, 002
2,87	210		
2,17	020, 002		

литературным данным [8–10]. Наряду с этими рефлексами наблюдаются новые с  $d=3,17$  и 3,02 Å, которые, по-видимому, свидетельствуют о появлении новых модификаций полиацетилена. Дифракционная картина образцов полимера II, полученных в присутствии трифенилfosфинового комплекса, приведена на рис. 2.

Рефлексы с межплоскостным расстоянием  $d=3,77$ ; 2,87 и 2,16 Å можно отнести к *цис*-структуре. Наряду с ними наблюдаются те же рефлексы с  $d=3,17$ , 3,02 Å, что и для полимера I. Относительная степень кристалличности образцов полиацетилена была оценена на дифракционной картине по ширине и интенсивности пика в районе  $2\theta=23-25^\circ$ , характерного для этого полимера. Отсутствие диффузной области на дифракционной картине от образцов полимера II свидетельствует о его более высокой степени кристалличности.

В процессе старения образцов полимера I наблюдается падение кристалличности в результате окисления, что подтверждается появлением в ИК-спектрах полосы поглощения С=О при 1720 см<sup>-1</sup>. Преимущественное окисление *цис*-формы полимера с *цис*-*транс*-изомеризацией приводит к выявлению на дифракционной картине рефлекса  $2\theta=23,7^\circ$ ,  $d=3,74 \text{ \AA}$ , характерного для *транс*-изомера (рис. 2). При дальнейшем окислении полимера интенсивность рефлексов падает до образования аморфного полимера. Полимер II более регулярной структуры, полученный в присутствии лиганда, отличается высокой кристалличностью и стабильностью. Появление поглощения в области 1720 см<sup>-1</sup> наблюдается в этом случае после выдержки на воздухе в течение 3 суток при 20–25°.

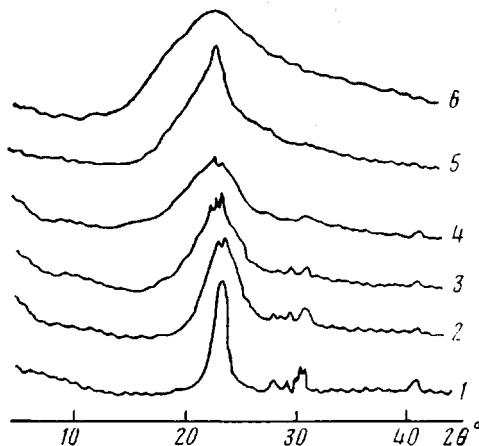


Рис. 2. Дифрактограммы пленок полиацетилена: 1 — исходный образец полимера II; 2 — исходный образец полимера I; 3–6 — образцы полимера I после 24 (3), 48 (4), 240 (5) и 720 ч старения (6)

Рентгенографические исследования пленок полиацетилена, полученных напылением геля, а также прессованных таблеток, провели на дифрактометре ДРОН-2,0 ( $\lambda\text{Cu}K_{\alpha}$ ).

Пленки толщиной 15–25 мкм для съемки ИК-спектров получали напылением на стекло марки KRS.

Синтез полиацетилена проводили в инертной атмосфере в токе очищенного азота при  $-(60\text{--}70^{\circ})$ . При получении полимера I к 0,2 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 200 мл абсолютного этанола, охлажденного до  $-78^{\circ}$  и насыщенного ацетиленом, добавляли 0,1 г  $\text{NaBH}_4$ . Реакция начиналась через 30–50 мин. Синтез полимера II проводили в присутствии трифенилfosфонового комплекса. После образования густого геля полимер промывали обескислороженным этанолом, гомогенизировали и распыляли в токе инертного газа на соответствующие подложки. Для получения свободных пленок гель отфильтровывали под давлением в инертной атмосфере и высушивали в вакууме.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Street B. G. Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm., 1982, v. 21, № 1, p. 21.
2. Calvert P. Nature, 1980, v. 284, p. 213.
3. Mort J. Sci., 1980, v. 208, № 4446, p. 819.
4. Wegner G. Macromol. Chem. Phys. Suppl., 1981, v. 4, p. 155.
5. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. В кн.: Тр. XII Всесоюз. совещ. по органич. полупроводникам. Пассанаури, 1982.
6. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. Арм. хим. журн., 1984, т. 37, № 7, 465.
7. Terlemezian L., Mihailov M. Macromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 9, p. 613.
8. Baughman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Signorelli A. Z. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 12, p. 5405.
9. Liesser G., Wegner G., Mueller W., Enkelmann V. Macromol. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, № 10, p. 621.
10. Chien J. C. W., Karasz F. E. Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012.
11. Yang C., Renyuan Q., Fosong W., Xiaoying Z. Macromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 10, p. 687.

Армянский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института химических реагентов  
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
27.VI.1985

УДК 541.64:542.952

## К ТЕОРИИ «ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА» В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Будтов В. П., Подосенова Н. Г.

Симбатный рост скорости процесса и степени полимеризации образующегося продукта в радикальной полимеризации, известный под названием гель-эффекта, обусловлен уменьшением скорости реакции квадратичного обрыва. При этом, несмотря на большое практическое и научное значение количественных описаний этих закономерностей, до сих пор не выработано единой модели, а имеющиеся в литературе носят ярко выраженный эмпирический характер [1–3], содержат значительное число подгоночных параметров [4] или справедливы в определенном интервале условий проведения процесса [5, 6]. Считается, что убывание константы обрыва  $k_0$  с конверсией  $x$  связано с уменьшением подвижности макрорадикала.