

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА С HCl В ПЛЕНКАХ И В РАСТВОРАХ

Кобрянский В. М., Нагапетян Т. О., Баранова О. Г.,
Терешко Е. А., Туровская Л. Н.

Известно, что додирование полиацетилена сильными донорами и акцепторами электронов приводит к росту его проводимости на 8–12 порядков и переходу в металлическое состояние. Проводимость полиацетилена, додированного различными типами додирирующих агентов, исследована во многих работах. Было установлено, что проводимость достигает величины $\sim 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ и не зависит от типа додирирующего агента. Проведенные исследования показали, что большинство электрофизических и спектральных характеристик додированного полиацетилена также не зависит от типа додирирующего агента. Додирование во всех случаях протекает по схеме окислительно-восстановительных реакций и сопровождается образованием на полимерных цепях заряженных состояний типа поляронов и биполяронов. При этом наблюдается уменьшение интенсивности межзонного перехода, появление электронного перехода в области 6000 см $^{-1}$ и трех полос поглощения в ИК-области при 1370, 1280 и 900 см $^{-1}$, связанных с колебаниями заряженных состояний [1–5].

Единственным описанным в литературе исключением из ряда додирирующих агентов является HCl. В работе [6] было показано, что обработка полиацетилена HCl способствует росту его проводимости. Однако максимальная проводимость на пять – шесть порядков ниже, чем при использовании других типов додирирующих агентов. При исследовании фотопроводимости полиацетилена была показана возможность создания фотопреобразователя на контакте (додированный HCl полиацетилен — Al) с коэффициентом преобразования $\sim 0,1\%$, что на два-три порядка выше, чем при использовании других типов додирирующих агентов [7]. Эти результаты позволяют предположить, что взаимодействие полиацетилена с HCl протекает по схеме, отличной от других типов додирирующих агентов.

Пленки полиацетилена получали на катализаторе Латинжера [8]. Растворимые композиции полиацетилена синтезировали полимеризацией ацетилена в растворе поливинилбутираля на катализаторе Латинжера [9]. Спектры поглощения в области 50 000–12 600 см $^{-1}$ снимали на приборе «Specord UV-VIS». Спектры поглощения в области 14 000–3000 см $^{-1}$ — на приборе NIR-67. Спектры поглощения в области 4000–400 см $^{-1}$ на приборе «Spekcord IR-75». Все исходные вещества и растворители очищали по стандартным методикам.

Взаимодействие HCl с пленками полиацетилена осуществляли обработкой поверхности пленок газообразным HCl в предварительно откаченных ампулах. Использовали пленки толщиной от 2 до 20 мкм, непрозрачные в видимой области. Поэтому за ходом взаимодействия наблюдали по изменениям полос в ближней ИК- и ИК-областях. Время обработки и давление паров HCl подбирали таким образом, чтобы наблюдать полосы поглощения максимальной интенсивности. Проведенные исследования показали, что в результате взаимодействия появляются полоса поглощения в области 6000 см $^{-1}$ (рис. 1, б) и три полосы поглощения в ИК-области при 1370, 1280 и 900 см $^{-1}$ (рис. 1, а), характерных для додированного полиацетилена. Смешением спиртовых растворов композиций с водными растворами HCl в герметично закрытых кюветах спектрофотометра осуществляли взаимодействие растворимых композиций полиацетилена с HCl. За ходом взаимодействия следили по изменению интенсивности полосы поглощения межзонного перехода в области 25 000–12 000 см $^{-1}$. Проведенные исследования показали, что взаимодействие полиацетилена с HCl

в растворе не приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения межзонного перехода, характерному для процессов допирования (рис. 2). Наблюдается только перераспределение интенсивности в полосе межзонного перехода, свидетельствующее о протекании процесса *цис*-*транс*-изомеризации. Скорость изомеризации увеличивается с ростом концентрации

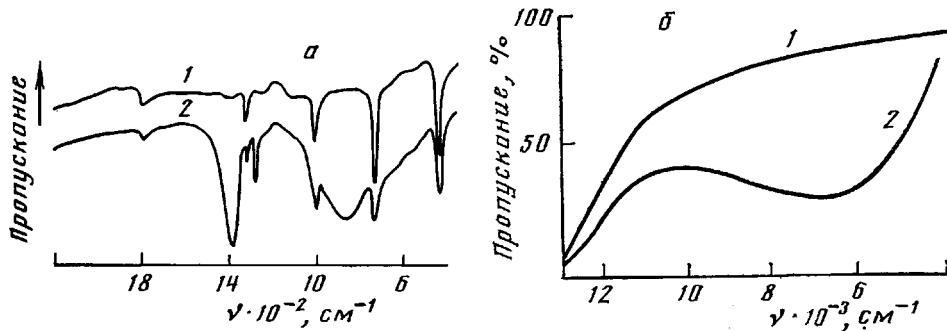


Рис. 1

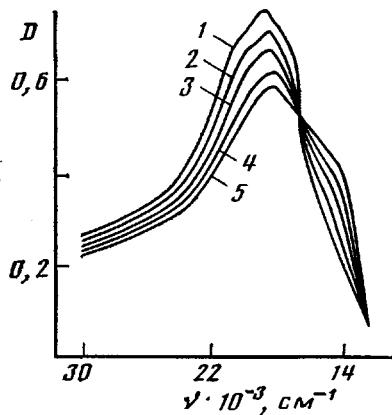


Рис. 2

HCl в растворе. В спектрах наблюдается изобиестическая точка, которая свидетельствует о том, что никаких других процессов, кроме изомеризации, при этом не происходит.

Сравнение результатов, полученных на пленках и растворимых композициях полиакетилен, показывает, что эти данные взаимоисключающие. На пленках наблюдается рост полосы поглощения в области 6000 cm^{-1} , который указывает на образование в структуре полиакетилен заряженных состояний. В случае растворимых композиций полиакетилен не происходит уменьшения интенсивности полосы межзонного перехода, свидетельствующего об отсутствии в структуре полиакетилен заряженных состояний.

Однако оптическая плотность использованных в работе пленок полиакетилена (толщина $>2\text{ мкм}$) в области межзонного перехода значительно больше единицы. На таких пленках можно наблюдать только рост полос, возникающих при допировании в ближней ИК- и ИК-областях, и только при низких глубинах допирования ($Y<10^{-3}$; Y — мольная доля допиравшего агента в расчете на звено — CH — полиакетилен). Использование растворимых композиций полиакетилен позволяло регистрировать изменения оптической плотности непосредственно в области межзонного перехода, т. е. наблюдать изменения в спектрах поглощения при больших глубинах допирования.

Рис. 1. ИК-спектры исходной пленки полиакетилен (1) и пленки, обработанной газообразной HCl (2). а — область $500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, б — ближняя ИК-область

Рис. 2. Изменение спектров поглощения в видимой области в процессе взаимодействия спиртового раствора полиакетилен с 40%-ным водным раствором HCl (соотношение объемов 4:6). Время реакции 0 (1), 20 (2), 65 (3), 150 (4) и 240 мин (5)

При низких глубинах додирования резко повышается вклад в процесс додирования побочных реакций. Можно предположить, что заряженные состояния, возникающие при обработке пленок полиацетилена HCl, вызваны не прямым взаимодействием полиацетилена с HCl, а додированием полиацетилена продуктами взаимодействия HCl с остатками катализатора [11], или взаимодействием HCl с гидроксильными и гидроперекисными группами окисленного полиацетилена по схеме, предложенной Фрумкиным для объяснения механизма образования на полисопряженных системах двойного электрического слоя [12].

Таким образом, можно утверждать, что непосредственное взаимодействие полиацетилена с HCl не сопровождается образованием заряженных состояний. Появление незначительной доли заряженных состояний при обработке HCl пленок полиацетилена вызвано действием примесей. Вероятно, взаимодействие полиацетилена с HCl протекает за счет образования комплекса с переносом заряда, например, комплекса полимерной цепи с протоном. В таких комплексах доля переноса заряда в основном состоянии значительно меньше единицы. Образование комплекса с переносом заряда позволяет объяснить низкую проводимость полиацетилена, обработанного HCl, и высокий коэффициент фотопреобразования на контакте с Al. Цис-транс-изомеризация является следствием образования комплекса и может быть использована для наблюдения за кинетикой процесса при использовании цис-полиацетилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. McDiarmid A. G., Kaner R. B., Mammone R. J., Heeger A. J. // J. phys. colloq. 1983. V. 44. P. 3.
2. Mammone R. J., McDiarmid A. G. // Synt. Met. 1984. V. 9. P. 143.
3. Pron A., Budrowski G., Prsytki Y. // Polymer. 1984. V. 24. № 8. P. 1294.
4. Tanaka M., Watanabe A., Watanabe A., Tanaka I. // J. Chem. Sci. 1981. V. 17. № 1-5. P. 131.
5. Horovitz B. // Sol. State Commun. 1982. V. 41. № 10. P. 729.
6. Chen Y. C., Ni F. L., Shiramatsu T., Izeng S. S. // Polymer Commun. 1984. V. 25. № 10. P. 345.
7. Tsukamoto J., Ohigashi H., Matsumura K., Takahashi A. // J. Appl. Phys. 1981. V. 2. P. 127.
8. Wegner G. // Makromolek. Chem. Suppl. 1981. № 4. S. 155.
9. Edwards J., Fisher R., Vincent B. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 3. S. 393.
10. Jolivet M., Cadene M., Abadie J. M., Abadie J. M., Rolland M. // Phys. Stat. Sol. A. 1984. V. 28. № 1. P. 257.
11. Pron A., Budrowski C. // Synth. Met. 1984/85. V. 10. P. 79.
12. Кучинский Е., Бурштейн Р., Фрумкин А. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. № 4. С. 441.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VI 1987

УДК 541.64 : 537.2

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ 1 — ПОЛИМЕР — МЕТАЛЛ 2

Гольдаде В. А., Воронежцев Ю. И., Пинчук Л. С.

Протекание термостимулированных токов в системах металл 1 — полимер — металл 2 (M₁ — П — M₂) приводит к электрической поляризации полимера, возникновению электретного состояния [1, 2]. Новый тип поляризованного состояния получил название металло полимерные электреты [3]. Изучение термостимулированных токов в системах M₁ — П — M₂