

УДК 541.64:547.314.2

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОДЕФЕКТНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

© 1994 г. В. М. Кобрянский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.11.93 г.

Изучены закономерности полимеризации ацетилена на металлокомплексных катализаторах. Предложена модель, связывающая содержание конформационных дефектов в поликацетилене с условиями формирования твердой фазы. Разработаны новые катализаторы и методы получения высоко-стабильных композиций поликацетилена с низким содержанием конформационных и химических дефектов. Показано, что такие композиции обладают высокой стабильностью по отношению к кислороду воздуха и высокой чувствительностью границы запрещенной зоны к температуре, давлению и лазерному излучению.

### ВВЕДЕНИЕ

Химия полимеров с системой сопряжения (ПСС) является большой самостоятельной областью полимерной науки. Термин ПСС объединяет полимеры различной структуры. К ним относятся линейные полимеры типа поликацетилена и сетчатые полимеры с графитоподобной структурой, полимеры, различающиеся по типу сопряжения и химическому составу. Несмотря на это, ПСС обладают целым комплексом общих свойств, связанных с наличием системы сопряжения. Для ПСС характерны низкий потенциал ионизации, высокое сродство к электрону и узкая энергетическая щель в спектре электронных возбуждений. Одним из наиболее важных свойств ПСС является склонность к образованию комплексов при взаимодействии с сильными донорами или акцепторами электронов. Этот процесс известен в литературе под названием допирование. Допирование приводит к появлению у ПСС целого комплекса новых электрофизических, электрохимических и оптических характеристик.

Нейтральные и допированные ПСС обладают рядом характеристик, имеющих большое практическое значение.

Нейтральные ПСС могут быть использованы для создания фотоизлучающих диодов и нового поколения цветных дисплеев, а в будущем – в качестве базовых материалов для создания оптического компьютера [1].

На основе допированных ПСС или с использованием реакций допирования показана возможность создания источников тока большой емкости и ионных конденсаторов, солнечных батарей и фотопреобразователей, заменителей цветных металлов и полупроводниковых материалов нового типа [1].

История развития физики и химии ПСС как области полимерной науки насчитывает почти 40 лет. Все эти годы в сотнях лабораторий во всем мире предпринимались попытки создания на основе ПСС материалов, пригодных для практического использования в новых областях электротехники и электроники. Однако, несмотря на все усилия, стабильные материалы с высокими функциональными характеристиками получены не были.

Опыт предыдущих лет показал, что ПСС обладают целым рядом принципиальных недостатков, затрудняющих создание материалов. Они, как правило, неплавки, нерастворимы, трудно перерабатываются в изделия и имеют низкую стабильность физических и химических параметров как в нейтральной, так и в дипированной формах. Кроме того, в целом ряде случаев неудовлетворительны и основные функциональные характеристики ПСС, такие, как величина проводимости, коэффициент фотопреобразования, электрохимическая емкость и т.д. [1].

В настоящей статье излагаются результаты работ в области химии поликацетилена, выполненных в отделе полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН за последние 10 лет. Поликацетилен подробно изучен и описан в литературе. Интерес к нему резко возрос 15 лет назад в связи с получением свободных пленок. Исследованию методов получения, электронной структуры и свойств поликацетилена посвящено большое количество работ [1]. Показана возможность его практического использования в целом ряде областей электроники, электротехники и оптики. Однако поликацетилен обладает одним очень серьезным недостатком – низкой стабильностью [2 - 4]. Многолетние попытки решения этой проблемы долгое время не давали результатов, что привело к

формированию представлений о высокой реакционной способности полиацетилена как одном из наиболее характерных его свойств. Это в свою очередь ставило под сомнение не только возможность практического использования полиацетилена в ближайшие годы, но и оказывало влияние на темпы развития всей области "синтетических металлов" [1].

Анализ литературы [1] показывает, что создание материалов для новых технологий на основе полиацетилена требует выполнения четырех основных условий: эти материалы должны быть высокомолекулярными; иметь высокую стабильность; перерабатываться с получением высокооднородных пленок или кристаллов; обладать высокими функциональными характеристиками.

В настоящей работе в большей или меньшей степени рассмотрены подходы к решению указанных проблем. Однако мировой опыт создания на основе ПСС стабильных материалов с высокими рабочими характеристиками показал, что решение каждой из проблем является самостоятельной задачей для каждого мономера и метода полимеризации. Попытки формального переноса достигнутых результатов с одного мономера или метода полимеризации на другой не приводят к положительным результатам. Это в большой степени определило построение работы.

В статье проведен анализ ряда фундаментальных проблем, решение которых необходимо для создания на основе полиацетилена стабильных материалов с высокими функциональными характеристиками.

### 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Анализ литературы по полимеризации ацетиленовых мономеров показывает, что классические методы анионной, катионной и радикальной полимеризации приводят к образованию низкомолекулярных полимеров со средним числом звеньев 10 - 20 [5, 6]. В то же время координационная полимеризация ацетилена и его производных на стереоспецифических и металлокомплексных катализаторах позволяет получать высокомолекулярные полиацетилены [7, 8]. Как правило, это объясняют тем, что в координационно связанных активных центрах прочность связей металл-мономер и металл-полимер слабо зависит от длины образующейся полимерной цепи.

В настоящей работе основное внимание уделено исследованию закономерностей металлокомплексной полимеризации ацетилена. Известны десятки различных каталитических систем, позволяющих получать высокомолекулярный полиацетилен [9 - 11]. Однако даже пленки полиацетилена, полученные по методу Ширакавы [9], труд-

но перерабатываются, легко окисляются на воздухе и обладают проводимостью, недостаточной для конкуренции с цветными металлами. Поэтому исследование механизма металлокомплексной полимеризации ацетилена проводилось с целью получения стабильных пленок полиацетилена с высокими функциональными характеристиками. В свою очередь анализ проблемы стабильности полиацетилена связан с исследованием его электронной структуры и реакционной способности, которые обсуждаются во втором и третьем разделах работы. Исходя из этого закономерности металлокомплексной полимеризации ацетилена рассматриваются в двух разделах работы. В настоящем разделе приведены закономерности полимеризации и методы формирования пленок, а в четвертом – обсуждаются принципы и методы направленного создания каталитических систем и условий полимеризации для получения стабильного полиацетилена с высокими функциональными характеристиками.

#### *Особенности синтеза и получения пленок полиацетилена на катализаторах Латинжера [10]*

Катализаторы Латинжера удобны в работе и позволяют получать полиацетилен в виде пленок, пластиночек или растворов и регулировать его электронную структуру [11].

Полимеризацию ацетилена проводили в полярных растворителях при 203 - 243 К на каталитических системах типа  $\text{NaBH}_4\text{-Co}(\text{NO}_3)_2$ . Максимальный выход полиацетилена на единицу массы катализатора наблюдался при молярном отношении  $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 4 : 1$ . Это соотношение, концентрация  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1.77 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в качестве растворителя и температура 233 К были приняты за стандартные условия.

Проведенные исследования показали, что во всем изученном диапазоне концентраций и температур полиацетилен образуется в виде суспензии или геля. Переход из суспензии в гель зависел от концентрации полиацетилена в растворе. При концентрации более 0.2 мас. % полиацетилен формировался в виде геля, обладающего тиксотропными свойствами. Перемешивание геля или обработка его ультразвуком способствовали понижению вязкости и переходу геля в суспензию. Прекращение перемешивания вызывало постепенное возрастание вязкости, и гель восстанавливался до первоначального вида [12].

Измерение размера частиц суспензии на лазерном дифрактометре показало, что перемешивание приводит к уменьшению среднего размера частиц. При перемешивании низкооборотной мешалкой средний размер частиц суспензии полиацетилена из стандартного синтеза падает со 120 до 55 мкм [12].

Было показано, что полученная таким образом супензия может быть использована для получения пленок полиацетилена. Способ получения пленок заключался в поливе обработанной ультразвуком супензии на горизонтально расположенные подложки. При высыхании супензии на подложке формировалась пленка полиацетилена. Этот метод позволял получать пленки без дефектов и трещин на поверхности различных материалов [12 - 14].

Исследование поверхности пленок на сканирующем электронном микроскопе показало (рис. 1), что пленки состоят из фибрилл. Фибриллы расположены хаотично, и пленки по своей морфологии напоминают войлок.

Сравнение размеров частиц супензии и индивидуальных фибрилл позволяет предположить, что каждая частица супензии состоит из десятков или сотен фибрилл, соединенных в рыхлые клубки.

В работах [12 - 14] предложен способ получения пластинок полиацетилена толщиной до нескольких миллиметров. Способ заключается в фильтровании супензии полиацетилена на разборном вакуумном фильтре с подвижной мембраной. Схематично фильтр изображен на рис. 2.

Выбор условий фильтрования позволял менять плотность образцов от 0.3 до 0.7 г/см<sup>3</sup>. Образцы низкой плотности (~0.1 г/см<sup>3</sup>) получали удалением растворителя на вакуумной установке при низких температурах.

#### *Исследование некоторых характеристик структуры полиацетилена*

Описанный выше метод получения пленок позволял получать пленки толщиной от 1.5 до 100 мкм.

На рис. 3 приведен ИК-спектр пленки полиацетилена, полученного в стандартных условиях. В спектре присутствуют полосы поглощения 460 и 740 см<sup>-1</sup>, характерные для цис-изомера полиацетилена, полоса 1010 см<sup>-1</sup>, соответствующая транс-изомеру, и слабая полоса 1370 см<sup>-1</sup>, относящаяся к дипированному полиацетилену. Обработка пленок газообразным NH<sub>3</sub> с последующей отмыкой C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH приводит к уменьшению интенсивности полосы 1370 см<sup>-1</sup>. В спектрах поглощения пленок полиацетилена в ближней ИК-области (12000 - 4000 см<sup>-1</sup>) также наблюдается фоновое поглощение, которое можно интерпретировать как признак слабого дипирования. Таким образом, наличие фонового поглощения в ближней ИК-области параллельно с наличием полосы 1370 см<sup>-1</sup> позволяет предположить, что в ходе синтеза наблюдается дипирование полиацетилена остатками катализатора. Однако глубина дипирования незначительна.

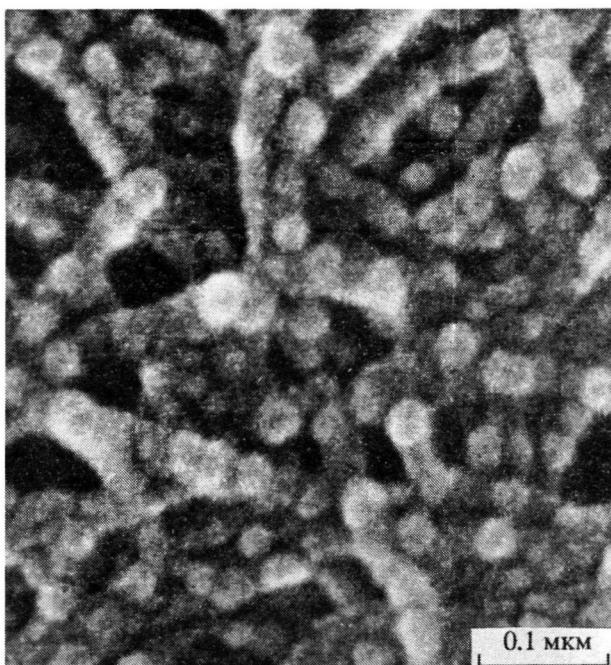


Рис. 1. Поверхность пленки стандартного полиацетилена. ×100000.

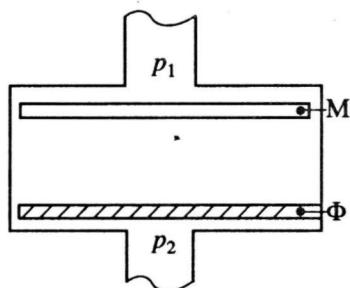


Рис. 2. Схема фильтра с подвижной мембраной.  $p_1$  – давление над мембраной,  $p_2$  – давление под фильтром, М – подвижная мембрана, Ф – пористый фильтр.

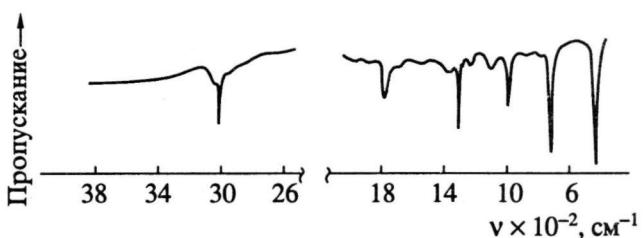


Рис. 3. ИК-спектр пленки полиацетилена. Толщина пленки 10 мкм.

Пленки полиацетилена толщиной более 1.5 мкм непрозрачны в видимой области. В литературе спектры поглощения полиацетилена в видимой области получали из спектров отражения

преобразованием Крамерса–Кронига или проводили исследования на тонких (~1000 Å) пленках, синтез которых осуществляли непосредственно на кварцевых подложках. В настоящей работе спектры поглощения в видимой области снимали на тонких пленках и разбавленной суспензии полиацетилена, стабилизированной в высоковязком растворе. Характеристики спектров подробно обсуждены во втором разделе работы. Здесь необходимо только отметить, что спектры поглощения полиацетилена из стандартного синтеза аналогичны спектрам пленок полиацетилена, полученного методом Ширакавы.

Для определения ММ было проведено хлорирование и бромирование полиацетилена. В результате получали полностью или частично растворимые полимеры, ММ которых определяли на гель-хроматографе с калибровкой по ПВХ. Для бромирования использовали суспензию полиацетилена непосредственно после полимеризации в  $C_2H_5OH$ . Хлорирование суспензии полиацетилена проводили с предварительной заменой растворителя на хлороформ. Проведенные исследования показали, что, регулируя условия полимеризации, можно получать хлорированные и бромированные полимеры с  $M = (5 - 170) \times 10^3$ .

Наличие остатков тяжелых металлов является дополнительным препятствием для практического использования полиацетилена. В работе исследовали различные методы очистки полиацетилена от остатков катализатора. Было показано, что наиболее эффективным методом очистки полиацетилена от остатков катализатора является промывка суспензии концентрированной HCl. Наличие ионов  $Co^{2+}$  в промывном растворе приводит к характерной сине-зеленой окраске. Спектрально регистрируется концентрация ионов более  $5 \times 10^{-7}$  моль/л. Этот метод позволяет довести содержание остатков катализатора в полиацетилене ниже пределов чувствительности стандартного элементного анализа (~0.05%).

Проведенные исследования показали, что полиацетилен, полученный на катализической системе  $NaBH_4$ – $Co(NO_3)_2$  и некоторых других катализаторах Латиньера, по своим характеристикам близок к полиацетилену, полученному по методу Ширакавы.

#### *Методы получения композиций полиацетилена разной морфологии*

Композиции полиацетилена получали полимеризацией ацетилена в растворах насыщенных полимеров. Для сравнения получали композиции аналогичного состава смешением суспензий чистого полиацетилена с соответствующими растворами насыщенных полимеров.

Полимеризацией в растворах с использованием катализаторов Латиньера были получены композиции полиацетилена с поливинилбутира-

лем (ПВБ), ПВА, поливинилпирролидоном и со-полимерами поливинилпирролидона с ПММА. Выбор насыщенных полимеров определялся растворимостью в  $C_2H_5OH$  или ДМФА и предполагаемыми поверхностно-активными свойствами. Исследования структуры, морфологии и некоторых свойств полученных композиций показали, что полимеризация ацетилена в растворах всех использованных полимеров приводит к образованию полиацетилена с молекулярной структурой, близкой к структуре чистого полиацетилена. Однако наблюдается целый ряд отличий в морфологии, реакционной способности и некоторых параметрах электронной структуры.

Проведенные на примере полимеризации в растворе ПВБ исследования показали [15], что в условиях, близких к стандартным, наблюдается увеличение растворимости композиций с ростом концентрации ПВБ в растворе. Границная концентрация ПВБ в реакционном растворе при всех остальных стандартных условиях 1.5 мас. %. Ниже этой концентрации в результате полимеризации образуется гель с характеристиками, близкими к чистому полиацетилену. При более высоких концентрациях наблюдается образование окрашенных растворов.

Для исследования структуры композиций полиацетилена, полученных в разных условиях, готовили пленки толщиной от 2 до 250 мкм. Пленки формировали из соответствующих растворов или суспензий поливом на горизонтально расположенные, неподвижные или вращающиеся подложки. Суспензии предварительно подвергались интенсивному перемешиванию или обработке ультразвуком.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности пленок полученных композиций показало, что увеличение растворимости композиций коррелирует с изменением их морфологии [16, 17]. При концентрациях ПВБ в реакционном растворе менее 0.6 мас. % в композициях наблюдается образование фибрилл, параметры которых близки к параметрам фибрилл в чистом полиацетилене. Увеличение концентрации ПВБ до 0.9 – 1.2 мас. % приводит к тому, что фибриллы становятся толще и короче. Дальнейшее повышение концентрации ПВБ приводит к формированию частиц с незначительной анизотропией, которые в дальнейшем мы будем называть глобулами, и, наконец, при концентрациях ПВБ в растворе более 1.8 мас. % никаких образований наблюдать не удается вплоть до увеличения 100 000. Образующиеся в этих условиях композиции полностью растворимы и по внешним признакам напоминают растворы чистого ПВБ.

Разработанные методы были использованы для получения соответствующих пленок, пластины и растворов полиацетилена и его композиций, которые служили объектами исследования в последующих разделах работы.

## 2. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ

Теоретическому и экспериментальному исследованию электронной структуры полиацетилена в литературе посвящено множество работ. Это связано как с высокими функциональными характеристиками полиацетилена, представляющими практический интерес, так и с необходимостью развития теоретических представлений об электронной структуре полиеновой цепи, в которой основное состояние вырождено, что приводит к возможности возникновения устойчивых нелинейных возбуждений – солитонов.

Долгое время экспериментальные и теоретические исследования полиацетилена находились в некотором отрыве друг от друга. Вероятно, это было связано с резким различием между модельными структурами, которые лучше поддавались теоретическому анализу в отсутствие дефектов, и экспериментальными образцами полиацетилена, параметры электронной структуры которых определялись наличием конформационных, химических и надмолекулярных дефектов.

В настоящей работе проводили экспериментальное исследование электронной структуры различных типов полиацетилена в основном методами электронной спектроскопии.

### Электронные спектры поглощения полиацетилена

Анализ литературы показывает, что ширина запрещенной зоны нейтрального *транс*-полиацетилена зависит от метода получения и находится в интервале 2.0 - 1.4 эВ. Положение и форма полос поглощения в электронных спектрах различных модификаций полиацетилена отличаются в очень широких пределах. Сравнение характеристик электронных спектров поглощения полиацетилена, полученных различными методами, с имеющимися данными об их электронной структуре, морфологии, молекулярной массе и содержании дефектов позволяет предположить, что содержание в полиацетилене молекул или их фрагментов с различной шириной запрещенной зоны зависит главным образом от кристаллической структуры и морфологии полиацетилена, а также от содержания конформационных и химических дефектов [18, 19]. Зависимость от длины цепи проявляется только для низкомолекулярных образцов.

В работе исследовали электронные спектры поглощения полиацетилена и композиций полиацетилен-ПВБ разной морфологии. На рис. 4а приведен спектр поглощения суспензии фибрillлярного полиацетилена из стандартного синтеза. Видно, что в спектре присутствует полоса *цик*-формы полиацетилена с двумя колебательными максимумами при 18 000 и 16 400 см<sup>-1</sup> и

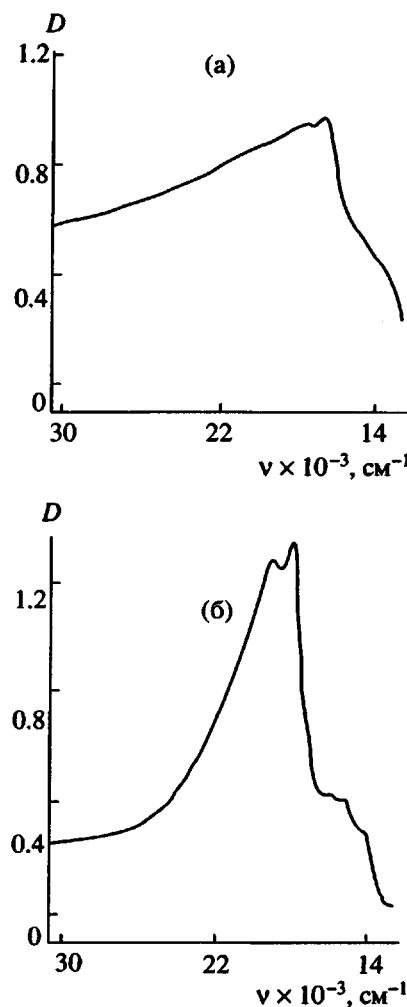


Рис. 4. Спектры поглощения суспензии полиацетилена в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (а) и композиции полиацетилен-ПВБ в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (б).

плечо *транс*-формы полиацетилена в области 16000 - 12000 см<sup>-1</sup> без колебательной структуры. Видно также, что коротковолновый спад основной полосы поглощения медленно затухает с увеличением частоты и поглощение распространяется в УФ-область.

Были получены образцы полиацетилена с фибрillами диаметром от 200 до 900 Å. Исследование их спектров поглощения показало, что наблюдается тенденция к длинноволновому смещению полос поглощения при увеличении диаметра фибрill.

Спектры поглощения композиций полиацетилена фибрillлярной морфологии близки к спектрам поглощения чистого полиацетилена. Однако переход к композициям с глобулярной морфологией и растворимым компонентом сопровождается значительными изменениями всех параметров их спектров поглощения [16, 17]. На рис. 4б приведен спектр поглощения растворимой композиции полиацетилен-ПВБ, полученной

полимеризацией в 1.5%-ном растворе ПВБ. Видно, что, несмотря на общее сходство со спектрами полиацетилена фибриллярной морфологии, этот спектр смещен на  $2000 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область и больше напоминает спектры индивидуальных полиенов в растворах.

Сравнение полученных значений частот поглощения полиацетилена с литературными данными показывает, что положение максимумов в оптических спектрах поглощения полиацетилена совпадает для любых образцов близкой морфологии, независимо от метода получения полиацетилена и способа регистрации спектров поглощения [16, 17].

Анализ полученных результатов позволяет выделить три важные особенности электронных спектров поглощения полиацетилена в зависимости от их морфологии.

- Переход от фибриллярного полиацетилена к растворимым формам сопровождается смещением максимумов полос поглощения *цис*- и *транс*-форм в коротковолновую область.

- В образцах растворимых композиций полиацетилена наблюдается колебательная структура полос поглощения для *цис*- и *транс*-форм.

- Переход от образцов полиацетилена фибриллярной морфологии к растворимым композициям сопровождается значительным сужением полос поглощения за счет уменьшения интенсивности поглощения в области коротковолнового спада. При этом полосы поглощения растворимых композиций напоминают полосы поглощения индивидуальных полиенов в растворах, смещенные в длинноволновую область.

#### *Анализ ширины запрещенной зоны в полиацетилене*

Анализ зонной структуры полиацетилена основан на теории электронной структуры полиеновой цепи и спектроскопии индивидуальных полиенов. Согласно существующим представлениям, в полиеновой цепи бесконечной длины должна существовать запрещенная зона, обусловленная альтернированием длин связей и межэлектронным корреляционным взаимодействием. Для коротких полиенов теоретические расчеты зонной структуры, как правило, хорошо совпадают с экспериментом. Теоретически и экспериментально показано, что нижнее возбужденное состояние в коротких полиенах имеет  $A_g$ -симметрию [20, 21].

Полученные в настоящей работе результаты позволяют утверждать, что межзонный оптический переход в полиацетилене имеет ту же природу, что и длинноволновый дипольный переход в коротких полиенах. Это предположение подтверждается плавным изменением характеристик оптического перехода при переходе от фибрил-

лярного полиацетилена к растворимым композициям и близкими значениями приведенных интенсивностей полос оптического поглощения для полиацетилена и коротких полиенов.

Порядок расположения зон возбужденных состояний в твердом полиацетилене может меняться относительно их расположения в индивидуальной развернутой полиеновой цепи за счет различной электронной поляризуемости окружения. Причем наиболее сильное смещение при переходе к твердому телу должны претерпевать зоны, связанные с большими дипольными моментами переходов. Качественно величину смещения полосы поглощения межзонного перехода в полиацетилене относительно ее положения в идеализированной развернутой полиеновой цепи в вакууме можно оценить в предположении, что механизм взаимодействия дипольного момента электронного перехода со средой при переходе от коротких полиенов в растворе к твердому, частично кристаллическому полиацетилену не меняется. Для коротких полиенов зависимость смещения частоты оптического перехода от электронной части диэлектрической проницаемости  $\chi = n^2$  растворителей можно записать в виде

$$\Delta v_{i-j} = K \left( \frac{1}{\chi_i} - \frac{1}{\chi_j} \right),$$

где  $\Delta v_{i-j}$  – смещение частоты при переходе от растворителя  $i$  к растворителю  $j$ ;  $K$  – константа;  $\chi_i$  и  $\chi_j$  – диэлектрические проницаемости растворителей  $i$  и  $j$  соответственно.

Проведенные по данным для индивидуальных полиенов расчеты позволили определить значение константы  $K$  для различных пар растворителей. Среднее значение  $K$  оказалось равным  $31\,877 \text{ см}^{-1}$ .

Найденный коэффициент был использован для оценки смещения величины запрещенной зоны при переходе от полиеновой цепи в вакууме к твердому полиацетилену. Проведенные расчеты показали, что переход от вакуума к кристаллическому полиацетилену с диэлектрической проницаемостью  $\chi = 7$  должен приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны на  $27\,323 \text{ см}^{-1}$ .

Проведенный анализ позволяет связать положение полос оптического поглощения различных типов полиацетилена с их морфологией. Эта связь реализуется через изменение эффективной диэлектрической проницаемости по механизму размерного эффекта [16, 17]. Другими словами, смещение полос поглощения в УФ-область при переходе от фибриллярного полиацетилена к растворимым композициям связано с переходом от условий поглощения в твердой фазе к поглощению в растворах.

Проведенные исследования показали также, что переход от фибриллярного полиацетилена к растворимым композициям сопровождается

сужением полосы поглощения межзонного перехода за счет уменьшения интенсивности коротковолнового спада. Сужение хорошо видно при сравнении рис. 4а и 4б. Коротковолновое поглощение свидетельствует о наличии в структуре полиацетилена коротких блоков сопряжения. Поэтому можно утверждать, что в фибрillярном полиацетилене присутствует значительно больше коротких блоков сопряжения, чем в полиацетилene, входящем в состав растворимых композиций.

#### *Электронные спектры поглощения допированного полиацетилена*

Допирование полиацетилена электронодонорными и электроноакцепторными соединениями приводит к уменьшению интенсивности межзонного перехода, появлению поглощения в области  $6000\text{ см}^{-1}$  и трех полос поглощения в ИК-области при  $1370$ ,  $1280$  и  $900\text{ см}^{-1}$ .

В качестве допирующих агентов в работе использовали  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ . Допирование осуществляли на готовых пленках полиацетилена или на его растворах из газовой фазы или из раствора. Более однородное распределение допирующих агентов наблюдалось при допировании суспензии или раствора с последующим формированием пленок. Контроль однородности додирования проводили на сканирующем электронном микроскопе по изменению размера частиц полиацетилена на внешней поверхности пленок.

Проведенные исследования показали, что использованные в работе методы додирования пленок приводят к неоднородному распределению заряженных состояний по толщине пленок. Однако никаких зависимостей спектральных характеристик полиацетилена в области  $6000\text{ см}^{-1}$  от условий додирования установить не удалось.

Было проведено сравнение спектральных характеристик в области  $6000\text{ см}^{-1}$  для образцов композиций полиацетилена разной морфологии. Полимеризационные и смесевые композиции додировали  $\text{I}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в растворах с последующим формированием пленок. Показано, что додирование растворимых композиций полиацетилена приводит к появлению в ближней ИК-области значительно более узкой полосы, чем додирование образцов фибрillярной морфологии. Ширина полос поглощения, возникающих в области  $6000\text{ см}^{-1}$ , коррелирует с шириной полос межзонных переходов в нейтральных образцах полиацетилена.

В литературе приведены результаты исследования электронных переходов в додированных полиенах различной длины. Показано, что додирование приводит к уменьшению интенсивности дипольного перехода и появлению полос поглощения в длинноволновой области. Зависимость положения этих полос от числа двойных связей

аналогична наблюдаемой для основного дипольного перехода в нейтральных полиенах.

Анализ полученных результатов и литературных данных позволяет предположить, что положение и форма полосы в области  $6000\text{ см}^{-1}$  для додированного полиацетилена определяются двумя основными факторами. Коротковолновый спад связан с наличием в полиацетилене коротких блоков сопряжения, а длинноволновый спад зависит от уровня проводимости и морфологии частиц, которая влияет на форму полосы по механизму размерного эффекта [16, 17].

### 3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

#### *Закономерности окисления полиацетилена*

В настоящем разделе приведены результаты исследования закономерностей окисления пленок полиацетилена, полученных по методу, описанному в первом разделе работы.

Было показано, что хранение пленок полиацетилена на воздухе при комнатной температуре сопровождается поглощением кислорода и увеличением массы пленок на 35% в течение четырех месяцев. В ИК-спектрах пленок при этом появляются полосы карбонильных групп, несимметричных двойных связей (полосы  $1720$ ,  $1680$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ ), гидроксильных и гидроперекисных групп (полоса  $3450\text{ см}^{-1}$ ). Концентрация двойных связей уменьшается, что наблюдается по полосам  $740\text{ см}^{-1}$  для цис-полиацетилена и  $1010\text{ см}^{-1}$  для транс-полиацетилена [4].

Проведенные исследования показали, что механизм начального этапа окисления зависит от температуры. При комнатной температуре на начальном этапе наблюдается образование карбонильных групп без расхода двойных связей. В интервале температур  $90 - 140^\circ\text{C}$  на начальном этапе окисления соблюдаются линейная зависимость между ростом концентрации карбонильных групп и уменьшением концентрации двойных связей.

Во всем изученном диапазоне температур ( $20 - 200^\circ\text{C}$ ) окисление цис-формы полиацетилена сопровождается цис-транс-изомеризацией, причем скорость изомеризации превышает скорость окисления.

Для пленок толщиной от 4 до 30 мкм окисление протекает равномерно по толщине, т.е. окисление не лимитируется диффузией кислорода в межфибрillярное пространство. Сравнение скорости окисления пленок, суспензии и геля полиацетилена в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  показало, что переход от пленок к суспензии и далее к гелю приводит к резкому уменьшению скорости окисления.

Было показано, что окисление протекает в две стадии. На первой происходит присоединение кислорода к полиацетилену без образования

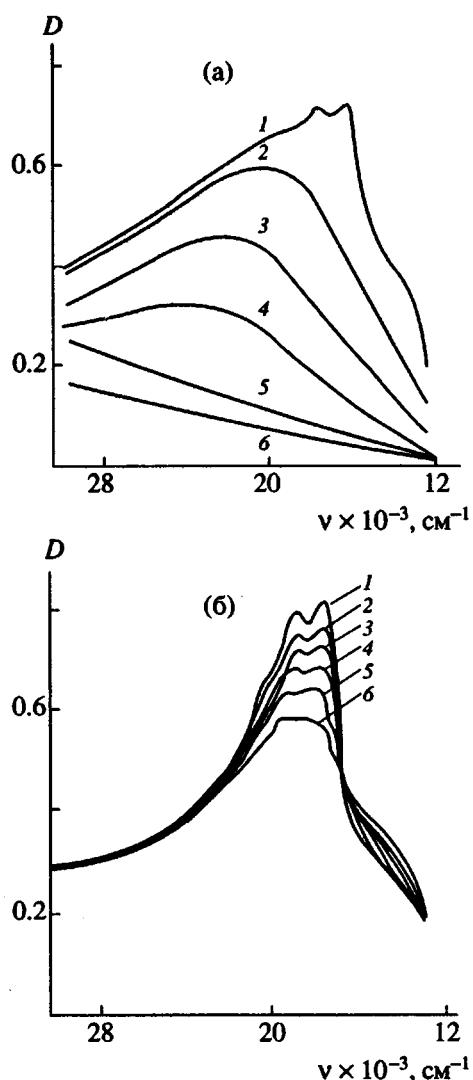


Рис. 5. Спектры поглощения пленки ПВБ толщиной 50 мкм, содержащей 0.5% полиацетилена из стандартного синтеза (а) и 0.5% растворимой формы полиацетилена (б).

низкомолекулярных продуктов. Вторая стадия протекает только при высоких температурах и сопровождается деструкцией окисленного полимера.

Энергию активации первой стадии окисления полиацетилена определяли в предположении, что, за исключением начального этапа, процесс описывается кинетикой реакции первого порядка (линейные анаморфозы в полулогарифмических координатах для расхода двойных связей и накопления карбонильных групп). При комнатной температуре на начальных участках анаморфоз наблюдается перегиб; с ростом температуры перегиб смещается к началу координат и при температурах более 110°C вообще не наблюдается.

Проведенные исследования позволяют описать процесс окисления пленок полиацетилена.

Окисление пленок толщиной до 30 мкм и плотностью до 0.7 г/см<sup>3</sup> протекает равномерно по толщине образцов. Начальный этап окисления проходит на поверхности фибрилл практически сразу после помещения пленок в атмосферу воздуха или кислорода. Он сопровождается образованием на поверхности комплексов с кислородом, перекисных и гидроперекисных соединений и уменьшением концентрации двойных связей. Этот процесс на поверхности протекает очень быстро.

Дальнейшее окисление протекает в двух направлениях. На поверхности фибрилл развивается глубокое окисление, сопровождающееся образованием карбонильных групп. При комнатной температуре на воздухе процесс протекает за 6 - 8 сут. Параллельно с этим начинается *цис-транс*-изомеризация молекул полиацетилена. Изомеризация вызывается кислородом и потому начинается вблизи поверхности. В то же время изомеризация является процессом структурной перестройки и облегчает диффузию кислорода в объем фибрилл. Таким образом, окисление постепенно смещается в объем.

Предложенная модель позволяет объяснить различие механизмов окисления полиацетилена при комнатной и повышенных температурах. При комнатной температуре переход окисления в объем фибрилл лимитируется процессом *цис-транс*-изомеризации. При этом первые 3 - 4 дня окисление протекает только на поверхности. При повышенных температурах скорость изомеризации возрастает за счет увеличения вклада термической изомеризации. В данном случае окисление с самого начала переходит в объем фибрилл.

#### Оценка стабильности композиций полиацетилена

В работе проведено сравнение стабильности пленок композиций полиацетилена разной морфологии методами оптической спектроскопии [22 - 24].

На рис. 5а приведены спектры поглощения пленки из смесевой композиции полиацетилен-ПВБ, содержащей 0.5 мас. % полиацетилена из стандартного синтеза, снятые в ходе ее старения на воздухе при комнатной температуре. Из рис. 5а видно, что интенсивность полосы поглощения в области 22 000 - 12 000  $\text{cm}^{-1}$  падает параллельно со смещением максимума в коротковолновую область. Полоса поглощения полностью исчезает в течение 6 месяцев.

Наблюдаемые в спектрах поглощения изменения связаны с окислением полиацетилена и полностью коррелируют с характерными изменениями в ИК-спектрах [22, 23]. Смещение в ходе окисления максимума поглощения в коротковолновую область свидетельствует об уменьшении длины блоков сопряжения.

На рис. 5б приведены спектры поглощения пленки из растворимой композиции полиацетилен-ПВБ, содержащей 0.5 мас. % полиацетилен и полученной полимеризацией ацетилена в растворе, содержащем 1.5 мас. % ПВБ. Как видно, полиацетилен окисляется медленно. За 9 месяцев интенсивность полосы поглощения снижается меньше, чем на 10%. Видно также, что эти изменения интенсивности частично обусловлены не окислением, а *цис-транс*-изомеризацией полиацетиленов.

Сравнение спектров, представленных на рис. 5, показывает, что переход от фибриллярного полиацетилен к его растворимым формам сопровождается изменением характера и скорости окисления. Показано, что скорость окисления коррелирует с интенсивностью коротковолнового спада полосы поглощения межзонного перехода: чем меньше интенсивность коротковолнового спада, тем выше стабильность.

Максимальная стабильность для композиций, полученных на катализаторах Латинжера, наблюдается для растворимой композиции полиацетилен-ПВБ, полученной полимеризацией в 2.5%-ном растворе ПВБ. Поглощение в области коротковолнового спада связано с короткими блоками сопряжения. Эти блоки, по-видимому, образуются за счет дефектов. Следовательно, стабильность полиацетиленов обратно пропорциональна их концентрации.

В работе было проведено сравнение стабильности пленок композиций полиацетилен, содержащих додированный полиацетилен разной морфологии. Оценку стабильности проводили по изменению интенсивности полос поглощения в области  $6000 \text{ см}^{-1}$ , возникающих при додировании полиацетиленов.

Додированные пленки на основе растворимых композиций полиацетилен в десятки раз стабильней додированных пленок, содержащих полиацетилен фибриллярной морфологии. Для некоторых образцов растворимых композиций полоса поглощения  $6000 \text{ см}^{-1}$  сохранялась неизменной более года. В то же время для додированной пленки аналогичного состава, но содержащей полиацетилен фибриллярной морфологии, полоса поглощения исчезала в течение 20 сут. Окисление додированных пленок полиацетиленов при комнатной температуре на воздухе протекает медленнее, чем нейтральных, и сопровождается гибелю заряженных состояний.

Приведенные в этом разделе результаты имеют исключительно важное значение для создания на основе полиацетилен стабильных материалов. Впервые показана возможность резкого повышения стабильности чистого и додированного полиацетиленов и предложен метод прогнозирования стабильности по форме полос поглощения в электронных спектрах.

### *Додирование полиацетилен протонными кислотами*

Процесс взаимодействия полиацетилен с протонными кислотами многократно описан в литературе [25 - 27]. Однако многие детали взаимодействия оставались невыясненными. В настоящей работе проведено сравнительное исследование взаимодействия протонных кислот разного типа с полиацетиленом различной морфологии [28, 29].

Взаимодействие пленки или геля стандартного полиацетилен фибриллярной морфологии с кислотами типа  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  (кислоты-окислители) сопровождается увеличением проводимости, уменьшением интенсивности межзонного перехода, появлением поглощения в области  $6000 \text{ см}^{-1}$  и трех характерных полос в ИК-области. Такие изменения характерны для классического процесса додирования.

Аналогичные изменения наблюдаются и при взаимодействии стандартного полиацетилен фибриллярной морфологии с  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  (кислоты-неокислители). Различие в поведении этих двух групп кислот по отношению к стандартному полиацетилену проявляется лишь в том, что при взаимодействии с кислотами-неокислителями глубина додирования и уровень проводимости полиацетилен остается достаточно низкими ( $10^{-2} \cdot 10^{-3} \text{ См}/\text{см}$ ).

Взаимодействие полиацетилен из растворимых композиций с этими же двумя группами кислот приводит к другим результатам: оно сопровождается спектральными изменениями, характерными для классического додирования и аналогичными наблюдаемыми для стандартного полиацетилен.

В то же время взаимодействие растворимых композиций полиацетилен с протонными кислотами-неокислителями не сопровождается процессом додирования. Как видно из рис. 6, взаимодействие растворимой композиции, полученной в 1.5%-ном растворе ПВБ с  $\text{HCl}$  в растворе, приводит к *цис-транс*-изомеризации. Никакого уменьшения интенсивности межзонного перехода и появления характерных для процесса додирования полос в ИК-области не наблюдается. Показано, что скорость изомеризации увеличивается с ростом концентрации  $\text{HCl}$  в растворе.

Полученные результаты позволяют предположить, что механизм взаимодействия полиацетилен с протонными кислотами-неокислителями зависит от содержания дефектов в полиацетилене; в случае стандартного полиацетилен фибриллярной морфологии в спектрах появляются полосы, характерные для додирования только полиеновых молекул, содержащих дефекты. Конформационные дефекты сопровождаются деформацией двойных связей полиеновой цепи, что приводит к уменьшению потенциала

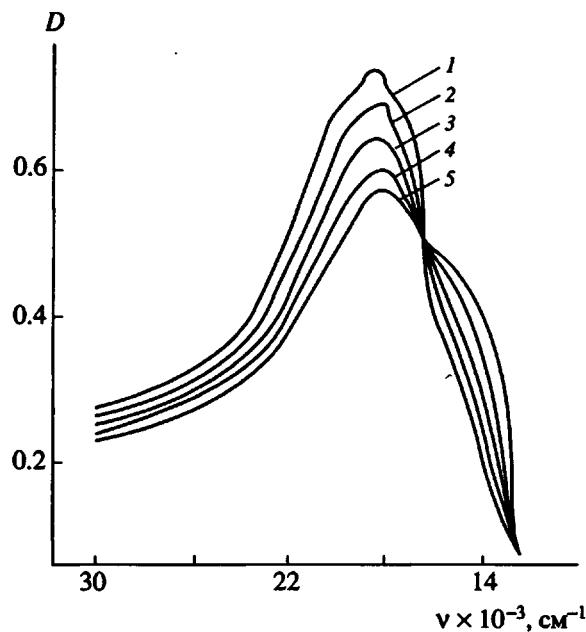


Рис. 6. Спектры поглощения полиацетилена в ходе взаимодействия с 24%-ной HCl в растворе. 1 – 0, 2 – 20, 3 – 65, 4 – 150, 5 – 240 мин.

ионизации и росту сродства к электрону. Возможно, такие молекулы могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях с участием протона по схеме



Химические дефекты типа гидроксильных или гидроперекисных групп также могут вступать в реакции с кислотными протонами с образованием заряженных состояний по схеме



Таким образом, допирование полиацетилена протонными кислотами-неокислителями протекает с участием химических или конформационных дефектов. В отсутствие дефектов такой тип взаимодействия невозможен. В этом случае проявляется новый тип взаимодействия, который не сопровождается изменением зонной структуры. Вероятно, наблюдается комплексообразование полиеновой цепи с протоном, которое приводит к *цис-транс*-изомеризации. Комплексообразование должно наблюдаться для всех типов протонных кислот. Однако в случае протонных кислот-окислителей или стандартного полиацетилена оно маскируется допированием.

#### 4. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНАХ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОДЕФЕКТНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Анализ литературных данных и результаты, полученные в нашей работе, показывают, что

стабильность и функциональные характеристики всех типов полиацетиленов, и в особенности полиацетилена, экстремальным образом зависят от содержания дефектов. Отсутствие должного внимания к проблеме дефектов в полиацетиленах в литературе в предыдущие годы объясняется достаточно просто. Экстремальная зависимость от содержания дефектов проявляется только для образцов с достаточно низким содержанием дефектов. Методы получения таких образцов появились только в последние годы.

В настоящем разделе проведен анализ механизмов возникновения различных типов дефектов в растворимых и нерастворимых полиацетиленах. Все возможные типы дефектов разделены на три группы: химические, конформационные и надмолекулярные.

#### *Механизм образования дефектов в растворимых полиацетиленах*

Анализ литературных данных показывает, что на первой стадии при полимеризации в растворе с образованием растворимых полиацетиленов первичные химические и конформационные дефекты возникают как результат реакций обрыва цепи и побочных реакций.

Следующая стадия, которая может приводить к формированию дефектов в растворимых полиацетиленах, – формирование твердой фазы в процессе осаждения полиацетиленов или формирования твердого тела (пленок, пластинок и т.д.).

Было проведено исследование процесса формирования твердой фазы для полифенилацетилена (ПФА) в ходе его осаждения из растворителя в осадитель [30]. Опыты проводили следующим образом. Готовили 5–25%-ные растворы ПФА в различных растворителях. Растворы помещали в капельную воронку с двумя кранами. Капельную воронку соединяли с кюветой, в которой находился осадитель. Все устройство помещали в камеру с фотоумножителем. При попадании капли раствора полимера в осадитель начинался процесс формирования твердой фазы. Возникающее при этом свечение регистрировалось фотоумножителем. Показано, что интенсивность свечения зависит от соотношения концентраций и природы растворителя и осадителя. Например, переход от метанола к бутанолу приводит к уменьшению интенсивности свечения в 3–4 раза. С помощью оптических фильтров показано, что основная часть интенсивности свечения приходится на видимую область. Вероятно, возникающее при осаждении ПФА свечение является хемилюминесценцией, а первичные возбуждения вызваны напряжениями, возникающими при деформации макромолекул в ходе формирования твердой фазы.

*Механизм полимеризации ацетилена  
на металлокомплексных катализаторах.  
Влияние условий формирования твердой фазы  
на формирование дефектов*

В первом разделе настоящей работы было показано, что при полимеризации ацетилена на катализаторах Латинжера морфология образующихся частиц зависит от вязкости среды. В средах с низкой вязкостью полимеризация приводила к образованию полиацетилена фибрillлярной морфологии. При увеличении вязкости форма частиц менялась до глобулярной и наблюдалось образование растворимых композиций. В этом разделе рассмотрены спектры поглощения полиацетилена в процессе полимеризации в зависимости от вязкости среды [31]. Использовали специальные кюветы, которые позволяли менять толщину оптического слоя в процессе полимеризации и наблюдать спектры поглощения при конверсиях от 0.01 до 100% [32].

На рис. 7а приведены спектры поглощения реакционной смеси в процессе полимеризации ацетилена в низковязкой среде. Условия полимеризации, характерные для получения стандартного полиацетилена описаны в первом разделе. Интервал между спектрами 8 мин. Из рис. 7 видно, что в начальный момент полимеризация приводит к появлению полос поглощения, характерных для коротких полиенов. В ходе полимеризации наблюдается их трансформация в полосы, характерные для *цис*-полиацетилена.

На рис. 7б приведены спектры поглощения реакционной смеси при полимеризации ацетилена в высоковязкой среде (1.8 мас. % ПВБ). Все остальные условия полимеризации аналогичны условиям стандартного синтеза. Из рис. 7б видно, что в высоковязкой среде характерный спектр *цис*-полиацетилена появляется с самого начала полимеризации. При этом параметры спектров не меняются с глубиной полимеризации.

Различные зависимости параметров спектров поглощения от глубины полимеризации для сред разной вязкости можно объяснить различиями в условиях формирования твердой фазы. Во втором разделе работы было показано, что положение полос поглощения в спектрах полиеновых молекул и полиацетилена зависит не только от длины полиеновой цепи, но и от агрегатного состояния и размера частиц. Из рис. 7 видно, что полимеризация в низковязкой среде начинается с образования свободных полиеновых молекул: наблюдаются спектры поглощения, характерные для индивидуальных полиенов. В процессе полимеризации свободные цепи объединяются в фазу, при этом полосы поглощения смещаются в длинноволновую область. В высоковязкой среде процесс полимеризации не сопровождается образованием свободных цепей. Твердая фаза полиацетилена появляется на ранних стадиях полимеризации.

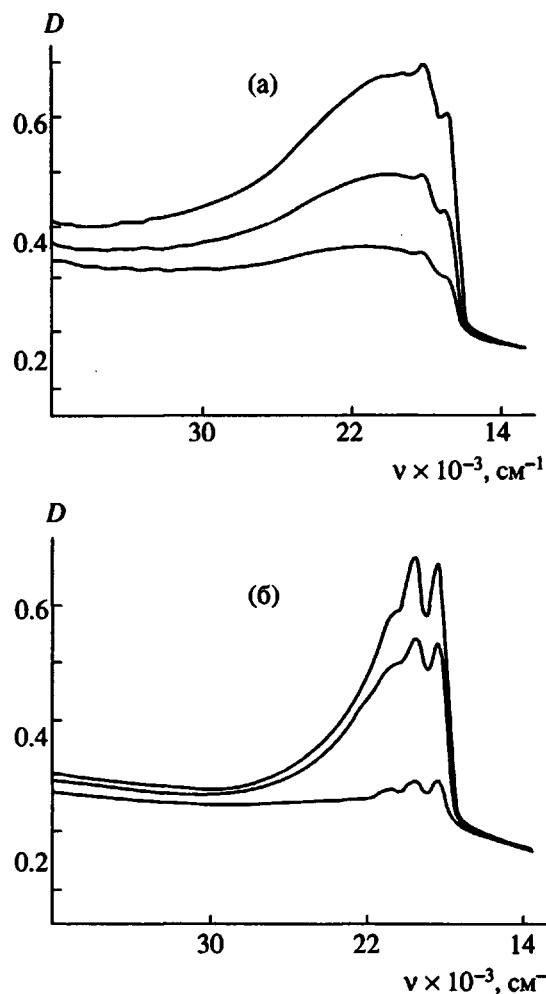


Рис. 7. Спектры поглощения при полимеризации ацетилена в  $C_2H_5OH$  (а) и в 1.8%-ном ПВБ (б). Интервал между спектрами 8 мин.

Анализ результатов, полученных в работе, позволяет предложить механизм полимеризации ацетилена на металлокомплексных катализаторах: главную роль в нем играют условия формирования твердой фазы, от которых зависят морфология, электронная структура и содержание дефектов в полиацетилене. Основными параметрами, определяющими эти условия, являются подвижность каталитических центров и отношение скорости полимеризации к скорости образования твердой фазы [33].

Для фиксированной концентрации катализатора, температуры, вязкости среды и концентрации ацетилена приведенная скорость роста цепи ( $v_p/c_k$ ) есть константа, в то время как приведенная скорость образования твердой фазы ( $v_t/c_k$ ) зависит от концентрации каталитических центров  $c_k$ . В рамках такого предположения можно выделить четыре различных случая полимеризации: 1) концентрация и подвижность каталитических центров очень низки; 2) концентрация каталитических центров очень низкая, но их подвижность

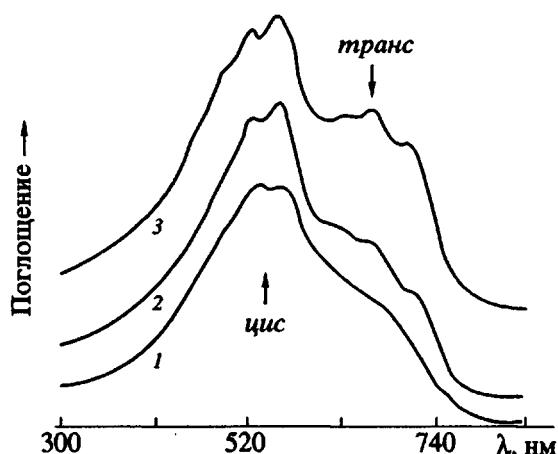


Рис. 8. Спектры поглощения композиций полиацетилена, полученных в 1.5%-ном ПВБ на катализаторах: 1 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ ; 2 – комплекс соли Со с краун-эфиrom; 3 – биядерный комплекс Re.

высокая; 3) концентрация каталитических центров и их подвижность очень высокие; 4) высокая концентрация каталитических центров, но низкая их подвижность.

Наиболее важным для понимания механизма получения низкодефектного полиацетилена является первый случай. Каталитические центры расположены в высоковязкой или твердой среде на достаточно большом удалении друг от друга. Рост цепи на каждом активном центре приводит к образованию фрагмента полиеновой цепи. При достижении достаточной длины такие фрагменты или предварительно соединившиеся с ближайшими соседями, или независимо друг от друга начинают складываться с образованием зародыша частиц. Зародыш состоит из одной или нескольких коротких полимерных цепей, не содержащих дефектов. Дальнейший рост полимерных цепей осуществляется параллельно с ростом размера частицы, т.е. каждое мономерное звено одновременно присоединяется к активному центру и встраивается в структуру частицы. Описанный случай соответствует полимеризации в высоковязком растворе ПВБ.

Из описанной выше модели следует, что критерием высокого качества и отсутствия дефектов в полиацетилене является отсутствие свободных полиеновых молекул на всех стадиях формирования полиацетилена. Свободные полиеновые цепи во всех случаях образуют лишь частично кристаллическое твердое тело с большим количеством конформационных дефектов. Конформационные дефекты очень реакционноспособны и образуют химические дефекты за счет реакций с внешними реагентами или взаимодействия между полиеновыми цепями.

Эта модель металлокомплексной полимеризации ацетилена была использована для направленного создания катализатора, наилучшим образом удовлетворяющего требованиям низкой дефектности полиацетилена. Были созданы два новых класса катализаторов полимеризации ацетилена на основе биядерных комплексов Re и комплексов переменно-валентных металлов с краун-эфирами. С использованием катализатора на основе Re получены сверхстабильные и низкодефектные композиции полиацетилен-ПВБ [34]. На рис. 8 приведены спектры электронного поглощения пленок композиций полиацетилен-ПВБ, полученных в 1.5%-ных растворах ПВБ с использованием трех различных типов каталитических систем. Из рис. 8 видно, что полосы поглощения цис-полиацетилена для всех трех использованных катализаторов близки. Однако качество тонкой структуры полос транс-полиацетилена резко возрастает при переходе от катализатора Латинжера к новому катализатору на основе Re.

Полученные результаты имеют исключительно важное значение для создания полиацетилена с высокими функциональными характеристиками. Известно, что большинство уникальных свойств полиацетилена проявляется в транс-форме. Однако в ходе синтеза, как правило, образуется цис-форма полиацетилена, которую впоследствии подвергают термической цис-транс-изомеризации при 150–200°C. Такая термообработка сопровождается формированием дефектов.

## 5. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ НИЗКОДЕФЕКТНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Оценку влияния гидростатического давления, температуры и лазерного возбуждения (метод фотондуцированного поглощения) на зонную структуру полиацетилена проводили на примере сверхстабильных и низкодефектных композиций полиацетилен-ПВБ, полученных на каталитической системе на основе биядерных комплексов Re.

Наиболее подробно влияние гидростатического давления на зонную структуру изучено для неорганических полупроводников. Известно, что гидростатическое давление уменьшает расстояние между атомами, что в свою очередь приводит к изменению ширины запрещенной зоны. Максимальный коэффициент давления получен для арсенида галлия и равен  $12 \times 10^{-6}$  эВ см<sup>2</sup>/кГ.

Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для неорганических полупроводников наблюдали многие авторы. Как правило, при температурах выше 80°C эта зависимость приблизительно линейная. Наиболее высокое значение температурного коэффициента, по данным оптических измерений, было получено для антимонида индия ( $29 \times 10^{-5}$  эВ/град).

Для органических полупроводников также наблюдали влияние давления и температуры на ширину запрещенной зоны. Однако, как правило, эти изменения были значительно меньше, чем для неорганических. Например, для углерода наблюдаемый коэффициент давления менее  $10^{-6}$  эВ см $^2$ /кГ.

Для низкодефектного *транс*-полиацетилена проведенные измерения дали значения для коэффициента давления  $4 \times 10^{-5}$  эВ см $^2$ /кГ (эксперимент осуществляли в условиях квазигидростатического воздействия до давлений менее 6 кБар) и для температурного коэффициента  $1.7 \times 10^{-3}$  эВ/град.

Сравнение полученных значений коэффициентов с рекордными величинами для неорганических материалов показывают исключительную перспективность практического использования полиацетилена.

Вырожденное основное состояние *транс*-полиацетилена разрешает существование нелинейных возбуждений солитонного типа. Считают, что именно солитонные возбуждения ответственны за высокие оптические нелинейности полиацетилена. Одним из наиболее перспективных методов исследования структуры солитонов в полиацетилене является метод фотоиндущированной спектроскопии. Ранее было показано, что лазерное возбуждение приводит к появлению в спектрах фотоиндущированного поглощения двух полос, связанных с заряженным и нейтральным солитоном, причем полоса нейтрального солитона наблюдалась только при низких температурах.

Сравнение спектров фотоиндущированного поглощения полиацетилена, полученных на разных катализаторах, позволяет предположить, что заряженные солитоны образуются на дефектах различного типа. Полиацетилен, полученный на рениевом катализаторе, содержит наименьшее количество дефектов из всех известных. К аргументам в пользу низкой дефектности этого типа *транс*-полиацетилена можно отнести следующие: наличие резкого края спектра поглощения с тонкой структурой; отсутствие интенсивной полосы заряженного солитона в спектрах фотоиндущированного поглощения; интенсивность нейтральных солитонных возбуждений превышает известные для лучших типов кристаллического полиацетилена значения в десятки раз; солитонные возбуждения существенно слабее зависят от температуры образца и легко регистрируются при комнатных температурах [35].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе данные позволяют сформулировать общие для всех ПСС требования, необходимые для создания на их основе стабильных материалов с высокими функциональными характеристиками. ПСС должны быть высокомолекулярными и иметь молекуляр-

ную структуру, позволяющую образовываться цепи сопряжения; содержать незначительное количество конформационных, химических и надмолекулярных дефектов; перерабатываться в виде пленок, покрытий или волокон непосредственно на стадии синтеза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Proceedings of Conferences ICSM'86, ICSM'88, ICSM'90, ICSM'92 Published in Synthetic Metals.
- Pochan J., Pochan D., Rommelmann H., Gibson H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 110.
- Gibson H., Pochan J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 242.
- Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Скачкова В.К., Матнишян А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 503.
- Чаусер М.Г., Родионов Ю.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 695.
- Simionescu C.I., Perec V. // Progr. Polym. Sci. 1982. V. 8. № 1. P. 133.
- Masuda T., Kuwane Y., Higashimura T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 1043.
- Masuda T., Kuwane Y., Yamamoto K., Higashimura T. // Polym. Bull. 1980. V. 2. № 12. P. 823.
- Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
- Luttinger L.B. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 5. P. 1591.
- Enkelmann V., Lieser J., Mueller W., Wegner G. // Angew. Makromol. Chem. 1981. B. 94. № 1. S. 105.
- Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А., Горинберг А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 9.
- Матнишян А.А., Кобрянский В.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1326.
- Матнишян А.А., Кобрянский В.М. // Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. № 7. С. 465.
- Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Скачкова В.К. // Высокомол. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 625.
- Kobryanskii V.M., Tereshko E.A. // Synth. Met. 1991. V. 39. P. 367.
- Кобрянский В.М. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 4. С. 572.
- Tanaka M., Watanabe A., Tanaka I. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 3430.
- Eckhardt H. // Chem. Phys. 1983. V. 79. № 4. P. 101.
- Hudson B.S., Kohler B.E. // Synth. Met. 1984. V. 9. P. 241.
- Hudson B.S., Kohler B.E., Schulten K. Excited States. New York: Acad. Press, 1982. V. 6. P. 1.
- Kobryanskii V.M. // Polym. Degrad. and Stab. 1990. V. 30. P. 329.
- Кобрянский В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 7.
- Kobryanskii V.M. // Polym. Degrad. and Stab. 1991. V. 33. P. 387.
- Mamrone R.J., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1984. V. 9. P. 143.

26. Chen Y.C., Ni F.L., Shiramatsu T., Tzeng J.S. // Polym. Commun. 1984. V. 25. P. 315.
27. Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K., Lee V., Pfluger P., Scott J.C., Weiser G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 83. P. 1285.
28. Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Баранова О.Г., Терешко Е.А., Турковская Л.Н. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 11. С. 1574.
29. Kobryanskii V.M. // Synth. Met. 1993. V. 55. P. 1147.
30. Кобрянский В.М. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 3. С. 280.
31. Kobryanskii V.M. // Synth. Met. 1991. V. 41 - 43. P. 107.
32. Kobryanskii V.M. // Synth. Met. 1991. V. 37. P. 35.
33. Kobryanskii V.M. // Synth. Met. 1992. V. 49 - 50. P. 203.
34. Kobryanskii V.M. // Synth. Met. 1993. V. 55 - 57. P. 797.
35. Кобрянский В.М., Кулаков Т.А., Паращук Д.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 530.

## Preparation, Structure, and Properties of Low-Defect Polyacetylene

V. M. Kobryanskii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract** – Polymerization of acetylene on metallocomplex catalysts was studied. Model relating concentration of conformational defects in the formed polyacetylene and conditions of the development of a solid phase was proposed. New catalysts and methods of preparation of highly stable polyacetylene composites with low content of conformational and chemical defects were described. Such composites were shown to possess high stability with respect to air oxygen as well as high sensitivity of the band gap edge to temperature, pressure, and laser irradiation.