

УДК 541.6; 537.311

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОВОДНИКИ И ПОЛУПРОВОДНИКИ *

Г. Марк

В обзоре рассмотрен метод получения проводящих и полупроводящих органических материалов, заключающихся в термической обработке полимеров поливинилового и лестничного типов и полигетероариленов в виде предварительно сформированных изделий.

Библиография — 45 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1265
II. Принципы синтеза	1267
III. Полупроводниковые материалы на основе полимеров винильного типа	1268
IV. Поликонденсационные полимеры, содержащие в цепи сопряжения ароматические кольца	1273
V. Металлсодержащие полимеры	1276

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что обычные органические соединения в кристаллической или стеклообразной форме (например: парафин, сахар, нафталин, камфора или смолы) являются изоляторами. Их электрофизические свойства могут изменяться в широком диапазоне, диэлектрическая постоянная — от 2,2 до 50,0; удельное сопротивление — до 10^{16} ом·см; диэлектрическая прочность — до 10^6 в/см. Такое поведение этих веществ объясняют тем, что в их молекулярных решетках все электроны прочно связаны с конкретными атомными ядрами, и поэтому перекрывание молекулярных орбиталей у соседних ячеек решетки мало или вовсе отсутствует. Реализация этих электрических свойств в сочетании с повышенной механической прочностью и термостабильностью возможна, очевидно, лишь при переходе от обычных низкомолекулярных органических веществ к их полимерным аналогам, которые будут обладать полярностью, поляризумостью и электронной структурой мономера, а также твердостью, формумостью и прочностью — свойствами полимерного состояния. Действительно, все наиболее важные электроизоляционные материалы представляют собой либо неорганические (стекла), либо органические (пластики, каучуки, бумага) полимеры **, характеризующиеся большим разнообразием величин диэлектрических проницаемости и прочности, диэлектрических потерь, сопротивления и не менее широким диапазоном показателей механической прочности, твердости, жесткости, температур размягчения и химической стойкости. Вся электротехника — низких и высоких частот, низких и высоких напряжений — зависит от использования этих материалов настолько же, насколько она зависит от металлов.

Несколько лет назад было установлено, что некоторые кристаллические органические вещества, такие как антрацен, могут проводить значительные токи, если носители инжектируются в блок либо облучением,

* Israel J. of Chemistry, 10, 407 (1972), Перев. с англ. В. В. Копылова.

** Битум и др. нефтепродукты, широко применяемые в качестве электроизоляции — не полимеры. (Примеч. перев.)

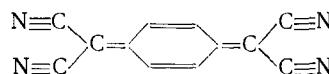
либо соответствующими контактными электродами. При этом инжектированные носители движутся в решетке с определенной скоростью, как в атомных или металлических решетках. Оказалось, что подвижность носителей заряда как электронов, так и дырок, очень низка (в большинстве случаев — несколько $\text{см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$) по сравнению с подвижностью носителей заряда в валентных кристаллах (до $10^4 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$). С физической точки зрения, причиной низкой подвижности носителей в молекулярных кристаллах является слабая когезия решетки, обусловленная малым перекрыванием соседних молекулярных орбиталей. Вследствие этого молекулярные кристаллы обладают узкими зонами проводимости¹⁻⁴.

Сопротивление очень чистого антрацена при комнатной температуре — величина порядка 10^{14} — $10^{15} \text{ ом}\cdot\text{см}$. В определенном смысле изоляторы можно рассматривать как «отверженный вакуум», так как показатели их диэлектрических свойств наилучше высоки в отсутствие примесей, а в термически равновесном состоянии — подвижных носителей; в этих условиях, однако, инжектированные носители обладают заметной подвижностью. Недавно серией тщательных экспериментов показано, что пространственный заряд можно инжектировать в органическое твердое тело с соответствующими электродами и что изучение движения этих пространственных зарядов приводит к очень точному определению транспортных свойств и дефектов структуры материала⁵⁻⁹.

Таким образом, чистые монокристаллы антрацена и других конденсированных ароматических систем являются прекрасным объектом для экспериментального изучения поведения носителей заряда в таких материалах; жаль только, что такие монокристаллы очень трудно приготовить, они хрупки, низкоплавки и легко корродируют.

Еще раз отметим, что *полимерные* системы, имеющие подобное или соответствующее мономеру химическое строение, должны, очевидно, сочетать вышерассмотренные интересные электрофизические свойства с такими полезными механическими и физическими свойствами, как прочность, жесткость, высокие температуры размягчения и коррозионная устойчивость. В разделе II будут рассмотрены перспективы и результаты работ, посвященных этой проблеме.

Органические твердые тела «вакуумного типа» интенсивно изучались в течение последних двух десятилетий. Однако в настоящее время все больший размах приобретают работы, связанные с изучением необычайно интересного явления проводимости, недавно открытого группой ученых фирмы Дюпон в комплексных соединениях тетрацианохинодиметана (ТЦХД):



и подобных кристаллических органических веществ¹⁰⁻¹². Оказалось, что эти материалы обладают поразительно высокой темновой проводимостью при комнатной температуре и могут поэтому рассматриваться как органические твердые тела «металлического типа». Например, кристаллический комплекс вида:



где Q — ион изохинолиния, т. е.  , имеет при комнатной температуре сопротивление $10^{-2} \text{ ом}\cdot\text{см}$ и энергию активации проводимости

менее 0,01 эв. Для сравнения: удельное сопротивление в $\text{ом}\cdot\text{см}$ для Cu — $1,7 \cdot 10^{-7}$, Al — $2,7 \cdot 10^{-6}$, Si — 10^5 с энергией активации 0,5 эв, Ge — $10 \text{ ом}\cdot\text{см}$ с энергией активации $\sim 0,35$ эв. Подвижность носителей тока (в $\text{см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$) составляет для Cu — 80, для Si — 1200, для Ge — 3600, для сплава In-Sb — 20 000.

Таким образом, органические вещества, построенные по типу (I), по своим электрическим свойствам близки к плохо проводящим металлам и полупроводниковым элементам или сплавам, что открывает перед ними широкие потенциальные возможности использования в электронике. Прежде, однако, необходимо повысить их механические и термические характеристики и научиться придавать им форму волокна, тонкой проволоки, пленки, стержня, диска, кольца. И опять-таки очевидно, что всего этого удастся достичь, если станет возможным перевести вещества типа (I) в полимерное состояние с заданной специфической химической структурой мономерных единиц и с достаточно контролируемой надмолекулярной структурой. Работы в этом направлении начались лет десять назад и уже привели к ряду интересных и многообещающих результатов. Однако прежде чем приступить к обзору использованных к настоящему времени соединений и методов, надо отметить, что вся эта область еще только начинает развиваться. Как обычно, проведено множество качественных исследований, которые, в лучшем случае, имеют ориентировочный характер, а чаще всего требуют подтверждения или опровержения более тщательными экспериментами. В частности, такие факторы как чистота исходного материала, характеристики испытуемого образца, природа поверхности, надежность электрических контактов и воспроизводимость измерений зачастую неясно отражены в оригинальных публикациях и без должной критической оценки не могут служить основой для определенных и надежных выводов. Отбирая материал для настоящего обзора, автор не хотел быть слишком критичным, чтобы не исказить картину непрерывного развития всей области и не умалить заслуг раних пионерских работ. В настоящее время, однако, основное внимание должно быть сосредоточено на количественных воспроизводимых измерениях хорошо охарактеризованных образцов.

II. ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА

По-видимому, первые органические полимерные полупроводники получили Винслоу, Бейкер, Пейп и Метрейк^{13, 14} и Марвел¹⁵ термической обработкой (полукоксование) стиролдивинилбензольных сополимеров и родственных ароматически-замещенных полимеров винильного типа. Уже тогда они отметили все существенные факторы, определяющие специфические электрические свойства таких систем, а именно: 1) присутствие жесткого скелета сшитых макромолекул; 2) большая длина систем сопряженных двойных связей; 3) существование неспаренных (свободных) электронов, связанных с молекулярным каркасом.

На рис. 1 дана схематическая картина превращения исходного сополимера в сшитую сетку с участием кислорода и без него. На рис. 2 приведены результаты измерения удельного сопротивления ρ (постоянный ток) таких систем в зависимости от температуры, при которой материал был пиролизован. Эти данные наглядно иллюстрируют постепенное превращение диэлектрика с удельным сопротивлением почти $10^{16} \text{ ом}\cdot\text{см}$ в проводник или полупроводник с удельным сопротивлением всего лишь $\sim 10 \text{ ом}\cdot\text{см}$.

Присутствие неспаренных электронов установлено методом ЭПР, показавшим, что наибольшее количество таких изолированных электронов

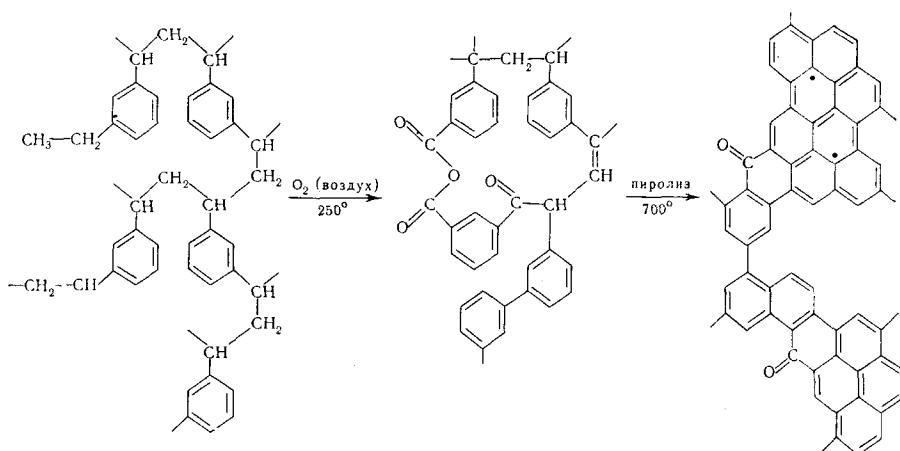


Рис. 1. Схема превращения дивинилбензол — этилвинилбензольного сополимера в графитоподобный полупроводник (по ¹⁵)

образуется в том случае, когда пиролиз предварительно окисленной сетки проводят при 500—600°. Все материалы, полученные и описанные в ходе этой работы, представляли собой твердые, неплавкие и нераство-

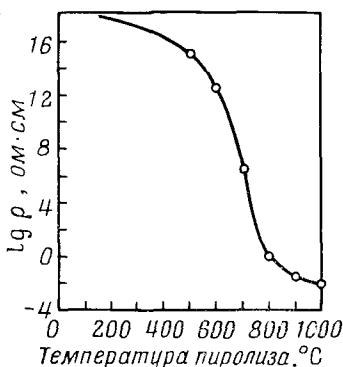


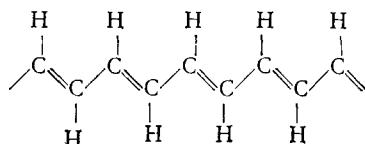
Рис. 2. Удельное сопротивление пирополимеров на основе предварительно окисленного полидивинилбензола

римые темно-коричневые или черные порошки, гранулы, стержни или диски, обладавшие высокой устойчивостью по отношению к любому виду химического воздействия.

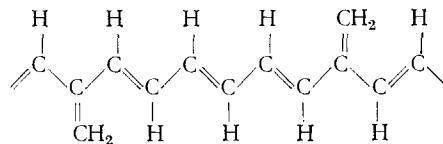
В течении последнего десятилетия было найдено много других путей получения проводящих органических полимеров. Основными направлениями этих работ можно считать следующие: 1) синтез высокосопряженных систем на основе линейных полимеров винильного типа; 2) синтез таких систем на основе ароматических циклоцепенных полимеров; 3) синтез высокосопряженных систем, содержащих атомы или ионы металлов.

III. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛЬНОГО ТИПА

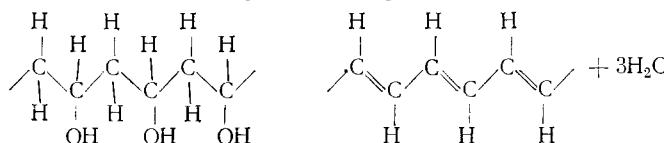
Полимеризацией ацетилены Натта с сотр.¹⁶ и Берлин с сотр.^{17, 18} получили поливинилен, которому приписали строго линейное строение:



Однако, если в ходе полимеризации происходит миграция гидрид-иона или протона, появляется возможность образования двойных связей в обрамлении:

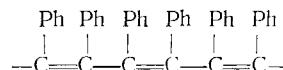


которые приводят к прерыванию сопряжения вдоль цепи и к развитию процессов сшивания и циклизации. *Купрен*, хорошо известный темноокрашенный материал, который образуется при спонтанной (взрывной) полимеризации ацетилена, представляет собой, очевидно, поливинилен с высокой степенью циклизации и сшивки. Линейный или слегка сшитый поливинилен может быть получен дегидратацией поливинилового спирта



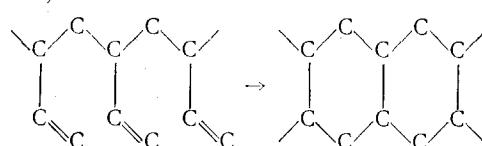
или элиминированием HCl (HBr) из поливинилхлорида (поливинилбромида) соответственно. Во всех этих случаях желаемая *форма* конечного изделия придается исходному полимеру, который легко может быть спрятан в волокно, отлит в виде пленки или сформован любым обычным способом; превращение в неплавкий и нерастворимый поливинилен проводится уже после того, как материалу придана его конечная форма. Это превращение проводят нагреванием в отсутствие или (лучше) в присутствии катализаторов, либо под действием ультрафиолетового света или ионизирующей радиации. При этом получаются темноокрашенные продукты с сопротивлением при комнатной температуре $\sim 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и $\sim 10^2 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при повышенных температурах.

Более интересны арилированные поливинилены, такие как политолан,

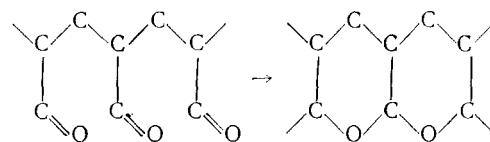


полученный Натта с сотр. на катализаторе Циглера и Берлиным с сотр. фотополимеризацией толана¹⁶. Эти материалы дают узкий сигнал ЭПР интенсивностью около 10^{18} спин/г при комнатной температуре. В интервале температур 300 — 400° интенсивность сигнала возрастает, удельное сопротивление составляет 10 — $100 \text{ ом} \cdot \text{см}$, энергия активации — около $1,5 \text{ эв}$.

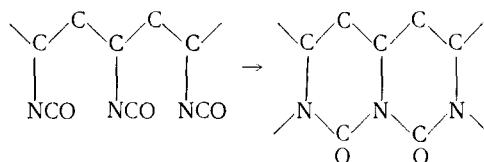
Другая интересная группа полупроводниковых систем на основе полимеров винильного типа — так называемые «лестничные» полимеры, которые в этом случае представляют линейные несшитые цепи, состоящие из конденсированных алифатических циклов. Такого рода полимеры были получены, например, полимеризацией винильных групп обрамления полибутадиена-1,2:



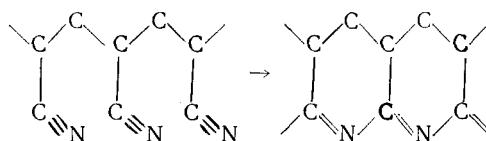
$\text{C}=\text{O}$ -связей полиакролеина:



изоцианатных групп поливинилизоцианата:



C≡N-связей полиакрилонитрила:

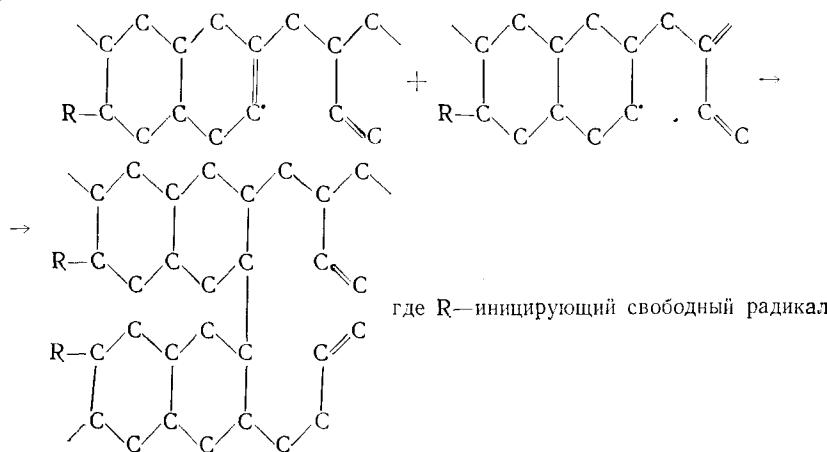


Протекание циклизации в цепи винильного типа может быть вызвано, очевидно, различными способами; действительно, циклизация каучука при нагревании или облучении является давно известным процессом такого типа. Во всех этих цепях конденсированных колец имеются определенные отклонения от идеальной лестничной структуры¹⁹⁻²². Размер блока конденсированных колец ограничен и зависит от способа получения материала. Поскольку «второй» полимеризационный процесс, в котором замыкаются циклы, во всех случаях представляет собой аддитивную полимеризацию, он состоит из стадий инициирования, роста, передачи и обрыва цепи и приводит к лестничным блокам со статистически контролируемым распределением длин. Если бы удалось инициировать только одну лестничную цепь у одного конца основной цепи, и если бы весь процесс протекал без передачи и обрыва цепи, то размер блока лестничной структуры совпадал бы с длиной исходной макромолекулы. Конечно, в действительности этого никогда не бывает, и средняя длина лестничного блока зависит от скоростей элементарных реакций так же, как средний молекулярный вес в аддитивной полимеризации мономеров винильного типа. В настоящее время нет надежных методов определения средней длины лестничного блока*. Предпринимаются многочисленные попытки использовать данные ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии, малоуглового рассеивания рентгеновских лучей, светорассеивания в растворах и измерений динамического модуля, в том числе и в различных комбинациях друг с другом для оценки, по крайней мере, средней длины лестничных блоков в синтезированных к настоящему времени лестничных полимерах этого типа.

Кроме того, реакции, приводящие к лестничной структуре, по-видимому, не протекают строго в пределах одной и той же макромолекулы. Две соседние цепи могут сшиваться за счет рекомбинации имеющихся в них свободно-радикальных центров. Процессы этого типа должны в конечном счете приводить к образованию трехмерной сетки; при этом материал становится нерастворимым и способным лишь ограниченно набухать. Элементарный акт сшивания цепей можно проиллюстрировать

* Автор не учитывает оптико-механических и электрических методов, см., например, В. Н. Цветков, Усп. химии, 38, 1674 (1969). (Примеч. перев.).

следующей схемой:



Современная практика показывает, что такие процессы сшивки маловероятны в растворе, но часто протекают в твердом теле, в частности, если образование лестничной структуры происходит при повышенной температуре.

Опубликовано очень небольшое число работ, в которых была предпринята попытка регулировать среднюю длину лестничного блока и степень сшивки соответствующим подбором условий эксперимента — таких как концентрация и природа инициатора, температура реакции, концентрация полимера (если реакция проводится в растворе), ориентация первичных макроцепей (если реакция проводится в твердой фазе).

Большое влияние на механические свойства материала оказывают условия термической обработки (полукоксования), при которых происходит образование полисопряженной системы. Очевидно, что средняя длина участков сопряженных двойных связей будет определять основные электрические свойства материала, такие как: а) тип носителей заряда (электроны или дырки); б) удельное сопротивление при комнатной температуре; в) энергию активации, контролирующую температурную зависимость удельного сопротивления.

Поэтому важно, во-первых, получить большую среднюю длину лестничных блоков в макромолекулах и, во-вторых, на этой основе — непрерывную систему сопряженных связей. Вдоль любой такой отдельной системы носители заряда могут продвигаться с очень малым сопротивлением, но на конце ее будет существовать энергетический барьер, который носители (электроны или дырки) должны преодолеть, чтобы «прыжком» или «скакком» перейти к следующему участку сопряженных двойных связей, где они снова получат высокую подвижность. В целом механизм проводимости можно для наглядности сравнить со стипльчезом (бегом с препятствиями), и очевидно, что высота энергетических барьеров и среднее расстояние между ними являются определяющими факторами процесса межцепного переноса заряда. Реакции образования конденсированных колец и длины последовательности сопряженных двойных связей протекают по цепному механизму; поэтому для оптимального развития кинетической цепи в обоих случаях необходимы минимальное число центров инициирования, высокая скорость роста и, если возможно, отсутствие или очень незначительное количество актов обрыва или передачи цепи. Ранее мы подробно обсудили, в какой мере эти требования удовлетворяются в процессе образования лестничной структуры, но пока

еще нет ясности, какие условия являются наиболее подходящими для получения протяженной полисопряженной системы.

В общем случае, ароматизация (полукоксование) протекает в интервале температур от 300 до 800° в вакууме, в присутствии инертного газоносителя, который уносит выделяющиеся водород, хлористый водород или воду, либо в присутствии акцепторных или каталитически активных газов, которые ускоряют образование двойных связей и предотвращают взаимодействие отщепившихся молекул с полимером. Скорость нагревания (температуру профиль процесса полукоксования), состав уходящего газа и присутствие очень малых количеств дезактиваторов свободных радикалов, как было показано, оказывают существенное влияние на результаты процесса ароматизации.

При получении полупроводящих органических полимеров важно учитывать изменения не только электрических, но также механических и термических свойств. Конечный материал, как правило, имеет форму волокна, пленки, листа, стержня или диска. В ходе ароматизации по мере повышения электропроводности материала происходит значительное ухудшение его прочности на растяжение и удар. Очевидно, что для сохранения высокой разрывной прочности необходимо, по возможности, исключить деструкцию полимерной цепи в ходе образования проводящей системы. Поскольку в большинстве случаев разрыв цепи — процесс, инициируемый свободными радикалами, термическую обработку материала следует вести, избегая слишком быстрого повышения температуры. Обычно материал выдерживают при 300—500° до образования участков сопряженных двойных связей, которые стабилизируют полимерную цепь и снижают вероятность ее разрыва. Затем повышают температуру для получения более длинных систем сопряжения. О присутствии и средней длине таких систем можно условно судить по цвету материала. Пожелтение свидетельствует о начале процесса полукоксования; углубление окраски до коричневой и черной указывает на развитие системы ароматизированных циклов. Нагревание следует продолжать медленно и осторожно до спекания (карбонизации) материала. Пока, по-видимому, невозможно количественно оценить вклад в суммарный процесс и взаимное влияние отдельных факторов, таких как: а) отщепление молекул H₂, HCl или H₂O от соседних атомов углерода лестничной цепи; б) образование свободных радикалов в цепи при отщеплении атомов водорода и хлора или OH-групп; в) атака углеродного скелета лестничной цепи свободными радикалами; г) спонтанный разрыв C—C-связей с разрушением лестничной структуры.

Однако существующий эмпирический подход уже позволил получить из некоторых полимеров карбонизованные волокна, обладающие довольно большой разрывной прочностью. Карбонизованные волокна из целлюлозных материалов, таких как Фортизан, шелк повышенной прочности, рами и конопля, обладают прочностью 4—5 г/денье, что составляет приблизительно 50% от исходной прочности и позволяет наматывать, прядь и ткать полученные волокна. Нити и ткани из волокон этого типа успешно применяются для усиления термореактивных пластиков, когда требуется получить материалы с очень высокой термостойкостью.

Хотя разрывная прочность и модуль сдвига карбонизованных волокон достаточно велики, показатели разрывного удлинения малы (всего лишь 2—5%), что указывает на высокую хрупкость таких волокон и их низкую стойкость к удару и абразивному износу. Это может служить отправным пунктом для дальнейшего приложения усилий с целью достижения существенного прогресса в применении карбонизованных резонансно-стабилизованных лестничных полимеров.

Экспериментально показано, что удельное сопротивление (при комнатной температуре) большинства волокон, пленок и формованных изделий этого типа лежит в пределах 10^2 — 10^6 $\text{ом}\cdot\text{см}$ и понижается до 10—100 $\text{ом}\cdot\text{см}$ при температурах 300—400°; энергия активации удельной проводимости составляет 0,1 эв ($\sim 2,5$ ккал); носителями тока, в большинстве случаев являются электроны. Некоторые успешные попытки улучшить эти параметры с помощью сополимеризации будут рассмотрены ниже.

IV. ПОЛИКОНДЕСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИЕ КОЛЬЦА

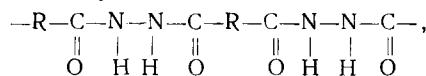
В последние годы было синтезировано очень большое число линейных конденсационных полимеров, состоящих из ароматических звеньев и представляющих собой, с небольшой дополнительной обработкой или без нее, готовые высокосопряженные и, следовательно, резонансно-стабилизированные системы.

Серия более 60 хорошо исследованных полимеров этого типа^{1, 23-25}, так называемые полиациенхинонрадикалы, представляет собой продукты конденсации трех ангидридов (1,8-нафталинового, пиromеллитового и фталевого) с рядом хинонов, гидрохинонов и ароматических диаминов. Это — твердые неплавкие и нерастворимые вещества черного цвета с высокой концентрацией неспаренных электронов. Их сопротивление при комнатной температуре от 10^4 до 10^{11} $\text{ом}\cdot\text{см}$, энергия активации — 0,2—0,4 эв. Измерения эффекта Зеебека приводят к заключению, что электронные носители движутся менее свободно, чем дырочные.

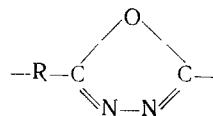
Ксантовые полимеры, описанные Гартеном и Вайссом²⁶, обладают родственной структурой и сходными свойствами.

Рассмотрим теперь ряд линейных органических макромолекул, состоящих в основном из циклов и либо уже обладающих определенной электропроводностью, либо переходящих в проводящее состояние после дополнительной химической или термической обработки.

Механические и термические свойства полигидразидов на основе ароматических кислот исследованы Фрэзером и Сарасоном²⁷⁻²⁹. Эти полимеры имеют следующее строение:

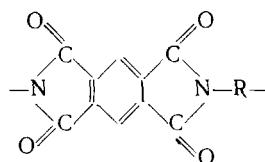


где R — остаток изофталевой, терефталевой, 1,5- или 1,6-нафтилдинкарбоновых, 4,4'-дифенилдикарбоновой или любых других дикарбоновых кислот. Термическая циклодегидратация этих полимеров в поли-1,3,4-оксациазолы:



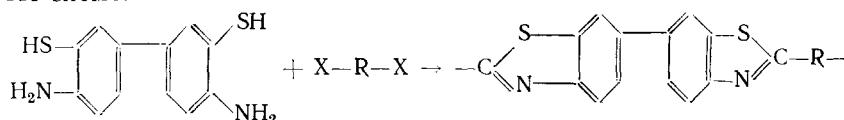
приводит к получению класса высокосопряженных кристаллических макромолекул с примечательной термической стабильностью (очень малые потери веса в атмосфере азота до 500°). Дальнейшее медленное нагревание в вакууме приводит к сшивке и карбонизации в полупроводящий твердый темноокрашенный материал, существенно нерастворимый и неплавкий.

Ароматические полипиромеллитимиды были синтезированы недавно на основе десяти различных ароматических диаминов:



Все они представляют собой твердые, кристаллические желтые вещества (Каптон-пленка фирмы Дюпон), которые не проявляют признаков плавления до 900° и начинают терять вес лишь при 550—600°. Сами по себе они являются изоляторами, но их осторожная карбонизация приводит к черным полупроводящим материалам, электрические свойства которых еще недостаточно исследованы.

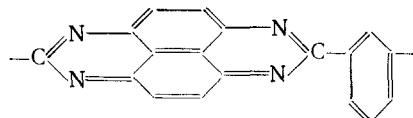
По схеме:



где $X = \text{COOH}$, COOCH_3 , CONH_2 , COCl или $\text{CO}(\text{NH})\text{NH}_2$, а $R = m$, m' - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4$, p,p' - $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$ и др., были синтезированы полибензимидазолы^{30—32} — полимеры желтого и коричневого цвета, которые лишь очень незначительно (не более 4%) теряют в весе при нагревании до 500° на воздухе и устойчивы к действию кислорода вплоть до 590°. В таком виде эти материалы все еще изоляторы, но осторожной карбонизацией в вакууме или в атмосфере азота они легко превращаются в темно-коричневые и черные полупроводящие пирополимеры.

Полибензимидазолы, синтезированные из 3,3'-диаминобензидина или 1,2,4,5-тетрааминобензола и эфиров терефталевой, изофталевой, 2,2'-4,4'-дифенилдикарбоновых, 3,5-пиридиндикарбоновой и 3,4-фурандикарбоновой кислот — линейные высокоароматические труднорастворимые (или нерастворимые) полимеры, которые можно затем карбонизовать при повышенных температурах до темно-коричневых или черных полупроводящих неплавких и нерастворимых материалов.

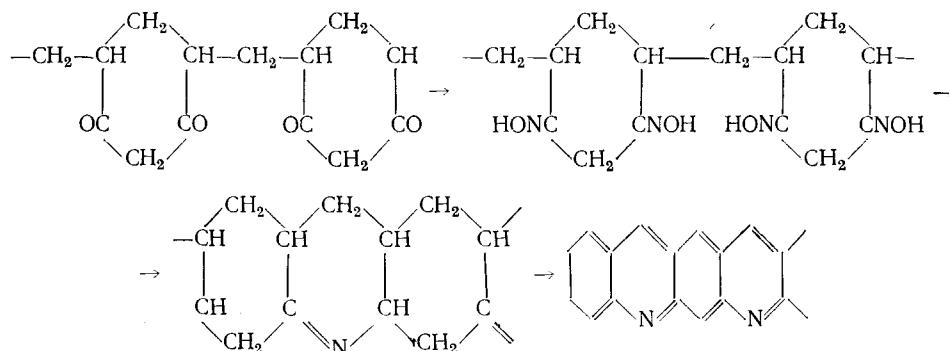
Марвел, пионер в области полиароматических гетероциклических макромолекул, сообщил недавно о новом типе таких полимеров, представляющих особый интерес вследствие их исключительных свойств. Поликонденсацией 1,4,5,8-тетрааминонафталина с дифенилизофталатом он получил политетразопирен:



обладающий хорошей термостойкостью в атмосфере азота вплоть до 500° и теряющий лишь ~30% веса при 800° (в атмосфере азота). Аналогичные полимеры синтезированы с использованием дифениловых эфиров терефталевой, 2,6-нафтилдикарбоновой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот. Все эти полимеры черного цвета; методом ЭПР показано присутствие в них некоторого количества неспаренных электронов, однако по своим свойствам эти материалы еще изоляторы.

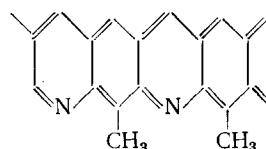
Марвел разработал также метод синтеза лестничных полимеров с непрерывающейся (или, по крайней мере, достаточно длинной) системой конденсированных колец; процесс же стохастической циклизации в лучшем случае может привести к лестничным сегментам, содержащим в

среднем 7—8 конденсированных циклов. По методу Марвела полициклические кетоны^{33—38} через поликетоксимы превращают в полигидрохинолины и затем в полихинолины по схеме:



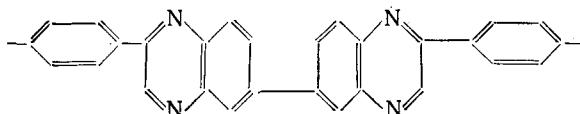
Оказалось, однако, что исходные циклополидикетоны уже содержат некоторые структурные дефекты, которые вызывают нерегулярные нарушения ароматической структуры в конечном полисопряженном лестничном полимере.

Марвел с сотр. синтезировали также поли-(8-метилхинолин)



Полимер был блестяще-черным, имел логарифмическую вязкость около 0,12 (в диметилсульфоксиде) и содержал еще некоторое количество свободных карбонильных групп. Нагревание всех этих полимеров приводит к их сшиванию и к получению проводящих лирополимеров.

Конденсация 1,2-дикарбонильных соединений с ароматическими тетраминами приводит к линейным полимерам родственного строения и сходных свойств (логарифмическая вязкость — до 1,28).



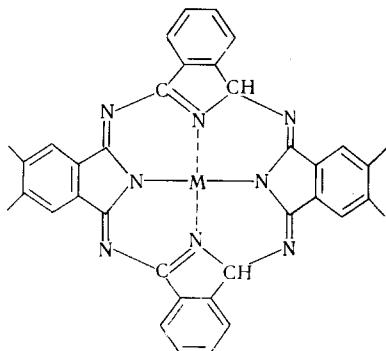
Эти полимеры лишь незначительно теряют в весе на воздухе при 450° и в атмосфере азота при 800°; они темноокрашены (коричневый, рыжевато-коричневый, красный цвет) и должны легко превращаться в полупроводящие и проводящие пирополимеры.

Поли-*p*-ксилилены, впервые полученные Шварцем, были недавно изучены рядом исследователей^{28, 39, 40}. Они теряют ~ 20% веса в интервале температур 400—500° и в качестве исходного материала могут быть использованы для получения проводящих и полупроводящих пирополимеров.

Овербергер^{41—45} циклополимеризацией алициклических 1,2-диальдегидов получил белые полимеры с $[\eta] \sim 0,1$ и температурами плавления ~ 150°. Эти полимеры также представляют большой интерес как исходные материалы для получения проводящих пирополимеров.

V. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Полифталоцианины были получены взаимодействием 3,3',4,4'-тетрацианобифенила или 1,2,4,5-тетрацианобензола с солями меди, висмута, кобальта, никеля или марганца, а также взаимодействием соответствующих комплексов металлов с фталевым, малеиновым, пиromеллитовым ангидридами и родственными соединениями. Они имеют сопротивление при комнатной температуре $\sim 100 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и энергию активации $\sim 0,25 \text{ эв}$; концентрация носителей заряда при комнатной температуре $— 10^{14}—10^{16} \text{ см}^{-3}$. Строение этих полимеров можно представить следующей формулой:



Другой интересный тип полимерных хелатов получают реакцией тетрацианэтоксилена (или его смесей с фталонитрилом) с соединениями тяжелых металлов.

Прочные высокоплавкие пленки из таких хелатных полимеров могут непосредственно образовываться на металлической поверхности при взаимодействии ее с высокоцианированными органическими молекулами, находящимися в газовой фазе или в растворе (температура реакции $— 150—300^\circ$).

Интересные объекты (стержни, диски, пленки и т. п.) можно также получать компрессионным формированием смесей чрезвычайно тонких порошков органических тетранитрилов (таких, как тетрацианэтоксилен, тетранитрил пиromеллитовой кислоты, тетрацианохинодиметан) с порошками тяжелых металлов и небольшим количеством связующего типа полиакрилонитрила или поливинилового спирта; хелатная полимерная система возникает при постепенном нагреве сформованного изделия до 700° .

Материалы этого типа представляют собой типичные полупроводники с сопротивлением при комнатной температуре $0,01—10 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и энергией активации ниже $0,02 \text{ эв}$; их дальнейшее исследование, несомненно, представляет большой теоретический и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Broughy, J. W. Butterly, *Organic Semiconductors*, Macmillan Co., N. Y., 1962.
2. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, М.
3. Y. Okamoto, W. Geppe, *Organic Semiconductors*, Reinhold, N. Y., 1964.
4. Л. И. Богуславский, А. В. Ваников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», М., 1968.
5. H. Callmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **32**, 300 (1960).
6. P. Mark, W. Helfrich, *Ztschr. Phys.*, **166**, 370 (1962).
7. P. Mark, W. Helfrich, Там же, **168**, 595 (1962).

8. P. Mark, W. Helfrich, Там же, **177**, 527 (1963).
9. P. Mark, W. Helfrich, J. Appl. Phys., **33**, 205 (1962).
10. A. Rembaum, A. M. Hermann, J. Polymer Sci., **B5**, 445 (1967).
11. A. Rembaum, W. Baumgartner, A. Eisenberg, Там же, **B6**, 159 (1968).
12. A. Rembaum, A. M. Hermann, J. Phys. Chem., **73**, 513 (1969).
13. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pare, W. Matreye, K, J. Polymer Sci., **16**, 101 (1955).
14. F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4751 (1955).
15. C. S. Marvel, J. H. Rossweiler, Там же, **80**, 1197 (1958).
16. G. Natta, G. P. Pino, J. Magganti, Angew. Chem., **69**, 21 685 (1957).
17. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомол. соед. I, 1361, 1817 (1959).
18. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонский, В. П. Парини, Там же, 2, 689 (1960).
19. В. А. Каргин, И. А. Литвинов, Там же, 7, 226 (1965).
20. C. S. Marvel, H. Hill, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4819 (1950).
21. А. В. Топчиев, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, М. А. Гейдрих, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, ДАН, **137**, 893 (1961).
22. H. A. Pohl, Fourth Carbon Conference, Pergamon Press, N. Y., 1960, стр. 241.
23. H. A. Pohl, D. A. Orru, J. Phys. Chem., **66**, 2085, 2121 (1962).
24. H. A. Pohl, C. G. Gogos, C. Sparas, J. Polymer Sci., **A1**, 2207 (1963).
25. H. A. Pohl, R. C. Chartoff, Там же, **A2**, 2787 (1964).
26. V. A. Garten, D. E. Weiss, Austral. J. Chem., **1**, 309 (1957).
27. A. H. Frazer, J. M. Sorasohn, High Temperature Resistant Polymer, John Wiley, N. Y., 1964.
28. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
29. Ам. пат., 2900369, РЖХим, 1961, 18П140.
30. C. S. Marvel, O. Vogel, J. Polymer Sci., **50**, 511 (1961).
31. T. Otsu, J. E. Mulvaney, C. S. Marvel, Там же, **46**, 546 (1960).
32. W. De Winter, C. S. Marvel, A. Abdul-Kagim, Там же, **A1**, 3261 (1963).
33. J. F. Jones, Там же, **33**, 7 (1958).
34. N. Yoda, M. Kurihara, K. Ikeda, Там же, **B4**, 551 (1966).
35. N. Yoda, Macromol. Revs., **5**, 1 (1970).
36. J. K. Stille, J. R. Williamson, J. Polymer Sci., **A2**, 3867 (1964).
37. J. K. Stille, F. E. Arnold, Там же, **A4**, 551 (1966).
38. J. K. Stille, Macromol. Revs., **5**, 385 (1971).
39. J. Schaefgen, J. Polymer Sci., **41**, 133 (1959).
40. A. Errede, N. Knoll, Там же, **60**, 21, 33 (1962).
41. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, Там же, **34**, 109 (1959).
42. C. G. Overberger, B. Davidson, Там же, **62**, 51 (1962).
43. C. G. Overberger, Macromol. Chem., **58**, 204 (1962).
44. C. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal, J. Polymer Sci., **B2**, 627 (1964).
45. C. G. Overberger, S. Fujimoto, J. Polymer Sci., **B3**, 735 (1965).

Бруклинский политехнический институт
Бруклин, Нью-Йорк, США