

УДК 541.64:539.2

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ОЛИГОАРИЛЕНОВ*В. А. Григоровская, В. Е. Басин, Л. С. Любченко,  
Д. К. Хакимова, Е. С. Черепанова, А. А. Берлин*

На примере растворимых олигоариленов на основе конденсированных ароматических соединений установлена четкая взаимосвязь между микроструктурой полисопряженных систем, определяемой методом электронной микроскопии, и комплексом физико-химических свойств: плотностью, растворимостью, характеристиками ЭПР, проводимостью и т. д. Показано, что ширина ММР коренным образом влияет на степень упаковки олигоариленов, что открывает возможность направленного изменения их физико-химических свойств.

Ранее была установлена микрогетерогенная структура некоторых полисопряженных систем (ПСС), обнаружено наличие крупных шарообразных агломератов [1–3]. Можно было ожидать, что микроструктура полисопряженных систем оказывает влияние на их физико-химические свойства. Целью настоящей работы было систематическое исследование этой взаимосвязи.

Объектами исследования были представители ПСС – олигоарилены на основе нафталина и антрацена [4], а также продукты сополиконденсации нафтилина и антрацена с бензолом [5]. Фракционирование олигоарилена на основе нафтилина (ПН) проводили методом ГПХ [6] на колонке, заполненной гелем СДВ-П-10<sup>3</sup>, который был применен ранее для препаративного разделения фракций поли-2-метил-5-этинилпиридина [7]. Размер частиц геля составлял 0,04–0,10 м.м. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран. Фракционирование олигоарилена на основе антрацена (ПА) проводили методом дробного осаждения (система бензол – метanol). Молекулярные массы олигоариленов измеряли в хлороформе термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [8].

Изучение ИК-спектров проводили по стандартной методике на приборе UR-20. Образцы представляли собой запрессованные с прокаленным КBr таблетки, причем концентрация олигоарилена составляла 0,5–1 %.

Магнитные измерения проводили на приборах ЭПР-20-ИХФ и «Varian E-4» при температуре 300 и 77° К. Частота ВЧ-модуляции на приборе ЭПР-20 – 100 кГц. В качестве стандарта использовали CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; при измерении ширины линий в качестве стандарта применяли Mn<sup>2+</sup> в решетке MgO.

Плотность исходного и фракционированных образцов ПН определяли пикнометрически [9], причем в качестве нерастворяющей жидкости применяли абсолютный этиловый спирт. Температуру размягчения оценивали на металлическом блоке. Рентгеновские дифракционные спектры снимали на Cu K<sub>α</sub>-излучении в камере РКД (аппарат УРС-60), после чего с помощью микрофотометра МФ-4 проводили фотометрирование рентгенограмм. Удельное сопротивление ρ измеряли на стандартном тераометре через серебряные и алюминиевые контакты, напыленные в вакууме 10<sup>-4</sup> тор на каждый образец.

Микроструктуру ПСС исследовали при помощи угольных реплик, оттененных палладием. Отмывку реплик от остатков полимера производили при помощи ТГФ. Реплики фотографировали на электронном микроскопе BS-242E «Tesla».

Основные характеристики исследованных в работе олигоариленов и их фракций приведены в табл. 1. Полимеромологичность фракций ПН и ПА подтверждается данными УФ- и ИК-спектров.

Для примера на рис. 1 приведены ИК-спектры фракций ПН различной молекулярной массы, практически не различающиеся между собой по положению и относительной интенсивности основных характеристических полос поглощения. Кроме того, исследованные фракции ПН, так же как и ПА, были идентичны между собой по данным элементного анализа (соотношение С/Н сохранялось практически неизменным для фракций с различными значениями  $\bar{M}_n$ ). Еще одним подтверждением гомологичности является монотонная зависимость температуры размягчения от молекулярной массы (табл. 1).

При исследовании в электронном микроскопе обволакивающих реплик с порошков олигоариленов обнаружены частицы шаровидной формы или скопление этих частиц в крупные агломераты (рис. 2). Фракционирование гомополимеров ПН и ПА приводит к получению существенно иных по форме агломератов, имеющих иногда плоские поверхности и по внешнему виду весьма напоминающих кристаллы (рис. 3). По размеру эти частицы на порядок больше, чем шаровидные, обнаруживаемые в случае нефракционированных олигоариленов. Необходимо отметить, что молекулярная масса фракции практически не оказывает влияния на размеры и форму упомянутых образований. Характер электронно-микроскопической картины не зависит также от способа фракционирования. Так, в случае ПА фракционирование проводили методом дробного осаждения, а ПН разделяли хроматографически — характер образований в обоих случаях идентичен. Если произвести смешение фракций через общий растворитель (например, хлороформ), то плоскоограненные образования полностью исчезают. Представлялось целеобразным сравнительное изучение характера упаковки макромолекул исходного олигоарилена и его фракций методом рентгеновской дифракции, в том числе под малыми углами.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в структуре как исходного ПН, так и его фракций различной  $\bar{M}_n$  наблюдается лишь близкий порядок. Наиболее интенсивная линия — от дифракции на пакетах из ароматических фрагментов, толщина и степень совершенства которых для фракционированных образцов несколько выше, чем для исходного олигоарилена. Дифракция на слоях для исходного ПН выражена хуже, ароматические слои более дефектны, чем у фракционированных образцов, характеризующихся различными значениями  $\bar{M}_n$  (табл. 1). Последнее определяется более высокой интенсивностью отражения на слоях  $I_{\max}$  и несколько большими и более однородными углами  $2\theta_{\text{изм}}$  в случае всех исследованных фракций ПН по сравнению с исходным, нефракционированным олигоариленом. Так, значение  $I_{\max}$  для дифракции на слоях различных фракций составляло 30 мм, тогда как для исходного нефракционированного ПН — 10–20 мм; величина  $2\theta_{\text{изм}}$  фракций различной  $\bar{M}_n$  составляла  $42^\circ$ , в случае же исходного ПН угол более размыт и величина его составляет  $40–42^\circ$ . Таким образом, результаты рентгеновской дифракции коррелируют с результатами электронной микроскопии.

Естественно было предположить, что упаковка олигомерных молекул более плотна в случае фракционированных образцов, чем в шарообразных агломератах нефракционированных олигомеров. Это предположение подтверждается данными малоуглового рассеяния рентгеновых лучей (МУР),

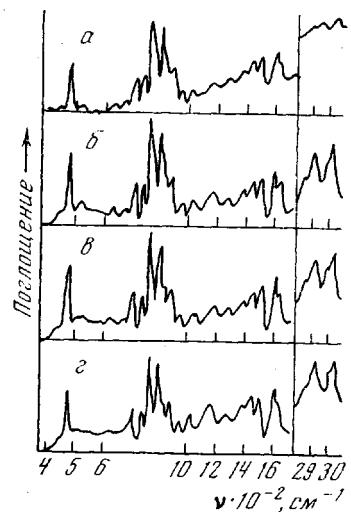


Рис. 1. ИК-спектры фракций ПН различной молекулярной массы:  $\alpha = 1400$ ,  $\beta = 1020$ ,  $\gamma = 780$ ,  $\delta = 540$

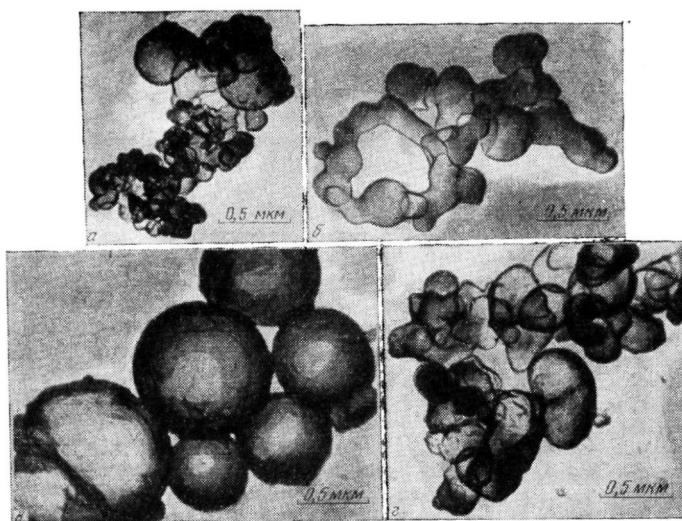


Рис. 2. Реплики с поверхности частиц ПН (а), ПА (б), ПНБ (в) и ПАБ (д)

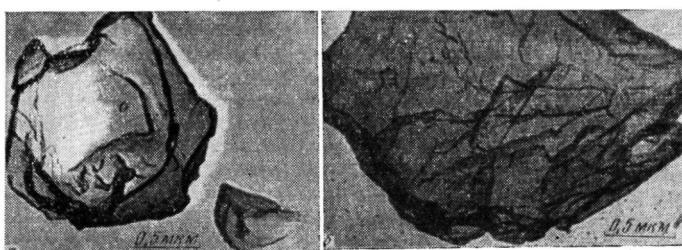


Рис. 3. Реплики с поверхности частиц фракций ПН (а) и ПА (б)

согласно которым интенсивность отражения в области углов  $0-1,5^\circ$ , связанного в значительной степени с перепадами плотности внутри «надмолекулярных» образований, для исходного нефракционированного ПН оказывается заметно выше, чем для его фракций, независимо от величины  $\bar{M}_n$  (рис. 4).

При определении плотности порошкообразных образцов пикнометрическим методом было установлено, что для всех фракционированных образцов ПН, независимо от величины  $\bar{M}_n$ , плотность на 15–17% выше, чем у исходного, нефракционированного олигомера. Соответствующие данные представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что определение теплоты растворения исходного ПН в 1,2,4-трихлорбензole дало величину  $6,3 \pm 0,6$  кал/г, тогда как для фракции близкой молекулярной массы она составляла  $5,0 \pm 0,3$  кал/г; в то же время получены величины соответственно  $4,0 \pm 0,3$  и  $1,2 \pm 0,2$  кал/г. Приведенные результаты также свидетельствуют о большей плотности упаковки макромолекул во фракционированных образцах по сравнению с исходными.

Значительный интерес представляют данные ЭПР. Исследование сигналов ЭПР фракционированных образцов показало, что во всех изученных образцах наблюдалось два типа сигналов с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона (рис. 5) [10]. В исходном ПН и его фракциях ширина узкого сигнала составляет 5 гс, широкого – 14 гс.

Таблица 1  
Характеристики объектов исследований

Олигоарилен	Структурная формула	$\overline{M}_n$	Т. размягч., °C
Исходный олигоарилен ПН Фракции ПН, полученные методом ГПХ		790 450 540 735 780 885 1020 1280 1400	170 115 138 190 200 238 255 295 308
Исходный олигоарилен ПА Фракции ПА, полученные методом дробного осаждения		1000 550 1080 1620	240 165 270 320
Продукт сополиконденсации нафталина с бензолом (ПНБ)		1050	234 *
Продукт сополиконденсации антрацена с бензолом (ПАБ)		1150	220 **

\* Коэффициент разветвленности, оцененный по данным ИК-спектров [11], равен 0,06.

\*\* Коэффициент разветвленности — 0,28.

Таблица 2  
Плотность различных образцов олигоарилена ПН

Олигоарилен	$\overline{M}_n$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
Исходный нефракционированный ПН	790	1,07
Фракции ПН	780 540 930 1280	1,25 1,24 1,22 1,24

Во всех случаях замечено, что наибольшей концентрацией ПМЦ, соответствующей как узкому, так и широкому сигналу ЭПР, обладают исходные, нефракционированные олигоарилены; во фракционированных образцах она в 2–3 раза ниже, причем с ростом средней молекулярной массы концентрация ПМЦ немонотонно возрастает (рис. 6).

В связи с этим уместно привести следующую аналогию. Ранее было обнаружено [12], что бесструктурный образец сополимера нафталина с бензолом (ПНБ), отпрессованный в виде блока и быстро охлажденный

(«закаленный»), имеет в 2–2,5 раза более высокую концентрацию ПМЦ, чем медленно охлажденный образец, содержащий в объеме упорядоченные (шаровидные) образования.

Анализ кривых насыщения показал, что исходный, нефракционированный полимер насыщается быстрее всего. При этом для всех исследованных фракций форма кривых насыщения, так же как и форма сигналов ЭПР, оставалась практически постоянной, что свидетельствует об одинаковом объемном распределении спинов. Насыщение сигналов при мень-

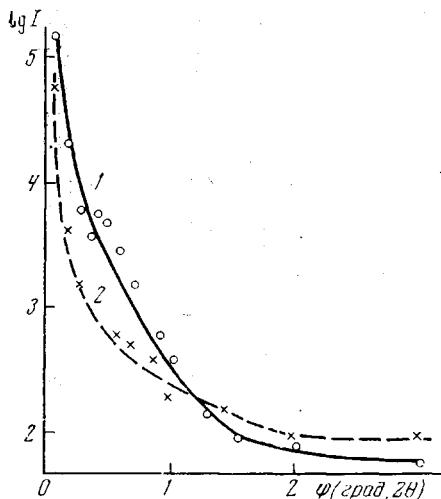


Рис. 4

Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для исходного ПН (1) и его фракций (2)

Рис. 5. Сигнал ЭПР ПН: а –  $p=2$ , б – 20 мэвт

Рис. 6. Концентрация ПМЦ (узкий синглет) в исходном нефракционированном ПН (1) и его фракциях (2)

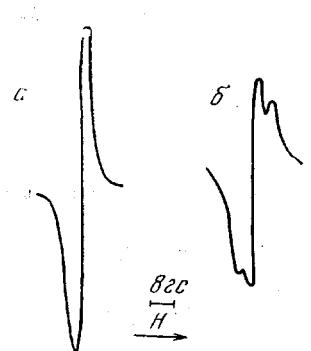


Рис. 5

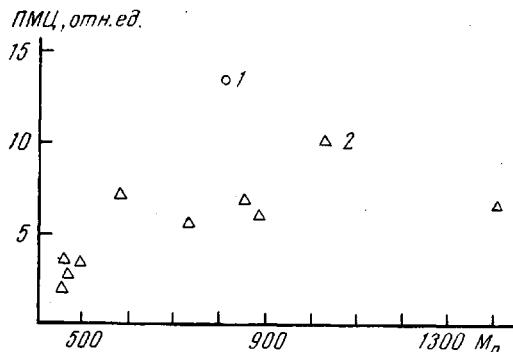


Рис. 6

ших мощностях, так же как и более высокая концентрация ПМЦ, очевидно, связано с меньшей степенью упорядоченности исходного олигоарилена по сравнению с его узкими фракциями.

Представляло интерес проследить корреляцию микроструктуры с каким-либо из характерных макропроприетарий. С этой целью была исследована проводимость образцов исходного нефракционированного ПН с  $\bar{M}_n$ -790 и его фракции близкой молекулярной массы. В первом случае была получена проводимость  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а во втором –  $5 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Такое различие в удельной проводимости (примерно на 3,5 порядка) показывает, что, влияя на микроструктуру олигоарилена, можно существенно изменять его физико-химические свойства. По-видимому, получая еще более узкие фракции олигоарилена, возможно в еще большей степени изменить его микроструктуру, а также связанные с ней свойства (плотность, сигнал ЭПР и др.).

Совокупность представленных данных позволяет сделать вывод о четкой взаимосвязи микроструктуры и физико-химических свойств изученных объектов. В крупных кристаллоподобных агрегатах, обнаруженных во фракционированных образцах методом электронной микроскопии, взаимодействие олигомерных цепей приводит к уменьшению суммарного парамагнетизма, повышению плотности и проводимости. Кроме того, при одинаковой молекулярной массе теплота растворения фракций ниже, чем исходного олигоарилена.

Таким образом, воздействие на структуру ПСС открывает возможности регулирования их физико-химических характеристик.

Далее, полученные в работе данные свидетельствуют о том, что ширина ММР оказывает принципиальное влияние на степень упаковки олигомеров с системой сопряжения. Именно это обстоятельство позволяет получать в процессе синтеза полностью ароматические олигомеры регулярной структуры, растворимые в органических растворителях и способные размягчаться при повышенных температурах. Действительно, более высокая растворимость и меньшие температуры размягчения олигоариленов по сравнению с первыми членами соответствующих гомологических рядов обусловлены, по всей видимости, наличием достаточно широкого ММР олигоариленов, тогда как первые члены гомологических рядов — 2,2'-бифенил, 9,9'-биантрил и т. п.— индивидуальные соединения.

Авторы выражают признательность Е. А. Мирошниченко и В. П. Воробьеву за измерение теплот растворения.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, С. И. Передереева, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2416.
2. Хр. Симионеску, Св. Димитреску, И. Негушеску, В. Перчек, М. Григораш, И. Диакону, М. Лянко, Л. Гораш, Высокомолек. соед., А16, 790, 1974.
3. Е. С. Черепанова, Л. М. Корсунский, В. Е. Басин, Л. С. Любченко, В. А. Григоровская, А. А. Берлин, Материалы IX Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, Москва, 1973, стр. 307.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
5. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, Авт. свид. 298613, Бюлл. изобретений, 1971, № 11.
6. Г. Детерман, Гель-хроматография, «Мир», 1968.
7. Р. М. Асеева, А. В. Котова, Г. В. Белова, М. Е. Козаков, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А17, 1092, 1975.
8. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
9. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 89.
10. А. А. Берлин, Л. С. Любченко, В. П. Стригуцкий, В. Е. Басин, В. А. Григоровская, Р. М. Асеева, IV симпозиум «Полимеры-73», Варна, 1973, стр. 429.
11. В. А. Григоровская, О. Г. Сельская, Н. И. Астраханцева, А. А. Берлин, Plaste und Kautschuk, 21, 897, 1974.
12. В. Е. Басин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, Л. М. Корсунский, ПрограммаТезисы 18-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 123.