

УДК 541.64:539.26

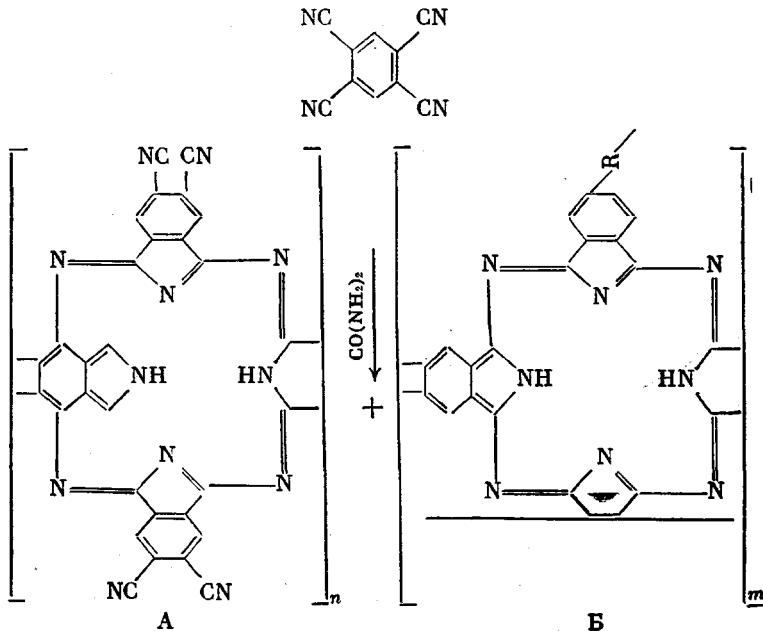
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИФТАЛОЦИАНИНОВ

Күшнэрев М. Я., Шерле А. И.

При проведении рентгеноструктурного анализа безметаллических полифталоцианинов, полученных реакцией поликликотетрамеризации тетрацианбензола, было обнаружено, что степень упорядоченности этих полимеров изменяется в широких пределах (от 0 до 100%) и зависит от способа получения и предварительной обработки. Степень кристалличности полимеров, синтезированных в растворе мономера, выше, чем полученных в массе, и уменьшается с увеличением продолжительности реакции и при прогревании образцов в вакууме.

Полимерные фталоцианины — органические полупроводники, обладающие ценными физическими и физико-химическими свойствами [1]. Исследование процесса образования этих полимеров — реакции полициклотетрамеризации тетрацианбензола [2] — выявило его необычайную сложность и многоступенчатость. Было обнаружено, что синтезируемые обычными методами полифталоцианины представляют собой широкий набор продуктов, различающихся не только ММ, но и химической структурой: наряду с растворимыми ленточными системами (А) реакционная масса содержит большое число плоскосетчатых структур (Б), в свою очередь отличающихся степенью спшивания. Соотношение образующихся в ходе реакции структур существенным образом зависит от условий ее проведения.

Были выявлены оптимальные условия (катализатор, время, температура) для преимущественного образования той или иной системы.



К статье Кушнерева, к стр. 1187

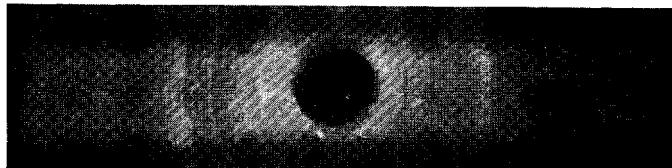


Рис. 2. Дебаеграммы полимера 6

К статье Добровольского

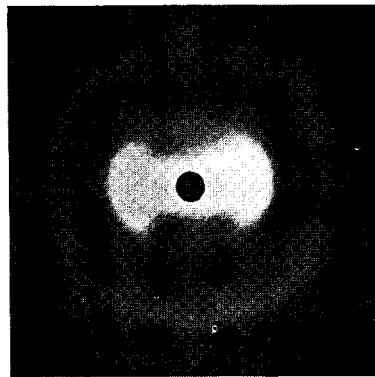
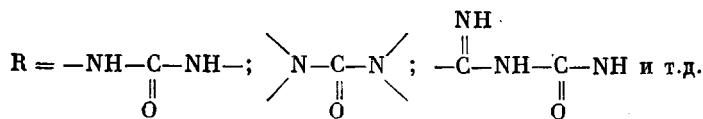


Рис. 8. Большеугловая фоторентгенограмма углеродного волокна, полученного из ПОД-волокна



Цель настоящей работы — исследование кристаллической структуры образующихся при поликисклотетрамеризации продуктов с тем, чтобы в дальнейшем сопоставить полученные результаты с электрофизическими свойствами рассматриваемых полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны безметаллические полифталоцианины, получаемые при полимеризации тетрацианбензола как в массе при 300° в течение 5—50 ч в присутствии мочевины (1,5—200 мол. %) (ПФЦ), так и в растворе при 200—250° в течение 10 ч в нитробензоле (ПФЦ-НБ), в ДМАА (ПФЦ-ДМАА) и в бутандиоле (ПФЦ-БД). Были изучены как нефракционированные продукты, так и фракции этих полимеров, растворимые в ацетоне (ПФЦ-I, ПФЦ-НБ-I), ДМФ, ДМАА (ПФЦ-II, ПФЦ-НБ-II) и нерастворимые в органических растворителях (ПФЦ-III, ПФЦ-НБ-III).

Характеристика исследуемых соединений представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследуемых полимеров

Образец, №	Полимер	Условия получения образца *	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{в}}$ ДМАА (H ₂ SO ₄)	C : N по данным элементного анализа **
1	ПФЦ	300; 7; 5	710(753)	—
2	ПФЦ-II	300; 3; 5	710(753)	2,18
3	ПФЦ	300; 10; 200	710(753)	2,16
4	ПФЦ-I	300; 10; 1,5	740	2250 ***
5	ПФЦ-ДМФ	180; 10; 0	709(752)	—
6	ПФЦ-НБ	210; 10; 5 (нерасторимый в НБ осадок)	(752)	—
7	ПФЦ-НБ-I	210; 10; 5	741	2600 ***
8	ПФЦ-НБр	210; 10; 5 (полимер высажен из реакционного раствора CCl ₄)	(755)	
9	ПФЦ-НБ-II	210; 10; 5	710(745)	2,16
10	ПФЦ-НБ-III	210; 10; 5		2,16
11	ПФЦ-НБ ****	210; 6; 0	(760)	—
12	ПФЦ-НБ *****	210; 10; 0	(760)	—
13	ПФЦ-НБ *****	210; 14; 0	(760)	2,18
14	ПФЦ-НБр	210; 14; 0 (полимер высажен из реакционного раствора CCl ₄)	698(740)	—
15	ПФЦ-НБ ****	210; 21; 0	(761)	—
16	ПФЦ-НБ ****	210; 30; 0	701(743)	—

* Первая цифра — температура полимеризации, °С; вторая — продолжительность, ч; третья — количество введенной в реакцию мочевины (мол. %).

** Вычислено 2,18—2,24.

*** Молекулярная масса, определенная методом измерения тепловых эффектов конденсации.

**** Нерастворимый в НБ осадок.

Рентгенограммы снимали на рентгеновской установке УРС-50-И с использованием излучения меди. β -Излучение отфильтровывали никелевым фильтром. Скорость счетчика 1 град/мин, скорость ленты самописца 120 мм/ч. Диафрагмирующая щель 0,5 мм, градусная сетка отбивалась через $\theta=1$ град/мин. Дебаеграммы снимали на установке УРС-55 с использованием $K_{\alpha_1-\alpha_2}$ -излучения Cr.

Степень кристалличности полимеров рассчитывали по отношению суммы интенсивностей всех дифракционных максимумов к суммарной интенсивности аморфных и кристаллических частей.

Полученные результаты показывают, что степень кристалличности безметаллических полифталоцианинов зависит от способа их получения и предварительной обработки и может изменяться в очень широких пределах (от 0 до 100%).

Было замечено, что при полимеризации в массе (широко используемый метод фталоцианинового синтеза [1]) получаются, как правило, аморфные полимеры с небольшими участками упорядоченности. Изменение условий полимеризации (продолжительность, температура, катализатор) существенным образом не отражается на степени упорядоченности ПФЦ, которая во всех случаях не превышает 15–20%.

В отличие от металлокомплексных азапорфинов [3, 4], упорядоченность которых при образовании в массе выше, чем у синтезированных в растворе, степень кристалличности безметаллических полифталоцианинов, полученных при проведении реакции в растворах, значительно выше, чем у ПФЦ.

Степень кристалличности k полимеров, полученных поликликотетрамеризацией тетрацианбензола в растворе нитробензола, например, зависит от продолжительности реакции, способа выделения и очистки образца и составляет от 30 до 100%. При этом значение k для полимеров, выпадающих в осадок по мере протекания реакции (ПФЦ-НБ), всегда выше, чем для выделяемых из реакционного раствора высаживанием эфиrom, четыреххлористым углеродом и другими растворителями (табл. 2). В то же время упорядоченность ПФЦ-НБ тем выше, чем меньше продолжительность их получения (рис. 1). Так, при проведении реакции в течение 5–7 ч образуются полностью кристаллические продукты ($k=100\%$) (рис. 2, см. вклейку к стр. 1264). Увеличение продолжительности реакции до 30–32 ч понижает значение k образующихся ПФЦ до 35–30%.

Фракционирование ПФЦ-НБ на продукты, растворимые в ацетоне, ДМАА, ДМФ и нерастворимые в органических растворителях, показало, что первые две фракции, как правило, не отличаются по своей упорядоченности при более высоком значении k у нерастворимых продуктов (табл. 2).

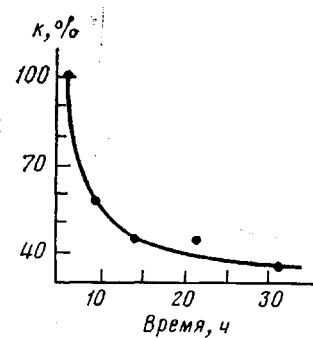


Рис. 1. Влияние времени синтеза ПФЦ-НБ на степень кристалличности

Таблица 2

Влияние способа получения и предварительной обработки на степень кристалличности образца

Образец, № *	Время прогревания при 200° и 10^{-4} тор, ч	k , %	Образец, № *	Время прогревания при 200° и 10^{-4} тор, ч	k , %
1	—	9	9	—	45
2	—	20	10	—	60
3	—	0	11	—	100
3	1	0	—	—	58
3	5	0	12	25	34
3	20	0	13	—	45
4	—	0	—	25	32
4	25	0	14	—	12
7	—	40	16	—	36

* Из табл. 1.

Исследование отдельных фракций ПФЦ, полученных аналогичным образом, не позволяет сделать однозначных выводов из-за большей неточности расчетов при столь малых размерах упорядоченных областей этих полимеров. Наибольшая величина k ПФЦ (15–20%) была обнаружена для нефракционированных продуктов и для их фракций, раствори-

мых в ДМФ. Растворимые в ацетоне ПФЦ оказались полностью аморфными.

Расчет величин межплоскостных расстояний кристаллической решетки показал, что все исследуемые нами безметаллические полифталоцианы независимо от условий и способа их получения проявляют тенденцию к образованию одинаковой кристаллической решетки, отличающейся как от решетки фталоцианинов, так и от решетки исходного мономера (рис. 3).

Рис. 3. Штрихдиаграммы полимера 6 (4) и его фракций I (1), II (2) и III (3)

Рис. 4. Штрихдиаграммы ПФЦ-НБ (1-6), ПФЦ-ДМФ (7), ПФЦ-II (8) и исходного тетрацианбензола (9). Время полимеризации 9,5 ч до (1) и после прогревания (2), 14 ч до (3) и после прогревания (4), 21 ч (5) и 31 ч (6)

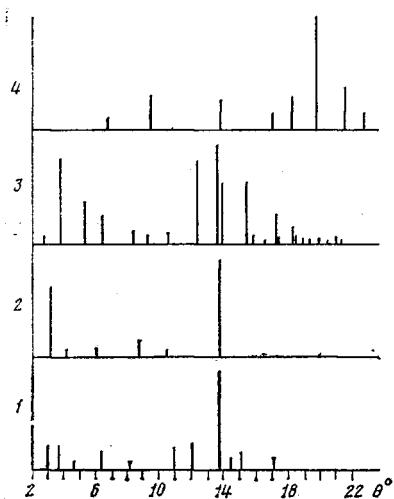


Рис. 3

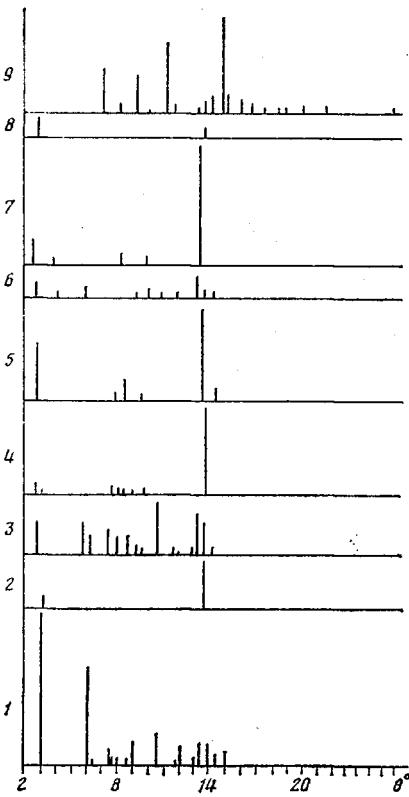


Рис. 4

Образуемые в ходе полициклотетрамеризации тетрацианбензола кристаллы можно отнести к псевдоромбической симметрии с периодами идентичности по осям a , b , c , равными в среднем 11,9; 16,2 и 14,7 соответственно. Эти кристаллы имеют разные пространственные группы в зависимости от химической структуры отдельных фракций полимеров (рис. 4).

Особо следует остановиться на результатах, полученных при исследовании предварительно прогретых образцов полифталоцианинов. Известно [1], что термическая обработка в вакууме (широко распространенный метод очистки этих соединений) обычно используется для дополнительной обработки образцов при изучении ряда их физических и физико-химических свойств.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, в то время как для аморфных ПФЦ термообработка в вакууме не изменяет степень их аморфизации, упорядоченность кристаллических образцов при нагревании уменьшается. Это противоречит данным работы [4] для полифталоцианина меди, синтезированного в массе, и обычно распространяемым на все типы полиазапорфиновых соединений.

Наблюдаемые противоречия связаны, по-видимому, не только с особенностями кристаллической решетки полимера, полученного в растворе,

но и с той спецификой, которую привносит в кристаллическую структуру ион металла.

Аморфизация структуры ПФЦ-НБ при нагревании сопровождается, по-видимому, образованием новой кристаллической решетки. Это подтверждается, в частности, изменением интенсивностей и небольшим сдвигом дифракционных максимумов при углах $\theta=3$ и $13,8^\circ$ для ПФЦ-НБ до и после термической обработки в вакууме соответственно (рис. 3). После прогревания параметры решетки изменяются, проявляя тенденцию к увеличению объема элементарной ячейки кристалла, связанного, по-видимому, с увеличением общего размера молекулы.

Сравнение штрихдиаграмм прогретого в вакууме ПФЦ-НБ и ПФЦ указывает на то, что вновь образующаяся при нагревании ПФЦ-НБ кристаллическая решетка по своим параметрам близка к решетке, появляющейся при проведении реакции в массе.

Полученные результаты по аморфизации структуры безметаллических полифталоцианинов при их нагревании в вакууме и при увеличении продолжительности реакций их образования имеют большое значение для понимания механизма электрической проводимости таких систем и для создания высокопроводящих материалов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Шерле А. И. Синтез и свойства полимерных азапорфиновых соединений.— Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 11, с. 2087.
2. Шерле А. И., Промыслов В. В., Эпштейн В. Р., Шапиро Н. И., Берлин А. А. Получение растворимых полиазапорфинов.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1258.
3. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Шерле А. И., Кострова Н. Д. Полимерные комплексы тетрацианэтилена.— Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 880.
4. Черткашина Л. Г., Франкевич Е. Л., Еремина И. В., Балабанов Е. И., Берлин А. А. Синтез и исследование электрофизических свойств полимерных фталоцианинов.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1264.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.XI.1979

X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF NON-METALLIC POLYPHTHALOCYANINES

Kushnerov M. Ya., Sherle A. I.

Summary

It has been found by X-ray structural analysis of non-metallic polyphthalocyanines synthesized by polycyclotetramerization of tetracyanobenzene that their degree of ordering is changed in the wide range (from 0 up to 100%) depending on the method of synthesis and on preliminary treatment. The degree of crystallinity of polymers synthesized in solution is much higher than in bulk, and is decreased with increasing of the reaction time and with heating of samples in vacuum.