

УДК 541.64:536.7

**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ  
ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА**

*Ундеренас А. И., Герт Е. В.*

В работе проведен сравнительный рентгенофазовый анализ полимерных фотополупроводниковых веществ поли-Н-эпоксипропилкарбазола и поли-Н-винилкарбазола. Считается, что регулярное строение макромолекул — обязательное условие хороших фотополупроводниковых свойств поли-Н-винилкарбазола. Показано, что в поли-Н-эпоксипропилкарбазоле какие-либо признаки кристалличности полностью отсутствуют; сделано предположение, что его молекулы атактичны. Объясняются причины отсутствия кристалличности и регулярности поли-Н-эпоксипропилкарбазола. Кристалличность и потенциальная способность кристаллизоваться не являются обязательными условиями хороших фотополупроводниковых свойств карбазолилсодержащих полимеров.

Поли-Н-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) в настоящее время используется при изготовлении органических электрофотографических и фототермопластических слоев. Исследование электрофотографических, оптических и фотофизических свойств слоев на основе ПЭПК посвящен ряд работ [1–6]. Однако в литературе отсутствуют сведения о фазовом состоянии и характере строения молекул этого олигомерного фотополупроводника.

Наличие кристалличности или способность полимерных фотополупроводников кристаллизоваться может дать определенную информацию о регулярности и тактичности макромолекул, о взаимодействии и взаимном расположении хромофорных групп, ответственных за фотополупроводниковые свойства полимера в твердом состоянии. Это должно играть важную роль в процессах фотогенерации и транспорта носителей заряда в электрофотографических слоях. Кроме того, слои из полимерных фотополупроводников в кристаллическом или аморфном фазовых состояниях характеризуются неодинаковыми физико-механическими и оптическими свойствами.

Цель данной работы — проведение рентгенофазового анализа олигомерного ПЭПК и изучение взаимосвязи его фотополупроводниковых свойств с фазовым состоянием.

Ближайший аналог ПЭПК среди практически используемых фотополупроводниковых полимеров — поли-Н-винилкарбазол (ПВК), который в настоящее время считается одним из лучших фотополупроводниковых органических высокомолекулярных соединений. Фазовое состояние этого полимера изучали в работах [7–11]. Кимура с сотр. [7] изучали кристаллическую микроструктуру ПВК, полученного методами радикальной и катионной полимеризации, а также с использованием катализаторов Циглера — Натта. По своей кристалличности образцы друг от друга ничем не отличались. При термическом отжиге под давлением с последующим пятикратным растяжением были получены наиболее кристаллические образцы. Авторы делают вывод о том, что макромолекулы ПВК, представляющие собой блок-сополимерные последовательности звеньев изо- и синдиотактического строения, являются жесткими, палочкообразными и уложены параллельно в псевдогексагональной упаковке. Позднее Кристал [8] методами рентгеновской и электронной дифракции, а также методом электронной микроскопии, изучил морфологию коммерческого ПВК. Он получил сферолитоподобные структуры при температурах выше 285°. Следует отметить, что все методы полимеризации, использованные в работе [8], приводили к стереорегулярным полимерам. Кристал считал, что макромолекула ПВК имеет изотактическое строение и образует спираль 3/1. Наиболее подробно структуру ПВК изучил Гриффитс [9, 10]. В термически закристаллизованных образцах (выше  $T_c$ ) он обнаружил ламели складчатых цепей. На дифрактограммах кристаллического ПВК имеется узкий пик при угле рассеяния  $2\theta = 8,39^\circ$  и небольшой пик при  $2\theta = 14^\circ$ , в то время как аморфные образцы характеризуются диффузными максимумами при  $2\theta = 7,9$  и  $21,5^\circ$  [10]. Поскольку плотность кристаллического ПВК менее чем на 1% превышает плотность аморфного образца, сделан вывод, что в аморфном состоянии полимер

характеризуется хорошей упорядоченностью. Согласно представлениям Гриффитса, макромолекулы ПВК в твердой фазе и в растворах представляют собой изотактические 3/1 спирали.

ПВК обладает хорошими фотополупроводниковыми свойствами. Следовательно, регулярное строение макромолекул и способность образовывать псевдогексагональные паракристаллические образования могут быть одной из причин хороших фотогенерационных и транспортных свойств этого полимерного фотополупроводника. Ряд других фотополупроводниковых полимеров также характеризуется большой или меньшей степенью кристалличности, например поливинилпирен [12]. Синтетический полипептид поли-[ $\gamma$ -( $\beta$ -N-карбазолилэтил)-L-глутамат] имеет структуру  $\alpha$ -спирали. Считается, что такая конформация макромолекулы также приводит к хорошим фотополупроводниковым свойствам полимера [13]. Следует отметить, что олигомерный ПЭПК по своим фотополупроводниковым свойствам не уступает ПВК, а по своим физико-механическим свойствам заметно превосходит его [1, 5, 6]. Этим объясняется

#### Основные характеристики олигомерных поли-N-эпоксипропилкарбазолов

Полимеризация	Катализатор	$M_n$	Степень полидисперсности	$T_c^{\circ}$
Анионная	KOH	1140	1,02	63
Анионная (обработка HCl)	KOH	1200	1,09	65
Катионная	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	980	1,21	88

его широкое использование для изготовления органических электрофотографических слоев. Однако о регулярности его молекул и структурной упорядоченности в твердой фазе ничего не известно.

На основании анализа многочисленных данных по синтезу ПВК высказано предположение [10] о том, что в случае любого способа полимеризации N-винилкарбазола громоздкий карбазолил регулирует геометрию присоединения мономера к растущей макромолекуле и что это приводит к образованию стереорегулярной структуры макромолекулы ПВК. Естественно предположить, что массивное карбазольное ядро также может оказывать аналогичное влияние и в процессе получения ПЭПК с использованием как анионных, так и катионных катализаторов.

В данной работе для проведения рентгенофазового анализа использовали олигомерный ПЭПК, полученный анионной полимеризацией N-(2,3-эпоксипропил)карбазола (ЭПК) (катализатор – едкое кали), катионной полимеризацией ЭПК (катализатор – эфират трехфтористого бора), а также образец анионного ПЭПК, ненасыщенные концевые группы которого гидролизованы концентрированной соляной кислотой<sup>1</sup>. Характеристики использованных в работе образцов ПЭПК приведены в таблице.

Среднечисленную молекулярную массу  $M_n$  и степень полидисперсности определяли методом гель-проникающей хроматографии.  $T_c$  определяли с помощью прибора конструкции Цетлина – Гаврилова [14].

Для сравнения использовали ПВК, полученный методом радикальной полимеризации N-винилкарбазола ( $M_n=1,03 \cdot 10^6$ ) и коммерческий ПВК «Luvican M170» (фирма BASF, ФРГ,  $M_n=2 \cdot 10^6$ ).

Дифрактограммы записывали на приборе ДРОН-2,0 (Cu  $K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное никелем). Скорость сканирования спиритилляционного счетчика 1 град/мин. Использовали образцы в виде таблеток, полученных методом прессования, и в виде порошка, затертого в кювету.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов ПЭПК, полученных разными способами. Как видно, на дифрактограммах всех олигомеров проявляется лишь аморфное гало с максимумом при углах рассеяния  $2\theta=20-21^{\circ}$ . Какие-либо признаки кристалличности в ПЭПК полностью отсутствуют. На рис. 2 (а, в) для сравнения приведены дифрактограммы ПВК, полученного радикальным способом, и коммерческого «Luvican M170». Здесь наряду с диффузным аморфным гало наблюдается пик при  $2\theta \approx 8^{\circ}$ , характеризующий боковую упаковку макромолекулярных цепей. Сравнивая дифрактограммы ПЭПК и ПВК, можно сделать вывод о том, что любой способ полимеризации ЭПК приводит к аморфному ПЭПК. Характер концевых групп также не оказывает влияния на фазовое состояние олигомерного ПЭПК. Известно, что в ходе полимеризации замещенных  $\alpha$ -окисей анионным способом на щелочном катализаторе наряду с гидроксильными группами образуются концевые эфирные ненасыщенные

<sup>1</sup> Образцы ПЭПК синтезированы на кафедре органической технологии Каунасского политехнического института им. А. Снечкуса под руководством Р. Кавалюнаса.

ные группы двух типов: аллильного и цис-пропенильного [15, 16]. Для катионного способа полимеризации замещенных эпоксидов характерно образование циклических структур. В работах [17, 18] было показано, что в ходе анионной полимеризации ЭПК образуются пропенилэфирные ненасыщенные концевые группы, которые под действием концентрированной соляной кислоты гидролизуются в гидроксильные группы.

Хотя синтезированный ПЭПК является аморфным веществом, можно предположить, что он проявляет потенциальную способность кристаллизоваться. Известно [19], что кристаллизация полимерных веществ возможна в случае соблюдения следующих трех условий: структурного (регулярного строения цепей), конформационного (надлежащей конформа-

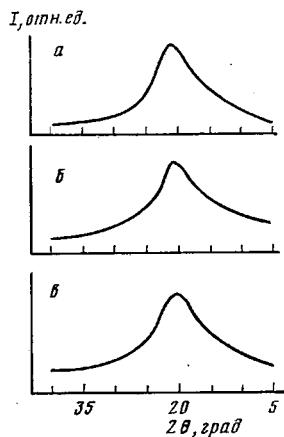


Рис. 1

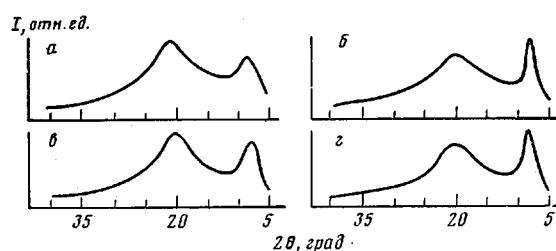


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПЭПК, полученных анионной (а, в) и катионной (б) полимеризацией; образец в обработан концентрированной HCl

Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПВК, полученных радикальной полимеризацией (а, б), и коммерческих образцов «Luvican M170» (в, г) при обычных температурах (а, в) и прогретых при 300° (б, г)

ции макромолекул) и кинетического (сегментальной подвижности макромолекул). При выполнении первых двух условий кристаллизационные процессы в полимерах могут протекать только при температурах, превышающих их  $T_c$ . Для этой цели мы прогревали ПЭПК в сушильном шкафу в течение 1 ч при 75, 100, 125 и 150°, после чего записывали дифрактограммы термически обработанных образцов. Следует обратить внимание на то, что при изготовлении электрофотографических слоев на основе ПЭПК они также подвергаются сушке при температурах выше  $T_c$ . Полученные дифрактограммы ничем не отличались от дифрактограмм непрогретых образцов ПЭПК, приведенных на рис. 1. Таким образом, термическая обработка не изменяет фазового состояния олигомеров независимо от способа их получения и характера концевых групп.

На рис. 2 (б, г) приведены дифрактограммы обоих образцов ПВК, прогретых в течение 1 ч при 300° ( $T_c$  высокомолекулярного ПВК 227°). Интенсивность рассеяния при  $2\theta \approx 8^\circ$  увеличивается, а сам пик обостряется, в то время как интенсивность аморфного гало несколько понижается. Это свидетельствует об увеличении степени паракристалличности ПВК и наиболее характерно для ПВК, полученного методом радикальной полимеризации.

Из приведенных результатов следует, что ПЭПК (в отличие от ПВК) – соединение аморфное, что, по-видимому, является следствием атактического строения его молекул. Несмотря на это, оба эти вещества – хорошие полимерные фотополупроводники.

Отсутствие признаков кристалличности в ПЭПК можно объяснить следующим образом. Нерегулярное атактическое строение полизэфирной цепи может быть обусловлено смешанным характером разрыва  $\alpha$ -окисно-

го цикла. Известно, что при полимеризации окиси пропилена в присутствии щелочей имеет место  $\beta$ -разрыв, тогда как полимеры, образующиеся в катионных процессах, содержат статистический набор звеньев различной структуры [15]. В случае анионной полимеризации ЭПК под влиянием массивного карбазольного радикала наряду с  $\beta$ -разрывом может протекать и  $\alpha$ -разрыв окисного цикла, приводящий к структурной неоднородности типа «голова — голова», т. е. к нарушению структурного условия кристаллизации. В случае катионной полимеризации ПЭПК с использованием эфирата трехфтористого бора было показано, что образуется от 31 до 48% циклических структур [18]. Циклические структуры также могут быть причиной отсутствия упорядоченности в ПЭПК. Следовательно, массивный карбазолил при полимеризации ПЭПК не оказывает влияния на геометрию присоединения мономера к растущей полизэфирной цепи, как это имеет место в ПВК. По-видимому, удаление карбазолила на метиленовую группу от главной цепи в ПЭПК смягчает эффект стерического фактора, столь характерного для ПВК.

Кроме того, низкая ММ, т. е. олигомерный характер ПЭПК, также может быть причиной отсутствия упорядоченности. Известно, что в противоположность обычному поведению синтетических полимеров ПВК с понижением ММ теряет способность кристаллизоваться и фракции с  $M_n < 46\ 000$  вообще не кристаллизуются [10]. Наконец, для протекания процесса кристаллизации необходимо выполнение термодинамического неравенства  $\Delta H > T \Delta S$ , справедливого для самопроизвольных процессов. Изменение энталпии при кристаллизации определяется изменением плотности упаковки макромолекул. Если звенья макромолекул содержат объемистые заместители (такие как карбазолил в ПЭПК), затрудняющие плотную упаковку, то это неравенство ввиду малого значения  $\Delta H$  может не выполняться даже при условии регулярности цепи.

Таким образом, сравнение фазового состояния фотополупроводниковых полимеров ПВК и ПЭПК показывает, что регулярность цепей, хорошая упорядоченность взаимного расположения макромолекул в аморфном состоянии и потенциальная способность кристаллизоваться не являются обязательным условием хороших фотополупроводниковых свойств карбазолилсодержащих полимерных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ундзенас А. И., Гайдялис В. И., Сударевичюс И. Б., Кавалюнас Р. И., Зданавичюс И. И., Дубинис Н. К. А. с. 503200 (СССР). — Опубл. в Б. И. 1976, № 6, с. 110.
2. Гикарайте Я., Кавалюнас Р., Гайдялис В., Ундзенас А. В кн.: Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Теза докл. Всес. конф. Кишинев: Штиинца, 1975, с. 149.
3. Гайдялис В., Вапшинскайте И., Ундзенас А., Людкявичюс А. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1976, т. 21, № 1, с. 57.
4. Вапшинскайте И., Гайдялис В., Мешкуотене Э., Ундзенас А. И. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1977, т. 22, № 5, с. 388.
5. Gaidelis V., Kriščiūnas V., Montrimas E. Thin Solid Films, 1976, v. 38, № 1, p. 9.
6. Ундзенас А., Кацяускас П., Буткус Э., Людкявичюс А. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1981, т. 26, № 6, с. 401.
7. Kimura A., Yoshimoto S., Akana Y. J. Polymer Sci. A, 1970, v. 8, № 4, p. 643.
8. Crystal R. G. Macromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 379.
9. Griffiths C. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 6, p. 1167.
10. Griffiths C. H., Van Laeken A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 8, p. 1433.
11. Su T. K., Stein R. S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1975, v. 20, № 3, p. 340.
12. Stolka M., Pai D. M. Advances Polymer Sci., 1978, v. 29, № 1, p. 1.
13. Tanikawa K., Okuno Z., Iwaoka T., Hatano M. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 6, p. 1779.
14. Цетлин В. Л., Гаврилов В. И., Беликовская Н. А., Кочкин В. В. Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.
15. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 2, с. 426.
16. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965, с. 198.
17. Урbonavichene Я. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Каунас: Политехн. ин-т, 1979. 23 с.
18. Гражулявичюс Ю. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Каунас: Политехн. ин-т, 1980. 23 с.

19. Ковалев П. В., Брагинский Г. И. Химия и технология полимерных пленок. М.: Искусство, 1965, с. 174.

Научно-исследовательский  
институт электрографии

Поступила в редакцию  
25.XI.1981

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем при  
Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

## X-RAY ANALYSIS OF POLY-N-EPOXYPROPYL CARBAZOL

*Undzenas A. I., Gert Ye. V.*

### Summary

Polymeric photosemiconductors: poly-N-epoxypropyl carbazol (PEPC) and poly-N-vinyl carbazol (PVC) have been comparatively studied by X-ray spectroscopy. No signs of crystallinity are shown to be in PEPC, atacticity of its molecules is assumed. The reasons of the absence of crystallinity and regularity in PEPC are explained. The crystallinity and potential capacity to crystallization are concluded not to be the necessary condition of good photosemiconductor properties of carbazolyl-containing polymers.