

УДК 541.64:539.2

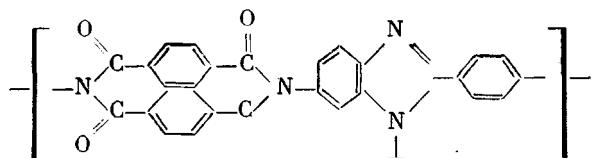
© 1992 г. В. Н. Близнюк, О. А. Лохоня, А. Л. Русанов,
И. И. Пономарев, В. В. Шилов

**СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
С РАЗВИТОЙ СТЕПЕНЬЮ СОПРЯЖЕНИЯ
ЭЛЕКТРОНОВ**

Исследованы пленки полигетероариленов методами рентгеноструктурного анализа. Исследуемый ряд полигетероариленов – аморфные полимеры с близкой упорядоченностью в упаковке структурных единиц. Упаковка сохраняется в пределах первой координационной сферы и носит дефектный характер. Представлены модели упаковок исследованного ряда полигетероариленов.

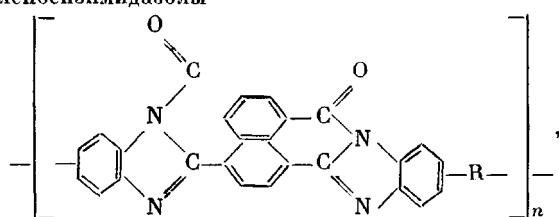
В настоящее время описан синтез и свойства более десятка полигетероариленов (ПГА) с развитой системой сопряжения [1]. Полимеры этого класса представляют большой интерес для современной техники, что связано с сочетанием в них уникальных физических и физико-химических свойств: больших оптических восприимчивостей третьего порядка, малых (10^{-3} с) времен отклика, широкого диапазона изменения электропроводности, с исключительно высокой тепло- и термостойкостью, химической инертностью, радиационной стойкостью [2]. Однако структура ряда таких ПГА в блочном состоянии подробно не изучали. Представляется очевидным, что понимание особенностей структурной упорядоченности гетероциклических жесткоцепных полимеров в связи с их химическим строением и проявляемым комплексом полезных характеристик необходимо для разработки новых функциональных полимерных материалов такого типа. В связи с этим цель настоящей работы – исследование пленок ПГА (I–IV) методами рентгеноструктурного анализа.

I – Полинафтоиленимидобензимидазол



PINB

II – Полинафтоиленбензимидазолы



где $R = -\text{O}$ (PINBI-O) и – (PINBI).

III – Блок-сополимер $[ПНИБ]_k - [ПНБИ-О]_l$, ($k=10$, $l=10$, ПНИБ : ПНБИ-О = 50 : 50.

IV – Смесь ПНИБ : ПНБИ-О = 50 : 50.

Полимеры I–IV с $\eta=2,0-6,5$ дL/g и $M=(5-2)\cdot10^4$ синтезировали по известным методикам в среде полярных высококипящих растворителей [3, 4]. Пленки на их основе получали поливом реакционных растворов полимеров на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя и термообработкой в вакууме при $150-350^\circ$.

Данный ряд полимеров исследовали методами малоугловой и широкоугловой дифракции рентгеновских лучей. Образцы для исследования представляли собой стопки тонких пленок общей толщиной 0,5 мм. Малоугловые рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРАМ-2,0. Дифрактометр функционировал в режиме автоматического шагового сканирования в интервале углов $0,05-6^\circ$. Шаг сканирования изменялся в пределах $0,02-0,10^\circ$, ширина приемной щели составляла $0,01-0,05^\circ$. Для монохроматизации излучения медного анода использовали никелевый фильтр и амплитудную дискриминацию, для приведения к абсолютным единицам – эталонный образец Кратки [5].

Кривые интенсивности малоуглового рассеяния обрабатывали в соответствии с программой Фонка [6]. Используемая программа включает в себя следующие процедуры: суммирование по пробегам и комбинирование общей кривой рассеяния, вычитание фона рассеяния с учетом поглощения образцом, сглаживание экспериментальных данных кубическими параболами с варьируемым количеством точек в интервале сглаживания, вычитание фона широкоуглового рассеяния, введение коллимационной поправки на высоту первичного пучка. При введении коллимационной поправки использовали реальное распределение интенсивности первичного пучка по высоте, получаемое сверткой распределения интенсивности пучка с высотой приемной щели.

Широкоугловые дифрактограммы получали на установке ДРОН-2,0 в режиме автоматического шагового сканирования в интервале углов $3-35^\circ$ с шагом $0,2^\circ$, с приемной щелью $0,05^\circ$ с использованием медного излучения, отфильтрованного никелевым фильтром.

Полученные кривые рассеяния нормировали на толщину образца, учитывая широкоугловой фон и поглощение в материале образца. Межплоскостные расстояния рассчитывали по формуле Вульфа – Брэгга [6].

На рис. 1 представлены широкоугловые дифрактограммы исследуемых ПГА. Как видно, кривые рассеяния характеризуются наличием диффузного максимума в районе углов $23-25^\circ$, слабо разрешенного максимума в интервале $10-12^\circ$ и небольшого плеча в районе 8° (кроме образца I). Первый из присущих всем образцам широкоугловой максимум находится в районе $2\theta=10,8^\circ$ ($d=0,914$ нм) для II_a и II_b, а для образцов IV, III и I максимум имеет диффузный характер и смешен в область больших углов (12° или $0,823$ нм, 13° или $0,660$ нм и $12,5^\circ$ или $0,790$ нм соответственно). При этом если для образцов IV и III этот максимум проявляется весьма отчетливо, то для образца I он слабо разрешен и на дифракционной кривой имеет вид достаточно протяженного плеча. Для определения истинного положения максимума было предварительно проведено графическое разделение пиков на кривой рассеяния. При таком разделении положение максимума на кривой для образца I из области 15° сместилось в малоугловую область ($2\theta=12,5^\circ$).

Второй широкоугловой максимум наблюдается для соединений II_a, II_b и III при $2\theta=24,8^\circ$ ($d=0,36$ нм), причем для II_b максимум имеет диффузный характер. Для образцов IV и I этот же максимум смешен в область меньших углов рассеяния ($2\theta=24^\circ$ или $0,370$ нм и $2\theta=21,5^\circ$ или $0,410$ нм соответственно).

Для образцов II_a, II_b, III и IV наблюдается также небольшое плечо в районе $2\theta=8^\circ$. Причем положение плеча в соединении III соответствует $2\theta=6,2^\circ$ ($d=1,600$ нм), в IV – $2\theta=8^\circ$ ($d=1,230$ нм), в II_a и II_b – $2\theta=7^\circ$ или $d=1,410$ нм. При расчете межплоскостных расстояний для этого плеча использовали модифицированное уравнение Вульфа – Брэгга [6]

$$2dsin\theta=1,117\lambda,$$

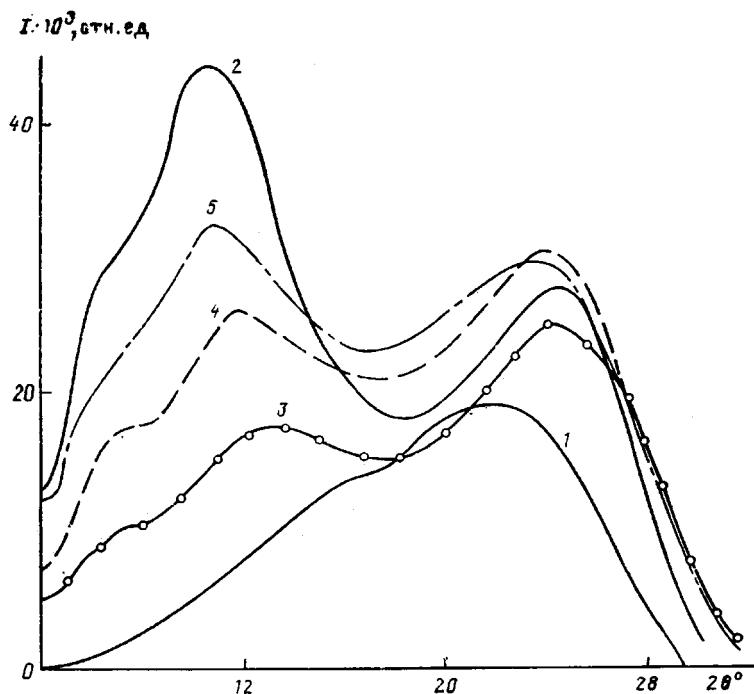


Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы исследуемых ПГА: 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV. Кривая 5 построена для смеси по аддитивному закону

где d – межплоскостное расстояние, θ – положение угла рассеяния, α – длина волны используемого излучения ($Cu K_\alpha = 0,154$ нм).

На основании кривых рассеяния образцов I и IIа по известному соотношению компонентов в смеси (1 : 1) была построена расчетная аддитивная кривая. Как видно из рис. 1, аддитивная кривая полностью идентична кривой, полученной для соединения IV. Данные по межплоскостным расстояниям и другим структурным характеристикам образцов представлены в таблице.

На рис. 2, а приведены кривые рассеяния исследуемых систем под малыми углами. Характер зависимости интенсивности рассеяния от угла рассеяния для всех систем одинаков: резкий взлет кривой в области, близкой к нулю, и спад интенсивности до нуля в районе 4° . Характерных дифракционных эффектов (максимумов и т. п.) на этих кривых не наблюдается. Рассчитанные из профилей распределения размеры D областей гетерогенности меняются от 1,7 нм для образцов IIа и IIб до 4 нм для образца I (рис. 2, б). Из данных малоуглового рассеяния был рассчитан средний квадрат флуктуации электронной плотности $\bar{\eta}^2$ [7]. Размеры областей гетерогенности, средние квадраты флуктуации электронных плотностей для данного ряда ПГА представлены в таблице.

Из приведенных данных следует, что характер упаковки макромолекул во всех исследуемых ПГА – аморфный (жидкостной). Об этом свидетельствуют диффузного вида максимумы на широкоугловых дифрактограммах и очень малые величины среднего квадрата флуктуации электронной плотности (10^{-4} – 10^{-5}) (эл·моль) 2 /см 6 [7].

В то же время угловое положение максимумов на широкоугловых дифрактограммах не характерно для аморфных полимеров [7]. Отметим, что подобный характер имеют кривые рассеяния для таких гибкоцепных полимеров, как ПС, ПВХ, имеющих массивные боковые группы [6, 7]. Для

Структурные характеристики исследуемых полимерных пленок

Образец	$2\theta^\circ$	d_i , нм	D , нм	$\bar{\eta}^2 \cdot 10^{-5}$ (эл·моль) $^2/\text{см}^6$
I	12,5	0,790	4,0	14 0,77 (IIб)
	21,5	0,419		
II	7 **	1,410	1,7	0,50 (IIа) 1,98
	10,8	0,914		
	24,8	0,358		
III	6,2 **	1,600	3,0	
	13	0,660		
	24,8	0,358		
IV	8 **	1,230	2,0	8,58
	12	0,823		
	24	0,370		
IV*	8 **	1,230		
	14	0,900		
	23	0,386		

* Аддитивная кривая рассеяния смеси (1 : 1).

** Расчеты проводили по модифицированному уравнению Вульфа — Брэгга [6].

объяснения особенностей приведенных ранее дифрактограмм нами рассмотрены модели упаковки элементарных звеньев I и II (рис. 3). ПГА характеризуются повышенной жесткостью цепи из-за наличия массивных тетероциклических фрагментов, затрудняющих внутримолекулярное вращение. В результате этого макромолекула имеет форму плоского жесткого листа. Следовательно, разумно предположить слоистость упаковки макромолекул в блоке, где возможность вращения еще более ограничена. Расстоянию между слоями в таком случае соответствует периодичность ($d=0,36-0,40$ нм) (т. е. второй широкоугловой максимум на дифрактограмме). Различие в плотности упаковки слоев объясняется в этом случае разбросом значений межплоскостных расстояний в пределах данного ряда ПГА. Очевидно, что от конформации цепи зависит плотность взаимной упаковки соседних цепей и характерные межмолекулярные расстояния, которые и определяют в основном угловое положение рефлексов на дифрактограммах. Необходимо учитывать, что и для отдельных молекул могут существовать модуляции электронной плотности вдоль цепи, приводящие к рассеянию рентгеновского излучения. В таком случае характерные средние расстояния между фрагментами цепи с повышенной плотностью также во многом определяются конформационным набором, присущим конкретному рассматриваемому полимеру.

Как следует из ранее проведенных исследований [8, 9], из исходных полигетероариленов ПНБИ отличаются наибольшим разнообразием конформеров, различающихся по типу присоединения к нафтилиновому ядру и к бензольному кольцу. Конформационный набор мономерных звеньев ПНБИ с точки зрения их структурных параметров не должен существенно сказываться на упаковке этого полимера в блоке. Конформационный анализ молекул IIб проведен в работе [9], где перечислены 16 возможных стереоизомерных форм с очень большим разбросом присущих полимерной цепи характерных размеров. При этом авторы исходят из предположения о равновероятном обнаружении каждой из 16 форм. Такое предположение оправдано при рассмотрении растворов, но, по-видимому, не отражает реальную структуру полимера в блоке. В частности, приводимые в рабо-

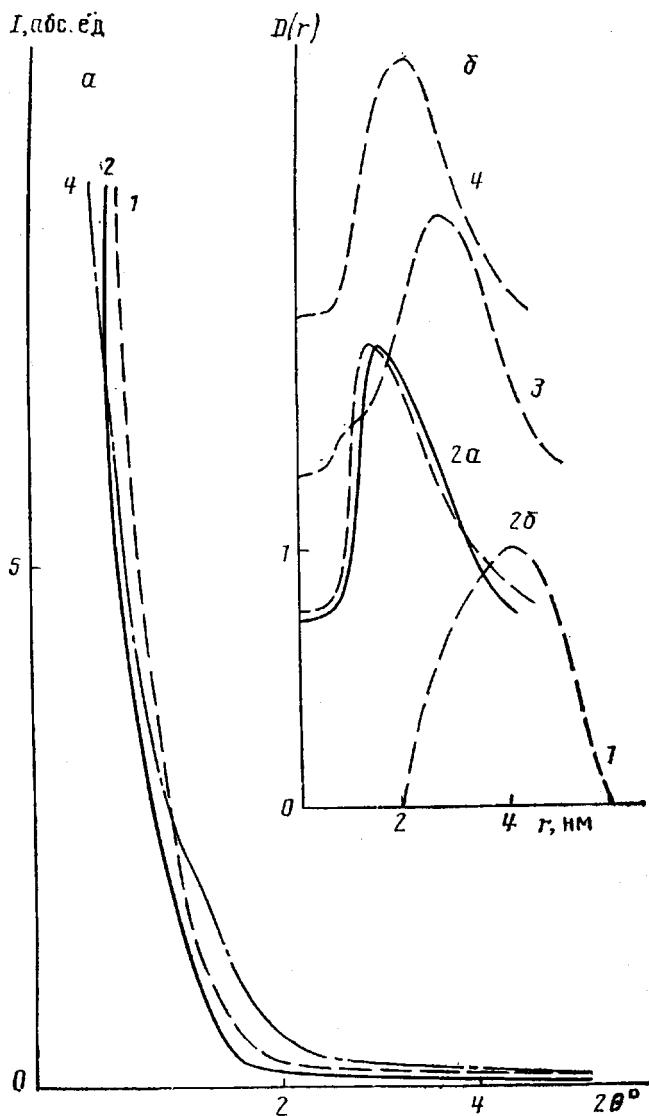


Рис. 2. Кривые рассеяния под малыми углами (*a*) и профили распределения размеров областей гетерогенности (*δ*) для образцов I (1), II (2), IIa (2 a), IIb (2 δ), III (3) и IV (4)

те [9] характерные размеры полимерной цепи: длина виртуальных связей, проекции мономерного звена при максимально вытянутой конформации не совпадают для большинства конформаций с периодами, рассчитываемыми из рентгенографических данных.

Сопоставляя наши результаты характерных периодичностей для ПНБИ с данными, приводимыми в работе [9], мы пришли к выводу, что первый рентгенографический максимум не может быть объяснен исходя лишь из внутримолекулярной структуры этих полимеров [9].

На рис. 3 приведены используемые нами для объяснения рентгенографических данных плоские проекции мономерных звеньев, существенно различные по форме: «асимметричная гантель» для образца I и «подкова» («ис-форма») для образца II. Такие конформации отвечают наиболее

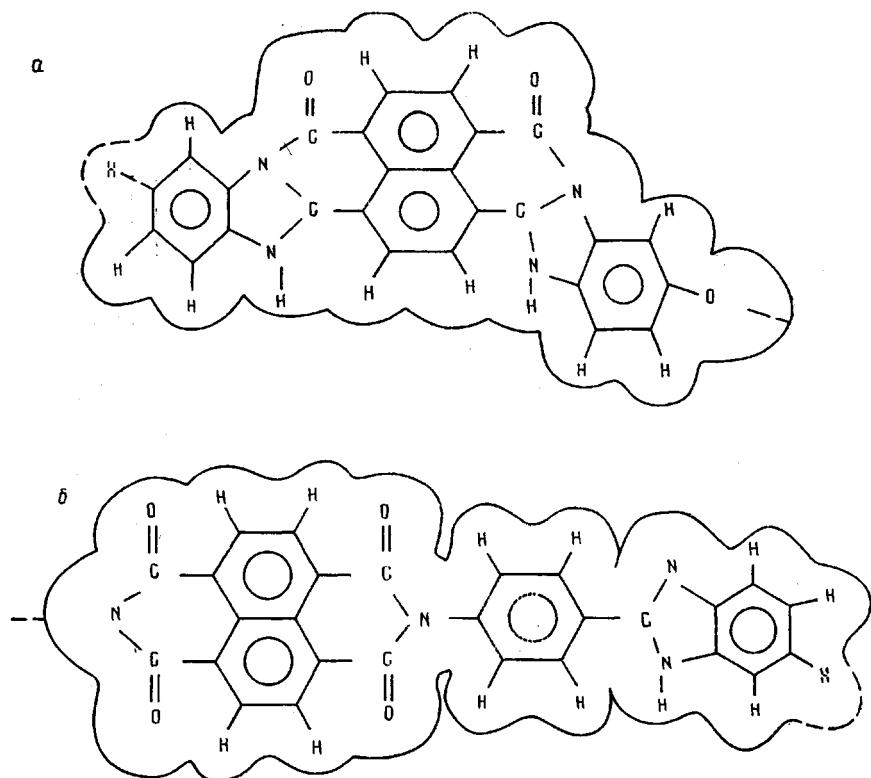


Рис. 3. Плоские проекции мономерных звеньев образца I (а) и II (б)

плотной упаковке мономерных звеньев на стадии получения пленок и энергетически выгодны вследствие существования диполь-дипольных взаимодействий между молекулами, образующими соседние слои. Представленные на рис. 4 модели упаковок таких макромолекул позволяют предсказать существование всех широкоугловых рефлексов на кривых рассеяния (рис. 1). В частности, наличие плеча в районе $2\theta = 8^\circ$ для систем, содержащих фрагменты образца II, удается объяснить лишь, используя трехмерную модель расположения макромолекул. Как видно из рис. 4, при повороте оси ориентации макромолекул на угол 90° в «стопках» слоев образуются частично взаимопроникающие цилиндры. Расстояния между осями цилиндров соответствуют угловому положению плеча на дифрактограммах (1,2–1,6 нм). Наличие кислородных мостиков между мономерными фрагментами в образце IIa приводит к снижению длины сегмента Куна в этом полимере по сравнению с IIb (от 13 нм для IIb до 6 нм для IIa) [10]. Наблюдаемое на кривых (рис. 1) различие в интенсивности плеча в районе 8° для этих двух полимеров можно в таком случае связывать с различной вероятностью образования описанных выше структур, которое в свою очередь должно быть обусловлено гибкостью полимерной цепи (возможностью взаимного подстраивания соседних молекулярных цепей).

Как следует из набора широкоугловых и малоугловых рентгенографических данных, реальная структура макромолекул более дефектна в сравнении с модельной. Существует лишь ближний порядок в упаковке структурных единиц. Таким образом, приводимые на рис. 4 домены не должны иметь размер, существенно превышающий размер первой координацион-

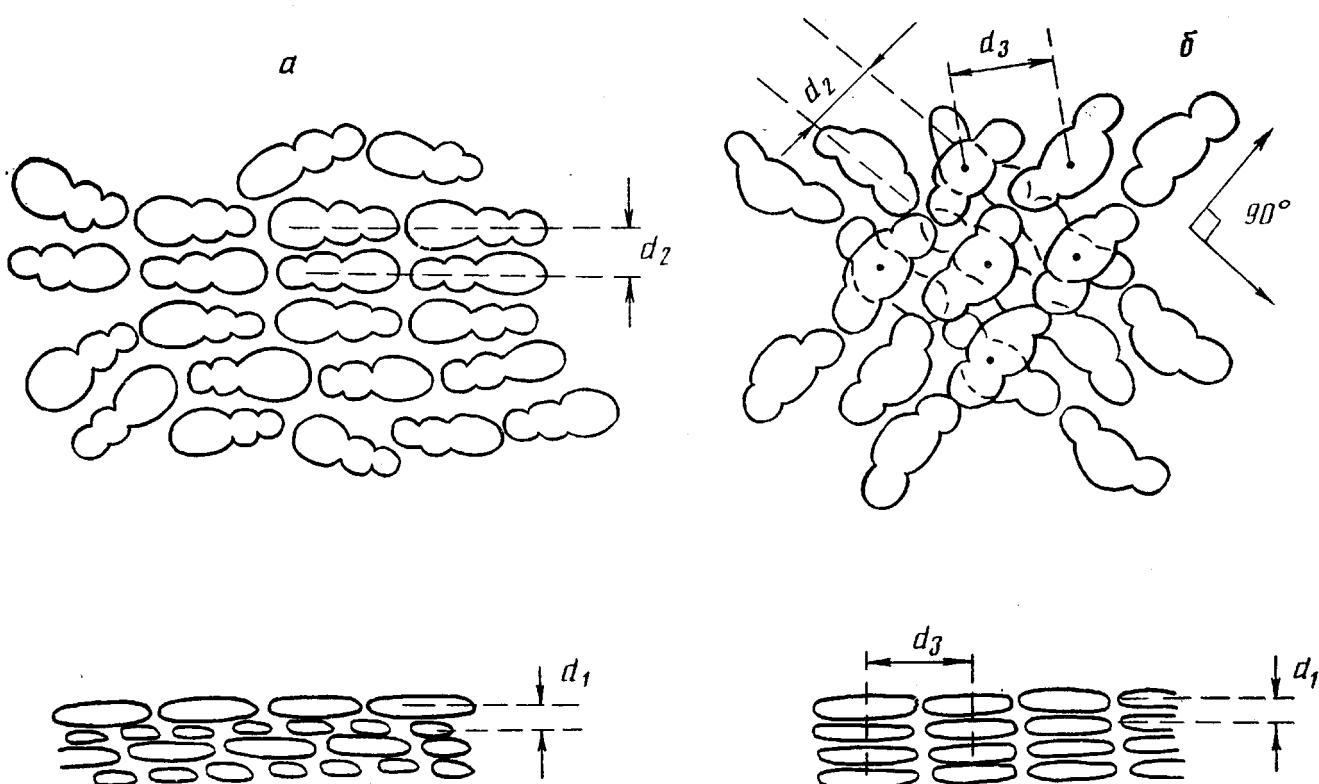


Рис. 4. Модели упаковок образцов I (а) и II (б)

ной сферы (однако и в пределах этой сферы упаковка, вероятно, дефектна). Это предположение подтверждается и рассчитанными из малоугловых данных значениями средних областей гетерогенности (можно трактовать как размер доменов). Действительно, как следует из таблицы, средние размеры D минимальны для образцов IIa и IIb (1,7 нм) и несколько больше в остальных образцах (4 нм для I), что ненамного превышает определяемые для них межплоскостные расстояния. Следует отметить, что изложенная выше модель упаковки цепей II, состоящая из последовательности *цикло*-мономерных звеньев, казалось бы, противоречит данным ЯМР о равной вероятности *цикло*- и *транс*-изомеризации в этом полимере (*цикло* : *транс* = 50 : 50 [9]). Однако, как видно из широкоугловых данных, объемная доля упорядоченных образований в этом полимере невелика (характеризуется отношением площади под плечом $2\theta=8^\circ$ на дифрактограмме к площади под аморфной ее частью). Это позволяет предположить существование коротких последовательностей, представленных исключительно *цикло*-звеньям и упакованных в небольшие домены, как это было уже показано (рис. 4). Основная же масса полимера представлена смешанным конформационным набором *транс*-форм и образует неупорядоченную матрицу. Описанная выше слоистая упаковка макромолекул характерна для биосной нематической ЖК-фазы в полимерах [11].

О возможности реализации ЖК-фазы в лестничных полимерах сообщалось ранее [11], поэтому можно предположить существование структурной организации такого типа и в рассматриваемых полимерах.

Отметим, что функции распределения областей гетерогенности по размерам (рис. 2, б) находили из малоугловых кривых рассеяния в предположении их цилиндрической симметрии. Как следует из изложенных выше структурных представлений, такое предположение оправдано для большинства рассматриваемых полимеров.

Интенсивное малоугловое рассеяние в образцах исследованного ряда в области предельно малых углов может быть обусловлено помимо локальных различий плотности полимера рассеянием на микропорах, размеры которых превышают зону информации прибора (>60 нм). Существование таких микропор представляется весьма вероятным, если принять во внимание повышенную жесткость рассматриваемых молекул ПГА и, таким образом, невозможность их упаковки в более плотные «беспористые» и одновременно аморфные структуры.

Как видно из рис. 1 и данных таблицы, аддитивная кривая (построенная на основе кривых рассеяния I и IIa) и кривая рассеяния смесевого образца IV практически идентичны, что свидетельствует о несовместимости компонентов в смеси, т. е. каждый из гомополимеров образует свою фазу в смеси со свойственной ему структурой упаковки макромолекул.

Блок-сополимер III характеризуется кривой рассеяния, мало чем отличающейся от кривой рассеяния смеси, что подтверждает его блочное строение, так как именно в этом случае реализуется возможность независимой, как и в несовместимой смеси, упаковки фрагментов полимерной цепи.

Изложенные выше широкоугловые данные подтверждаются малоугловыми данными для образцов пленок III и IV, а именно, определяемые для смеси IV и блок-сополимера III структурные параметры близки между собой (таблица) и попадают в интервал изменения этих параметров, задаваемых крайними точками — гомополимерами I и IIa.

Таким образом, исследуемый ряд ПГА представляет собой аморфные полимеры, в которых существует лишь ближний порядок в упаковке структурных единиц; надмолекулярная структура изученного ряда ПГА представлена слоистыми доменами; макромолекулы в слое расположены упорядоченно (периодичность изменяется от 0,79 нм для образца I до

0,914 нм для II); смесь гомополимеров I и IIа несовместима; модели упаковки смеси IV и блок-сополимера III подобны и представляют собой сумму упаковок макромолекул областей исходных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalton L. R., Thompson J., Nalwa H. S. // Polymer. 1987. V. 28. № 4. P. 543.
2. Van Densen // Polymer Letters. 1966. V. 4. P. 211.
3. Arnold F. E., Van Densen // Macromolecules. 1969. V. 2. № 5. P. 497.
4. Arnold F. E., Van Densen // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. P. 2035.
5. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Богатова И. Н., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Рusanov A. L., Пономарев И. И., Маргалитадзе Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 73.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенофизические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
7. Vonk C. G. FFSAXS` Programm for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data. Gelcen, 1975. 83 р.
8. Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1543.
9. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Коршак В. В., Рusanov A. L., Берлин А. М., Фидлер С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 86.
10. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н., Коршак В. В., Рusanov A. L., Фидлер С. Х., Лекае Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 278.
11. Ulrich J. I. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1987. № 5. P. 124.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
18.02.91

V. N. Bliznyuk, O. A. Lokhonya, A. L. Rusanov,
I. I. Ponomarev, V. V. Shilov

STRUCTURAL ORDERING OF HETEROCYCLIC POLYMERS WITH HIGH DEGREE OF ELECTRONS CONJUGATION

S u m m a r y

Polyheteroarylenes films have been studied by the X-ray analysis methods. The polymers under study are shown to be amorphous ones with near ordering in the structural units packing. The packing retains inside the first coordinational sphere and has the deffective character. The models of polyheteroarylenes under study packings are presented.