

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1959

ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ В ЦЕПЯХ
МАКРОМОЛЕКУЛII. ПАРАМАГНЕТИЗМ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИАРИЛВИНИЛЕНОВ

*А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин,
А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская*

Как было указано в предыдущем сообщении [1], особый интерес представляют полимерные соединения, содержащие в основной цепи систему сопряженных связей.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования некоторых свойств карбоцепных полимеров со сплошной системой сопряженных связей в главной цепи, полученных из фенилацетилена и *n*-диэтилбензола.

Фенилацетилен синтезировали из β -бромстирола; т. кип. 85—86°/90 мм, n_D^{20} 1,5485, d_4^{20} 0,9285. При отщеплении HBr от *n*-фенилендибромэтилена натрием в жидким аммиаке был выделен *n*-диэтилбензол с т. пл. 92°.

Полимеризацию фенилацетилен проводили в запаянных ампулах в атмосфере нейтрального газа (азот, аргон) при 150—400° в течение 6—12 часов. Сополимеризация фенилацетилена с 10—50% диэтилбензола была проведена при 150—300° в течение 6 часов.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) измеряли при помощи спектрометра ЭПР, изготовленного по схеме инженера Семенова. В спектрометре осуществлена высокочастотная модуляция магнитного поля (975 кгц), синхронное детектирование и запись на самописце (линии записывались в форме первых производных). Частоту клистрона удерживали на собственной частоте объемного резонатора при помощи специальной схемы автоподстройки. Чувствительность прибора составляла $5 \cdot 10^{12}$ парамагнитных частиц в образце (по дифенилпикрилгидразилу). Определение концентраций проводили сравнением со стандартными образцами дифенилпикрилгидразила путем графического интегри-

Свойства полимеров фенилацетиленена

Условия полимеризации		Цвет	Выход, %	Удельная вязкость 2,5%-ного раствора в бензолн.	Раство- римость	Содержание, %		Т. размяг- чения, °С	Число па- рамаг- нитных ча- стиц в 1 г
температура, °С	продолжи- тельность, часы					С	Н		
150	6	Желтый	20	0,08	Ацетон, бензол	93,87	6,13	175—180	$2,4 \cdot 10^{17}$
300	6	Коричневый	30	0,13	То же	94,12	5,88	185—190	$4,3 \cdot 10^{18}$
400	6	{ To же Черный	26	0,13	» »	94,84	5,16	185—190 ~400	$4,2 \cdot 10^{18}$ $3,4 \cdot 10^{19}$

рования площадей. Магнитное поле калибровали при помощи протонного датчика и по спектрам ЭПР радикалов с известным расщеплением сверхтонкой структуры.

В таблице суммированы свойства полимеров, полученных при полимеризации фенилацетилена.

Спектры ЭПР одинаковы для всех исследованных образцов и отличаются только интенсивностью (следует отметить, что ни один из мономеров не давал спектров ЭПР). Понижение температуры до 77°К не приводит к изменению ширины линий ЭПР, а сопровождается сильным повышением интенсивности, характерным для всех парамагнитных веществ.

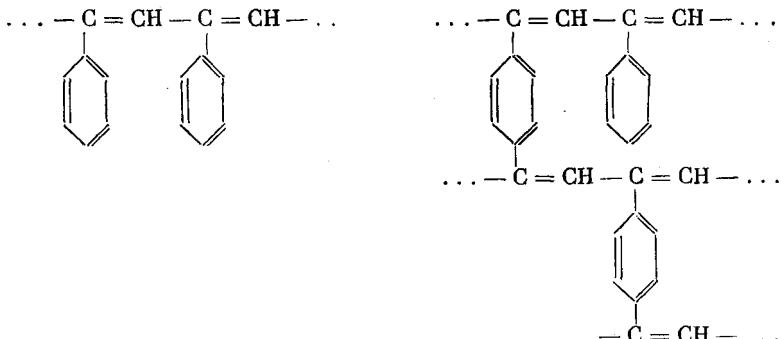
Типичная кривая ЭПР приведена на рисунке.

Как видно из рисунка, спектр представляет собой одиничный симметричный синглет с шириной между точками максимального наклона 8° ± без сверхтонкой структуры. Отмечаем, что растворение полифенилацетилена в бензоле не приводит к изменению спектров ЭПР при любых концентрациях.

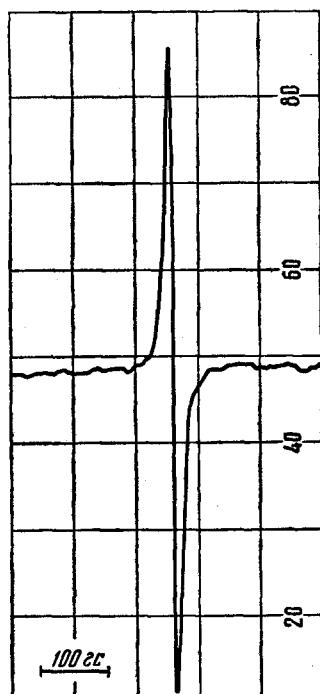
Как видно из таблицы, с повышением температуры растет удельная вязкость, а с нею и молекулярный вес, термостойкость, число парамагнитных частиц, углубляется окраска.

При термической сополимеризации фенилацетилена с 10—50% *n*-диэтилbenзоля при 150 и 300° резко увеличиваются выходы полимеров и образуются темно-окрашенные, на 90—95% нерастворимые полимеры, по-видимому, трехмерной структуры. Они дают весьма интенсивные линии ЭПР по форме и ширине, не отличающиеся от линий ЭПР полифенилацетилена.

На основании исследования инфракрасных спектров, растворимости и других свойств полимеров (гидрирование, бромирование) можно предполагать, что полифенилацетилен и его сополимеры с *n*-диэтилbenзолом имеют строение:



Узость сигналов ЭПР и отсутствие сверхтонкой структуры свидетельствуют о большой степени делокализации неспаренных электронов по полимерной цепочке, так как при любом месте локализации неспаренных электронов должна была возникнуть сверхтонкая структура за счет его взаимодействия с протонами. Как известно [2], обменное взаимодействие и достаточно быстрая делокализация неспаренных электронов приводят к исчезновению сверхтонкой структуры. Опыты с растворением поли-



мера в бензоле указывают, что в данном случае речь идет о внутримолекулярной делокализации, а не о межмолекулярном обменном взаимодействии.

Отсутствие уменьшения интенсивности сигналов при переходе к низким температурам свидетельствует о том, что парамагнитное состояние образца является основным, а не возбужденным, т. е. что распаривание электронов происходит не в результате термического возбуждения. Таким образом, в исследованных нами полисопряженных системах при определенной степени полимеризации основное состояние молекулы становится парамагнитным, причем неспаренные электроны делокализуются по всей полимерной цепочке.

Резюмируя, можно утверждать, что полимеры карбоцепного типа с полным сопряжением в полимерной цепочке — новый класс полимерных соединений.

Выводы

1. Фенилацетилен легко подвергается термической полимеризации при 150—400°, а также вступает в реакцию сополимеризации с *n*-диэтилбензолом при 150° с образованием темно-окрашенных, вплоть до черных, полимерных продуктов, обладающих повышенной теплостойкостью.

2. Исследованием спектров ЭПР обнаружено, что полимеры дают сигналы парамагнитного резонанса, интенсивность которых растет с увеличением степени полимеризации.

Во всех случаях наблюдается одиничный синглет с полушириной между точками максимального наклона 6—8°.

3. Полимеры в основном состоянии содержат большие количества неспаренных электронов, делокализованных по сопряженной цепи.

Лаборатория Анизотропных
структур АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Высш. школы, Химия и хим. технол., 1, 122, 1958.
2. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, 9, 316, 1954.

POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS IN THE MACROMOLECULAR CHAINS. II. MAGNETIC AND SOME OTHER PROPERTIES OF POLYARYLVINYLENES

*A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, M. I. Cherkashin, A. E. Kalmanson
and O. G. Selskaya*

S u m m a r y

Some physico-chemical and physical properties of a new class of polymers, polyarylvinylenes, have been investigated. Thermal stability has been shown to increase parallelly with increase in degree of polymerization, which is accompanied by increase in length of the chain containing the conjugated double bonds and a darkening of the color even to blackness.

Beginning with a certain degree of polymerization the polymers reveal magnetic resonance signals of which the intensity corresponds to concentrations of unpaired electrons from 10^{17} to 10^{19} per g specimen, depending upon the degree of polymerization.