

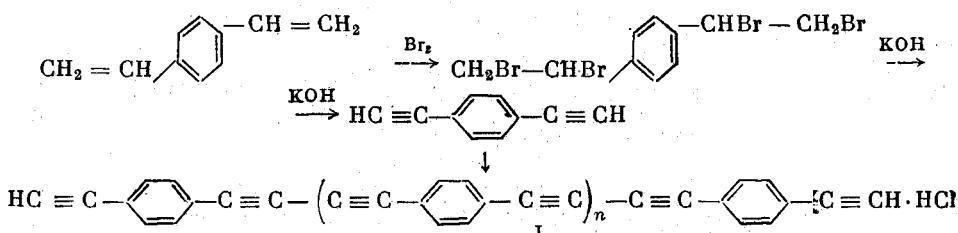
**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-*n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА**

**И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов,
А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн**

В последнее время появился ряд работ, посвященных синтезу и физическим свойствам полимеров с системой сопряженных связей [1—5]. Было найдено, что подобные соединения обладают своеобразными электрическими и магнитными свойствами, напоминающими свойства неорганических полупроводников и парамагнетиков. В связи с этим нами был осуществлен синтез поли-*n*-диэтинилбензола — полимера, в котором в сопряжении находятся чередующиеся тройные связи и фениленовые кольца, — и исследованы некоторые его физические свойства¹.

Синтез поли-*n*-диэтинилбензола. Для синтеза указанного олигомера нами использована известная реакция окислительной конденсации монозамещенных ацетиленов [8]. В качестве мономера применен *n*-диэтинилбензол (*n*-ДЭБ), синтезированный нами из продуктов дегидрирования смеси диэтилбензолов, являющихся отходами производства стирола.

При бромировании смеси дивинилбензолов единственным кристаллическим продуктом, выпадающим из реакционной смеси, является тетрабромид *n*-диэтинилбензола — 1,4-бис-(1,2-дигидробром этил)бензол [9]. Дегидрированием тетрабромида по методике Деляша [10] получен *n*-ДЭБ. Поликонденсация осуществлена в водно-спиртовых или водно-диоксановых растворах при 20—40° в присутствии полуухлористой меди, хлористого аммония и кислорода, причем получен олигомер, для которого мы предполагаем строение (I):



$n = 3 - 4$

Олигомер (I) представляет собой красно-оранжевый порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях. Он не содержит меди, но содержит некоторое количество хлора, по-видимому, в виде концевой группы. Строение олигомера (I) подтверждено ИК-спектром, в котором обнаружены полосы, соответствующие колебательному спектру ацетиленового водорода (3280 см^{-1}), тройной ацетиленовой связи, ослабленной за счет сопряжения ($\sim 1900 \text{ см}^{-1}$), и ароматическому ядру, замещенному в положении 1—4 (825, 1010, 1100, 1215, 1490, 1590 и 1630 см^{-1}).

¹ После опубликования нашего предварительного сообщения [6] появилась работа Хея [7], описывающая аналогичный синтез.

Влияние термообработки. В связи с высокой непредельностью олигомера (I) при быстром нагревании в токе N_2 до 120 — 130° взрывается с образованием сажи. Однако прогревание спрессованной из олигомера таблетки до 140° в токе N_2 ($0,5\%$ O_2) оказывается достаточным для того, чтобы полимер утратил свою взрывчатость. При этом цвет его от красно-оранжевого меняется до темного буро-коричневого. При дальнейшем нагревании до 200° и выше образцы становятся черными.

Таблица 1

Изменение состава олигомера при нагревании

Температура предварительного нагревания (20 час. в N_2), $^\circ C$	Элементарный состав, %			
	C	H	Cl	Зола
Непрогретый олигомер	91,54	3,81	4,21	—
400	91,42	3,92	4,04	Нет ¹
500	92,49	2,94	—	То же ¹
600	92,73	1,90	—	То же ¹

¹ С точностью до $\pm 0,2\%$.

Результаты термогравиметрического анализа (потеря в весе при 400° менее 1%) и количественного анализа на С и Н (табл. 1) показывают, что при нагревании до 400° не происходит разложения и изменения состава, а изменение цвета, по-видимому, связано с внутримолекулярными процессами полимеризации и структурирования. Даже при нагревании до 500 и 600° полимер не претерпевает существенных изменений, хотя при этих температурах возможно протекание процессов окисления и разложения.

Получающиеся после нагревания образцы представляют собой черные, блестящие, достаточно прочные монолитные таблетки.

Электрические свойства. Измерение электропроводности проводили на постоянном токе в вакууме ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) с использованием таблеток, спрессованных из олигомера при 5000 ат. Образцы полимера готовили нагреванием таблеток при соответствующей температуре в течение 20 час. в токе N_2 . Температурная зависимость удельной электропроводности соответствовала обычному экспоненциальному закону $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$. Данные хорошо воспроизводились в условиях неоднократного повышения и понижения температуры измерений с относительной ошибкой не более $\pm 15\%$.

Электропроводность предварительно не прогретого олигомера при комнатной температуре меньше $10^{-14} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а при 120° $\sigma = 5 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, причем энергия активации проводимости E в интервале 120 — 200° равна $0,86 \text{ эв}$ [6].

Результаты измерения электропроводности образцов, полученных прогреванием при 220 — 600° , представлены в табл. 2 и на рис. 1. С ростом температуры предварительного нагревания происходит падение электрического сопротивления и уменьшение энергии активации проводимости. Прямые в координатах $\lg \sigma$ — $(1/T)$ имеют излом, причем температура, соответствующая излому, возрастает по мере увеличения температуры прокаливания образцов.

При облучении УФ-светом образец, предварительно прогретый при 220° , мгновенно увеличивает свою электропроводность на несколько порядков. При прекращении облучения электропроводность практически мгновенно возвращается к прежней величине. Если образец прогрет при 400° , эффект гораздо слабее, а у образцов, прокаленных при 500 и 600° , облучение не влияет на сопротивление.

Определение знака термо-ЭДС образца, прокаленного при 600° , а также обратимое уменьшение сопротивления при адсорбции кислорода указывают на дырочный характер проводимости.

Таблица 2

Электропроводность олигомеров

Температура предварительного нагревания образца (20 час., N_2), $^\circ\text{C}$	Пределы измерения, $^\circ\text{C}$	E_σ , es	σ_0 , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Пределы измерения, $^\circ\text{C}$	E_σ , es	σ_0 , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Электропроводность при 200°C σ_{200} , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
Не прогретый предварительно:	—	—	—	120—200	0,86	5,0	$1,6 \cdot 10^{-10}$
220	20—100	0,39	$2,1 \cdot 10^{-7}$	100—215	0,82	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$
400	20—130	0,38	$1,0 \cdot 10^{-4}$	130—350	0,61	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
500	20—150	0,26	$4,5 \cdot 10^{-3}$	150—350	0,38	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
600	20—190	0,082	$1,8 \cdot 10^{-2}$	190—350	0,18	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Магнитные свойства. Магнитную восприимчивость полимеров измеряли на установке, описанной ранее [11], в интервале напряженностей поля (H) 3500 — 4500 э и в интервале температур 20 — 160° . Спектры ЭПР снимали на спектрометре, описанном в работе [12], с чувствительностью по дифенилпикрилгидразилу 10^{16} неспаренных спинов/г (10^{-7} моль).

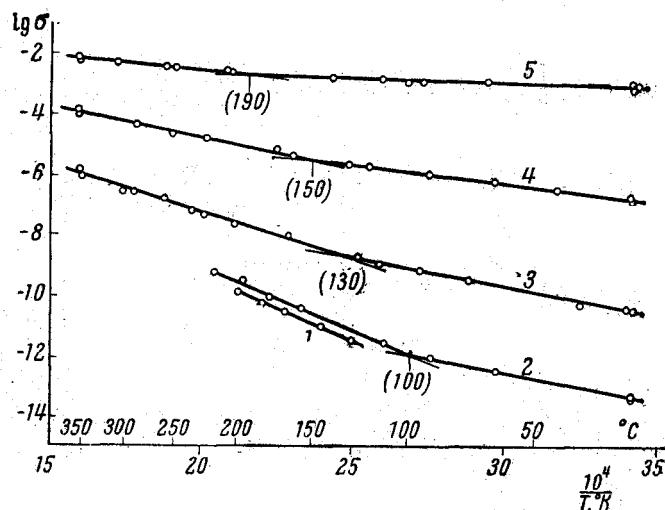


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ от температуры для образцов полимера, прокаленных при различных температурах:

1 — не прогретый предварительно полимер; 2 — образец, прогретый при 220° ; 3 — то же при 400° ; 4 — то же при 500° ; 5 — то же при 600° . Цифры в скобках указывают температуру, соответствующую излому прямой.

Удельная магнитная восприимчивость χ исходного неспрессованного олигомера равна $-0,4 \cdot 10^{-6}$ (с поправкой на диамагнетизм мономера $\chi = +0,2 \cdot 10^{-6}$) [6]; после прессования при 5000 атм $\chi = -0,2 \cdot 10^{-6}$. Результаты для прогретых образцов приведены в табл. 3, из которой видно, что максимальное количество неспаренных электронов имеется в образце, прокаленном при 220° , а дальнейшее нагревание приводит к уменьшению числа неспаренных спинов.

Напротив, магнитная восприимчивость (χ) максимальна у образца,

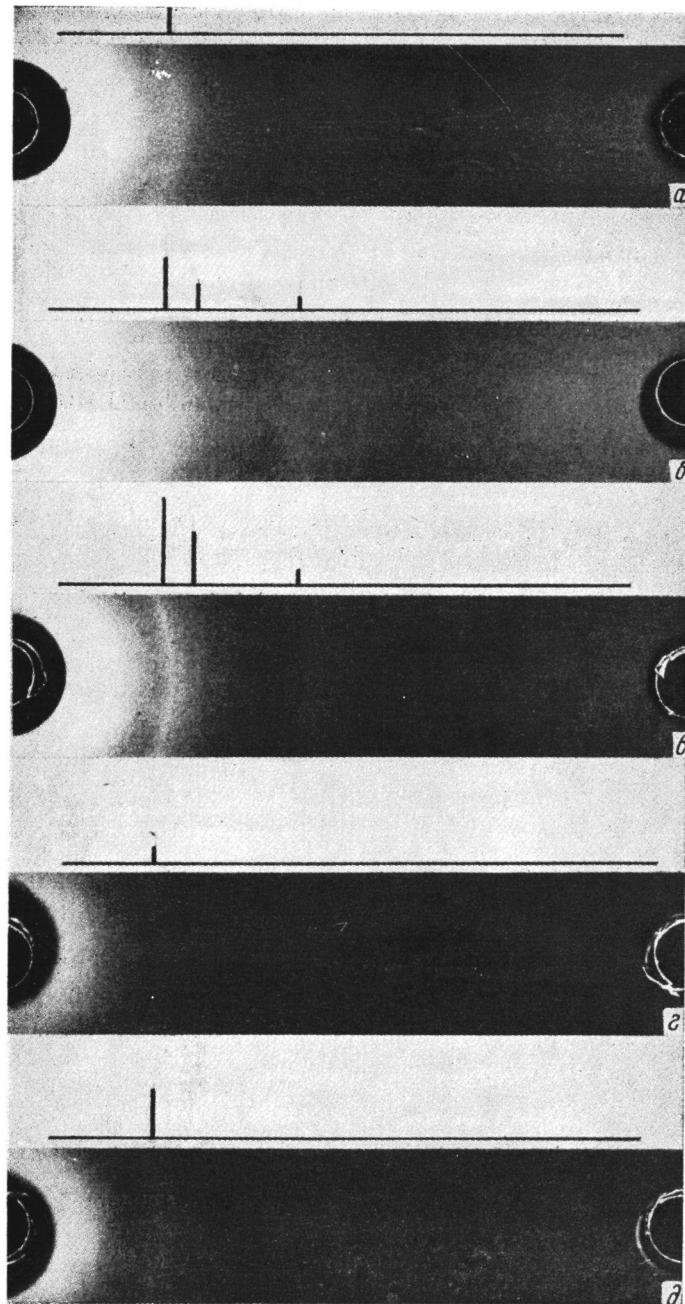


Рис. 4. Рентгенограммы образцов полимеров:
α, β, γ — таблетки, прогретые 20 час. в токе N_2 : α—400°; β—500°; γ—
600°; γ и δ — образцы, прогретые в токе N_2 при 575° 5 час.; γ — порошок;
δ — спрессованный образец

прогретого при 400°. Для всех образцов (220, 400, 500, 600°) χ не зависит от температуры измерения, а у полимера, прогретого при 400°, наблюдается зависимость χ от H, характерная для ферромагнетизма. Небольшой ферромагнетизм, по-видимому, имеется и у полимеров, прогретых при 500 и 600°.

Таблица 3

Изменение магнитных свойств в результате нагревания

Температура предварительного нагревания (20 час., N ₂), °C	$\chi_{уд} \cdot 10^6$ (при 20°C)	Число неспаренных электронов из $\chi_{уд}$	Число неспаренных электронов из ЭПР
220	-0,2	$2 \cdot 10^{20}$	$1,3 \cdot 10^{19}$
400	+0,7	$6 \cdot 10^{20}$	$1,1 \cdot 10^{19}$
500	+0,1	$3 \cdot 10^{20}$	$3,0 \cdot 10^{17}$
600	+0,1	$3 \cdot 10^{20}$	—

П р и м е ч а н и е. Величины $\chi_{уд}$ даны без поправки на диамагнетизм. При расчете числа неспаренных электронов из величины $\chi_{уд}$ диамагнитную поправку приравнивали к χ мономера ($-0,6 \cdot 10^{-6}$).

Было также исследовано изменение интенсивности сигналов ЭПР в зависимости от температуры прогревания исходного полимера в вакууме и в азоте (0,5% O₂) в течение 2 час. Полученные данные приведены на

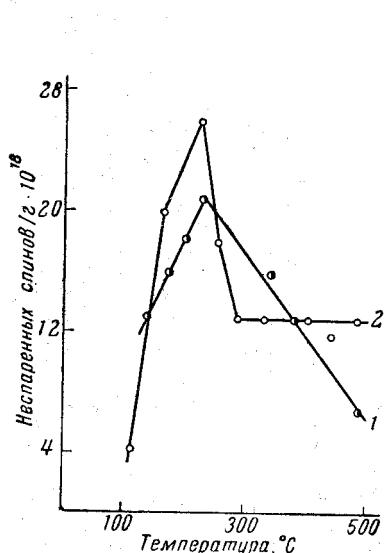


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость числа неспаренных спинов (ЭПР) от температуры предварительного прогревания (2 час. при каждой температуре) поли-*n*-диэтилбензола:
1 — прогревание образца в токе N₂; 2 — то же в вакууме

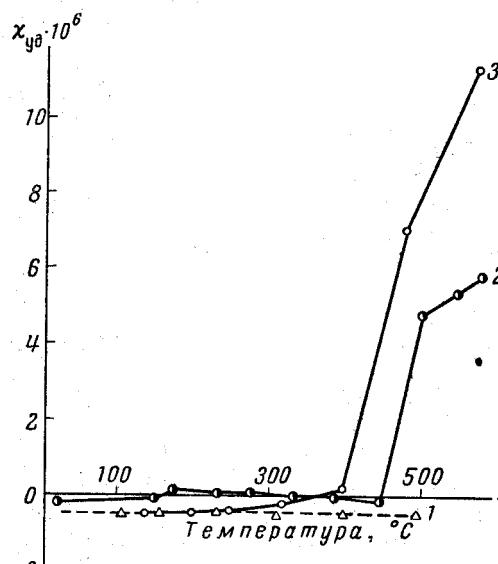


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ при 20° от температуры предварительного прогревания (2 час. при каждой температуре):
1 — прогревание порошкообразного образца в вакууме; 2 — прогревание спрессованного образца в токе N₂; 3 — прогревание порошка в токе N₂

рис. 2. Из рисунка видно, что интенсивность сигнала ЭПР, так же как в основной серии, проходит через максимум при 220° и что нагревание в азоте лишь незначительно снижает концентрацию спинов по сравнению с нагреванием в вакууме. На рис. 3 приведены кривые изменения χ в за-

вистимости от температуры и условий нагревания исходного полимера¹. Так, полимер, откачанный и запаянnyй в ампуле (10^{-3} мм рт. ст.), при прогревании не изменяет своей восприимчивости, хотя его цвет меняется от оранжевого до черного (кривая 1). Полимеры, прогревавшиеся в токе N_2 (0,5% O_2), ведут себя уже иным образом, причем полимер, предварительно спрессованный под давлением 5000 ат, отличается от неспрессованного (кривые 2 и 3 соответственно). У спрессованного полимера слабый парамагнетизм появляется уже при 170° , затем он уменьшается, переходя в диамагнетизм, и вновь резко возрастает при 500° . У неспрессованного полимера сильный парамагнетизм появляется лишь при 480° ; до этой температуры полимер практически диамагнитен.

Следует отметить, что сильный парамагнетизм спрессованного и неспрессованного образцов зависит от H , но величина $\chi \cdot H$ в данных полях постоянна.

Таблица 4

Зависимость числа неспаренных электронов от температуры прокаливания

Число неспаренных электронов на 1 г	Температура прокаливания (2 час., N_2)°C							
	140	170	200	220	320	400	480	580
По спектрам ЭПР	$1,3 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$2,1 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	$7,0 \cdot 10^{18}$	$< 10^{18}$
По величине χ	$10,0 \cdot 10^{19}$	$10,0 \cdot 10^{19}$	$10,0 \cdot 10^{19}$	$10,0 \cdot 10^{19}$	$10,0 \cdot 10^{19}$	$3,0 \cdot 10^{20}$	$3,5 \cdot 10^{21}$	$5,5 \cdot 10^{21}$

В табл. 4 приведены данные расчета числа неспаренных электронов в зависимости от температуры прогревания полимера в токе N_2 (2 час.), полученные из спектров ЭПР и по величине магнитной восприимчивости. Для полимеров, прокаленных при низкой температуре, оба метода дают близкие значения, а прокаливание при 400° и выше приводит к расхождениям в 10—100 раз.

Рентгенографический анализ. Рентгенограммы образцов, полученные на установке УРС-55 с излучением K_α Cu с Ni-фильтром, представлены на рис. 4. Сравнение рентгенограмм 1, 2 и 3 показывает, что по мере увеличения температуры прокаливания полимер становится более кристалличным.

Рентгенограммы 4 и 5 указывают, что прессование способствует процессу кристаллизации.

Обсуждение результатов

Как было показано в работе [13], узкий сигнал ЭПР характеризует поведение электронов в отдельной сопряженной молекуле полимера, тогда как статическая магнитная восприимчивость обусловлена электронными эффектами, связанными со структурными особенностями твердого полимера.

Полученные нами данные подтверждают зависимость электрических и магнитных свойств от степени кристалличности полимера. В самом деле, образцы, прогретые при низких температурах (до 220°), рентгеноаморфны и дают узкий сигнал ЭПР, интенсивность которого возрастает с увеличением температуры прогревания; величина χ для неспрессованного образца в этом начальном интервале температур прогревания такая же, как у исходного полимера; электрическое сопротивление и энергия активации

¹ Общий ход зависимости χ от температуры прокаливания для этих образцов вследствие малой продолжительности прогревания при данной температуре (2 час.) несравним с изменением χ в основной серии.

проводимости весьма велики, и электропроводность сильно возрастает при действии УФ-облучения. Следовательно, эти образцы еще не имеют кристаллической структуры, а состоят из слабо связанных между собой сопряженных участков, и поэтому их электрические и магнитные свойства определяются поведением отдельных мало взаимодействующих неспаренных электронов внутри данного участка и энергетическими барьерами между такими участками. Поэтому естественно, что в этой области температур прокаливания число неспаренных электронов, рассчитанное из данных ЭПР, совпадает с числом, полученным из величин магнитной восприимчивости.

Ввиду симбатности изменений интенсивности сигнала ЭПР и электропроводности можно думать, что в полимерах, прокаленных при низких температурах, неспаренные электроны, фиксируемые методами ЭПР и статической магнитной восприимчивости, участвуют в процессе проводимости; высокие энергии активации обусловлены потенциальными барьерами на границах сопряженных участков.

Облучение УФ-светом снижает сопротивление за счет увеличения числа носителей тока.

Совершенно иные закономерности наблюдаются для образцов, прокаленных при более высоких температурах. Рентгенографические данные показывают, что по мере увеличения температуры нагревания кристалличность полимеров сильно возрастает. Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности сигнала ЭПР, который полностью исчезает у образца, прокаленного при 600°. Напротив, статическая магнитная восприимчивость достигает максимума у образца, прогретого до 400°, а затем снижается; величина χ для всех этих полимеров (400, 500, 600°) зависит от величины напряженности поля. Причины таких изменений в магнитных свойствах можно в соответствии с рентгенографическими данными объяснить следующим образом. Повышение температуры прогревания вызывает слияние отдельных сопряженных участков, о которых говорилось выше, в микрокристаллические области (домены) с достаточно сильным электронным взаимодействием внутри них. Это, естественно, приводит к росту статической восприимчивости и к появлению слабого ферромагнетизма с одновременным падением интенсивности сигнала ЭПР в результате уменьшения числа неспаренных электронов, еще не вошедших в области с сильным коллективным взаимодействием. Таким образом, сигнал ЭПР и статическая восприимчивость характеризуют поведение совершенно различных электронов, и поэтому значения для числа неспаренных спинов, рассчитанные по этим методам, для данных образцов не совпадают.

Однако следует учесть, что на определенной стадии кристаллизации размеры доменов, по-видимому, достигают некоторой критической величины, так что дальнейший рост кристаллов приводит уже к уменьшению ферромагнитного взаимодействия (и, следовательно, величины χ) в результате образования графитовых структур с сильным диамагнитным взаимодействием. В пользу таких представлений говорит изменение χ в зависимости от температуры прокаливания предварительно спрессованного и неспрессованного полимеров (рис. 3, кривые 2 и 3): при 480—500° у этих полимеров начинается быстрое увеличение восприимчивости, которое для предварительно спрессованного полимера меньше, чем для неспрессованного. Поскольку рентгенографические данные для этих образцов показывают, что прессование при прочих равных условиях облегчает кристаллизацию в процессе нагревания, то меньший рост восприимчивости для спрессованного полимера, очевидно, следует объяснить переходом величины кристаллов этого образца за критически размеры с уменьшением ферромагнитного взаимодействия.

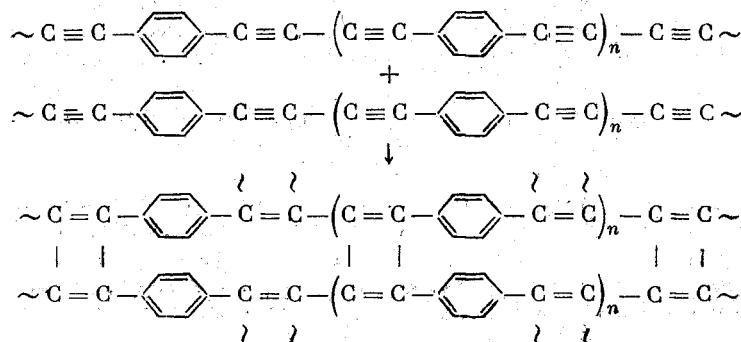
В образцах, прокаленных при высоких температурах (400, 500, 600°), происходит дальнейшее снижение электрического сопротивления и энер-

гии активации проводимости с ростом температуры прокаливания. Однако электропроводность этих образцов, по-видимому, обусловлена главным образом наличием коллектива сильно взаимодействующих электронов. Об изменении механизма электропроводности свидетельствует отсутствие связи между ходом проводимости и изменением интенсивности узких линий ЭПР и резкое уменьшение влияния облучения УФ-светом на электропроводность по мере повышения температуры прокаливания образцов.

Полученные нами данные, по-видимому, подтверждают предположение Тальрозе[1] о возможном существовании двух классов полимеров, различающихся своими электрическими и магнитными свойствами. Следует, однако, подчеркнуть, что это различие обусловлено не столько химической природой сопряженного полимера, сколько его структурными особенностями, изменяющимися в процессе термической обработки. Кроме того, обнаруженный Тальрозе компенсационный эффект (линейная зависимость $\lg \sigma_0$ от E) в нашем случае не имеет места.

Проведенное обсуждение показывает, что в общем случае нельзя ожидать корреляций между изменениями электропроводности и числом неспаренных электронов, рассчитанным по величине узких сигналов ЭПР. Поэтому вряд ли правомерно проведенное в работе Эли [14] отождествление неспаренных электронов с электронами проводимости в комплексах с «переносом заряда», тем более, что полученные им изменения электропроводности не соответствуют изменениям интенсивности сигнала ЭПР в этих комплексах. Мало обоснованной является также попытка [2] объяснить увеличение электропроводности полимеров при прогревании возрастанием содержания бирадикальных структур, ибо, как было показано выше, прокаливание при высоких температурах приводит к исчезновению узкого сигнала ЭПР с одновременным ростом проводимости.

В заключение следует рассмотреть разобранные выше явления с точки зрения возможных химических процессов, протекающих в полимере при прогревании. Превращение оранжевого взрывчатого исходного полимера в чёрный устойчивый продукт при 200° без изменения веса и химического состава свидетельствует о протекающем без разложения процессе структурирования с разрывом тройных связей и с образованием пространственной системы двойных связей и фениленовых колец с более высокой степенью сопряжения по следующей вероятной схеме:



Такое поперечное сшивание, вероятно, является основным процессом, протекающим в полимере при низких температурах прогревания (до 200—300°); при этом возрастает степень сопряжения в отдельных слабо взаимодействующих участках и уменьшается энергия возбуждения электрона в них. При более высоких температурах прокаливания сшивание приводит к возникновению микрокристаллических областей (доменов) с ферромагнитным электронным взаимодействием, которое при дальнейшей кристаллизации перекрывается диамагнитным взаимодействием

Выводы

1. Осуществлен синтез поли-*p*-диэтинилбензола — полимера с системой сопряженных тройных связей.

2. Показано, что термическая обработка приводит к значительным изменениям электрических, магнитных и кристаллографических свойств полимера. С ростом температуры прокаливания от 200 до 600° возрастает кристалличность образца, снижаются электрическое сопротивление и энергия активации проводимости (до $\sigma \approx 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $E \approx 0,1 \text{ eV}$), а интенсивность сигнала ЭПР и величина статической магнитной восприимчивости проходят через максимум.

3. Полученные результаты объясняны, исходя из влияния кристаллической структуры на характер взаимодействия электронов в полимере.

Институт химии Восточно-сибирского филиала
АН СССР
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
30 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Химия и техн. полимеров, № 7—8, 196, 1960.
2. А. А. Берлин, Химия и техн. полимеров, № 7—8, 139, 1960.
3. Л. А. Блюменфельд, Биофизика, 4, 515, 1959.
4. А. В. Топчиев, М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Карагин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
5. А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, А. А. Слиникин, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 135, 609, 1960.
6. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Слиникин, А. А. Дулов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 950.
7. А. С. Най, J. Org. Chem., 25, 1275, 1960.
8. Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундильер, Ж. общ. химии, 6, 530, 1936.
9. А. А. Баландий, Н. И. Шуйкин, Г. М. Марукян, И. И. Брусов, Р. Т. Сеймович, Т. К. Лавровская, В. К. Михайловский, Ж. прикл. химии, 32, 2566, 1959.
10. R. Deluchat, Ann. chim., 11, 181, 1934.
11. А. М. Рубинштейн, А. А. Слиникин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1054.
12. Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Биофизика, 2, 552, 1957.
13. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Слиникин, А. Э. Калмансон, Структ. химия, I, 103, 1960.
14. D. D. Eley, H. Inokuchi, M. R. Wills, Disc. Faraday Soc., 28, 55, 1959.

SYNTHESIS AND SOME PHYSICAL PROPERTIES OF POLY-*p*-DIETHYNYLBENZENE

*I. L. Kotlyarevskii, L. B. Fisher, A. A. Dulov, A. A. Slinkin,
A. M. Rubinstein*

Summary

Poly-*p*-diethynylbenzene, a polymer with conjugated triple bonds, has been synthesized and the changes in electric, magnetic and crystallographic properties occurring during its thermal treatment have been investigated. As the heating temperature is raised (200—600°) the crystallinity increases and the electrical resistance and activation energy of conductivity fall (to $\sigma \approx 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $E \approx 0.1 \text{ eV}$) whereas the EPR signal and the value of the static magnetic susceptibility pass through a maximum. For specimens heated to 400° and above there is no relation between the EPR signal and the value of electroconductivity. The results obtained have been explained in terms of the effect of crystalline structure on the character of electron interaction in the polymer.