

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ПОЛИМЕРОВ
С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Н. М. Бажин, В. М. Чубрикин, В. В. Воеводский

За последние годы появилось большое количество работ, в которых описываются магнитные свойства полимеров с сопряженными связями [1—5]. Исследованные в этих работах образцы полимеров проявляют парамагнитные свойства и дают сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), хотя соответствующие мономеры диамагнитны. Сигналы ЭПР указанных полимерных соединений обладают следующими свойствами: а) сигнал ЭПР представляет собой одиночную линию без сверхтонкой структуры с шириной линии между точками максимального наклона 4—20 эрстед [1, 2]; б) g -фактор сигнала практически совпадает с g -фактором свободного электрона [1—5]; в) в большинстве случаев сигнал ЭПР сохраняется при растворении образца [2, 5]; г) интенсивность сигнала ЭПР описывается законом Кюри [2, 5].

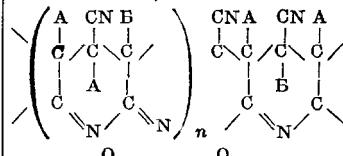
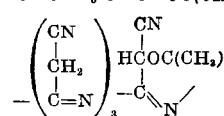
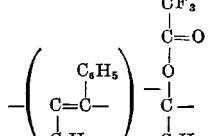
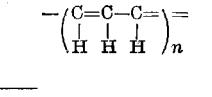
Сигналы ЭПР, обладающие похожими свойствами, были обнаружены также и в случае многоядерных конденсированных ароматических систем и углей [5—7]. Природа этого явления до сих пор еще недостаточно ясна.

С целью дальнейшего изучения парамагнитных свойств полимеров с сопряженными связями нами были проанализированы сигналы ЭПР, наблюдавшиеся в образцах полимеров, полученных следующим образом: 1) продукты полимеризации метилового эфира цианоуксусной кислоты с перекисью третичного бутила при 200° [8]. Полимеры этого типа представляют собой черные порошки с температурой размягчения ~500°. Полимеры растворимы в диметилформамиде (см. таблицу — полимеры типа I); 2) продукты полимеризации динитрила малоновой кислоты с перекисью третичного бутила при 200° [8]. Эти полимеры представляют собой черные порошки с температурой размягчения ~500°. Полимеры растворимы в диметилформамиде (см. таблицу — полимеры типа II); 3) продукты полимеризации фтористого эфира бензойной кислоты с перекисью третичного бутила при 200°. Полимеры представляют собой коричневые порошки, растворимые в бензоле (см. таблицу — полимеры типа III); 4) продукты дегидратации поливинилового спирта фосфорной кислотой при 120°. Полимеры этого типа представляют собой нерастворимые порошки черного цвета (см. таблицу — полимеры типа IV).

Исследование сигналов ЭПР производили на спектрометре ЭПР-2 ИХФ [10].

Данные, характеризующие сигналы ЭПР указанных типов полимеров, приведены в таблице. Все исследованные полимеры дают сигнал ЭПР с шириной линии между точками максимального наклона 4—6 эрстед. При растворении образца ширина и интенсивность сигнала сохраняются. Форма линии в большинстве случаев — лоренцева. В интервале температур 77—300° К интенсивность сигнала ЭПР описывается законом Кюри. Число

Характеристика ЭПР-спектров некоторых полимеров

Тип полимера	Формула	Молекулярный вес	Число неспаренных электронов на грамм	Ширина линии		Сигнал в растворе	Форма линии
				$t = 293^{\circ}\text{K}$	$t = 77^{\circ}\text{K}$		
I	 $A = \text{C}=\text{OCH}_3, B = \text{C}=\text{OC(CH}_3)_2$	516	$1,4 \cdot 10^{17}$	5,4	5,4	Сохраняется	В центре — лоренцева, на краях — гауссова
		8878	$2,3 \cdot 10^{17}$	5,4	5,4		
		3000	$3,3 \cdot 10^{17}$	5,4	5,4		
		7280	$6,8 \cdot 10^{17}$	5,4	5,4		
II		4400	$1,4 \cdot 10^{19}$	4	4	То же	Лоренцева.
		5570	$1,4 \cdot 10^{19}$	4	4		
		6500	$5 \cdot 10^{18}$	4	4		
III		1300	$2,4 \cdot 10^{17}$	4	4	» »	То же
		8540	$4,7 \cdot 10^{17}$	4	4		
		14200	$5,8 \cdot 10^{17}$	4	4		
IV		22000	$3,6 \cdot 10^{17}$	4	4	Нерасторимы	» »
		N ₂ 1 *	$4,6 \cdot 10^{18}$	4	4		
		N ₂ 2	$4,6 \cdot 10^{18}$	4	4		
		N ₂ 3	$1,4 \cdot 10^{18}$	4	4		
		N ₂ 4	$2,2 \cdot 10^{18}$	4	4		

* Молекулярный вес этих четырех образцов полимера определить не удалось.

неспаренных * электронов на грамм у образцов различных типов полимеров меняется от 10^{17} до 10^{19} .

В случае IV мы имели четыре образца, полученные по одному и тому же методу в одинаковых условиях. Как видно из этих данных, интенсивность сигнала ЭПР хорошо воспроизводится от синтеза к синтезу.

Для того, чтобы избежать ошибок при измерении концентраций неспаренных электронов в полимерных образцах и при изучении зависимости интенсивности сигнала ЭПР от температуры, необходимо проводить исследования в таких условиях, когда насыщение сигнала мощностью сверхвысокой частоты минимально. Для выяснения наиболее оптимальных условий изучения свойств сигналов ЭПР полимеров с сопряженными связями, рассмотрим более подробно факторы, влияющие на насыщение сигнала ЭПР в случае наших образцов.

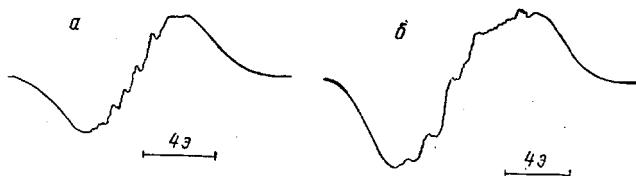
Сигналы ЭПР изученных нами полимеров очень сильно насыщаются, несмотря на малую мощность применяемых источников сверхвысокой частоты (≤ 10 мег). Степень насыщения исследуемого сигнала определяли путем сравнения с сигналом ЭПР в дифенилпикрилгидразиле (ДФПГ), который в наших условиях не насыщается. Определенное таким образом время спин-решеточной релаксации для большинства исследуемых образцов составляет 10^{-4} — 10^{-5} сек.

Время спин-решеточной релаксации (T_1) зависит от присутствия в системе парамагнитных газов. В вакууме или в атмосфере диамагнитного газа время спин-решеточной релаксации всех исследованных образцов больше, чем на воздухе. Понижение температуры от комнатной до 77°K

* Напомним, что в тех случаях, когда природа сигнала ЭПР неизвестна, число неспаренных электронов, вычисляемых из сопоставления с парамагнитным стандартом, носит чисто условный характер.

приводит к резкому возрастанию времени спин-репеточной релаксации. В растворах полимеров T_1 уменьшается, и насыщение практически снижается, что, вероятно, связано с увеличением интенсивности молекулярного движения молекул полимера и окружающих его молекул растворителя.

Степень насыщения сигнала зависит также от амплитуды высокочастотной модуляции. С увеличением амплитуды модуляции степень насыщения увеличивается. Можно было предположить, что такое влияние амплитуды высокочастотной модуляции связано с тем, что линия спектра ЭПР состоит из неразрешенных компонент сверхтонкой структуры, ширины и



Спектр ЭПР полимера: *a* — фенилацетилен; *b* — 1,1,2,2-тетрафенилэтилен

расщепления между которыми меньше амплитуды высокочастотной модуляции (~ 1 эрстед). С другой стороны, однако, в большинстве работ сверхтонкая структура сигналов ЭПР полимеров с сопряженными связями не обнаружена.

В связи с предложенным выше объяснением влияния амплитуды высокочастотной модуляции на степень насыщения сигнала мы провели ряд опытов специально с целью обнаружения сверхтонкой структуры сигналов ЭПР в полимерах. В одном случае — в случае полимера фенилацетилен, синтезированного при 400° и имеющего молекулярный вес, равный 1500 [4], в растворе тетрагидрофурана, очищенного от следов кислорода, нами была обнаружена плохо разрешенная сверхтонкая структура (см. рисунок, *a*). Расщепление между отдельными компонентами сверхтонкой структуры $\sim 0,7$ — $0,8$ эрстед. В этом случае амплитуда высокочастотной модуляции не оказывала влияния на степень насыщения сигнала. Это, возможно, связано с тем, что ширина отдельных компонент сверхтонкой структуры больше или порядка амплитуды высокочастотной модуляции.

Из величины сверхтонкого протонного расщепления следует, что область делокализации неспаренного электрона невелика и представляет собой, вероятно, два-три мономерных звена. Если предположить, что в других полимерах область делокализации несколько больше или, что в сверхтонкой структуре участвуют неэквивалентные протоны, то сверхтонкая структура разрешена быть не может и влияние амплитуды высокочастотной модуляции на степень насыщения сигнала действительно может быть связано с неразрешенной сверхтонкой структурой.

Для выяснения природы сигналов ЭПР в полимерах с сопряженными связями представляло интерес сопоставить свойства сигналов ЭПР в полимерах со свойствами сигналов ЭПР от радикалов, возникающих при полимеризации полимеров с сопряженными связями. В качестве примера нами была выбрана реакция вторичной полимеризации поли-1,1,2,2-тетрафенилэтилена с перекисью бензола при 200° .

Как хорошо известно, молекула перекиси распадается при нагревании на два радикала, которые могут затем вступать в реакцию с окружающими их молекулами. Наиболее вероятно, что в нашем случае образующийся при термическом распаде перекиси радикал отрывает атом водорода от вторичного (в случае мономера) или от третичного (в случае полимера) атомов углерода.

Опыты проводили следующим образом. Поли-1,1,2,2-тетрафенилэтилен растворяли в дифенилметане и в раствор добавляли перекись бензоила. Для того чтобы исключить возможность взаимодействия образующихся радикалов с кислородом воздуха, ампулу со смесью откачивали до давления $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. Откаченную ампулу помещали в резонатор ЭПР-спектрометра и нагревали. При 200° в системе возникает сигнал ЭПР.

Этот сигнал представляет собой одиночную линию без сверхтонкой структуры, ширина линии ~ 8 эрстед. Возникший сигнал очень устойчив, он не меняется при контакте с воздухом и при прогреве при 200° в течение 30 мин. При разбавлении системы бензолом наблюдается плохо разрешенная сверхтонкая структура (см. рисунок, б). Расщепление между отдельными компонентами ~ 1 эрстед.

Нами были проведены аналогичные опыты с системой дифенилметан — перекись бензоила, не содержащей поли-1,1,2,2-тетрафенилэтилена. В этом случае также возникает сигнал ЭПР, который, однако, исчезает через 10—15 сек. после своего появления. Сверхтонкая структура этого сигнала не обнаружена. Возможно, что его исчезновение обусловлено реакцией рекомбинации радикалов.

Таким образом, свободные радикалы, возникающие в процессе полимеризации полимеров с сопряженными связями, дают сигналы ЭПР, которые по своим свойствам очень близки сигналам ЭПР в полимерах с сопряженными связями.

Из этого следует, что при трактовке природы «узких» сигналов ЭПР в остальных исследованных нами системах, содержащих полимеры с сопряженными связями, необходимо учитывать возможность того, что они могут быть также обусловлены наличием стабильных свободных радикалов, возникших в процессе полимеризации. Аналогичное предположение о природе сигнала ЭПР в полимерах ацетилена было сделано также в работе [10].

Обсуждение вопроса о природе сигналов ЭПР в полимерах с сопряженными связями мы считаем возможным дополнить рассмотрением полученных нами данных при исследовании полимеров ферроценена. В работе [11] было показано, что полимеры ферроценена в зависимости от строения могут давать как одиночную узкую, так и одиночную широкую линию ЭПР. Однако при дальнейшем исследовании было обнаружено, что образцы полимеров, полученные из тщательно очищенных реагентов и в условиях, исключающих окисление и разрушение ферроценена, не давали сигналов ЭПР. Возможно, что узкие сигналы ЭПР были обусловлены присутствием в полимерных образцах устойчивых свободных валентностей, возникших в ходе процесса полимеризации в присутствии примеси. Широкие линии, наблюдавшиеся только в тех полимерных образцах, которые были получены действием перекиси третичного бутила на ферроцен, могут быть обусловлены разложением ферроценена под действием перекиси до металлического железа, для которого характерны широкие линии ЭПР.

Исследование этих же образцов полимеров ферроценена методом статической магнитной восприимчивости привело авторов работы [12] к аналогичным выводам относительно природы параметрического и ферромагнетизма в полимерах ферроценена.

Авторы выражают благодарность И. С. Кочетковой, С. Л. Сосину и А. М. Сладкову за любезно предоставленные соединения.

Выводы

1. Методом ЭПР исследовано несколько типов полимеров с сопряженными связями. Показано, что интенсивность сигнала ЭПР составляет 10^{17} — 10^{19} неспаренных электронов на грамм.

2. Изучено влияние амплитуды высокочастотной модуляции на степень насыщения сигнала ЭПР.

3. В двух полимерных образцах получена сверхтонкая структура спектров ЭПР.

4. Сигнал ЭПР в полимерах с сопряженными связями может быть обусловлен присутствием в полимерных образцах стабильных свободных радикалов, возникших в процессе полимеризации.

Институт химической
кинетики и горения

Поступила в редакцию
1 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, М. А. Гейдрих и др., Докл. АН СССР, **128**, 312, 1958.
2. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин и др., Ж. структ. химии, **1**, 103, 1960.
3. И. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., **3**, 1495, 1961.
4. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 139.
5. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 881.
6. Yoshio Matsunaga, Canad. J. Chem., **37**, 1003, 1959; **38**, 323, 1960.
7. Д. Ипграам, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд. ин. лит., 1961.
8. С. Л. Сосин, В. В. Коршак и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1644.
9. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперим., **1**, 92, 1959.
10. Masahiro Hatano и др., Chem. Soc. Japan, **64**, 716, 1962.
11. А. Н. Несмейнов, В. В. Коршак и др., Докл. АН СССР, **137**, 1370, 1961.
12. Ю. С. Каримов, И. Ф. Щеголов, Докл. АН СССР, **146**, 1370, 1962.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) INVESTIGATION OF SOME CONJUGATED DOUBLE BOND POLYMERS

N. M. Bazhin, V. M. Chibrikin, V. V. Voevodskii

Summary

A number of polymers with conjugated double bonds has been investigated by the EPR method. For different polymers the intensity of the EPR signal corresponds to 10^{17} — 10^{19} unpaired electrons per gram. In a treatment of the «narrow» EPR signals it must be borne in mind that EPR signals might be due to the presence of stable free radicals.