

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 10

УДК 541.64:678.01:53

О СТРУКТУРЕ И НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРНЫХ
ФРАКЦИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ
ПИРОЛИЗЕ АНТРАЦЕНА

*А. А. Берлин, В. А. Григоровская, М. Я. Кушнерев,
В. К. Скачкова*

Ранее сообщалось об образовании парамагнитных полимеров с системой сопряжения в процессе термообработки антрацена при 450° [1—3].

Цель настоящей работы — исследование структуры и некоторых свойств полимерных фракций, образующихся при термодеструкции антрацена, и сравнение их с полимерами антрацена, синтезированными в присутствии хлористого алюминия и хлорной меди [4].

Методика работы

Для получения всех полимерных фракций использовали антрацен марки «синтетический для научных работ» с т. пл. 216°.

Для «активации» антрацена применяли растворимую полимерную фракцию, выделенную из продукта трехчасового термодеструкции антрацена (A), согласно [3]; введение последней в A проводили через совместный раствор в бензоле [3].

Растворимые полимерные фракции выделяли из продуктов термообработки способом, указанным выше; удаление следов растворителя, а также мономера проводилось в вакууме $6 \cdot 10^{-2}$ мм при 140—150°. Следует отметить, что при этом растворимость частично терялась.

Синтетические полимеры были получены нами из A по методу, предложенному Ковачиком для полифениленов [5]. Методика получения и свойства указанных полимеров описаны в [4].

Нерастворимые фракции получали после экстрагирования бензолом растворимой части продукта термообработки в аппарате Сокслета.

Фракции, растворимые в тетрагидрофуране и хлороформе, выделяли как экстракцией нерастворимой в бензоле фракции холодными растворителями, так и в аппарате Сокслета. Экстракцию во всех случаях проводили в токе аргона.

Молекулярные веса полученных полимеров определяли методом обратной эбулиоскопии [6]. Молекулярный вес каждой фракции определяли при двух концентрациях (1—2%), причем растворы предварительно фильтровали через стеклянный фильтр № 4.

Структуру полимерных фракций анализировали с помощью дифракции рентгеновских лучей. Съемку производили как на плоскую пленку с излучением $\text{Ca}_{1,2}\text{Si}$, так и на цилиндрическую с излучением $\text{Ca}_{1,2}\text{Cr}$, что позволило расширить диапазон углов отражения. ИК-спектры снимали на спектрометре Hitachi.

Концентрацию парамагнитных центров и ширину сигналов ЭПР в вакууме 10^{-5} мм и на воздухе измеряли на радиоспектрометре ЭПР-2 при возможно низких уровнях мощности, соответствующих токам сверхвысокой частоты (СВЧ) не выше 0,05—0,1 ма, что позволило свести к минимуму влияние насыщения. Изменение фактора насыщения, в зависимости от тока СВЧ, определяли с использованием монокристалла хлорной меди в качестве ненасыщающегося внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что в процессе растворения в горячем бензоле продукта термообработки A сначала, наряду с мономерным A, извлекаются наиболее низкомолекулярные полимерные фракции, а затем более высокомоле-

жуллярные. Исходя из этого, было предположено, что в нерастворимой в бензole части (НФ) могут содержаться еще более высокомолекулярные фракции, способные извлекаться соответствующими растворителями. В связи с этим обследовано большое число растворителей различных классов. Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что НФ очень

Таблица 1
Растворимость нерастворимой в бензоле фракции

Растворитель	Растворимость	μ	$T_{\text{дв}}$	Т. кип., °С
Ацетонитрил	Нет	3,37	11,96	81,6
Бензонитрил	Хорошо	4,05	9,95	191
Гептан	Очень мало	—	9,54	98,4
Гексан	То же	0,08	10,48	68,7
Диметилсульфоксид	Мало	—	—	180
Диметилформамид	То же	—	—	153
Дибутилфталат	Очень мало	—	—	340
1,1-Дихлорэтан	Мало	1,95	—	57,3
1,2-Дихлорэтан	То же	2,03	—	83,5
Декалин	Нет	—	8,7	195,7
Диоксан	Очень мало	0,45	9,52	101,3
Метиловый спирт	Нет	1,66	10,9	64,5
Пиридин *	Хорошо	2,20	9,7	115
Трифенилfosфит **	То же	—	—	—
Тетрагидрофуран ***	»	—	10,1	64
Тетрахлорэтилен	Очень мало	0,0	9,5	121
Тетралин	Хорошо	—	8,2	207
Тетрагидрофуриловый спирт	Очень мало	—	—	—
Хинолин	Хорошо	—	8,3	237,7
Хлорбензол	Хорошо	1,56	9,4	131
Хлороформ ****	То же	1,15	11,42	61
Конц. H_2SO_4 *****	Мало	—	—	336

* В холодном пиридине растворяется 0,2% нерастворимой фракции.

** Интенсивное окрашивание через несколько дней в холодном растворителе.

*** В холодном растворителе — 0,4%; в горячем — до 1,2%.

**** Интенсивное окрашивание в холодном хлороформе через 24 часа.

***** Концентрация раствора < 0,05%.

слабо растворяется даже в самых активных растворителях (не более 1—1,5%), причем сравнительную «активность», по отношению к указанной фракции, не удается связать с величинами дипольных моментов или потенциалов ионизации растворителей. Однако следует отметить, что наиболее активны, по отношению к НФ, растворители с ярко выраженнымми донорными или акцепторными свойствами: тетрагидрофуран, пиридин, хинолин, хлороформ, хлорбензол. Концентрированная серная кислота очень слабо окрашивается в светло-коричневый цвет в присутствии НФ, при этом концентрация раствора составляет менее 0,05%.

Результаты определения молекулярных весов полученных экстрактов НФ в тетрагидрофuranе и хлороформе представлены в табл. 2 и 3. Параллельно определяли молекулярные веса растворимых в бензole фракций, полученных при термообработке А, а также при синтезе из А и нафталина в присутствии хлористого алюминия и хлорной меди. Данные, представленные в табл. 2 и 3, показывают, что тетрагидрофураном, равно как и хлороформом, извлекаются из НФ значительно более низкомолекулярные продукты, чем растворимые в бензole полимерные фракции. Эта закономерность полностью подтверждается на синтетических полимерах А и нафталина, что следует из табл. 2.

Из табл. 2 и 3 следует, что при испарении растворителя при низкой температуре и повторном растворении молекулярные веса, как правило, несколько возрастают. Возможно, при этом реализуются благоприятные

Таблица 2

Молекулярные веса полимеров антрацена и нафталина, определенные в растворе в тетрагидроуране ($K = 29\ 000$)

Характеристика образца	\bar{M}_{cp}	Примечание
Полимер, полученный при термообработке А при 450° в течение 3 час., растворимая в бензоле фракция	1200	
Фракция, экстрагированная тетрагидроураном из нерастворимой в бензоле фракции (НФ)	320	После испарения растворителя и повторного растворения при низкой температуре мол. вес возрастает до 700
Полимер А синтетический, полученный при 50° ; растворимая в бензоле фракция	1300	
Фракция, экстрагированная тетрагидроураном из нерастворимой в бензоле фракции синтетического продукта	180	После испарения и повторного растворения — 320
Полимер нафталина синтетический; растворимая в бензоле фракция	1860	
Фракция, экстрагированная тетрагидроураном из нерастворимой в бензоле части синтетического продукта, полученного в присутствии $AlCl_3$ и $CuCl_2$	280	После испарения и повторного растворения — 430

Таблица 3

Молекулярные веса полимерных фракций антрацена, определенные в растворе в хлороформе ($= 50\ 000$)

Фракция, №	Характеристика образца	\bar{M}_{cp}	Примечание
1	Полимер, полученный при термообработке А при 450° в течение 3 час., растворимая в бензоле фракция	1300	8,2% фракции не растворилось в хлороформе
2	Полимер, полученный из А при 450° через 4 часа 15 мин., растворимая в бензоле фракция	1210	4% фракции не растворилось
3	Полимер, полученный при термоловез активированного А при 450° в течение 1 часа 10 мин., растворимая в бензоле фракция	1240	6% не растворилось в хлороформе
4	Полимер, полученный при термоловез активированного А при 300° в течение 1 часа 10 мин., растворимая в бензоле фракция	1110	17% не растворилось в хлороформе
5	Фракция, экстрагированная хлороформом из нерастворимой в бензоле части (НФ)	310	После испарения и повторного растворения — 460

условия для квазирадикальной сополимеризации мономера с низкомолекулярными полимергомологами.

Интересно, что продукты, извлеченные тетрагидроураном и хлороформом из нерастворимой в бензоле фракции, после испарения растворителей полностью растворяются в бензоле. Во фракции, экстрагированной хлороформом, визуально обнаружено и хроматографически подтверждено наличие антрацена.

ИК-спектр экстрагированной тетрагидрофураном фракции в основном повторяет спектр растворимых в бензole полимерных фракций антрацена (рис. 1). Однако более резкое поглощение в области 3000 cm^{-1} , характеризующее С—Н-замещение ароматического кольца, а также наличие дополнительного пика в области 1740 cm^{-1} , свидетельствующего об 1,2,4,5- и пента-замещении ароматического кольца [7], вполне согласуется с более низким молекулярным весом экстрагированной тетрагидрофураном фракции (по сравнению с растворимыми в бензole).

Таким образом, нерастворимая в бензole фракция, полученная при термообработке А при 450° , представляет собой, по-видимому, «сшитую» сетчатую структуру, на которой прочно удерживаются в результате донорно-акцепторного взаимодействия низкомолекулярные полимергомологи и мономер.

Экстракция растворителями с ярко выраженнымми донорными или акцепторными свойствами, вероятно, разрушает комплексы и извлекает из них низкомолекулярные фракции.

Интересно, что по мере экстрагирования НФ последовательно горячим бензолом, хлороформом и тетрагидрофураном отмечалось увеличение дебаланса элементарного состава, по-видимому, вследствие увеличения количества адсорбционной воды.

Растворимые в бензole полимерные фракции, полученные термообработкой А, а также активированного А при 450° , как следует из табл. 3, характеризуются близкими значениями среднего молекулярного веса (1200—1300), соответствующего 6—8 мономерным единицам в цепи.

Полимерная фракция, полученная при 300° , на 17% нерастворима в хлороформе, что говорит, по-видимому, о большем содержании в ней высококонденсированных участков [8].

ИК-спектры исследованных полимеров в основном идентичны друг другу (см. рис. 1). Все они обнаруживают поглощение в области 1615 и 1440 cm^{-1} , характерное для конденсированных ароматических соединений с сопряженными связями, а также поглощение в области 1150—1200 и $800—860\text{ cm}^{-1}$, связанное с 1,4-замещением (для антрацена — с 9,10-замещением).

Кроме того, наблюдается значительное поглощение в области 880—900 cm^{-1} и резко выраженный пик в области $720—730\text{ cm}^{-1}$, что характерно для ИК-спектров антрацена, биантрила и их производных.

Интересно отметить, что в спектрах полимерных фракций, полученных из «активированного» антрацена и характеризующихся более высокими значениями концентрации парамагнитных центров, по сравнению с полимерами, полученными из антрацена, более явно выражен пик в области

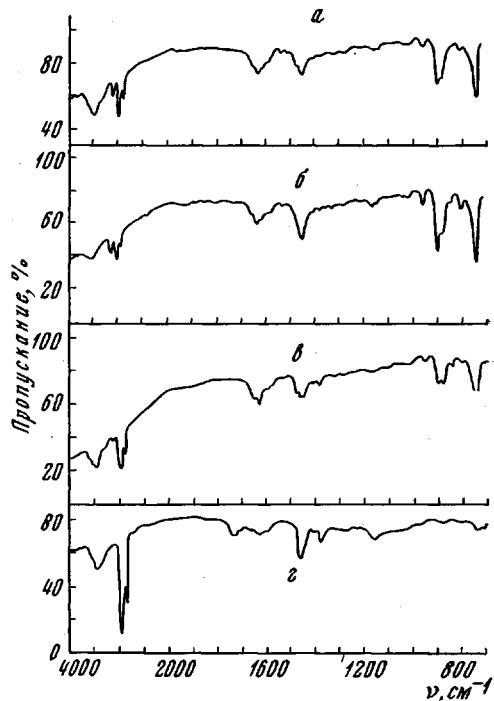


Рис. 1. ИК-спектры растворимых полимерных фракций антрацена:

a — полимер, полученный при термолизе А при 450° ; *b* — полимер, полученный при термолизе активированного А при 450° ; *c* — полимер, полученный при термообработке активированного А при 300° ; *d* — фракция, экстрагированная тетрагидрофураном из нерастворимого в бензole продукта

$1630 - 1640 \text{ cm}^{-1}$, который может быть связан с наличием хиноидной структуры в цепи полимера (см. рис. 1, б, в).

В ИК-спектре фракции, извлекаемой тетрагидрофураном (рис. 1, г) и характеризующейся наиболее низкими значениями среднего молекулярного веса и концентрации парамагнитных центров, соответствующий пик почти не проявляется.

Значительный интерес представляют результаты рентгеноструктурного анализа полимерных фракций антрацена, параллельно с которыми определялись межплоскостные расстояния исходного антрацена, а также биантрила, который, по нашему предположению, является промежуточным между антраценом и его полимерной фракцией. Результаты исследования, представленные на рис. 2, показали, что все полимерные фракции имеют кристаллическую структуру, отличную от антрацена. Наличие диффузных колец на рентгенограммах полимерных фракций антрацена указывает на присутствие в них рентгеновски аморфных участков. В качестве примера на рис. 3 приведена фотография рентгенограммы одной из полимерных фракций антрацена, полученной при 450° .

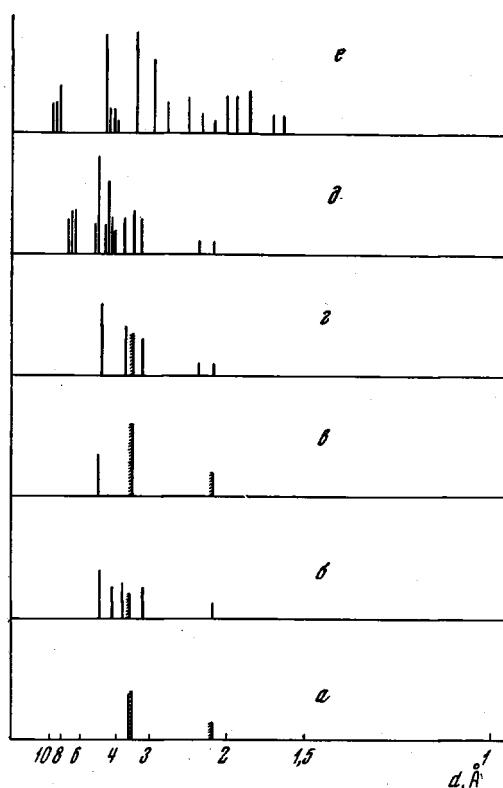


Рис. 2. Рентгенограмма антрацена, биантрила и полимеров антрацена. Полиантрацен I получен при трехчасовой термообработке А при 450° ; полиантрацен II — при термообработке А в течение 4 час. 15 мин. при 450° :

а — полиантрацен (нерасторимая фракция); б — полиантрацен из антрацена, активированного ПМЧ; в — полиантрацен II (расторимая фракция); г — полиантрацен I (расторимая фракция); д — биантрил; е — антрацен. d — Межплоскостные расстояния

$2,13 \text{ \AA}$, интенсивность которых имеет примерно ту же величину, что и на рентгенограмме полимерной фракции антрацена (на рис. 2 — полиантрацен). С другой стороны, на рентгенограмме антрацена эти кольца отсутствуют (кроме кольца, соответствующего $d = 2,13 \text{ \AA}$).

Таким образом, полимерная фракция антрацена по структуре ближе к биантрилу, чем к антрацену.

При увеличении продолжительности термообработки антрацена при 450° до 4 час. 15 мин. кристаллическость полимерной фракции (полиантрацен II) падает: дебаевские кольца становятся менее интенсивными, сильно размываются, а часть из них исчезает совсем ($3,73; 3,26$ и $2,30 \text{ \AA}$). Это изменение характера рентгенограммы указывает на частичную аморфизацию полимерной фракции, что можно объяснить процессами конденсации

межплоскостные расстояния исходного антрацена, а также биантрила, который, по нашему предположению, является промежуточным между антраценом и его полимерной фракцией. Результаты исследования, представленные на рис. 2, показали, что все полимерные фракции имеют кристаллическую структуру, отличную от антрацена. Наличие диффузных колец на рентгенограммах полимерных фракций антрацена указывает на присутствие в них рентгеновски аморфных участков. В качестве примера на рис. 3 приведена фотография рентгенограммы одной из полимерных фракций антрацена, полученной при 450° .

Полимерная фракция, полученная трехчасовым широлизом антрацена при 450° , дает на рентгенограмме пять дебаевских колец, наиболее интенсивные из которых соответствуют межплоскостным расстояниям $4,7$ и $3,73 \text{ \AA}$, слабое кольцо $3,26 \text{ \AA}$ и два очень слабых — $2,30$ и $2,13 \text{ \AA}$. Кроме того, на рентгенограмме имеется одно диффузное кольцо — $3,46 \text{ \AA}$.

Интересно отметить, что на рентгенограмме биантрила присутствуют кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям $4,9; 3,8; 3,5; 3,32$ и $2,13 \text{ \AA}$, примерно тот же порядок, что и на рентгенограмме полимерной фракции антрацена (на рис. 2 — полиантрацен). С другой стороны, на рентгенограмме антрацена эти кольца отсутствуют (кроме кольца, соответствующего $d = 2,13 \text{ \AA}$).

К статье А. А. Берлина и др.

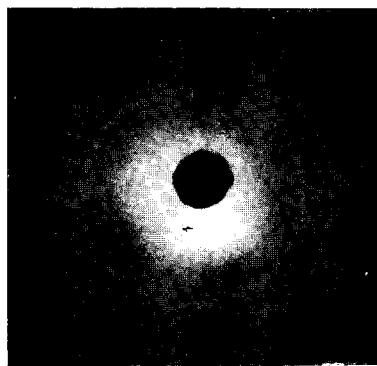


Рис. 3. Рентгенограмма растворимой полимерной фракции, полученной при термообработке А при 450°

К статье Ж. Г. Василенко и др., к стр. 2405

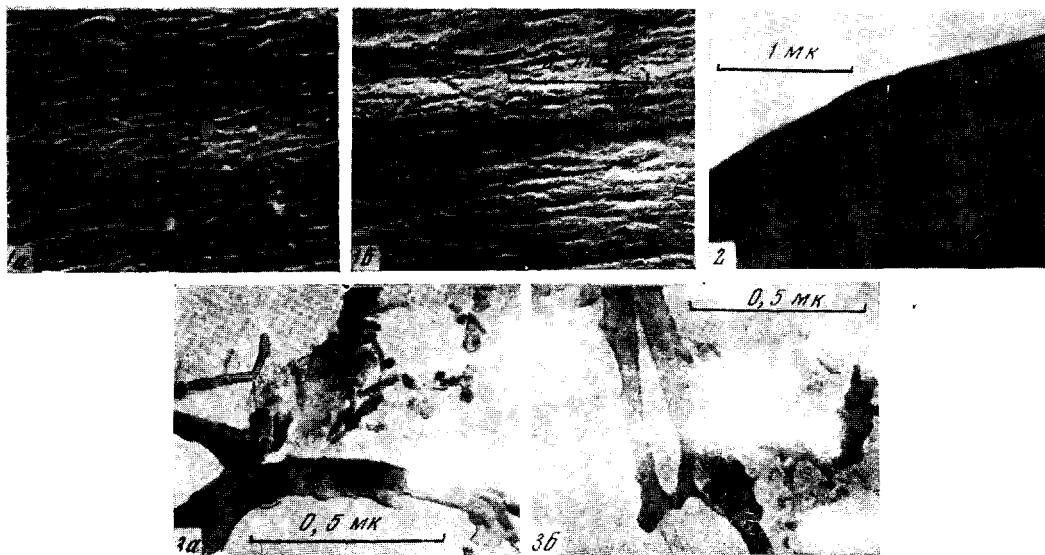


Рис. 1. Реплика со скола моноволокна полиэтилентерефталата, вытянутого в 5 раз при 70° (а) и 100° (б)

Рис. 2. Ультратонкий срез филаментного волокна полиэтилентерефталата

Рис. 3. Моноволокно полиэтилентерефталата, вытянутое в 5 раз при 100° (а) и 70° (б), диспергированное ультразвуком

и частичного сшивания полимерных цепей, протекающими на более глубоких стадиях термолиза.

Растворимая полимерная фракция, полученная одночасовой термообработкой «активированного» антрацена при 450° , также обладает некоторой кристалличностью. По рентгеновской структуре она, по-видимому, близка к структуре полимера, полученного трехчасовым термолизом А при 450° . Однако на рентгенограмме фракции, полученной из активированного А, обнаружено дополнительное слабое дебаевское кольцо, соответствующее $4,18-4,20 \text{ \AA}$, встречающееся в структуре А, а также в структурах некоторых исследованных нами полимеров А.

Нерастворимая в бензole фракция дает аморфную рентгенограмму. Однако большая интенсивность пер-

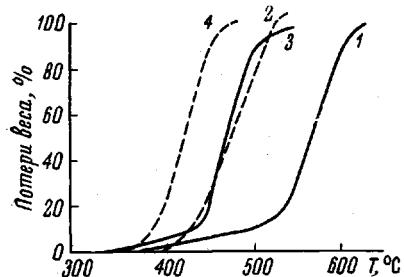


Рис. 4

Рис. 4. Термостабильность полимеров антрацена и нафталина в условиях постоянного повышения температуры в присутствии кислорода воздуха:

1, 2 — полимеры А, полученные при 450° , растворимая (1) и нерастворимая (2) фракции; 3 — полифталин, полученный в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 , растворимая фракция; 4 — полинафталин, нерастворимая фракция

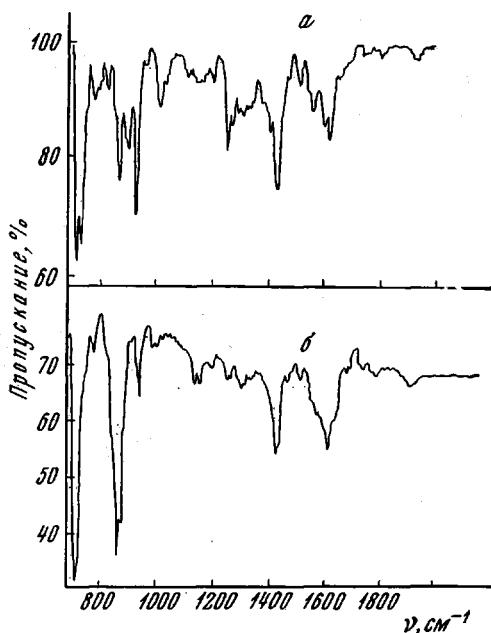


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры растворимых полимеров А:

α — полимер, полученный при 50° в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 ; β — полимер, полученный при 450°

вого гало ($d = 3,46-3,50 \text{ \AA}$) и четкость его границ позволяет думать, что рентгенограмма отражает довольно высокий порядок в аморфной структуре нерастворимой фракции. Кроме того, на рентгенограмме присутствует очень слабое дебаевское кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию $2,12 \text{ \AA}$.

Наличие кольца, соответствующего $3,44 \text{ \AA}$ в нерастворимых продуктах карбонизации антрацена, отмечалось в литературе [9].

Падение кристалличности при переходе от растворимых полимерных фракций к нерастворимым может до некоторой степени, наряду с другими факторами, объяснить значительно более низкую термостабильность последних в условиях постоянного подъема температуры (до 600°) по сравнению с соответствующими растворимыми продуктами (рис. 4) *.

По-видимому, этот факт не является случайным, так как наблюдается также при сравнении растворимых и нерастворимых полимеров нафталина, полученных в присутствии хлористого алюминия и хлорной меди [4].

Данные рентгеноструктурного анализа позволили наиболее ярко выявить различие структуры полимеров А, полученных термически при 450°

* Определение термостабильности полимеров проведено Г. В. Беловой.

и катализитически при 50° в присутствии хлористого алюминия и хлорной меди. Первые, как отмечалось выше, имеют кристаллическую структуру, определяемую наличием четких дебаевских колец; вторые полностью рентгеновский аморфны.

Эти данные согласуются с отмеченной ранее значительно более высокой термостабильностью полимера А, полученного при 450° , а также заметно меньшей растворимостью, по сравнению с полимером, полученным при 50° [4].

Эти свойства связаны, вероятно, с большей разветвленностью и меньшей регулярностью структуры последнего, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 5): в спектре синтетического полимера А, наряду с полосами, относящимися к 1,4-(в случае антрацена — *мезо*)-замещению, наблюдается также поглощение в областях 1000—1070, 1120—1175, 735—770 и 750—810 см^{-1} , характеризующее замещение у самых различных атомов ядра.

На основании анализа приведенных выше данных (значения средних молекулярных весов, ИК-спектры, данные рентгеноструктурного анализа), а также определения элементарного состава полимерных фракций антрацена ($\text{C} : \text{H} = 1,66 - 1,68$) можно заключить, что растворимые в бензоле полимерные фракции состоят из 6—9 мономерных звеньев, соединенных между собой в положении 1,4.

Построение молекулярных орбитальных моделей полимеров предполагаемой структуры показало, что мономерные звенья в цепи должны быть повернуты одно относительно другого на угол примерно $35 - 40^\circ$ (рис. 6).

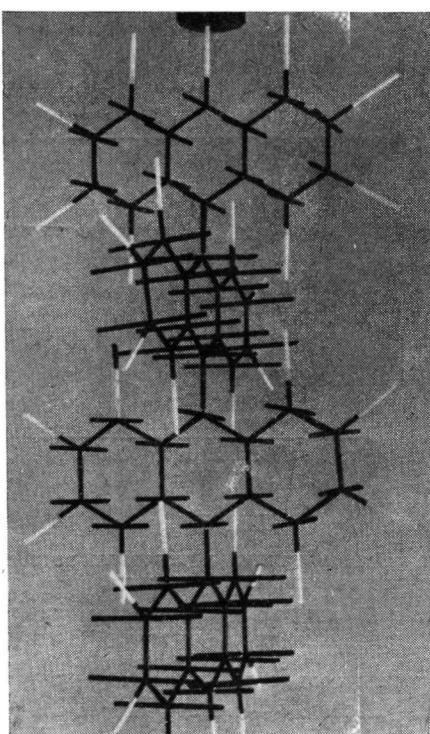
Все исследованные полимерные фракции антрацена характеризуются спектрами ЭПР в виде узких симметричных синглетов с g -фактором свободного электрона.

Данные о концентрации парамагнитных центров в вакууме в основных коррелируют с результатами определения молекулярных весов фракций, с учетом содержания нерастворимых продуктов. Как правило, чем выше $\bar{M}_{\text{ср}}$ полимера, тем выше концентрация парамагнитных центров в нем (табл. 2 и 3).

Рис. 6. Молекулярная орбитальная модель растворимого полимера, полученного при термообработке А при 450°

С ростом молекулярного веса и концентрации парамагнитных центров ширина сигналов в вакууме, как правило, уменьшается, достигая 5,6 э для нерастворимой в бензоле фракции. Следует отметить, что для полимеров, полученных термообработкой А, ширина сигналов практически одинакова в вакууме 10^{-5} мм и на воздухе; для полимеров, полученных из активированного А, — несколько уменьшается на воздухе (на 0,5—0,7 э).

При переходе от вакуума к измерениям на воздухе, как показано в табл. 4, парамагнетизм всех растворимых фракций увеличивается, нерастворимой фракции — несколько уменьшается. Рост концентрации парамагнитных центров может быть обусловлен как частичным снятием насыща-



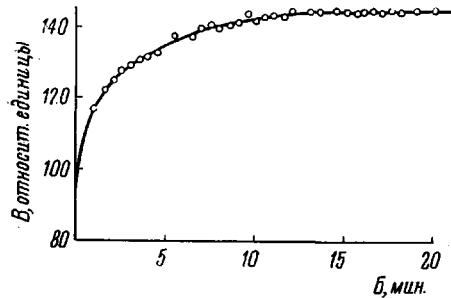


Рис. 7

Рис. 7. Изменение интенсивности сигнала ЭПР полимера, полученного при термообработке А при 450° в течение 4 час. 15 мин. по мере увеличения времени после вскрытия вакуумированной ампулы

Б — Время после вскрытия ампулы; В — интенсивность сигнала ЭПР

Рис. 8. Насыщение сигналов ЭПР полимерных фракций антрацена в вакууме 10^{-5} мм:

1 — нерастворимая фракция; 2 — растворимый полимер, полученный при трехчасовой термообработке А при 450° ; 3 — растворимый полимер, полученный при термообработке активированного А в течение 1 часа 10 мин. при 450°

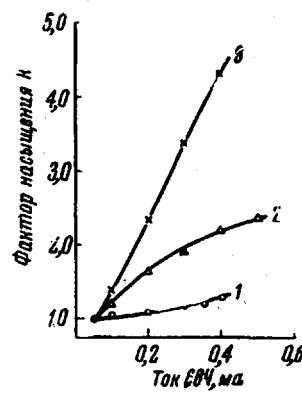


Рис. 8

Характеристика спектров ЭПР полимерных фракций антрацена

Фракция, №	Условия получения фракций	Данные ЭПР		
		концентрация парамагнитных центров, спин/г		Ширина линии в вакууме, э
		в вакууме, 10^{-5} мм	на воздухе через 24 часа после вскрытия ампул	
1	Растворимая в бензole фракция, полученная при трехчасовой обработке А при 450°	$5,1 \cdot 10^{18}$	$6,5 \cdot 10^{18}$	7,1
2	Растворимая в бензole фракция, полученная при термообработке А в течение 4 час. 15 мин. при 450°	$1,7 \cdot 10^{18}$	$3,4 \cdot 10^{18}$	7,6
3	Растворимая в бензole фракция, полученная при термообработке активированного А в течение 1 часа 10 мин. при 450°	$3,0 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{19}$	7,5
4	Растворимая в бензole фракция, полученная при термообработке активированного А в течение 1 часа 10 мин. при 300°	$9,0 \cdot 10^{19}$	$1,0 \cdot 10^{19}$	6,5
5	Экстрагирована тетрагидрофураном из нерастворимой в бензole фракции	$1,4 \cdot 10^{18}$	—	6,8
6	Нерастворимая в бензole фракция, полученная при термообработке А при 450°	$3,3 \cdot 10^{19}$	$3,0 \cdot 10^{19}$	5,6

ния в присутствии кислорода воздуха, так и возможностью образования молекулярных комплексов полимерных фракций с кислородом.

Рост парамагнетизма при впуске воздуха в образец происходит во времени, что показано на рис. 7 для образца, выделенного из продуктов термообработки А при 450° в течение 4 час. 15 мин.

Замечено, что для достижения полного равновесия иногда требуется 10—20 час. Следует отметить, что описанный выше «кислородный эффект» растворимых полимерных фракций А уменьшается с увеличением продолжительности хранения полимера главным образом в результате повышения концентрации парамагнитных центров в вакууме, что особенно заметно было на полимере, полученном из активированного А при 450°.

Как следует из рис. 8, сигналы ЭПР полимерных фракций А насыщаются, причем факторы насыщения значительно выше для растворимых продуктов, для которых заметное увеличение фактора насыщения наблюдается уже при значениях тока СВЧ 0,05—0,1 ма.

Парамагнитные центры, содержащиеся в полимерах 1 и 3, по-видимому, имеют несколько различную природу, что проявляется при сравнении факторов насыщения (рис. 8), а также в неодинаковой степени «кислородного эффекта» (табл. 4). Это может быть связано с разными относительными концентрациями примесных парамагнитных центров различной природы, обусловливающих суммарный сигнал ЭПР [10].

При переходе от растворимых фракций к нерастворимым, в соответствии со взглядами, выраженными в работе [10], увеличиваются размеры парамагнитных центров и растет доля сигналов ЭПР, связанных с электронами проводимости.

Способность полимеров с системой сопряжения (ПСС) образовывать молекулярные комплексы с кислородом, водой и некоторыми растворителями, может быть причиной часто наблюдаемого нарушения баланса при определении элементарного состава ПСС.

Таблица 5

Зависимость нарушения баланса элементарного состава полимерных фракций антрацена от молекулярного веса и концентрации парамагнитных центров

Фракция	Цвет	Элементарный состав С : Н	Нарушение баланса элементарного состава, %	Мол. вес *	Содержание нерастворимой части, %	Характеристики сигналов ЭПР	
						содержание парамагнитных центров, спич/г	ширина, э
I	Темно-коричневый	1,66	0,1	1180	3	$3 \cdot 10^{18}$	6,6
II	Коричневый, но более светлый, чем у I	1,68	3,18	1680	7	$5,6 \cdot 10^{18}$	6,2

* Молекулярные веса определяли методом обратной абдуксионной эбуллиоскопии.

Как показано в табл. 5, для двух растворимых фракций полиантрацена нарушение баланса увеличивается с ростом молекулярного веса и концентрации парамагнитных центров.

Как уже отмечалось в методической части, полимеры А после высаживания и многократного промывания метанолом подвергали нагреванию при 140—150° в вакууме $6 \cdot 10^{-2}$ мм для удаления мономера и следов растворителя. Замечено, что при этом, наряду с частичной потерей растворимости, растет концентрация парамагнитных центров, причем это возрас-

тание не пропорционально количеству удаляемого мономера, а значительно больше (табл. 6).

По-видимому, при этих температурах происходят конденсационные процессы, приводящие к росту участков сопряжения и возрастанию сигнала ЭПР. Энергия активации подобных процессов очень невелика, как показано в работе [8], что приводит к некоторому повышению парамагнетизма уже при 90°. Вероятно, подобного же рода процессы идут и при

Таблица 6

Рост концентрации парамагнитных центров полимеров А в процессе вакуумирования

Условия получения фракций	Температура вакуумирования, °С	Время вакуумирования, часы	Потеря веса, %	Концентрация парамагнитных центров, спин/г	
				до вакуумирования	после вакуумирования
Получена из активированного А при 450°	146	30	34	$4,5 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{19}$
Получена из активированного А при 300°	90	30	2,5	$2 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{18}$
То же	146	30	67	$2,4 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{19}$

комнатной температуре, вызывая потерю растворимости и возрастание сигнала ЭПР полимерных фракций А при длительном хранении, а также «высаживание» полимеров при продолжительном стоянии растворов в закрытых сосудах.

Таблица 7

Изменение свойств растворимых полимеров А в процессе термообработки при 450°

Показатели	Условия получения полимерных фракций		
	растворимая, получена из А при 450°	неравторимая, получена из растворимой при 450°	неравторимая, получена из А при 450°
Элементарный состав С : Н	1,67	1,99	2,00
Концентрация парамагнитных центров, спин/г	в вакууме 10^{-5} мм	$4,9 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$
	на воздухе	$9 \cdot 10^{18}$	$3,0 \cdot 10^{18}$
Межплоскостные расстояния (<i>d</i>) по данным рентгеноструктурного анализа, Å	4,7 3,73 3,46 3,26 2,30 2,12	— — 3,50 — — 2,13	— — 3,46–3,50 — — 2,13

При 450° в результате протекания подобных процессов, наряду с растворимыми полимерами А, образуется значительное количество малоравторимых и неравторимых продуктов, характеризующихся наиболее высокими значениями концентрации парамагнитных центров [2].

Равторимые полимеры А являются промежуточными в процессе превращения А в подобные неравторимые продукты карбонизации.

Действительно, при термообработке растворимой полимерной фракции А при 450° в вакууме или инертной атмосфере до прекращения газовыделения, как показано в табл. 7, образуется продукт, идентичный нерастворимой фракции, полученной непосредственно при термообработке А.

Выводы

1. Показано, что растворимые полимерные фракции, полученные из антрацена, а также из антрацена с введенной парамагнитной добавкой при 450°, близки по величине молекулярного веса и кристаллической структуре.

2. Обнаружено, что все растворимые полимеры характеризуются кристаллической структурой, наряду с аморфной составляющей. Нерастворимая фракция дает полностью аморфную рентгенограмму с четким гало, соответствующим межплоскостному расстоянию 3,44 Å.

3. Сделан вывод о линейности и регулярности структуры растворимых полимеров антрацена, полученных при 450°, по сравнению с синтезированными при 50° в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 .

4. Исследованы спектры ЭПР и получены данные, согласующиеся с предположением о сложной природе сигналов полимерных фракций антрацена.

5. Показано, что при 140—150° полимеры антрацена претерпевают изменения, приводящие к росту парамагнетизма и падению растворимости.

6. Подтверждено предположение о том, что растворимые полимерные фракции являются промежуточными продуктами в процессах карбонизации антрацена при 450°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
3. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
5. P. Kovacic, A. Kugia kis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
6. J. van Dam, Recueil trav. chim., 83, 2, 129; Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., А10, 1578, 1968.
9. C. R. Kinney, R. C. Nunn, P. L. Walker, Industr. and Engng Chem., 49, 880, 1957.
10. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа, Высокомолек. соед., А9, 171, 1967.

STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF POLYMERIC PRODUCTS OF LOW TEMPERATURE PYROLYSIS OF ANTHRACENE

*A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, M. Ya. Kushnerev,
V. K. Skachkova*

Summary

Soluble anthracene polymers formed at different conditions of thermal treatment are close on average molecular weight, crystalline structure and infrared spectra. They are made up in average from 6—8 anthranylene units joined mainly in 9, 10-position. The polymers synthesized at 50°C in presence of AlCl_3 and CuCl_2 have less regular and more branched structure.