

мгновенно образующихся зародышей. Вторичная стадия удовлетворительно описывается уравнением вторичной кристаллизации.

2. На основе полученных данных процесс осаждения полимеров из концентрированных растворов рассматривается с точки зрения общих кинетических закономерностей фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
16 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Серков, Г. И. Кудрявцев, В. С. Клименков, И. Н. Котомина, Л. А. Серкова, Н. А. Дорофеев, Высокомолек. соед., Б11, 141, 1969.
2. Г. Бакли, Рост кристаллов, Изд-во иностр. лит., 1954.
3. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 98.

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ УЧАСТИКИ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, А. Д. Алиев

В полимерах с системой сопряженных связей появление сигнала ЭПР обусловлено наличием примесных центров, представляющих собой комплексы с переносом заряда [1]. Необходимо учесть, что в подобных полимерах, представляющих собой сильно дефектные структуры, противоположные заряды комплексов могут локализоваться на различных достаточно удаленных друг от друга структурных нарушениях. В связи с этим в спектре ЭПР полимеров с системой сопряжения следует ожидать появления по крайней мере двух сигналов, обусловленных, соответственно, отрицательно и положительно заряженными парамагнитными центрами (ПМЦ).

В работе [2] для случая полифенилацетилена наблюдали два сигнала, ответственные за положительно и отрицательно заряженные ПМЦ.

В последнее время [3, 4] появилась возможность по исследованию формы сигналов дисперсии в полимерных органических полупроводниках обнаружить различные типы ПМЦ, линии поглощения которых совпадают.

Нами было предпринято исследование сополимеров, полученных прививкой акрилонитрила на полихлоропрен с последующей термообработкой, приводящей к циклизации боковых нитрильных групп и, следовательно, к образованию системы сопряженных связей в боковых цепях.

Прививку акрилонитрила на полихлоропрен осуществляли в бензоле при 60° в присутствии перекиси бензоила. Содержание полиакрилонитрила согласно данным элементарного анализа составляет 20 вес. %.

Термическое превращение указанного сополимера осуществляли путем нагревания в атмосфере азота, набухшего в диметилформамиде сополимера при 150°. Специальными опытами было показано, что полихлоропрен при термической обработке в условиях опыта не образует ПМЦ.

Спектры ЭПР исследованных образцов снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 в твердой фазе как на воздухе, так и в отсутствие кислорода.

Как было показано ранее [5], привитые сополимеры с системой сопряженных связей в боковых цепях характеризуются рядом специфических свойств, обусловленных так называемым эффектом взаимного разделения

цепей, заключающимся в том, что свойства, типичные для полисопряженных систем, в значительно большей степени проявляются тогда, когда блоки полисопряжения пространственно разделены, а не представляют собой единой фазы.

Изучение спектров ЭПР указанных сополимеров также свидетельствует о некоторых специфических особенностях этих систем. В спектре ЭПР обнаруживаются две линии с совпадающими g -факторами, как это видно из рис. 1. Интенсивности и ширины линий равны $9,8 \cdot 10^{17}$ и $2,1 \cdot 10^{17}$ пмц/г и 6,8 и 2,9 э соответственно. Сигналы I и II сильно насыщаются мощностью сверхвысокой частоты (СВЧ). Как видно из рис. 2, сигнал II насыщается в значительно большей степени, чем сигнал I, при одних и тех же значениях микроволновой мощности. Фактор насыщения для сигнала I достигает 0,47, а для сигнала II — 0,54. Неизменность ширины и формы линий, а также характер зависимости фактора насыщения от мощности СВЧ-излучения при различных температурах свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае обе линии в спектре ЭПР неоднородно уширены.

При увеличении степени циклизации нитрильных групп исследуемых сополимеров интенсивность сигналов I и II возрастет, тогда как ширина линий остается неизменной. Фактор насыщения сигнала I увеличивается (насыщение частично снимается), фактор же насыщения сигнала II остается практически неизменным.

Рис. 1. Сигналы ЭПР двух различных типов (сигналы I и II) параметрических центров в привитых сополимерах полихлоропрен — привитый акрилонитрил, подвергнутых термообработке

изменной. Фактор насыщения сигнала I увеличивается (насыщение частично снимается), фактор же насыщения сигнала II остается практически неизменным.

При образовании указанными сополимерами комплексов с переносом заряда с молекулами акцепторов электронов, в частности Br_2 , интенсивность сигнала I резко увеличивается (рис. 3). Причем, с увеличением со-

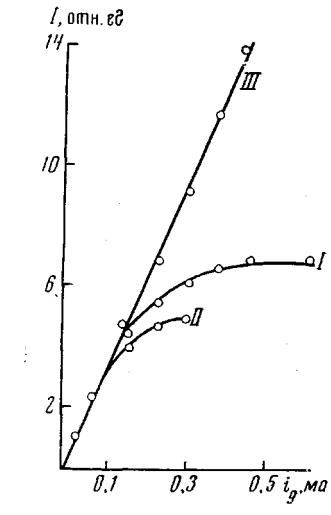


Рис. 1

Рис. 2. Кривые насыщения сигналов I и II, снятые при комнатной температуре (кривая III относится к стандарту)

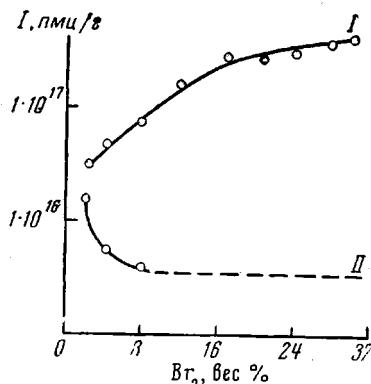


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР от содержания акцептора в комплексе

держания акцептора в комплексе интенсивность сигнала I растет, тогда как интенсивность сигнала II с ростом содержания акцептора в комплексе уменьшается, быстро достигая величины, не регистрируемой спектрометром. Характерно, что с увеличением концентрации Br₂ в комплексе уровень насыщения сигнала I понижается, и при содержании Br₂ в комплексе, достигающем 12 вес.%, насыщение сигнала I полностью снимается.

Такой характер изменения спектров ЭПР привитых сополимеров полихлоропрен — привитый акрилонитрил при образовании ими комплексов с переносом заряда с Br₂ свидетельствует, по-видимому, о том, что наблюдаемые в спектре ЭПР две одиночные симметричные линии с совпадающими g-факторами ответственны за положительно (сигнал I) и отрицательно (сигнал II) заряженные ПМЦ.

В случае привитых сополимеров указанного типа, содержащих участки сопряженных связей, наблюдаемый нами спектр ЭПР, по всей вероятности, обусловлен наличием пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных ПМЦ. Причем, в случае взаимного разделения полисопряженных цепей факторы насыщения не столь сильно различаются. Поэтому появляется возможность наблюдать сигналы ЭПР положительно и отрицательно заряженных ПМЦ.

Таким образом, на примере термообработанных привитых сополимеров полихлоропрен — привитый акрилонитрил нам удалось получить сигналы, ответственные за положительно и отрицательно заряженные ПМЦ, и тем самым показать, что в исследованных нами полимерах существует, по крайней мере, два типа ПМЦ.

Изучение особенностей привитых и блок-сополимеров, характеризующихся наличием участков сопряжения, является предметом нашего дальнейшего исследования.

Выводы

1. Изучены спектры ЭПР привитых сополимеров полихлоропрен — привитый акрилонитрил, подвергнутых термообработке.

2. Показано, что наблюдаемые в спектре ЭПР линии обусловлены положительно и отрицательно заряженными парамагнитными центрами.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 7, 370, 1966.
2. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа, Высокомолек. соед., A9, 171, 1967.
3. В. А. Лившиц, Л. С. Любченко, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 10, 1019, 1969.
4. В. А. Лившиц, Л. С. Любченко, В. П. Стригуцкий, Ж. структ. химии, 10, 1010, 1069.
5. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., A12, 326, 1970.