

УДК 541.64:543.422.27

**СПЕКТРЫ ЭПР НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ И ИХ РАСТВОРОВ**

Ю. Г. Кряжев, Т. И. Вакульская, М. И. Черкашин

Впервые парамагнетизм полимеров с системой сопряжения (ПСС) был обнаружен Берлиным и Блюменфельдом с сотр. [1, 2], что послужило толчком для интенсивного изучения ПСС методом ЭПР в последующие годы. Экспериментальные данные опровергли предположение о присутствии в ПСС парамагнитных примесей или «застрявших» радикалов, образовавшихся в процессе полимеризации. Соблюдение закона Кюри для ПСС [3, 4] не согласуется также с предположением о термовозбужденном парамагнетизме, по крайней мере, для изученных объектов.

Берлин [5, 6] предполагает присутствие в ПСС макромолекул, являющихся стабильными двойными радикалами, а Блюменфельд [7–9] объясняет парамагнетизм ПСС меж- или внутримолекулярным переносом электрона.

Для выяснения роли межмолекулярных взаимодействий в парамагнетизме ПСС особый интерес представляет исследование спектров ЭПР их растворов. Систематических исследований в этой области не проводилось, однако в ряде работ, посвященных изучению отдельных представителей ПСС, указывается [1–4] на сохранение в растворах ПСС сигнала ЭПР такой же интенсивности (в пересчете на грамм полимера), как в твердом виде.

Целью данной работы является изучение спектров ЭПР различных типов ПСС и их растворов в зависимости от концентрации, характера растворителя и природы полимера.

В качестве объектов исследования нами использованы ПСС трех типов: 1) полиены, содержащие боковые ароматические заместители — полифенилацетилен, полученный термической (ПФАТ) и циглеровской (ПФАЦ) полимеризацией; политолол (ПТ) — полимер дифенилацетиlena, полученный термической полимеризацией [10]; 2) полифенилен (ПФ) с основной цепью сопряжения, построенной из ароматических ядер [11]; 3) полиенфенилены (ПЕФ), содержащие этиленовые и фениленовые группы в основной цепи сопряжения и боковые фенильные группы [11], полученные при различных исходных соотношениях *n*-дихлорбензола и дифенилацетиlena (1 : 0,25 (I); 1 : 0,5 (II); 1 : 1 (III) соответственно, но имеющие один и тот же состав (два *n*-фениленовых звена на один остаток дифенилацетиlena). Для выяснения влияния полярности растворителя на спектры ЭПР растворов ПСС были выбраны бензол, диоксан и диметилформамид (ДМФА) марки ч.д.а., которые очищали и абсолютизировали по стандартным методикам [12] и перед использованием дважды перегоняли.

Растворы полимеров приготавливали непосредственно перед снятием спектров ЭПР. В ампулу помещали 0,1 мл раствора. Растворы ПСС в ДМФА (сильно полярный растворитель) исследовали в специальных плоских кюветах. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) определяли по обычной методике. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре THN-252 «Semira» с чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ сплн/гс и разрешающей способностью, близкой к 10^{-5} . Изменения добротности резонатора при смене образцов и эталонов учитывали с помощью внутреннего стандарта (Mn^{2+} в решете MgO).

Все исходные полимеры обнаруживают сигнал ЭПР в виде узкой ($\Delta H \sim 5-9$ гс) одиночной линии поглощения с *g*-фактором, близким к 2,0.

Таблица 1

Характеристика полимеров

Полимер	\bar{M}_n	Данные элементного анализа			Данные ЭПР-спектроскопии			
		С, %	Н, %	Cl, %	в вакууме		на воздухе	
					$N \cdot 10^{-17}$, спин/с	ΔH , гс	$N \cdot 10^{-17}$, спин/с	ΔH , гс
ПФАТ	1100	94,54	5,43	—	8,4	9,0	8,6	9,2
ПФАЦ	4000	93,87	6,12	—	7,2	10,4	9,2	11,0
ПТ	1000	94,93	4,98	—	260	5,0	300	5,4
ПФ	1800	77,01	4,77	12,34	44,0	5,5	48,0	6,0
ПЕФ-І	2300	82,15	5,31	7,08	50,0	4,8	53,0	5,0
ПЕФ-ІІ	4500	81,90	5,41	6,81	35,0	5,0	36,0	5,2
ПЕФ-ІІІ	4500	87,11	5,68	4,18	76,0	5,5	87,0	5,8

Концентрация ПМЦ составляет для исходных полимеров $10^{18} - 10^{19}$ сп/г (табл. 1). В вакууме сигналы ЭПР исследованных полимеров насыщаются микроволновой мощностью примерно в одинаковой степени (рис. 1). Явное насыщение проявляется уже при мощности сверхвысокой частоты (СВЧ) (P_0) выше 0,2 мвт при комнатной температуре. Поэтому регистрацию спектров ЭПР производили в условиях, исключающих насыщение. Рабочий диапазон мощности СВЧ не превышал 0,1 мвт. Ширина и форма линии поглощения при насыщении не меняются, что, по-видимому, является результатом так называемого «негомогенного» уширения [13], и, следовательно, линия ЭПР должна представлять собой огибающую сверхтонких компонент, насыщающихся по одинаковому закону.

Напуск воздуха к образцам частично снимает насыщение (рис. 1), очевидно, за счет облегчения спин-решеточной релаксации под действием кислорода, в результате чего линия ЭПР несколько уширяется. В условиях, когда насыщение заведомо отсутствует, концентрация ПМЦ на воздухе незначительно увеличивается. Эффект полностью обратим: после откачки воздуха ширина линии и величина концентрации ПМЦ возвращаются к прежним значениям. Одновременное уширение сигнала ЭПР и увеличение концентрации ПМЦ в условиях без насыщения, вероятно, следует объяснить образованием некоторого количества комплексов с переносом заряда (КПЗ) между полимером и кислородом [14].

Растворение полимера в любом из использованных растворителей существенно снижает насыщение микроволновой мощностью. Как видно из рис. 1, насыщение начинает проявляться только при 0,5–0,7 мвт. При растворении полимеров, независимо от характера растворителя, наблюдается снижение концентрации ПМЦ в среднем на 40% относительно твердых образцов и некоторое сужение сигналов ЭПР (табл. 1, 2)*. Это свидетельствует о том, что межмолекулярные взаимодействия в твердом полимере вносят значительный вклад в параметрмагнетизм ПСС. Сужение сигнала ЭПР при растворении ПСС, по-видимому, связано с исчезновением части ПМЦ, присутствующих в твердом полимере, поскольку в ширину линии дают вклад все ПМЦ.

Следует отметить, что в ранее опубликованных работах, по-видимому, не учитывалось изменение степени насыщения в растворе, что и привело к неизменности значений концентрации ПМЦ при растворении относительно твердого полимера (в частности ПФАТ [2]).

В растворе молекула полимера более подвижна, и за счет этого облегчается передача избыточной энергии неспаренного электрона молекуляр-

* Результаты измерений, проведенные на воздухе и в атмосфере очищенного аргона, совпадают.

Таблица 2

Зависимость концентрации ПМЦ в пересчете на грамм полимера и ΔH от степени разбавления

Полимер	Концентрация раствора, г/мл		$N \cdot 10^{-17}$, спин/г		ΔH^* , эс
	бензол	диоксан	бензол	диоксан	
ПФАТ	0,268	0,320	5,3	4,8	8,7
	0,067	0,080	4,9	5,1	
	0,0134	0,020	5,5	4,7	
ПТ	0,2790	0,134	130	140	4,8
	0,0697	0,033	110	120	
	0,0172	0,0083	150	100	
ПФ	0,376	0,464	20	24	4,8
	0,094	0,066	19	21	
	0,023	0,016	19	19	
ПЕФ-І	0,400	0,0428	27	21	4,8
	0,050	0,0050	22	26	
	0,0125		25		
ПЕФ-ІІ	0,0282	0,5080	22	23	4,8
	0,0025	0,0494	18	23	
		0,0049		21	
ПЕФ-ІІІ	0,0328	0,420	26	26	5,0
	0,0032	0,035	30	29	
		0,0036		23	

* Значения ΔH , полученные в бензole и диоксане, совпадают.

ному каркасу. В результате уменьшается время спин-решеточной релаксации, что и приводит к снижению насыщения. При растворении сохраняется большая часть ПМЦ, причем разбавление раствора вплоть до предельно низких концентраций, позволяющих еще производить съемку спектров при низких уровнях мощности СВЧ, не приводит к дальнейшему снижению концентрации ПМЦ на грамм полимера независимо от полярности растворителя. Как видно из табл. 2 и рис. 2, отклонение от среднего

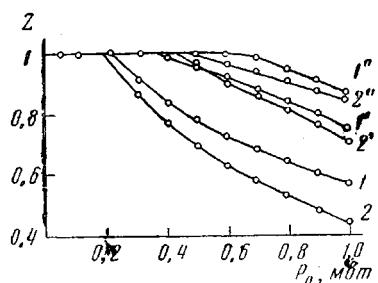


Рис. 1

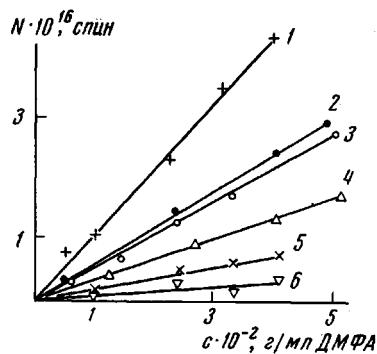


Рис. 2

Рис. 1. Кривые насыщения для ПТ (1-1'') и ПФ (2-2''), снятые для твердых образцов в вакууме (1, 2), на воздухе (1', 2') и в растворе диоксана (1'', 2''); $z = P_s / P_0$, где z_0 — фактор насыщения, P_0 — мощность СВЧ, подаваемая на образец, P_s — то же, поглощаемая спиновой системой

Рис. 2. Зависимость количества ПМЦ от концентрации раствора полимеров в ДМФА для ПТ (1); ПЕФ-ІІІ (2); ПЕФ-І (3); ПФ (4); ПФАТ (5) и ПФАЦ (6)

значения концентрации ПМЦ составляет не более $\pm 5\%$, что находится в пределах ошибки опыта. Максимальная ошибка в измерениях ширины линии составляет $\pm 0,1$ гс.

Из этих наблюдений следует, что сохранение сигнала ЭПР в растворах ПСС обусловлено парамагнетизмом изолированных макромолекул или чрезвычайно прочных ассоциатов, которые не распадаются даже при разбавлении до концентрации 0,3–0,5% независимо от полярности растворителя. На возможность существования прочных ассоциатов в разбавленных растворах указывают Берлин с сотр. [15].

Однако трудно предположить, что парамагнетизм ПСС в растворах связан только с ассоциацией макромолекул, так как при таких различиях в концентрациях растворов и полярности растворителей в наших экспериментах следовало ожидать хотя бы частичного распада надмолекулярных образований и соответствующих изменений концентрации ПМЦ и величины ΔH .

К сожалению, даже при больших разбавлениях СТС спектров ЭПР исследованных нами полимеров обнаружить не удалось, что, вероятно, объясняется наличием кислорода в растворителе (который не поддается обычным методам удаления), уширяющего компоненты СТС настолько, что они не разрешаются.

Выводы

1. Изучены спектры ЭПР нескольких типов полимеров с системой сопряжения (полифенилацетилен, политолан, полифенилен, полиенфенилен), полученных разными методами, и их растворов в бензоле, диоксане и диметилформамиде в условиях, исключающих эффект насыщения.

2. Показано, что значительная часть парамагнитных центров (ПМЦ) исчезает при растворении полимеров с системой сопряжения и, по-видимому, обусловлена межмолекулярными взаимодействиями в твердом полимере.

3. Концентрация ПМЦ и ширина линии в растворе полимеров с системой сопряжения не зависят от концентрации раствора и полярности растворителя в исследованных пределах, что может быть объяснено парамагнетизмом изолированных макромолекул или прочных надмолекулярных образований, не распадающихся в растворе.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
2. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Сликин, А. Э. Калмансон, Ж. структ. химии, 1, 103, 1960.
3. Н. М. Бажин, В. М. Чибрикин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 6, 1478, 1964.
4. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпников, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
5. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 881.
6. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1184.
7. Б. И. Сухоруков, В. А. Кузьменко, Л. А. Блюменфельд, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 145.
8. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 144, 813, 1962.
9. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 405, 1963.
10. П. П. Кисилица, Диссертация, 1967.
11. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., А15, 478, 1973.
12. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1961.
13. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.

14. В. В. Пенъковский, Диссертация, 1966.
15. А. А. Берлин, Р. М. Асеев, В. М. Кобрянский, М. Г. Чaucer, Изв. АН
СССР, серия химич., 1968, 667.
-

ESR-SPECTRA OF SOME POLYMERS WITH A SYSTEM
OF CONJUGATED BONDS AND OF THEIR SOLUTIONS

Yu. G. Kryazhev, T. I. Vakul'skaya, M. I. Cherkashin

Summary

It is shown that upon dissolution of polymers with a conjugation system (PCS), a major portion of paramagnetic centers disappears, but their concentration and the ESR signal width do not depend on the dilution degree and polarity of the solvent. Consequently, the intermolecular interactions make a considerable contribution to paramagnetism of PCS. In solutions paramagnetism seems to be due to isolated macromolecules or their strong associates.