

УДК 541.64:620.186.5:543.422.27

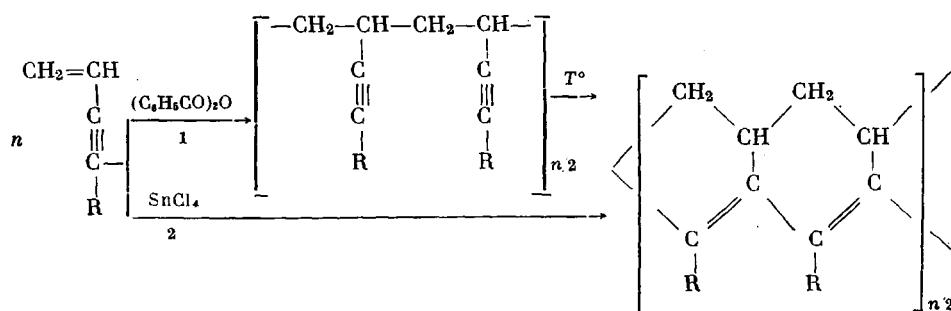
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ  
ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИЕНОВ МЕТОДОМ ЭПР

Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев

Методами ЭПР и ИК-спектроскопии показано, что при термической обработке полимеров на основе винилацетиленовых мономеров в вакууме при 100—300° происходит образование высокоароматизированных участков (зародышей графитоидных структур). Предложен механизм низкотемпературного превращения лестничных поливинилацетиленов.

В ряде работ [1—3] было установлено, что при термической обработке полимеров с системой сопряженных связей (ПСС) происходят глубокие структурные превращения, что проявляется, в частности, в значительных изменениях параметров их сигналов ЭПР. Имеющихся публикаций [4—6] по изучению парамагнитных свойств продуктов термолиза ПСС явно недостаточно для решения вопроса о природе их парамагнитных центров (ПЦ).

К наиболее интересным объектам изучения термических превращений ПСС, на наш взгляд, относятся лестничные полиены, полученные на основе мономеров винилацетиленового ряда, так как при термообработке этих полимеров резко изменяется характер участков сопряжения вследствие перехода от полиеновой структуры к конденсированным ароматическим системам [7]. В связи с этим в данной работе изучены изменения в спектрах ЭПР при низкотемпературной (100—400°) термообработке лестничных полиенов, полученных двумя способами: радикальной полимеризацией винилацетиленов, протекающей преимущественно по двойной связи с образованием макромолекул, легко образующих лестничные структуры при термообработке [8—9] (схема 1) и катионной полимеризацией, в которой участвуют одновременно винильные и ацетиленовые группы мономера с образованием преимущественно лестничной структуры [10] (схема 2)



По первому из указанных способов были получены полимеры на основе метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (ПМЭД-Р) и фенил-

Таблица 1

## Характеристика исходных полимеров и продуктов их термообработки в вакууме

| Полимер | Температура обработки, °С | $\bar{M}_n^*$ | Результаты электронного парамагнитного резонанса |                        |                                      |                        | Электропроводность $\sigma_{300^\circ\text{K}}$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | $\Delta E, \text{ эВ}$ | Примечания  |  |  |  |
|---------|---------------------------|---------------|--|------------------------|--------------------------------------|------------------------|--|------------------------|---|--|--|--|
|         |                           |               | в вакууме  |                        | на воздухе                           |                        |  |                        |   |  |  |  |
|         |                           |               | $N \cdot 10^{-18}$ , $\text{г}^{-1}$             | $\Delta H, \text{ гс}$ | $N \cdot 10^{-18}$ , $\text{г}^{-1}$ | $\Delta H, \text{ гс}$ |  |                        |   |  |  |  |
| ПВИПА   | —                         | 6500          | 0,72<br>3,2                                      | 5,0<br>6,5             | 1,1<br>3,4                           | 5,5<br>6,5             | $2,0 \cdot 10^{-15}$<br>$1,92 \cdot 10^{-15}$                                    | 1,8<br>1,4             | Имеется дополнительный узкий сигнал с $\Delta H = 0,5 \text{ гс}$ |  |  |  |
|         | 100                       | —             | —  | —                      | —                                    | —                      | —  | —                      |   |  |  |  |
|         | 200                       | —             | 31   | 7,2                    | 31                                   | 7,2                    | $1,38 \cdot 10^{-11}$  | 0,76                   |   |  |  |  |
| ПМЭД-К  | 400                       | —             | 00   | 0,35                   | 110                                  | 6,2                    | $1,27 \cdot 10^{-5}$   | 0,34                   | Слабо разрешенный двойной сигнал                                  |  |  |  |
|         | —                         | 5440          | 1,2  | 7,1                    | 1,0                                  | 6,6                    | $3,0 \cdot 10^{-15}$   | 2,1                    |   |  |  |  |
|         | 200                       | —             | 1,4  | 9,0                    | 1,2                                  | 8,0                    | —  | —                      |   |  |  |  |
| ПМЭД-Р  | 400                       | —             | 63   | 7,0                    | 1,2                                  | 6,5                    | $4,1 \cdot 10^{-14}$   | 1,0                    | Сигнала ЭПР нет<br>Слабо разрешенный двойной сигнал               |  |  |  |
|         | —                         | 40000         | —  | —                      | —                                    | —                      | —  | —                      |   |  |  |  |
|         | 300                       | —             | 0,44   | 9,0                    | 0,41                                 | 8,5                    | $1,2 \cdot 10^{-15}$   | —                      |   |  |  |  |
| ПФВА    | 380                       | 6000          | 15   | 5,0                    | 12                                   | 5,0                    | $6,6 \cdot 10^{-14}$   | 0,74                   | Сигнала ЭПР нет   |  |  |  |
|         | 500                       | —             | 62   | 3,3                    | 54                                   | 3,5                    | $3,5 \cdot 10^{-10}$   | —                      |   |  |  |  |
|         | 800                       | —             | —  | —                      | —                                    | —                      | —  | —                      |   |  |  |  |
| ПДФБ    | —                         | 1100          | 0,15   | 7,5                    | 0,24                                 | 7,5                    | $2,6 \cdot 10^{-15}$   | 0,97                   | Имеется дополнительный узкий сигнал с $\Delta H = 0,4 \text{ гс}$ |  |  |  |
|         | 200                       | 780           | 0,18   | 6,5                    | 0,21                                 | 6,5                    | $2,7 \cdot 10^{-15}$   | 0,81                   |   |  |  |  |
|         | 420                       | 650           | 30   | 5,5                    | 30                                   | 5,5                    | $1,4 \cdot 10^{-14}$   | 0,94                   |   |  |  |  |
|         | 500                       | —             | 69   | 3,0                    | 69                                   | 3,0                    | $4,0 \cdot 10^{-11}$   | —                      | —   |  |  |  |
|         | 800                       | —             | 74   | 8,0                    | 74                                   | 8,0                    | —  | —                      |   |  |  |  |
|         | —                         | 2250          | 12   | 3,7                    | 17                                   | 3,7                    | $1,0 \cdot 10^{-14}$   | —                      |   |  |  |  |
|         | 200                       | —             | 21   | 4,2                    | 21                                   | 4,2                    | —  | —                      | —   |  |  |  |
|         | 350                       | —             | 300  | 5,5                    | 280                                  | 5,4                    | —  | —                      |   |  |  |  |

\*  $\bar{M}_n$  не измерен только у нерастворимых продуктов.

винилацетилена (ПФВА), а по второму — поливинилизопропенилацетилен (ПВИПА) и полимер метилового эфира диметилвинилэтинилкарбина (ПМЭД-К)\*.

Кроме того, было продолжено ранее начатое [11] исследование полидифенилбутадиена (ПДФБ), полученного термической полимеризацией в блоке [12].

В спектрах ЭПР всех исходных полимеров наблюдается одиночный узкий сигнал, соответствующий концентрации ПЦ  $N = 10^{17} - 10^{19} \text{ г}^{-1}$  при величине  $\Delta H$  (расстояние между точками максимального наклона) 4–7,5 гс (табл. 1) и значении  $g$ -фактора, близком к значению для свободного электрона.

Кислород воздуха влияет на характеристики спектров ЭПР полимеров. Для ПДФБ и ПФВА напуск воздуха к образцу увеличивает  $N$  при постоянстве  $\Delta H$ , для ПВИПА наблюдается одновременный рост этих величин, а для ПМЭД-К — сужение линии при неизменном значении  $N$ . Однако изменения  $N$  и  $\Delta H$  на воздухе обратимы и при вакуумировании восстанавливают свои прежние значения. Обратимое увеличение  $N$  на воздухе

\* Как было указано ранее [13], при катионной полимеризации метилового эфира диметилвинилэтинилкарбина происходит отщепление метанола с образованием винилизопропенилацетилена, и поэтому ПВИПА и ПМЭД-К имеют аналогичную структуру. Кроме того, при термообработке ПМЭД-Р также происходит отщепление метанола, и образующийся полимер приближается по строению к ПВИПА.

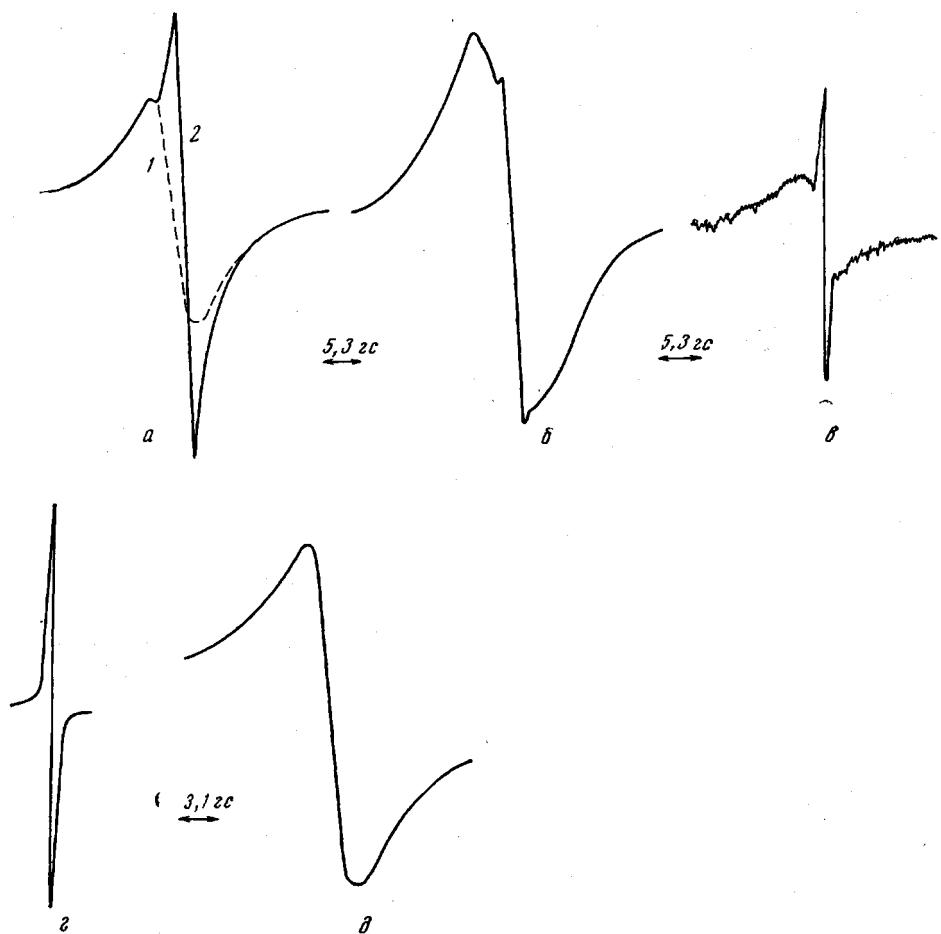


Рис. 1. Спектры ЭПР ПВИПА (*a, b, c, d*) и ПФВА (*д*), термообработанных в вакууме (*a—c*) и на воздухе (*d*) при 100 (*a*); 150 (*b*); 300 (*c*) и 400° (*д*):  
1 — снято на воздухе и 2 — в вакууме. Спектры *a, b* и *d* — сняты при амплитуде ВЧ-модуляции 2 гс; *c, d* — при 100 Мгс

можно связать с образованием некоторого количества комплексов с переносом заряда (КПЗ) между полимером и кислородом, а увеличение или уменьшение ширины линии при этом, по-видимому, обусловлено различиями в упорядоченности структуры исследованных полимеров, так как спин-решеточные взаимодействия при комплексообразовании в отдельных случаях могут облегчаться, что приведет к уширению сигнала ЭПР.

В результате прогревания концентрация ПЦ возрастает на один — два порядка, но по достижении определенной температуры (400–600°), при которой процесс ароматизации и структурирования доходит до стадии образования графитоподобных структур, наблюдается снижение *N* за счет рекомбинации неспаренных электронов [14].

При температурах обработки, соответствующих максимальной концентрации ПЦ, спектры всех исследованных полимеров аналогичны и представляют собой одиночную узкую линию с  $\Delta H \approx 0,4\text{--}3,0$  гс, описываемую уравнением Лоренца, что свидетельствует о сильных обменных спин-спиновых взаимодействиях при высоких концентрациях ПЦ, достигаемых в полученных термолизатах. При температурах обработки 100–300° сигналы ЭПР имеют наибольшую ширину (табл. 1). Последующее сужение сигнала ЭПР объясняется ростом цепи сопряжения, обуславливающим увеличение степени делокализации неспаренного электрона.

Кроме того, существенный вклад в сужение сигнала вносят, по-видимому, обменные спин-спиновые взаимодействия. С ростом температуры обработки наблюдается приближение  $g$ -фактора к чисто спиновому значению.

Было обнаружено, что спектры ЭПР после низкотемпературного прогрева всех исследованных полимеров на основе винилацетиленов состоят из двух налагающихся друг на друга линий, несколько отличающихся по  $g$ -фактору (рис. 1, а-е). Более широкая линия 1 с  $\Delta H = 6-8$  Гц аналогична сигналу ЭПР исходного полимера. Дополнительный узкий сигнал 2 с  $\Delta H \approx 0,5$  Гц проявляется в спектрах вакуумированных образцов и обратимо исчезает при напуске воздуха.

Появление сигнала 2 отмечается при следующих температурах в зависимости от характера полимера: для ПВИПА при  $100^\circ$ , для ПФВА и ПМЭД-К при  $200^\circ$ , для ПМЭД-Р при  $300^\circ$ .

Повышение температуры обработки на  $100-200^\circ$  приводит к преобразованию сигнала ЭПР в одиночную симметричную линию. Прогревание при более высоких температурах вызывает сужение сигнала ЭПР и изменение его формы.

Для термолизатов ПДФБ, полученных при различных температурах, эффект «двойной линии» в спектрах ЭПР отсутствует. Интересно, что спектры ЭПР ПДФБ, обработанного при  $500-600^\circ$  в вакууме в течение 6 час. [11], идентичны спектрам образцов ПВИПА, обработанных при  $400^\circ$  в течение 3 час., что объясняется более легкой ароматизацией последнего [7].

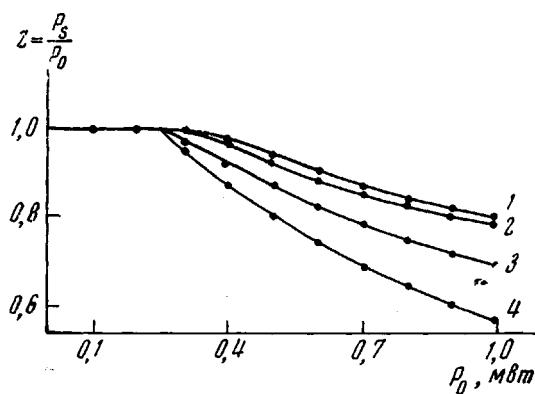
Следует отметить, что в спектрах ЭПР ПМЭД-К и ПМЭД-Р эффект «двойной линии» выражен слабее, чем для ПВИПА и ПФВА, и получить хорошо разрешенные спектры не удалось.

Рис. 2. Кривые насыщения сигналов ЭПР ПВИПА, термообработанных при  $400^\circ$  (1) и  $100^\circ$  (2-4). Спектры, снятые на воздухе (1, 3) и в вакууме (2, 4). 2 — сигнал 1; 3, 4 — сигнал 2

Две линии в спектрах ЭПР продуктов низкотемпературной обработки лестничных полиенов на основе винилацетиленовых мономеров, очевидно, обусловлены наличием двух типов ПЦ. По своим характеристикам широкая линия 1 соответствует сигналам ЭПР, типичным для ПСС, и, следовательно, обусловлена полиеновой цепью, присутствующей уже в исходном полимере и развивающейся в процессе прогрева. Сопоставление ИК- и ЭПР-спектров продуктов термообработки поливинилацетиленов показало, что узкий сигнал 2 появляется при тех же температурах, при которых начинают обнаруживаться полосы поглощения, характерные для конденсированных ароматических структур ( $700-900\text{ cm}^{-1}$ ).

Интересно также, что преобразование двойной линии в одиночный узкий ( $0,5-3,0$  Гц) сигнал наблюдается при таких температурах, когда, согласно ИК-спектрам, полимер полностью «ароматизуется» [7].

Вероятно, сигнал ЭПР (спектр 2) продуктов низкотемпературной обработки и сигнал полностью «ароматизированных» продуктов имеют одну и ту же природу и обусловлены неспаренными электронами конденсированной ароматической структуры. Подтверждением этого служит идентичность указанных линий по значению  $g$ -фактора (значения  $\Delta g$  по отношению к сигналу дифенилпикрилгидразила в обоих случаях одинаковы) и форме (сигналы описываются уравнением Лоренца). Кроме того, кри-



При  $P_0 = 0,1$  все кривые симметричны относительно  $Z = 1,0$ . При  $P_0 > 0,4$  кривые 1, 2 и 3 расходятся вправо, а 4 и 1 расходятся влево. Кривые 1, 2 и 3 симметричны относительно  $Z = 1,0$ , а 4 и 1 симметричны относительно  $Z = 0,5$ .

вые насыщения рассматриваемых сигналов, снятые в вакууме, совпадают. (Для иллюстрации на рис. 2 приведены кривые насыщения продуктов термообработки ПВИПА.)

Как отмечалось выше, сигнал (спектр 2) при напуске воздуха в ампулы с образцами обратимо исчезает, причем общая концентрация ПЦ сохраняется неизменной. С другой стороны, при длительной откачке (в течение суток) в глубоком вакууме ( $4 \cdot 10^{-6}$  мм) сигнал ЭПР не претерпевает каких-либо изменений. Следовательно, ПЦ, ответственные за сигнал 2, не взаимодействуют с кислородом при малых давлениях последнего.

Исчезновение узкой линии на воздухе (рис. 1, а), по-видимому, связано с ее уширением в результате взаимодействия неспаренного электрона с молекулой кислорода по так называемому «физическому» механизму [14] и совпадением расширившейся линии с имеющейся в спектре более широкой линией поглощения. Это подтверждается обратимым уширением (в 10 и более раз, табл. 1 и рис. 1, г, д) под действием кислорода воздуха узкого одиночного сигнала полностью «ароматизированного» продукта.

В отличие от сигналов, обусловленных конденсированными ароматическими структурами, сигнал 1 на воздухе не претерпевает существенных изменений. Кроме того, не изменяется под влиянием кислорода и одиночный сигнал, который наблюдается в интервале температур обработки, при которых эффект «двойной линии» уже отсутствует, но ароматизация полимера еще не завершена и максимальная концентрация ПЦ не достигнута.

Таким образом, появление дополнительного, более узкого сигнала ЭПР в продуктах низкотемпературной термообработки поливинилацетиленов, по-видимому, обусловлено образованием уже при  $100\text{--}300^\circ$  изолированных участков конденсированной ароматической структуры, которые можно рассматривать как зародыши графитоподобных структур.

Наблюдаемые чрезвычайно низкие значения  $\Delta H$  сигнала (спектр 2) возможны лишь при значительных обменных спин-спиновых взаимодействиях, что, в свою очередь, требует наличия высоких локальных концентраций ПЦ в указанных ароматизированных участках. Из этого следует, что в образовании структур, ответственных за сигнал (спектр 2), должны участвовать по крайней мере несколько макромолекул.

На основании изложенного мы предполагаем следующий механизм низкотемпературного превращения лестничных поливинилацетиленов. В макромолекулах, которые построены наиболее совершенно (т. е. имеют достаточно высокую степень циклизации и благоприятное для дальнейшей циклизации пространственное расположение нециклизованных звеньев), при нагревании происходит быстрое наращивание полиеновой цепи. С ростом цепи сопряжения значительно увеличивается подвижность Н-атомов насыщенной цепи (атомы водорода метиновых групп находятся в аллильном положении), в результате чего начинается дегидрирование последней. Не исключено, что полиеновая цепь оказывает катализическое влияние на процесс дегидрирования, с появлением двойной связи во второй цепи резко возрастает подвижность Н-атома близлежащей метиновой группы, и поэтому реакция дегидрирования быстро развивается вдоль цепи с образованием полиаценовой структуры. В случае полимеров винилизопропенилацетилена наряду с дегидрированием следует ожидать отщепления метана и образования полиантреновой структуры. Высокий тепловой эффект, которым сопровождаются ароматизация и рост цепи сопряжения, и автокатализический характер процесса приводят к большему локальному повышению температуры, активирующему дегидрирование соседних макромолекул. Следует учитывать также возможность каталитического влияния полиаценовых и полиантреновых структур на развитие описываемого процесса.

Естественно, что такие превращения протекают, в первую очередь, в наиболее упорядоченных областях полимера. Поэтому при низких температурах процесс ароматизации не распространяется на весь объем об-

разца, и в продуктах термообработки присутствуют два типа ПЦ, соответствующих незначительной (сигнал ЭПР (спектр 1)) и очень высокой (сигнал ЭПР (спектр 2)) степени карбонизации.

Повышение температуры обработки вызывает развитие цепи сопряжения в менее упорядоченных областях, а также структурирование, и на определенной стадии термолиза происходит объединение различных типов структур в единую систему сопряжения. В результате этого неспаренные электроны, ответственные за сигналы ЭПР (спектры 1 и 2), обобществляются, что и проявляется в исчезновении узкой линии 2.

Дальнейшее развитие системы сопряжения в поликонденсированную ароматическую структуру приводит к увеличению степени делокализации неспаренного электрона и росту концентрации ПЦ до  $10^{20}$   $\text{г}^{-1}$  (табл. 1), в результате чего усиливаются спин-спиновые обменные взаимодействия, и сигнал ЭПР сильно сужается.

### Экспериментальная часть

ПФВА и ПМЭД-Р термолизовали в запаянной ампуле, заполненной аргоном, в течение 4 час. с последующей промывкой полимера и высушиванием в вакууме. ПВИПА, ПМЭД-К и ПДФБ термолизовали по ранее описанной методике [11] в вакууме в течение 3 час. (табл. 2).

Таблица 2

#### Условия получения исходных полимеров \*

| Полимер | Катализатор (инициатор) и его содержание, вес.% к мономеру | Температура синтеза, °С | Литература |
|---------|--|-------------------------|------------|
| ПВИПА   | SnCl <sub>4</sub> , 10                                     | 85                      | [15]       |
| ПМЭД-К  | SnCl <sub>4</sub> , 10                                     | 85                      | [13]       |
| ПМЭД-Р  | Перекись бензоила, 1,0                                     | 80                      | [16]       |
| ПФВА    | » » 0,5  | 80                      | —          |
| ПЗФП    | —  | 150                     | [12]       |

\* Полимеры синтезированы и охарактеризованы Т. И. Юшмановой, Л. И. Бородиным и М. Г. Чаусером.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре THN-252 с разрешающей способностью  $10^{-5}$  и чувствительностью  $5 \cdot 10^{10}$  спин/гс. Изменение добротности резонатора при смене образцов учитывали по боковому стандарту иона Mn<sup>2+</sup> в решетке MgO. Все измерения проводили в диапазоне микроволновой мощности, исключающей насыщение. Образцы дегазировали перед съемкой спектров в течение нескольких часов при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  мм.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
2 XI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., А9, 45, 1967.
2. R. E. Michel, F. W. Chapman, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1159, 1970.
3. S. D. Bruck, J. Polymer Sci., C17, 169, 1967.
4. J. W. C. Spackman, Nature, 195, 764, 1962.
5. Y. Yokosawa, J. Chem. Phys., 37, 204, 1962.
6. Ю. Н. Недошивин, В. И. Касаточкин, Радиоспектроскопия твердого тела, «Атомиздат», 1967, стр. 435.
7. В. Н. Салуров, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская, Т. И. Вакульская, Высокомолек. соед., А15, 1029, 1973.
8. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, Высокомолек. соед., Б10, 895, 1968.
9. И. Д. Калихман, Ю. Г. Кряжев, А. В. Ржепка, Высокомолек. соед., Б11, 234, 1969.
10. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Ю. Л. Фролов, И. Д. Калихман, Т. И. Юшманова, Высокомолек. соед., А11, 655, 1969.

11. М. Г. Ч а у с е р, М. И. Ч е р к а ш и н, М. Я. К у ш н е р е в, Т. И. П р о ц у к; А. А. Б е р л и н, Высокомолек. соед., А10, 916, 1968.
12. А. А. Б е р л и н, М. И. Ч е р к а ш и н, М. Г. Ч а у с е р, Р. Р. Ш и ф р и н а, Высокомолек. соед., А9, 2249, 1967.
13. Ю. Г. К р я ж е в, М. И. Ч е р к а ш и н, Т. И. Ю ш м а н о в а, И. Д. К а ли х м а н, Е. Н. Б ай б о р од и на, М. Ф. Ш о стаковский, Высокомолек. соед., А11, 700, 1969.
14. Д. И н г р а м, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 280.
15. М. Ф. Ш о стаковский, Ю. Г. К р я ж е в, Т. И. Ю ш м а н о в а, Э. И. Б р о д с к а я, И. Д. К а ли х м а н, Высокомолек. соед., А11, 1558, 1969.
16. Ю. Г. К р я ж е в, З. А. О к л а д н и к о в а, А. В. Р ж е п к а, Э. И. Б р о д с к а я, М. Ф. Ш о стаковский, Высокомолек. соед., А10, 2366, 1968.