

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№ 8

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 543.422.23

### ВЛИЯНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ НА СПЕКТРЫ ЯМР ПИРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*К. А. Гольдгаммер, А. И. Маклаков*

Ранее нами было рассмотрено влияние парамагнитных центров на спектры ЯМР синтезированных полимеров с сопряженными связями и галогенных комплексов на их основе [1]. Цель данной работы — исследование влияния парамагнитных центров на спектры ЯМР полимеров с сопряженными связями, полученными в результате пиролиза, и их бромных комплексов.

#### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили продукты пиролиза полиакрилонитрила (ПАН) и их комплексы с бромом. Для более глубокого изучения механизма влияния неспаренных электронов на спектры ЯМР исследовали иодные комплексы бензидина и *n*-фенилендиамина (*n*-ФД), обладающие термовозбужденным парамагнетизмом.

Пирополимеры готовили на основе промышленного ПАН с молекулярным весом 210 000. Пиролиз проводили по методике, описанной в [2]. Температуру и время термообработки выбирали таким образом, чтобы концентрация парамагнитных центров  $N_p$  в получаемых продуктах была не менее  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Условия пиролиза, количество брома в комплексах, обозначение образцов и  $N_p$ , приведены в таблице. Отличие образцов ПАН-280, ПАН-400 и ПАН-450 заключается в глубине осуществления циклизации за счет нитрильных групп [2].

#### Характеристика исследуемых образцов

Образец	T, °C	Время, часы	Количество брома в комплексе, вес. %	Обозначение	$N_p, \text{ см}^{-3}$
Пиролизованный ПАН	280	5	—	ПАН-280	$6 \cdot 10^{17}$
	400	2	—	ПАН-400	$6 \cdot 10^{19}$
	450	2	—	ПАН-450	$1 \cdot 10^{19}$
Бромный комплекс ПАН	400	2	9	ПАН-400-Br-9	$8 \cdot 10^{19}$
	400	2	45	ПАН-400-Br-45	$5 \cdot 10^{19}$

Бромные комплексы готовили, как неоднократно указывалось в литературе [2], путем насыщения образца бромом, которое проводили в эксикаторе с серной кислотой, чтобы исключить присутствие паров воды. Перед приготовлением комплекса образец вакуумировали в течение 2 час. при 200°.

Комплексы бензидина и *n*-ФД с иодом с мольным соотношением 1 : 1 и 1 : 2 готовили по методике, описанной в [3]. Как известно [4], такие комплексы обладают термовозбужденным парамагнетизмом.

Спектры ЯМР снимали на лабораторном спектрометре для широких линий на частоте 23,6 МГц в интервале температур —180 — 60°.

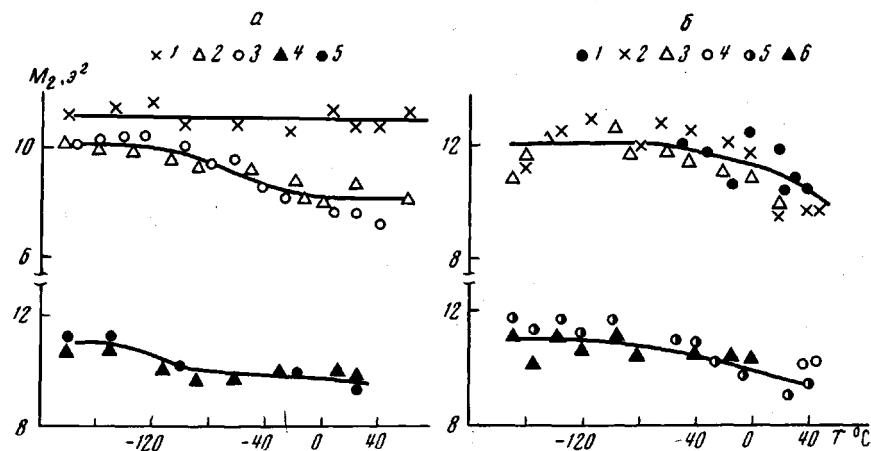
$N_p$  измеряли на стандартном спектрометре электронного резонанса РЭ-1301.

## Результаты и их обсуждение

Резонансная линия всех пирополимеров и их комплексов в изученном интервале температур — широкая, однокомпонентная, с шириной 6–8 э. Из рисунка, а видно, что большим значением второго момента  $M_2$  линии поглощения ЯМР обладает образец ПАН-280. Разница между значениями моментов ПАН-280, ПАН-400, ПАН-450 в области низких температур несколько меньше, чем при комнатной и более высокой температуре.

Кривые  $M_2 = f(T)$  для бромных комплексов совпадают и лежат несколько выше зависимости  $M_2 = f(T)$  исходного полимера.

Кривые  $M_2 = f(T)$  для бензидина,  $n\text{-ФД}$  и их иодных комплексов в изученном интервале температур совпадают. То же самое относится к комплексам  $n\text{-ФД}$  с иодом различной полярности. Спектры чистого бензидина удалось снять только до  $-50^\circ$ . Ниже этой температуры



Температурная зависимость  $M_2$ :

а — ПАН-280 (1), ПАН-400 (2), ПАН-450 (3), ПАН-400-Br-9 (4) и ПАН-400-Br-45 (5);  
б — бензидин (1), бензидин : иод = 1 : 1 (2), 1 : 2 (3),  $n\text{-ФД}$  (4),  $n\text{-ФД}$  : иод = 1 : 1 (5)  
и 1 : 2 (6)

наблюдается заметное насыщение сигнала, проявляющееся в уширении и искажении формы линии. Для чистого  $n\text{-ФД}$  сигнал ЯМР начинает насыщаться при температурах несколько ниже комнатных. У иодных комплексов обоих образцов насыщение сигнала отсутствует вплоть до  $-180^\circ$ .

Для выяснения причины увеличения  $M_2$  бромных комплексов по сравнению с  $M_2$  исходного пирополимера (рисунок, а) прежде всего оценим вклад, вносимый диполь-дипольным взаимодействием протонов и ядер брома. Исходя из предположения, что при образовании бромных комплексов с пиролизированным ПАН на каждые два звена приходится одна молекула брома [2], мы получим величину этого вклада  $\sim 0,04$ – $0,05$  э<sup>2</sup>, что экспериментально не обнаруживается. По нашему мнению, причиной возрастания  $M_2$  бромных комплексов является увеличение вклада  $M_2$  за счет диполь-дипольных электроноядерных взаимодействий, связанное с повышением концентрации  $N_p$  при образовании комплекса с переносом заряда.

Этот вклад  $M_2(I-S)$  в  $M_2$  за счет взаимодействия резонирующих ядер с парамагнитными центрами при напряженности поля  $H \sim 5000$  э и для  $\sim 90^\circ\text{K}$  (условия нашего эксперимента), как было показано ранее [1], может быть записан

$$M_2(I-S) = 3,8 \cdot 10^{-20} N_p \delta \quad (\text{при } \tau_c \delta \gg 1) \quad (1)$$

$$M_2(I-S) = 1,3 \cdot 10^{-22} N_p \delta \quad (\text{при } \tau_c \delta \ll 1), \quad (2)$$

где  $\tau_c$  — время корреляции парамагнитных центров,  $\delta$  — ширина линии на уровне шумов, равная для наших образцов  $\sim 20 \text{ э}$ .

Величина  $M_2(I-S)$ , подсчитанная для ПАН-400 и его бромных комплексов по (1), составляет  $50-70 \text{ э}^2$ , что почти на порядок превышает общую величину  $M_2$  этих образцов, и указывает на ее неприменимость. Величина вклада  $M_2(I-S)$ , рассчитанная как для ПАН-400, так и для его бромных комплексов по уравнению (2), не превышает  $0,2 \text{ э}$ , т. е. в этом случае разницу между  $M_2$  ПАН-400 и его комплексами не удалось бы обнаружить экспериментально. Судя по всему, величину вклада  $M_2$  следует рассчитывать по формуле, промежуточной между (1) и (2). В самом деле, как и ранее [1], предположим, что

$$\tau_c^{-1} \approx \tau_e^{-1} + \tau_s^{-1}, \quad (3)$$

где  $\tau_e$  и  $\tau_s$  — времена электронной спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций парамагнитных центров, и что при температурах жидкого азота  $\tau_e$  в ПАН имеет порядок  $10^{-4}-10^{-5}$  сек. [5].

Времена  $\tau_c$  могут быть оценены по формуле [6]  $\tau_s \approx 0,55 / \gamma_e^2 h^2 N_p$ , что для ПАН-400, ПАН-400-Br-9 и ПАН-400-Br-45 дает  $10^{-7}$ ;  $3 \cdot 10^{-8}$  и  $10^{-7}$  сек. соответственно. Следовательно, на основании формулы (3)  $\tau_c^{-1} \sim \tau_s^{-1}$ , поэтому произведение  $\tau_c \delta \sim 1$ , и при расчете  $M_2(I-S)$  следует пользоваться формулой, промежуточной между (1) и (2).

Присутствием парамагнитных центров в образцах следует объяснить и тот факт, что разница между  $M_2$  ПАН-280, с одной стороны, и ПАН-400 и ПАН-450 — с другой (рисунок, а) — в области низких температур несколько меньше, чем в области температур выше комнатной, поскольку в образцах, пиролизованных при более высоких температурах, трудно ожидать большей молекулярной подвижности [2]. Действительно, у ПАН-280  $N_p < 10^{18} \text{ г}^{-1}$ , поэтому  $M_2(I-S)$ , рассчитанный для этого образца по формуле (1), не говоря уже о формуле (2), будет в пределах ошибки эксперимента, тогда как для ПАН-400 и ПАН-450, у которых  $N_p \sim 10^{19}$ , вклад  $M_2(I-S)$ , оцененный по (1), будет представлять вполне измеримую величину. Уменьшение  $M_2$  ПАН-400 и ПАН-450 с ростом температуры связано, по-видимому, с тем, что с ростом последней уменьшается время  $\tau_e$  [7], что приводит к уменьшению времени  $\tau_c$  и, следовательно, вклада  $M_2(I-S)$ .

Влияние парамагнитных центров на спектры иодных комплексов бензидина и *n*-ФД оказывается только в снятии насыщения сигнала ЯМР этих образцов, что, вероятно, объясняется тем, что спин-решеточная релаксация осуществляется в основном через парамагнитные центры, и ее скорость увеличивается с введением иода. Влияние парамагнитных центров на  $M_2$  в этих комплексах обнаружить не удалось. При низких температурах этого следовало ожидать, поскольку в таком случае термически возбужденные парамагнитные центры отсутствуют, и парамагнетизм комплексов обусловлен дефектными парамагнитными центрами, концентрации которых низки [4] ( $\sim 10^{16}$ ) и вклад  $M_2(I-S)$ , согласно (1) и (2), будет ничтожен. С повышением температуры  $N_p$  растет за счет возникновения термически возбужденных неспаренных электронов, достигая, например,  $5,8 \cdot 10^{18} \text{ спин/г}$  для комплекса бензидин — иод с мольным отношением 1:1 при комнатной температуре.

$M_2(I-S) = 3,8 \cdot 10^{-20} N_p \delta$  для этой концентрации должен быть равен  $4 \text{ э}^2$ . Однако, согласно [4], возрастание  $N_p$  в таких комплексах сопровождается увеличением частоты обмена, что должно очень сильно уменьшить вклад  $M_2$  за счет  $(I-S)$ -взаимодействий. Поэтому вполне возможно, что  $M_2(I-S)$  находится в пределах ошибки измерения, и обнаружить его экспериментально невозможно.

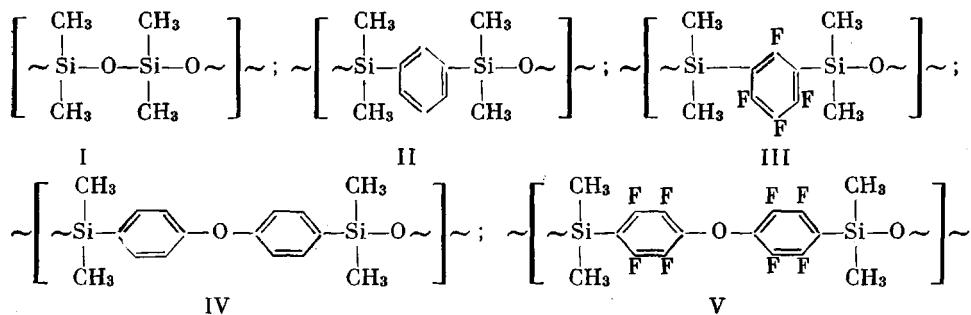
## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Маклаков, В. И. Шепелев, К. А. Гольдгаммер, Э. А. Згадзай, Б. Г. Тарасов, В. В. Пеньковский, Б. В. Соловьев, Г. П. Карпачева, Высокомолек. соед., A12, 394, 1970.
2. Г. А. Орешкина, Г. Г. Карпачева, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, 4, 217, 1968.
3. N. Kusagawa, T. Nishirake, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1681, 1963; 38, 313, 1965.
4. В. А. Бендерский, И. Б. Шевченко, Л. А. Блюменфельд, Оптика и спектроскопия, 16, 467, 1964.
5. А. И. Маклаков, Диссертация, 1971.
6. М. М. Мелекия, Физика твердого тела, 10, 858, 1968.
7. K. R. Easvagap, R. Srinivasan, Indian of Pure. Appl. Phys., 5, 290, 1966.

## О ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ АРИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*E. A. Голдовский, Л. А. Коротких, А. С. Кузьминский,  
Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. Г. Каган*

Известно, что замещение в полиорганосилоксанах метильных боковых групп на фенильные, а также включение в основную цепь силфенилен- и силидифениленоксидсилоксановых звеньев повышает термоокислительную стабильность указанных полимеров [1, 2]. В настоящей работе приведены данные по термоокислительной стабильности новых типов диорганосилоксановых каучукоподобных полимеров с ароматическими группами. Исследовали полимеры с элементарными звеньями I–V, содержащие нафтильные и пентафтторфенильные боковые группы, перфтоторированные фениленовые и дифениленоксидные группы в основной цепи и проводили сравнение ингибирующей способности фенильных групп, входящих в состав метилфенил- и дифенилсилоксановых звеньев:



Полимеры переосаждали спиртом из растворов в толуоле;  $[\eta] = 1,0 - 1,5 \text{ дL/g}$  (толуол, 25°).

Опыты проводили на дериватографе в токе кислорода при скорости подъема температуры 2,5 град/мин [2].

Ниже приведены температуры начала тепловыделения и 10%-ной потери веса изучаемых полимеров

Полимер	I	II*	III	IV*	V
Температура начала выделения тепла по ДТА, °C	260	322	295	305	290
Температура 10%-ной потери веса, °C	326	475	350	437	342

Как видно из этих данных и рис. 1, все исследованные ароматические группы сдвигают в сторону более высоких температур выбранные

\* Взяты для сравнения из [2].