

УДК 541.64:547 (314+538)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА

*Хр. Симионеску, Св. Думитреску, И. Негулеску,
В. Перчек, М. Григораш, И. Диакону,
М. Лянкэ, Л. Гораш*

При исследовании в различных условиях полимеризации мономеров, фенилацетиlena, α -этинилнафтилина и 9-этинилантрацена установлено, что, независимо от природы ароматического заместителя мономера, об разуются полимеры с одной и той же конфигурацией цепей (*цис* или *транс*), в зависимости от природы катализатора. *Цис*-трансoidная конфигурация цепей специфична для железосодержащего катализатора, *транс*-трансoidная — для никелевого. Степень кристалличности синтезированных полиенов зависит от строения основной цепи. Синтезированные поликацетилены, независимо от природы ароматического заместителя, образуют глобулярные структуры и характеризуются довольно низкой электропроводностью, что объясняено спиралевидной конфигурацией, т. е. специфическим пространственным расположением заместителей к плоскости двойных связей.

Все исследованные поликацетилены обладают парамагнитными свойствами, подчиняются закону Кюри, дают на ЭПР-спектре одиночную узкую линию (симметричную или асимметричную) без сверхтонкой структуры. Природа ароматического заместителя не влияет на концентрацию парамагнитных частиц полиенов.

Полимеризация ацетиленовых мономеров является прямым методом получения полиенов, представляющих интерес с точки зрения их электрофизических свойств.

Ацетиленовые мономеры с неароматическими заместителями ведут к образованию химически нестабильных продуктов благодаря нарушению сопряженной системы в результате окислительных реакций.

Стабильные полиены получены только из ацетиленовых мономеров с ароматическими или гетероциклическими заместителями. Наиболее изученными в этом аспекте являются фенилацетилен и его производные с различными заместителями в ароматическом ядре [1—5]. Полимеры других гомологов фенилацетиlena, например этинилнафтилина или этинилантрацена, исследованы мало из-за сложных условий синтеза [6—8].

Можно считать, что электрофизические свойства полифенилацетиленов (ПФА), полученных различными способами, изучены достаточно подробно; в то же время в литературе имеется значительно меньше данных о молекулярном строении и надмолекулярной структуре этих полимеров, о связи между структурой и свойствами.

В этом направлении можно упомянуть лишь работы Керна, относящиеся к геометрическим изомерам ПФА [9], а также сообщения [10, 11], посвященные изучению надмолекулярной структуры этого полимера.

Единственная работа, в которой сделана попытка установить некоторую связь между природой геометрического изомера и электрофизическими свойствами, принадлежит Клейсту [12], однако это сообщение касается поликацетиlena.

Цель данной работы — изучение зависимости электрофизических свойств некоторых ароматических поликацетиленов от природы ароматического заместителя, а также от молекулярного строения и надмолекулярной структуры.

Экспериментальная часть

Фенилацетилен, α -этинилнафталин и 9-этинилантрацен синтезировали и очищали по методикам [8, 13, 14]. Мономеры имели следующие показатели: фенилацетилен — т. кип. $141,7^\circ/760$ мм; α -этинилнафталин — $143,5^\circ/25$ мм; 9-этинилантрацен представлял собой желтые кристаллы с т. пл. $74,5^\circ$.

Полимеризацию осуществляли в присутствии комплекса железо — диметилглиоксим (ДМГ) с пиридиновым аддуктом и триалкилалюминием $\text{Fe}(\text{ДМГ})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{AlR}_3$, а также в присутствии фосфинового катализатора $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$; катализаторы получали по методикам [15, 16]. Железосодержащий катализатор $\text{Fe}(\text{ДМГ})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ представлял собой коричневые кристаллы с т. разл. 153° , а катализатор $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ — зеленые кристаллы с т. пл. 205° .

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в среде аргона (при применении железосодержащего катализатора) или в остальных случаях — на воздухе.

Измерения электропроводности проводили на таблетках диаметром 13 и толщиной 0,4—0,9 мм, полученных прессованием порошкообразного полимера при высоком давлении (10^4 кГ/см²). Определение вели на воздухе при помощи тераомметра типа TR-2201-ORION. Напряжение, равное 220 в, подводили к никелевым электродам, между которыми помещали таблетки.

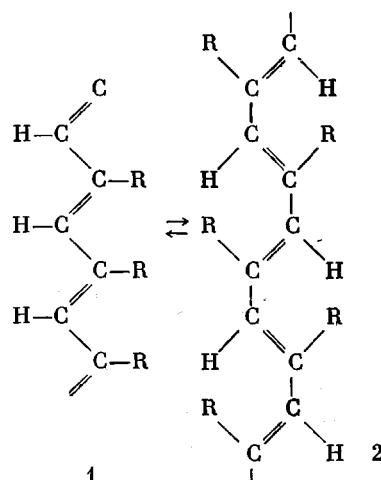
Регистрацию рентгеновских спектров проводили на установке типа KRISTALOFLEX-4-SIEMENS с медным катодом, применяя метод отражения, а монохроматизацию осуществляли никелевым фильтром с $\text{Cu } K_\alpha = 1537,4$.

Надмолекулярную структуру полимеров исследовали с помощью электронного микроскопа типа TESLA BS 513-A.

Обсуждение результатов

Для получения новых полимеров с различной геометрической изомерией применяли различные катализитические системы, ведущие к образованию селективных *цис*- и *транс*-форм (табл. 1). Конфигурационная изомерия полимеров была установлена на основании ИК-спектров и дифрактограмм.

Получаемые в различных условиях полиены с ароматическими заместителями отличаются друг от друга положением заместителя как по отношению к двойной связи, так и к самой цепи [9]. Между *цис*- или *транс*-цепями, содержащими сопряженную систему двойных связей, появляется четкая разница при вращении атомов и различных боковых групп вокруг простых связей С—С главной цепи. Так, при вращении на 180° *транс*-трансоидная форма (1) переходит в *транс*-цисоидную (2) и наоборот.



где $R = -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_{10}\text{H}_7, -\text{C}_{14}\text{H}_9$.

Цис-сегмент, содержащий три двойные связи, в случае *цис*-цисоидной структуры образует шестичленное геликоидальное звено, при этом вращение вокруг простых связей С—С ограничивается, и цепь принимает спиральную конфигурацию.

Таблица 1

Условия полимеризации фенилацетилена, α -этинилнафталина и 9-этинилантрацена

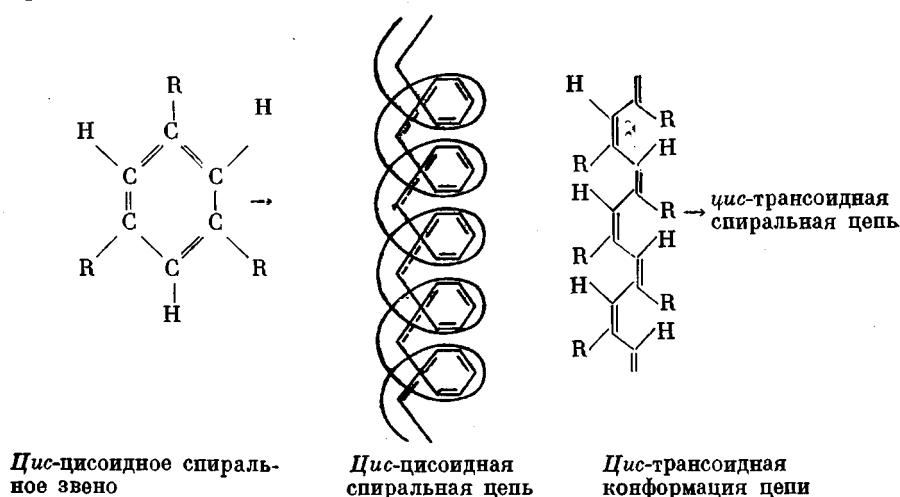
Полимеры	Катализаторы	Соотношение катализатор : мономер	Растворитель	Концентрация мономера, об. %	Температура реакции, °C	Конверсия, %	Время, часы	Растворимость полимера
ПФА-1Р	Fe(ДМГ) ₂ ·2C ₅ H ₅ N + AlEt ₃	1 : 100 (мол)	Толуол	20	25	26,6	24	н.р в метаноле
ПФА-1Н	Fe(ДМГ) ₂ ·2C ₅ H ₅ N + AlEt ₃	1 : 100 (мол)	Толуол	20	25	7,9	24	н.р в бензоле
ПФА-2А	NiBr ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	1 : 20 (вес)	10% ТГФ + 90% EtOH	20	Т. кип.	0,0	6	н.р в метаноле
ПФА-2Б	NiBr ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	1 : 20 (вес)	—	100	140	11,2	6	н.р в метаноле
ПЭН-1Р	Fe(ДМГ) ₂ ·2C ₅ H ₅ N + AlEt ₃	1 : 100 (мол)	Толуол	20	25	15,0	24	н.р в метаноле
ПЭН-1Н	Fe(ДМГ) ₂ ·2C ₅ H ₅ N + AlEt ₃	1 : 100 (мол)	Толуол	20	25	23,0	24	н.р в метаноле
ПЭН-2А	NiBr ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	1 : 20 (вес)	10% ТГФ + 90% EtOH	20	Т. кип.	4,0	6	н.р в метаноле
ПЭН-2Б	NiBr ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	1 : 20 (вес)	—	100	140	44,0	6	н.р в метаноле
ПЭН-3Р *	—	—	—	—	> 90	—	—	н.р в метаноле
ПЭН-3Т **	—	—	—	100	130	—	1	н.р в метаноле
ПЭА-1Р	Fe(ДМГ) ₂ ·2C ₅ H ₅ N + AlEt ₃	1 : 100 (мол)	Толуол	20	25	4,6	24	н.р в метаноле
ПЭА-1Н	Fe(ДМГ) ₂ ·2C ₅ H ₅ N + AlEt ₃	1 : 100 (мол)	Толуол	20	25	15,4	24	н.р в бензоле
ПЭА-2А	NiBr ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	1 : 20 (вес)	10% ТГФ + 90% EtOH	20	Т. кип.	16,8	6	н.р в метаноле
ПЭА-3Р ***	—	—	—	—	-33	—	—	н.р в бензоле
ПЭА-3Т ****	—	—	—	100	25	—	—	н.р в метаноле

* Получен дегидрохлорированием α -хлорвинилинафталина в присутствии KOH.** Получен повторной перегонкой α -этинилнафталина.*** Получен дегидрохлорированием 9- α -хлорвинилантраценов в присутствии NaNH₂.

**** Получен мгновенной полимеризацией при комнатной температуре.

Примечание. Катализатор NiBr₂[P(C₆H₅)₃]₂ не ведет к образованию нерастворимой фракции в бензоле, н.р.— не растворяется.

Цис-трансоидный полимер принимает также геликоидальную форму. Благодаря меньшим стерическим препятствиям, конфигурация такого рода представляется более вероятной, чем ее цисоидный изомер.



По нашему мнению, все указанные выше изомерные структуры существуют в виде геликоидальной формы, характеризуясь большей (в случае *цис*-формы) или меньшей (в случае *транс*-формы) плотностью упаковки, что подтверждает рассмотрение моделей этих цепей. Геликоидальные конфигурации цепей придают полимеру упорядоченную структуру, которая дает возможность макромолекулам распределяться в кристаллические матрицы.

Растворимая в бензole фракция полифенилацетилена (ПФА-1Р), полученного полимеризацией фенилацетилена в присутствии железосодержащего катализатора, характеризуется *цис*-трансоидной конфигурацией, доказательством чего являются характерные для *цис*-полиенов полосы поглощения ($1100, 870\text{--}910$ и 740 см^{-1}), а также высокая степень кристалличности (62%) (рис. 1, а, спектр 1).

Блочная полимеризация фенилацетилена, инициируемая никелевым катализатором, ведет к образованию полифенилацетилена *транс*-трансоидной конфигурации (ПФА-2Б). ИК-спектр этого полимера характеризуется отсутствием упомянутых выше полос поглощения (рис. 1, а, спектр 2).

Следует отметить, что *цис*-трансоидная форма оказывается стабильной до 100° ; этот факт дал возможность исследовать электрические свойства полимера до этого термического предела. В более жестких условиях (нагревание при 160° в течение 4 час.) *цис*-трансоидный ПФА переходит в *транс*-трансоидную форму: на ИК-спектрах (рис. 1, а, спектр 3) исчезает полоса, характерная для *цис*-формы (740 см^{-1}) и изменяются пики в области $870\text{--}910\text{ см}^{-1}$. Таким образом, спектр прогретого ПФА-1Р подобен спектру ПФА-2Б, характеризующегося *транс*-трансоидной структурой.

Растворимая в бензole фракция полизетинилнафталина (ПЭН-1Р), полученного с помощью железосодержащей каталитической системы, имеет также *цис*-трансоидную структуру. ИК-спектр этого полимера (рис. 1, б, спектр 1) отличается от спектров остальных видов α -полизетинилнафталинов, получаемых либо термическим путем (ПЭН-3Т), либо в присутствии фосфиновых катализаторов (ПЭН-2Б). Разница состоит в том, что наряду с полосой 870 см^{-1} , присутствующей на спектрах всех остальных полимеров α -этинилнафталина, появляется новая полоса поглощения — 862 см^{-1} .

Как и в случае фенилацетилена, катализатор $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, очевидно, при блочной полимеризации также приводит к образованию ПЭН-2Б, *транс*-трансоидной структуры, что подтверждается исчезновением на ИК-спектре полосы 862 см^{-1} (рис. 1, б, спектр 2).

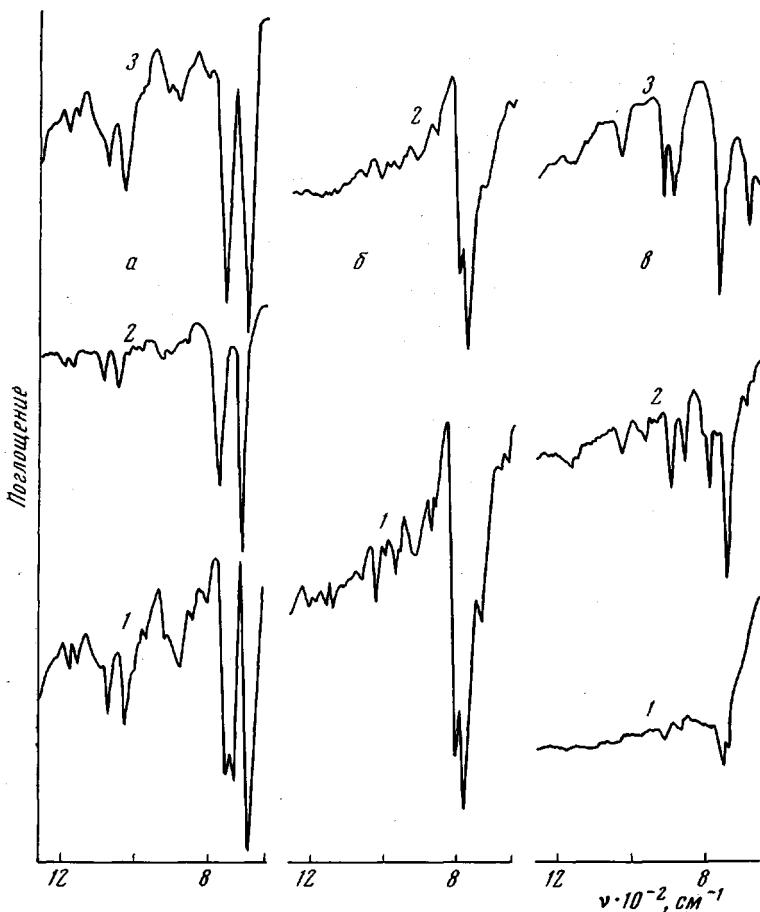


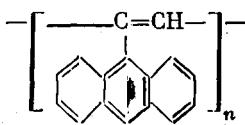
Рис. 1. ИК-спектры полиацетиленов с ароматическими заместителями:
а: 1 — ПФА-1Р; 2 — ПФА-2Б; 3 — ПФА-1Р (после нагревания при 160°); б: 1 —
ПЭН-1Р; 2 — ПЭН-1Б; в: 1 — ПЭА-1Р; 2 — ПЭА-2А; 3 — ПЭА-3Р

Структурные изменения, происходящие при нагревании полимера ПЭН-1Р при 160°, на ИК-спектре не отражаются. Это обусловлено сильным поглощением в указанной области, благодаря присутствию в молекуле нафталинового цикла.

При полимеризации 9-этинилантрацена соединение структурных единиц может осуществляться различными способами, определяющими и разнообразные возможности геометрической изомерии.

Несмотря на то, что ИК-спектры и дифрактограммы не дают ясной информации о структуре полученных нами полиэтинилантраценов, сопоставляя их с соответствующими данными для ПФА, можно сделать некоторые заключения.

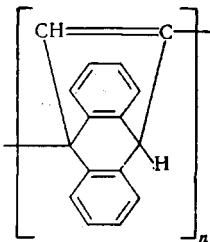
Раздвоение полосы в области 730—740 cm^{-1} на ИК-спектре растворимой в бензole фракции поли-9-этинилантрацена (ПЭА-1Р) (рис. 1, в) указывает на то, что в данных условиях полимеризация протекает преимущественно путем раскрытия связи 1—2 [8]. Антраенильные группы этого полимера не входят в состав главной цепи. Это дает возможность звеньям принимать соответствующее *цис*-трансoidной конфигурации направление



1,2-Поли-9-этинилантрацен (ПЭА-2А)

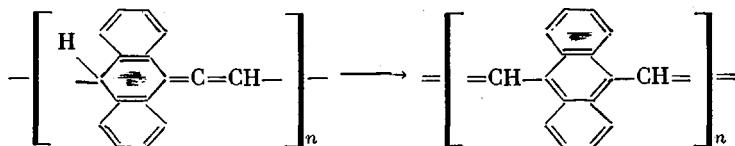
Если вести полимеризацию при температуре кипения растворителя, то никелевый катализатор также будет способствовать образованию ПЭА-2. Этот полимер соответствует типу 1–2, так как его ИК-спектр содержит полосу поглощения в области 740 см^{-1} , характеризующую одновременно *транс*-трансоидной структурой, которая приписана ему на основании поглощения в области $950–1000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, в, спектр 2) [9].

ИК-спектры полиэтинилантраценов, полученных при низких температурах (рис. 1, в, спектр 3), либо путем спонтанной полимеризации при комнатной температуре (ПЭА-3Т), либо в присутствии амида натрия в условиях синтеза мономера (ПЭА-3Р), указывают на образование структур типа 9–10, подобных полимерам Дильса-Альдера и характеризующимся смещением пика 740 см^{-1} к 770 см^{-1} .



Структура 9–10 типа Дильса-Альдера

Это смещение можно объяснить также и перегруппировкой структуры 9–10 алленового типа в простую структуру 9–10.



Структура 9–10 алленого типа

Простая структура 9–10

Следует подчеркнуть, что синтезированные нами при низких температурах полимеры 9-этинилантрацена (ПЭА-3Т, ПЭА-1Р и ПЭА-3Р), а также поли-9-этинилантрацен, полученный в присутствии каталитической системы $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ при комнатной температуре [8], характеризуются раздвоенной полосой в области $730–770 \text{ см}^{-1}$. Такое раздвоение пика встречается и на ИК-спектрах ПФА *цикло*-трансоидной структуры. Этот факт указывает на то, что в случае ацетиленовых мономеров с ароматическими заместителями большого объема низкие температуры способствуют образованию упорядоченных структур. Высокое значение степени кристалличности ПЭА-3Т (46 %) подтверждает данное предположение.

Подобно ПФА, поли-9-этинилантрацен, выдержанный в течение 4 час. при 160° , меняет свою структуру и принимает *транс*-трансоидную форму. Исчезновение раздвоенной полосы на ИК-спектре в области $730–740 \text{ см}^{-1}$ (характерной для ПЭА-1Р) и сохранение лишь полосы 730 см^{-1} (присущей структуре 1–2 этого полимера) доказывает протекание этого перехода.

Стерические препятствия, которые должны наблюдаться в предложенных нами структурах, заставляют предположить, что единственным направлением разложения ароматического заместителя по отношению к двойной связи основной цепи является перпендикулярное. Причем медиана проекции заместителя на плоскость, содержащую двойную связь, должна составлять с осью двойной связи угол $\alpha \neq 90^\circ$.

Такое пространственное распределение ароматических заместителей по отношению к плоскости двойных сопряженных связей главной цепи ведет к нарушению копланарности всей сопряженной системы. Это дает

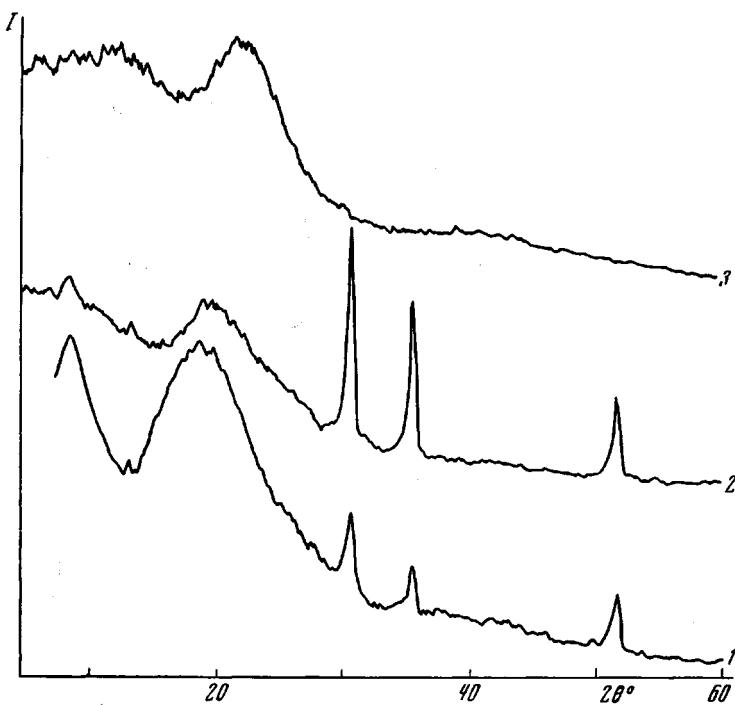


Рис. 2. Дифрактограммы ароматических полиенов: ПФА-1Р (1); ПЭА-3Т (2) и ПЭН-2Б (3)

возможность объяснить причину сравнительно низких значений электропроводимости полиенов с ароматическими заместителями (табл. 2).

Рентгенографические спектры некоторых синтезированных нами полимеров дали возможность рассчитать относительные значения степени кристалличности по методу Германса [17] (табл. 3).

Дифрактограммы (рис. 2) характеризуются четким разделением аморфного рассеяния и дифракции упорядоченных областей.

По числу и интенсивности дифракционных линий (рис. 2) можно полагать также, что при более низких температурах синтеза осуществляется более упорядоченная упаковка макромолекул.

Таблица 2
Электрофизические свойства полиенов с ароматическими заместителями

Полимеры	Степень кристалличности, %	$E, \text{э}^{-1}$	$\sigma_{20}, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Парамагнитные частицы, спин/г	$\Delta H, \text{гс}$	Вид спектра ЭПР
ПФА-1Р	62	0,69	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{17}$	13,7	Симметричный
ПФА-2Б	—	1,16	$2,5 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{17}$	17,3	»
ПЭН-1Р	—	1,47	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	9,7	»
ПЭН-1Н	36	2,00	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	9,1	Асимметричный
ПЭН-2Б	42	1,51	$3,2 \cdot 10^{-17}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{18}$	9,6	Симметричный
ПЭН-3Р	14	1,58	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{18}$	10,5	Асимметричный
ПЭН-3Т	—	1,80	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{18}$	5,9	»
ПЭА-2А	—	1,85	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{18}$	9,6	»
ПЭА-3Р	—	1,10	$3,2 \cdot 10^{-17}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
ПЭА-3Т	46	1,57	$4,0 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	9,6	Симметричный

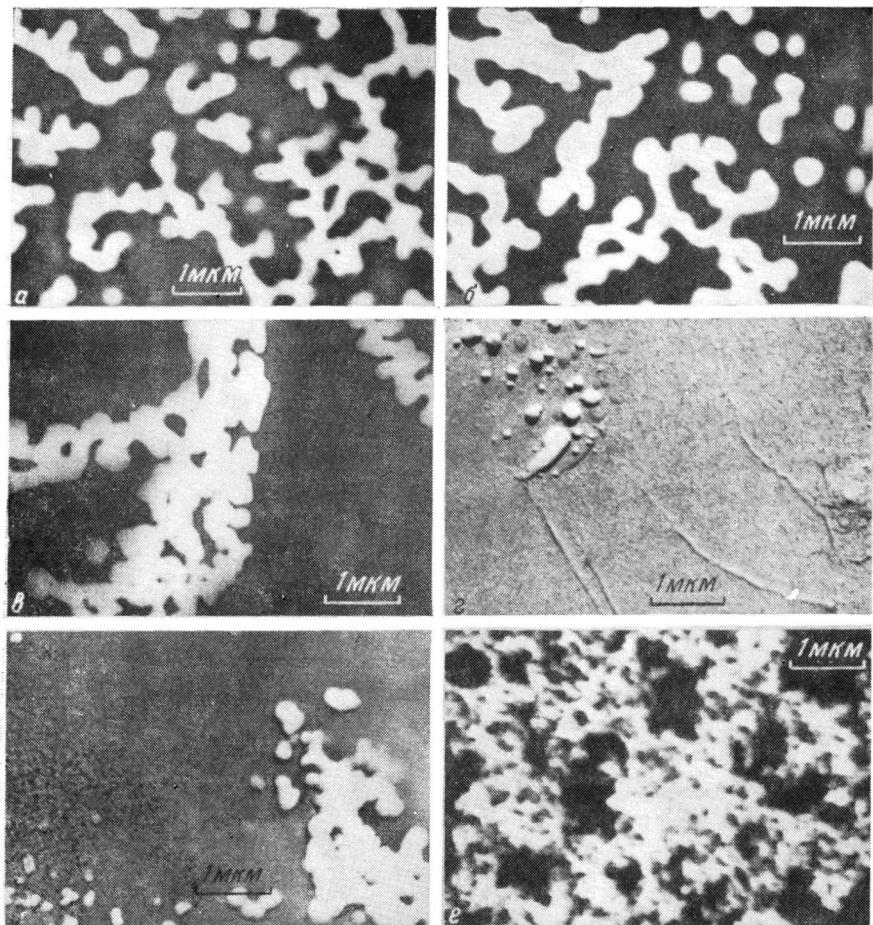


Рис. 3. Микрофотографии сложных глобулярных агрегатов ПФА-1Р (а), ПФА-2Б (б), ПЭН-2Б (в), глобулярных структур ПЭН-ЗР (г), ПЭН-ЗТ (д) и ПЭА-3Р (е)

Ввиду того, что дифракционные линии характеризуются тождественной периодичностью (табл. 3), можно предположить, что упаковка в кристаллические матрицы больше зависит от самой структуры основной цепи полимера, чем от природы ароматического заместителя.

В литературе имеется очень мало сведений о морфологии полиенов с ароматическими заместителями [4, 11]. Для исследования надмолекулярной структуры синтезированных нами полиенов был использован электрон-

Таблица 3

Данные рентгеновских спектров некоторых ароматических полиенов

Поли- меры	Линия, №	d , Å	I/I_0	Поли- меры	Линия, №	d , Å	I/I_0
ПФА-1Р	1	4,67	Аморфный Максимум	ПЭА-3Т	1	4,67	Аморфный Максимум
	2	2,92	100		2	2,92	100
	3	2,52	60		3	2,52	72
	4	1,77	77		4	1,77	37
ПЭН-2Б	1	7,04	Аморфный Максимум		—	—	—
	2	4,03	Аморфный Максимум		—	—	—

но-микроскопический метод. С этой целью полимер наносили в виде разбавленного раствора в бензole (10^{-2} — $10^{-3}\%$) на решетки с колоксилиновой подложкой. Для повышения контраста образцы оттеняли серебром под углом 45° (рис. 3).

ПФА-1Р (рис. 3, а) и ПФА-2Б (рис. 3, б) характеризуются морфологическими образованиями в виде сложных глобулярных агрегатов. Концентрация раствора в пределах 10^{-2} — $10^{-3}\%$, а также температурные условия синтеза полимера не влияют на характер структурообразования.

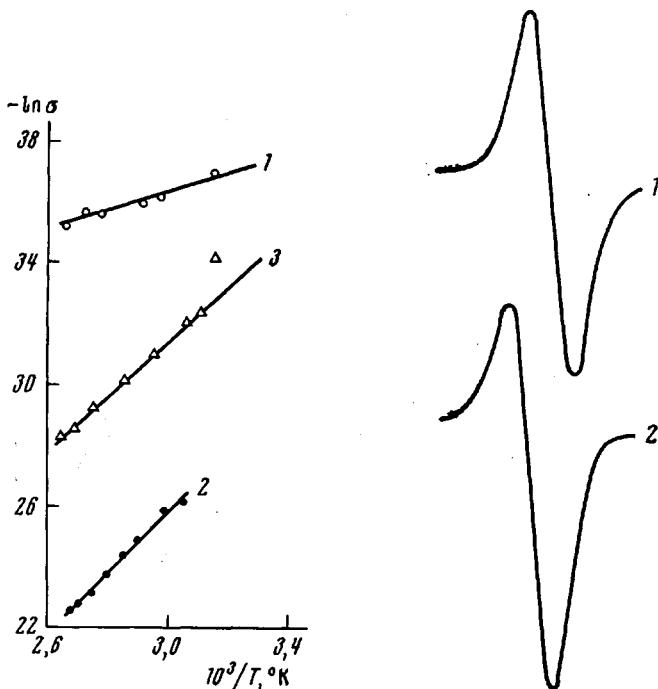


Рис. 4
Рис. 4. Зависимость проводимости от температуры
ПФА-1Р (1), ПЭН-1Н (2) и ПЭА-1Р (3)
Рис. 6. Симметричный спектр ЭПР ПЭН-2Б (1) и асимметричный — ПЭА-2А (2)

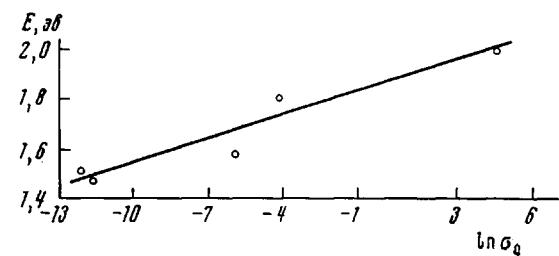


Рис. 5. Компенсационный эффект для ПЭН

ПЭН-1Р и ПЭН-2Б, полученные в тождественных условиях синтеза, как и ПФА, характеризуются почти одинаковой надмолекулярной структурой (рис. 3, в).

Полимеры, синтезированные в различных термических условиях, как например ПЭН-3Р (получен при $>90^\circ$) и ПЭА-3Р (синтезирован при -33°), обладают одной и той же четкой глобулярной структурой (рис. 3, г—е).

Все полиацетилены, независимо от природы ароматического заместителя, образуют только глобулярные структуры.

Полиены, обладающие сравнительно большей относительной кристалличностью, как например ПФА-1Р (62%) и ПЭН-2Б (42%), характеризуются глобулярными структурами в виде сложных агрегатов в отличие от полимеров с меньшей кристалличностью (ПЭН-3Р — 14%), которые на электронно-микроскопических снимках представляют собой обычные простые глобулы.

Более сложные морфологические образования в виде пачек или других структур не наблюдаются даже для цис-трансоидных полимеров с большей степенью кристалличности.

Значения энергий активации проводимости E определяли по данным рис. 4.

Измерения проводили как при повышении, так и при понижении температуры, причем скорость изменения структуры составляла 2 град/мин.

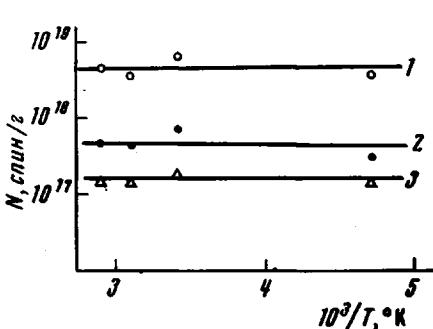


Рис. 7

Рис. 7. Проверка закона Кюри для некоторых полиенов: 1 — ПЭН-3Р, 2 — ПЭА-2А, 3 — ПЭА-3Т

Рис. 8. Сохранение ширины спектров ЭПР в широком промежутке температур для ПЭН-3Т при 60° (1); 21° (2); 50° (3) и 80° (4)

Анализируя эти данные, можно сказать, что изменение электропроводности исследуемых полимеров подчиняется экспоненциальному закону, по крайней мере, в исследованной области температур. Полимеры, синтезированные в разных условиях, даже с одним и тем же заместителем обладают различной величиной E (табл. 2).

Исследуемые полиены, за исключением ПЭН-1Н, характеризуются довольно высоким электрическим сопротивлением. Электропроводность ПЭН-1Н находится на границе полупроводникового интервала ($\sigma_{20} = 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Повышенную электропроводность этого полимера можно объяснить расширением областей сопряжения вследствие процесса спшивания. Сшивка обусловливает также и нерастворимость полимера в обычных органических растворителях.

Различные значения проводимости полимеров, относящихся к одному и тому же классу (ПФА, ПЭН, ПЭА), видимо, обусловлены наличием примесей, специфических для каждого метода синтеза.

Для ПЭН проверяли так называемый компенсационный эффект (рис. 5), установленный Тальрозе и Блюменфельдом [18, 19] и состоящий в линейном возрастании E в зависимости от $\lg \sigma_0$.

С точки зрения поведения в магнитном поле было установлено, что все исследуемые нами полимеры являются парамагнитными веществами, характеризующимися одиночным узким сигналом ЭПР (рис. 6). Характеристики спектров ЭПР представлены в табл. 2.

Следует отметить, что сигналы ЭПР для образцов серии ПФА вообще шире, чем сигналы для ПЭН и ПЭА, причем последние два полимера ха-

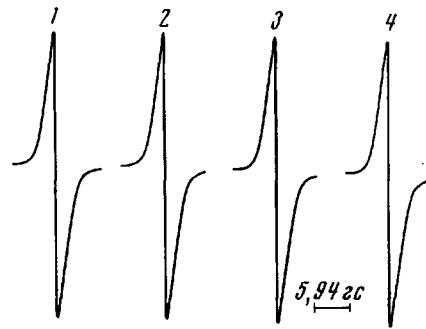


Рис. 8

рактеризуются почти одинаковым ΔH_{\max} , равным $\approx 9,5$ гс. Эти спектры представляют собой единичную узкую линию (в большинстве случаев симметричную) без сверхтонкой структуры. Такого вида спектры являются специфическими для свободных радикалов и для большинства сопряженных макромолекулярных систем, содержащих неспаренные делокализованные электроны. Узость сигнала приписывается именно неспаренному характеру электронов.

По мнению некоторых авторов [20—22], узкий сигнал является характеристикой химической структуры макромолекулярных цепей и не зависит от надмолекулярной структуры полимера в конденсированном состоянии.

Метод получения одного и того же полимера не влияет на концентрацию парамагнитных частиц (табл. 2). Необходимо подчеркнуть также, что все полимеры подчиняются закону Кюри, по крайней мере, в интервале температур 213—353° К (рис. 7).

По опытным данным мы смогли установить, что ширина сигналов ЭПР остается постоянной в указанном интервале температур. Это свидетельствует о том, что в данном случае преобладает спин-спиновое взаимодействие (рис. 8). Такое же явление было установлено для всех исследованных полимеров.

Анализ формы спектров ЭПР (рис. 6) с точки зрения их симметричности показал существенные различия. Так, например, асимметричность сигналов некоторых полимеров (ПЭА-3Т, ПЭН-1Н и ПЭА-2А) можно объяснить их более высокой электропроводностью по сравнению с другими исследуемыми полимерами [23, 24].

Институт высокомолекулярных соединений
им. П. Пони
Яссы

Поступила в редакцию
21 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, J. Polymer Sci., 55, 621, 1961.
2. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, Makromolek. Chem., 136, 47, 1970.
3. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, Europ. Polymer J., 6, 635, 1970.
4. A. A. Berlin, J. Macromolec. Sci., A5, 1187, 1971.
5. T. Lizandru, S. Dumitrescu, F. Denes, B. Simionescu, M. Vătă, Rev. gen. caoutchouc, 48, 193, 1971.
6. S. Kambara, M. Hatano, N. Sera, K. Shimamura, J. Polymer Sci., B5, 233, 1967.
7. R. H. Willey, J. Y. Lee, J. Macromolec. Sci., A5, 507, 1971.
8. R. H. Michel, J. Polymer Sci., 5, A-1, 920, 1967.
9. R. J. Kern, J. Polymer Sci., 7, A-1, 621, 1969.
10. P. E. Ehrlich, R. J. Kern, E. D. Pierron, T. Provder, J. Polymer Sci., B5, 911, 1967.
11. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, M. Leancă, M. Dărăngă, M. Grovu, Rev. Roum. Chim., 17, 304, 1972.
12. F. D. Kleist, N. R. Byrd, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3419, 1969.
13. W. Forest, New Methods of Preparativ in Organic Chemistry, N. Y., 1964, p. 443.
14. J. Robin, Ann. chimie, 16, 421, 1931.
15. L. Ciugaev, Z. Anorg. Allgém. Chem., 46, 144, 1905.
16. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., 1958, 719.
17. P. H. Hermans, J. Polymer Sci., 4, 709, 1949.
18. B. A. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 135, 1450, 1960.
19. B. A. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.
20. N. N. Semenov, J. Polymer Sci., 55, 563, 1961.
21. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Слинкин, А. З. Калмансон, Ж. структ. химии, 1, 103, 1960.
22. P. Ehrlich, J. Macromolec. Sci., B2, 153, 1968.
23. I. Ursu, Rezonanta electronică de spin, Editura Academiei RSR, 1965.
24. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.