

ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СТРУКТУРА ТЕРМОЛИЗОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛАЦТИЛЕНА

B. B. Соловьев, B. Г. Тарасов, P. M. Асеева

Полифенилацтилен (ПФА), имеющий ациклическую систему сопряжения, впервые исследован методом ЭПР и электронной спин-решеточной релаксации (CPP) в широком интервале температур (77–300° К) Бендерским с сотр. [1]. Результаты по исследованию ЭПР и CPP в диапазоне температур 1,6–66° К полифенилацтилена, термолизованного при 400° С, приведены в работе [2]. Структура термолизованного ПФА изучена в работах Берлина с сотр. [3, 4]. Ими выяснено, что при температурах термолиза выше 300° С происходит преобразование структуры полимера и возникновение фрагментов с ароматической системой сопряжения. С повышением температуры термолиза до 500–600° С происходит дальнейшее изменение структуры ПФА и ее упорядочение.

Цель данной работы — выявить влияние изменений структуры термолизованного полимера на характер взаимодействия электронной спин-системы с акустическими колебаниями матрицы. Результаты подобных исследований в области температур 20–140° С, проведенных на кристаллической модификации ПФА, приведены в работах [5, 6]. На образцах полииндиго изменение скорости CPP с возрастанием молекулярной массы полимера подробно изучено Берлиным с сотр. [7].

Термолизованный ПФА получали нагреванием в запаянной ампуле предварительно вакуумированного ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ torr) исходного ПФА при температурах 400, 440 и 500° С в течение 2 час. Исходный полифенилацтилен $M_n = 1050$ получен термической полимеризацией мономера при 150° С. Термолизованный полимер охлаждали до комнатной температуры, а затем выпаривали на водяной бане до полного удаления жидких продуктов термолиза.

Элементный анализ образцов показал, что атомное отношение С/Н возрастает от 1,33 (исходный ПФА) до 1,38, 1,39 и 2,02 у образцов, термолизованных при 400, 440 и 500° С соответственно.

В ИК-спектрах образцов, снятых в области 700–2000 см^{-1} на приборе UR-10 (рис. 1), наблюдаются изменения, указывающие на образование в структуре полимера уже при 400° С, 1,3,5-замещенных бензольных ядер и конденсированной ароматики (появляются полосы в области 1125, 890 и 840 см^{-1} , смещается в сторону больших длин волн и изменяется по интенсивности полоса в области 1600 см^{-1}). В спектрах образцов, полученных при 400 и 440° С, еще сохраняются полосы поглощения при 1640 и 965 см^{-1} , обусловленные валентными $\nu_{\text{C=C}}$ и деформационными δ_{CH} колебаниями связей полиеновой цепи. С повышением температуры до 500° С эти полосы исчезают, при этом несколько увеличивается фон поглощения, значительно уменьшается по интенсивности, однако сохраняется полоса при 710 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям СН-связей монозамещенных бензольных ядер.

Образцы, полученные при 400 и 440°, имеют преимущественно аморфную структуру. На дифрактограммах, снятых на приборе УРС-50И со сцинтилляционной регистрацией на фильтрованном никелем CuK_α -излучении, наблюдаются небольшие по интенсивности, размытые максимумы в области углов отражения $2\theta = 24\text{--}26^\circ$ и $43\text{--}45^\circ$. Их наличие свидетельствует об образовании плоских гексагональных ароматических слоев, расположенных параллельно друг другу. У термолизованного при 500° С полимера наблюдается увеличение интенсивности указанных выше максимумов и снижение фона независимого рассеяния, что связано с уменьшением доли неупорядоченной фазы.

Сигнал ЭПР для всех термолизованных образцов ПФА, записанный на частоте 9,5 ГГц, представляет собой одиночную, почти симметричную линию с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Ширина линии поглощения между максимумами производной уменьшалась от 8 до 4 э, а концентрация неспаренных электронов возрастила от $9 \cdot 10^{18}$ до $1,2 \cdot 10^{20} \text{ си/г}$ с повышением температуры термолиза от 400 до 500°. Насыще-

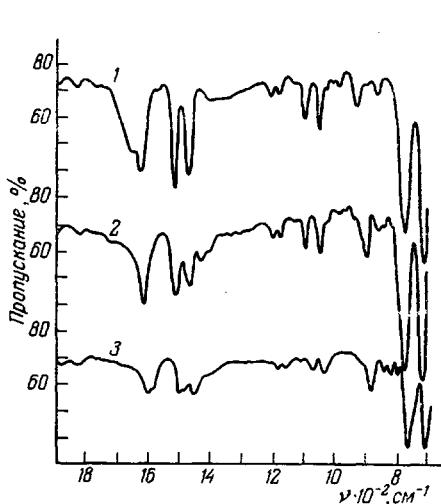


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры исходного ПФА (1) и образцов ПФАТ-400 (2) и ПФАТ-500 (3)

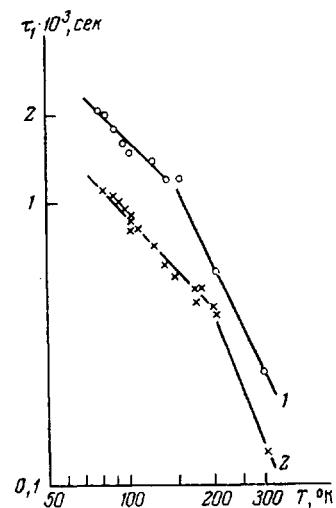


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации образцов ПФАТ-400 (1) и ПФАТ-440 (2)

ние сигнала ЭПР с повышением мощности СВЧ происходит без изменения его ширины и формы, что указывает на неоднородный характер уширения линии.

Измерение времени спин-решеточной релаксации проводили на вакуумированных образцах ($\sim 10^{-2} \text{ torr}$) термолизованного полимера методом импульсного насыщения на частоте 28,8 ГГц в области от температуры жидкого азота до комнатной температуры. Полученные зависимости времен спин-решеточной релаксации от температуры для образцов ПФАТ-400 и ПФАТ-440 приведены на рис. 2. В обоих случаях они могут быть записаны в виде $\tau_1^{-1} = AT + BT^2$ (где $A_1 = 6,25$, $B_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ для ПФАТ-400 и $A_2 = 12,2$, $B_2 = 7 \cdot 10^{-2}$ для ПФАТ-440). Для ПФАТ-500 время СРР удалось измерить лишь при температуре жидкого гелия, при этом насыщение составляло примерно третью часть амплитуды сигнала. При температуре жидкого азота значение τ_1 этого образца оценено приближенно по эффекту насыщения сигнала ЭПР. Значения τ_1 при комнатной и температуре жидкого азота и гелия для всех трех образцов ПФА приведены в таблице.

Время СРР термолизованных образцов ПФА

Образец	$[\text{ПМД}] \cdot 10^{-20}$, сн/с	$\Delta H, \text{ э}$	Время СРР $\tau_1 \cdot 10^3 (\text{сек.})$ при $T, \text{ }^\circ\text{К}$		
			300	77	4,2
ПФАТ-400	0,09	8	0,25	2,0	40
ПФАТ-440	0,12	—	0,13	1,2	35
ПФАТ-500	1,2	4	—	$\leq 10^{-3}$	$45 \cdot 10^{-2}$

Из рис. 2 видно, что от температуры жидкого азота и до 130° К для ПФАТ-400 или до 200° К — для ПФАТ-440 наблюдается линейная температурная зависимость времени CPP, характерная в случае преобладания прямых процессов CPP. Как известно, в неоднородно уширенной линии, какой является сигнал ЭПР полимера, в области прямых процессов на насыщение сигнала может существенно влиять спин-спиновая кросс-релаксация. При измерении τ_1 методом импульсного насыщения это может привести к ошибкам в определении абсолютных значений времени CPP, а также исказить характер наблюдаемой температурной зависимости τ_1 [8]. Однако в нашем случае изменение длительности насыщающих импульсов в пределах от 10 мксек до 100 мсек не привело (в пределах ошибки эксперимента) к изменению формы кривой восстановления сигнала. Полученная экспериментально зависимость τ_1 от температуры во всей области прямых процессов достаточно близка к линейной. Таким образом, экспериментально найденные значения времен CPP с достаточной степенью достоверности позволяют утверждать, что полученные результаты и характер температурной зависимости τ_1 заметно не искажены влиянием кросс-релаксации [9].

Выше температур перехода ($T_n = 130^{\circ}$ К для ПФАТ-400 и $T_n = 200^{\circ}$ К для ПФАТ-440) температурная зависимость τ_1^{-1} имеет квадратичный характер и обусловлена двухфононными процессами взаимодействия спин-системы с акустическими колебаниями молекулярной решетки полимера [10]. Комбинационный процесс CPP ранее наблюдался на ациклическом ПФА [1], а также на перекисных радикалах, образующихся при облучении тефлона [11], и на кристаллическом индиго [7].

Для объяснения комбинационного механизма CPP в термолизованном ПФА можно предположить существование колебательно-вращательных движений концевых групп, подобных ориентационным колебаниям радикалов, рассмотренным Александровым [10]. Такими концевыми группами в термолизованном ПФА, согласно ИК-спектрам, могут быть либо фенильные группы, либо атомы водорода как в ароматических кольцах, так и на краях конденсированных углеродных слоев. При условии $\hbar\Omega / kT \ll 1$ (где Ω — частота вращательных колебаний отдельной группы в молекуле) Александровым получена квадратичная температурная зависимость скорости комбинационного процесса CPP. При понижении температуры движение концевых групп затормаживается и релаксация идет за счет модуляции сверхтонких взаимодействий трансляционными колебаниями сопряженных участков полимера, что соответствует наблюдаемым прямым процессам CPP.

С повышением температуры термолиза ПФА растет число и размеры участков ароматического сопряжения, упорядоченность структуры полимера. При этом количество концевых групп, имеющих более высокую частоту колебаний по сравнению с участками непрерывного сопряжения макромолекул, уменьшается. Эффективная спектральная плотность колебаний концевых групп по сравнению с плотностью трансляционных колебаний также уменьшается, что приводит к расширению области прямых процессов и сдвигу температуры перехода T_n в сторону более высоких температур. При сравнении областей комбинационных процессов CPP в термолизованных образцах ПФА и образцах ПФА, имеющих только ациклическую систему сопряжения [1], видно, что в последнем случае T_n лежит, по крайней мере, не выше температуры жидкого азота.

Наблюданное с повышением температуры пиролиза полимера, а следовательно, и с ростом числа парамагнитных центров (ПМЦ), укорочение времени CPP может быть связано с обменными механизмами релаксации. На присутствие заметных обменных взаимодействий в исследованных образцах указывает и наблюдаемое с ростом концентрации ПМЦ сужение сигнала ЭПР. Однако, как известно, в случае чисто спинового магнетизма ($S = 1/2$) модуляция обменных взаимодействий колебаниями решетки

для обменных пар не может привести к связи их с решеткой. Заметный вклад в релаксацию могут дать лишь обменно связанные кластеры из трех и более ПМЦ [12]. С этим хорошо согласуется и наблюдаемая экспериментально, близкая к кубической, характерной для четырехъядерных кластеров, концентрационная зависимость τ_1^{-1} (таблица). Вместе с тем оценка обменного интеграла, проведенная из сравнения экспериментально наблюдаемой ширины линии с шириной, обусловленной магнитными дипольными взаимодействиями ($\Delta H_{\text{дип}} \approx 10$ э для ПФАТ-500 [13]), дает $I \approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ — величину, слишком малую для того, чтобы связать наблюдаемую концентрационную зависимость τ_1 с обменными взаимодействиями в полимере. Это противоречие можно объяснить, приняв предположение, высказанное в работе [7], об образовании в термолизованном полимере «сгустков» ПМЦ. Тогда причиной наблюдаемой концентрационной зависимости τ_1 может быть сильное обменное взаимодействие центров внутри такого сгустка. Обменный же интеграл, характеризующий значение обменной энергии в среднем по объему образца полимера, при существующих концентрациях ПМЦ не может быть большим.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
11 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпников, Сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
2. Б. В. Соловьев, Б. Г. Тарасов, Р. М. Асеева, Высокомолек. соед., А15, 2434, 1973.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., А9, 45, 1967.
4. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2453.
5. P. Ehrlich, R. J. Kern, E. D. Pierron, T. Proverb, J. Polymer Sci., B5, 911, 1967.
6. G. M. Holob, P. Erlich, R. D. Allendoerfer, Macromolecules, 5, 569, 1972.
7. А. Н. Зеленецкий, Л. С. Любченко, М. Я. Кушнерев, А. А. Берлин, Ж. структ. химии, 13, 51, 1972.
8. Д. М. Дараселия, А. А. Маненков, Ж. эксперим. и теор. физ., Письма, 11, 337, 1970.
9. Д. М. Дараселия, А. С. Енифанов, А. А. Маненков, Ж. эксперим. и теор. физ., 59, 445, 1970.
10. И. В. Александров, Г. М. Жидомиров, Ж. эксперим. и теор. физ., 41, 127, 1961.
11. И. В. Александров, Л. Я. Джавахишвили, Г. Т. Кетиладзе, Ж. теор. и эксперим. химии, 2, 97, 1966.
12. E. A. Harris, K. S. Yngvesson, J. Phys. C1, 990, 1968.
13. P. W. Anderson, P. R. Weiss, Revs. Mod. Phys., 25, 269, 1953.

УДК 541.64:547.323

ПИРОЛИЗ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С ВИНИЛБРОМИДОМ

**Б. А. Жубанов, С. А. Назарова, Р. Г. Каржаубаева,
К. М. Гибов**

Известно, что для повышения огнестойкости полимеров широко применяются галоидсодержащие органические соединения, и среди них наиболее эффективными являются бромсодержащие [1, 2]. Обычно галоидные добавки вводятся в полимерные композиции в качестве механической примеси, что приводит к неравномерному распределению присадки в материале. Очевидно, что наилучшего распределения огнегасящих добавок в полимерах можно достичь введением их в состав макромолекул. Согласно гипотезе Россера, механизм ингибиования процесса горения галоидсо-