

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 7

УДК 541.64 : 543.422

О ПРИРОДЕ ПАРАМАГНЕТИЗМА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Колесникова В. В., Клинишонок Э. Р., Колчинов О. В.,
Милинчук В. К.*

Методом ЭПР обнаружен термовозбужденный парамагнетизм в полисопряженной системе (ПС) модифицированного ПВХ (МПВХ) в низкотемпературной области ($77-340^\circ\text{K}$). Проведена оценка энергетического положения триплетного уровня в ПС МПВХ ($\sim 0,02 \text{ эв}$). Показано, что в области $340-430^\circ\text{K}$ парамагнетизм в МПВХ обусловлен переходом полиенов из триплетного состояния в стабильные бирадикалы. Проведен анализ парамагнитных свойств продуктов взаимодействия полиеновой системы МПВХ с галогенами в радиационно-термически модифицированном ПВХ. Обнаружена активационная зависимость интенсивности сигнала ЭПР, характерная для сильных комплексов с переносом заряда с термовозбужденным парамагнетизмом. Найдено, что величина синглет-триплетного перехода для комплексов составляет $\sim 0,025-0,04 \text{ эв}$ в зависимости от природы галогенов.

Известно, что ПВХ при действии ионизирующих излучений, УФ-света, тепла подвергается химическим превращениям, приводящим к образованию полиенов с различными длинами сопряжения. Ранее [1] было показано, что полиеновую систему можно создать на поверхности пленки ПВХ в слое толщиной порядка нескольких микрон по способу [2]. В работах [3, 4] спектрофотометрическим методом было изучено взаимодействие полиенов в поверхностно-модифицированном ПВХ с галогенами при радиационно-термическом и фотохимическом воздействиях. Сделано предположение, что это взаимодействие носит донорно-акцепторный характер вследствие образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) между полиенами и атомами галогенов. Полоса поглощения с переносом заряда расположена в ближней ИК-области ($10\,000-4000 \text{ см}^{-1}$).

В настоящей работе были исследованы парамагнитные свойства полисопряженной системы поверхностно-модифицированного ПВХ (МПВХ) и особенности взаимодействия ее с галогенами при радиационно-термической обработке.

В качестве объекта исследования использован суспензионный ПВХ, из которого были получены пленки толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$ осаждением из раствора в дихлорэтане. Поверхностное модифицирование пленок проводили с использованием фотохимического хлорирования (время хлорирования 2 часа) с последующей обработкой жидким аммиаком в течение 6 час. [1, 2]. Пленки МПВХ подвергали радиационно-термической обработке, которая включала облучение γ -излучением Co^{60} дозой 30 Мрад при интенсивности 280 рад/сек в вакууме и последующее нагревание при заданной температуре в интервале $80-100^\circ\text{C}$. Для исследования природы взаимодействия галогенов с полиеновой системой в МПВХ вводили иод из раствора в CCl_4 и подвергали радиационно-термической обработке.

Спектры ЭПР измеряли на радиоспектрометре ЭПР-3 с чувствительностью 10^{11} э^{-1} . Анализ формы линии ЭПР при различных температурах проводили методом линейных аноморфоз [5]. Температурные зависимости сигнала ЭПР получали в интервале $120-450^\circ\text{K}$. Температуру поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Температурные измерения проводили в атмосфере гелия после откачки образцов в вакууме (10^{-5} torr) в течение 10 час. Измерения спектров ЭПР проводили при таком уровне

мощности СВЧ, при котором насыщение интенсивности сигнала ЭПР не имело места ($H_1 \sim 0,02$ Гц).

Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) определяли по стандартной методике путем сравнения площадей под кривыми поглощения эталона ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и исследуемого образца. При расчете предполагалось выполнение закона Кюри.

Исследования методом ЭПР показали, что МПВХ и комплексы МПВХ и радиационно-термически обработанного МПВХ с галогенами обладают парамагнетизмом, причем величина магнитной восприимчивости сложным образом зависит от температуры. Спектр ЭПР парамагнитных центров представляет собой синглет, причем его форма линии и ширина зависят от температуры.

Из рис. 1 видно, что в интервале температур 77–300° К магнитная восприимчивость уменьшается незначительно, т. е. не подчиняется закону Кюри. Такое изменение магнитной восприимчивости соответствует увеличению концентрации ПМЦ в образце. При температурах выше 300° К

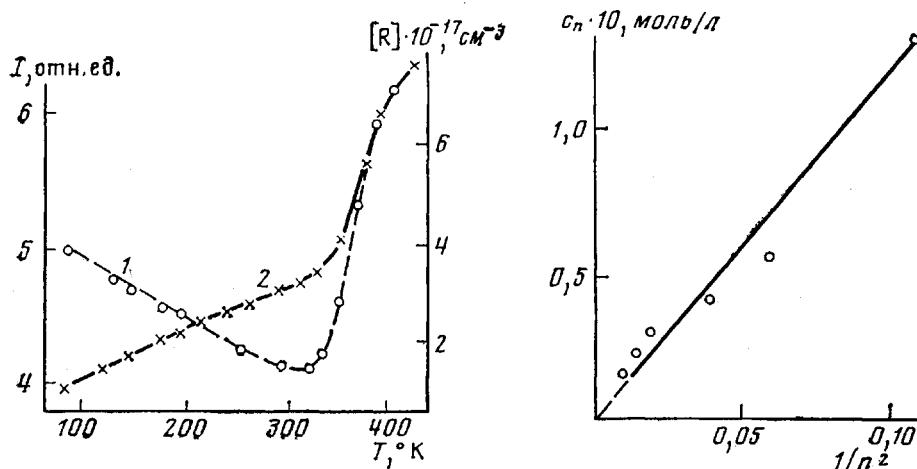


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР МПВХ (1) и концентрации ПМЦ (2)

Рис. 2. Зависимость концентрации полиенов в МПВХ от длины со-
пряженной цепи полиена

наблюдается быстрый рост концентрации ПМЦ в образце; это увеличение необратимо.

Увеличение концентрации ПМЦ в МПВХ при повышении температуры может быть связано с несколькими процессами. В настоящее время природу парамагнетизма в линейных полисопряженных системах связывают с наличием у таких систем низколежащих триплетных состояний [6–9]. Как показывают квантово-химические расчеты [7, 10], у наиболее длинноцепенных полисопряженных молекул возможны низколежащие триплетные состояния, заселение которых происходит при тепловых энергиях порядка kT . При пониженных температурах, когда $\delta/2NkT \gg 1$, зависимость статической магнитной восприимчивости χ от температуры дается следующим выражением [6]:

$$\chi_0 = \frac{2\mu^2 g^2}{kT} e^{-\frac{\delta}{NkT}} n_m, \quad (1)$$

где N – число π -электронов в полиене, μ – магнетон Бора, g – g -фактор свободного электрона, n_m – концентрация полиенов, δ – энергетический параметр, характеризующий данный полиен.

Концентрация ПМЦ, которую измеряют методом ЭПР, составляет

$$[R] = 4kT\chi/\mu^2 g^2 \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) можно получить выражение для концентрации термически возбужденных ПМЦ $[R_t]$.

$$[R_t] = 8e^{-\frac{\delta}{NkT}} n_m, \quad (3)$$

т. е. концентрация ПМЦ должна возрастать с температурой.

Экспериментально обнаруженный в настоящей работе температурный ход концентрации ПМЦ для полиеновой системы МПВХ (рис. 1) позволил сделать предположение о возможности термического возбуждения полиенов в триплетное состояние в широком температурном интервале от 77 до 430° К. Необходимо учесть, что реальная полисопряженная система МПВХ имеет набор полиенов, описываемый некоторой функцией распределения $\rho(N)$. Эту функцию можно найти, анализируя зависимость концентрации сопряженных двойных связей c_n от длины сопряжения n . Такая зависимость имеется только для сравнительно коротких полиенов. На рис. 2 приведен график этой зависимости в координатах $c_n = f(1/n^2)$. Видно, что экспериментальные точки ложатся на прямую линию, которую можно экстраполировать в нуль. Таким образом, в качестве функции распределения можно взять функцию $\rho(N) = dn_c/dN = a/N^2$, где n_c — концентрация полиенов, дающих вклад в парамагнетизм, a — коэффициент, учитывающий нормировку функции распределения; из условия нормировки $a = n_c \frac{N_{\max} \cdot N_{\min}}{N_{\max} - N_{\min}}$. Поскольку мы не располагаем данными о распределении δ , предполагаем эту величину постоянной для всех полиенов. Тогда выражение для магнитной восприимчивости имеет вид

$$\chi = \sum_{N_{\min}}^{N_{\max}} \chi(N) \rho(N) = \sum_{N_{\min}}^{N_{\max}} \frac{2\mu^2 g^2}{kT} \cdot \frac{N_{\max} \cdot N_{\min}}{N_{\max} - N_{\min}} \cdot \frac{n_c}{N^2} e^{-\frac{\delta}{NkT}} \quad (4)$$

Предполагая, что парамагнетизм обусловлен наиболее длинноцепочечными полиенами, суммирование заменим интегрированием

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{2\mu^2 g^2}{kT} n_c \frac{N_{\max} \cdot N_{\min}}{N_{\max} - N_{\min}} \int_{N_{\min}}^{N_{\max}} \frac{1}{N^2} e^{-\frac{\delta}{NkT}} dN = \\ &= \frac{2\mu^2 g^2}{kT} \frac{n_c kT}{\delta} \frac{N_{\max} \cdot N_{\min}}{N_{\max} - N_{\min}} e^{-\frac{\delta}{N_{\max} kT}} \int_{N_{\min}}^{N_{\max}} = \\ &= 2\mu^2 g^2 n_c \frac{N_{\max} \cdot N_{\min}}{N_{\max} - N_{\min}} \left(e^{-\frac{\delta}{N_{\max} kT}} - e^{-\frac{\delta}{N_{\min} kT}} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

Если $N_{\min} < N_{\max}$, то магнитная восприимчивость и концентрация ПМЦ в системе, имеющей набор полиенов с распределением $\sim 1/N^2$, описываются выражением

$$\chi = 2\mu^2 g^2 \frac{n_c}{\delta} N_{\min} \cdot e^{-\frac{\delta}{N_{\max} kT}}, \quad (6)$$

$$[R] = 8n_c N_{\min} \frac{kT}{\delta} e^{-\frac{\delta}{N_{\max} kT}},$$

т. е. в наших измерениях должен наблюдаться рост χ и $[R]$ с повышением температуры.

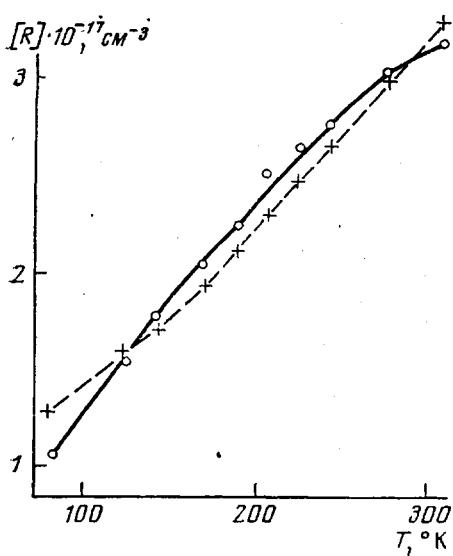


Рис. 3

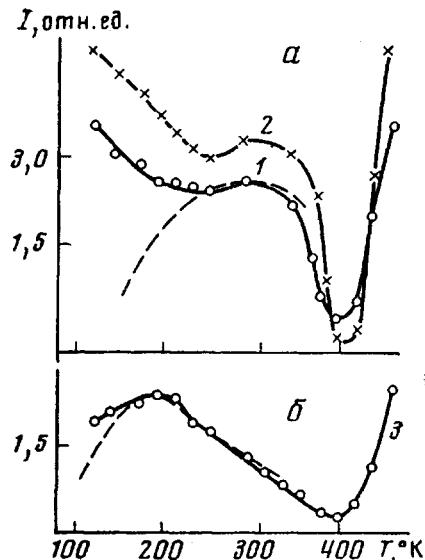


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость концентрации ПМЦ в МПВХ от температуры: 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная

Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР для МПВХ с иодом, введенным из этанола, и обработанным радиацией (1), МПВХ с иодом, введенным из CCl_4 (2), МПВХ, обработанным радиацией и термически (3). Пунктирными линиями обозначены теоретические кривые, построенные по выражению (9) для $\Delta E = 0,04 \text{ эв}$ (а) и $0,025 \text{ эв}$ (б)

На опыте интенсивность парамагнитного поглощения уменьшается с повышением температуры (рис. 4, кривая 1). Поэтому необходимо предположить, что в МПВХ наряду с термически возбужденными ПМЦ существуют стабильные ПМЦ, например, свободные радикалы полиенового типа, образовавшиеся в процессе поверхностного модифицирования пленки ПВХ. С учетом концентрации этих ПМЦ $[R]$, зависимость концентрации ПМЦ $[R]$ от температуры должна следовать уравнению

$$[R] = [R]_0 + 8n_c N_{\max} \frac{kT}{\delta} e^{-\frac{\delta}{N_{\max} kT}}, \quad (7)$$

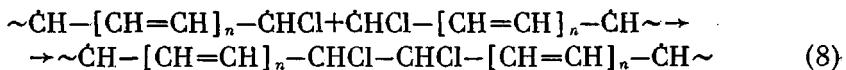
где $[R]$ – концентрация ПМЦ, измеряемая экспериментально. На рис. 3 приведена кривая, построенная по уравнению (7) с коэффициентами: $[R]_0 = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $8n_c N_{\max}/\delta = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{эв}$; $\delta/N_{\max} = 0,02 \text{ эв}$.

Эти значения были подобраны с помощью ЭВМ так, чтобы дисперсия экспериментальных значений $[R](T)$ была минимальной ($\sim 5\%$). Видно, что экспериментальная зависимость $[R]$ от T удовлетворительно описывается уравнением (7). При $\delta = 2 \text{ эв}$ [7] получено значение для $N_{\max} = 100$, что соответствует длине полиена ~ 50 звеньев.

Таким образом, проведенные оценки из данных ЭПР показывают, что в интервале температур 77 – 340°K парамагнетизм в МПВХ возникает при тепловом возбуждении наиболее длинноцепочных полиенов.

При повышении температуры в области 330 – 430°K происходит значительное возрастание концентрации ПМЦ. Видно (рис. 4, кривая 2), что это изменение не является полностью обратимым, т. е. в результате нагревания в МПВХ образуются стабильные ПМЦ. Их количество зависит от температуры, до которой был нагрет образец, и составляет величину $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Наиболее удовлетворительное объяснение природы парамагнетизма МПВХ в области температур 330 – 430°K можно дать с позиций бирадикальной гипотезы, развитой Берлинским с сотр. [11–13].

Согласно этой гипотезе, наиболее длинноцепные полиены из триплетного состояния могут превращаться в стабильные бирадикалы из-за нарушения компланарности в цепи сопряжения. Этот процесс может осуществляться также путем взаимодействия двух полиенов, возбужденных в триплетное состояние. В МПВХ эта реакция с большой вероятностью происходит на концевых участках макромолекул.



В пользу приведенной схемы реакции свидетельствуют данные, полученные из анализа формы и ширины линий ΔH ЭПР. Из таблицы видно, что с увеличением температуры от 120 до 300° К, т. е. по мере увеличения доли термовоизбужденного парамагнетизма, форма линии превращается из смешанной в лоренцеву. Известно, что лоренцева форма линии ЭПР ха-

Зависимость формы линии ЭПР от температуры измерения

Образец	$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{\text{макс}}, \text{ э}$	Форма линии	$\Delta H_e, \text{ э}$	$\Delta H_g, \text{ э}$	$\Delta H_{\text{л}}, \text{ э}$	$\frac{\Delta H_g^2}{\Delta H_{\text{л}} \cdot \Delta H_e}$
Исходный МПВХ	120	6,6	Смешанная	12	8	6,2	1,02
	300	6,6	Лоренца	—	—	—	—
	430	6	Смешанная	9	6,6	4,6	1,05
МПВХ с иодом	120	3,6	Смешанная	11	8,1	6	0,98
	300	9	»	11,4	8,6	6,75	0,97
	430	8,2	»	9,5	7	4,8	1,08
Радиационно-термически (30 $Mrad$, 80° 2 часа) обработанный МПВХ	190	8,5	Гаусса	—	—	—	—
	300	9,2	Смешанная	11,4	9,2	7,8	0,97
	430	6,9	»	9	6,6	4,9	1,0
Радиационно-термически (30 $Mrad$, 100° 2 часа) обработанный МПВХ с иодом	120	9,2	Смешанная	12	9,5	6,5	1,1
	300	8,5	Гаусса	—	—	—	—
	430	7,6	Смешанная	9,5	7,2	5,5	1,04

рактерна для систем с сильным обменным взаимодействием. Величина обменного взаимодействия существенно зависит от расстояния между ПМЦ, и вклад обменного взаимодействия в ширину линии заметен при расстоянии меньше 10 Å. В МПВХ концентрация ПМЦ составляет величину порядка 10^{17} см^{-3} , и, следовательно, среднее расстояние между ПМЦ ~ 200 Å, т. е. обменное взаимодействие не должно влиять на форму линии ЭПР. Наблюдающаяся на опыте лоренцева форма линии может свидетельствовать об отклонении распределения ПМЦ от равномерно-случайного. В работе [14] выдвинуто предположение о преимущественном образовании ПМЦ вблизи других ПМЦ (эффект локальной активации). При температурах выше 300° К форма линии ЭПР опять становится смешанной. Эта область температур (300–430° К) характеризуется также частично необратимым возрастанием концентрации ПМЦ, связываемым с образованием бирадикалов. Вероятно, в результате этого процесса изменяется также и пространственное распределение ПМЦ.

Ранее с помощью оптических спектров поглощения было показано, что молекулы и атомы галогенов образуют КПЗ с полиеновой системой МПВХ и радиационно-термически обработанным ПВХ [4]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплексов описывается следующим выражением [15]:

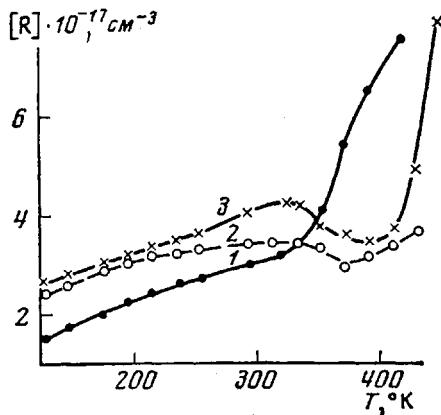
$$\chi = \frac{1}{T} \left(3 + e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right)^{-1}, \quad (9)$$

где ΔE — энергия активации $S \rightarrow T$ перехода, т. е. имеет максимум при температуре порядка $\Delta E/k$. На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости ряда комплексов МПВХ с галогенами. Видно, что в отличие от чистого МПВХ в области температур 200–300° К наблюдаются максимумы магнитной восприимчивости, причем положение максимума зависит от типа галогена. Значения энергии активации, вычисленные из положения максимума на кривых $I=f(T)$, представлены ниже, а теоретические значения $I(T)$, построенные по уравнению (9), показаны на рис. 4 пунктиром. Видно, что экспериментальные точки в области температур 200–300° К хорошо совпадают с теоретической кривой.

Галоген	I_2	I	Cl
$\Delta E, \text{ эв}$	0,04	0,04	0,025

Согласно классификации [16], рассматриваемые комплексы между полиенами и галогенами можно отнести к сильным КПЗ, имеющим нейтральное основное состояние и низколежащие триплетные ионные состояния на уровне $\sim 0,04$ эв.

Рис. 5. Температурная зависимость концентрации ПМЦ для МПВХ (1), МПВХ, обработанного радиацией и термически (2), МПВХ с иодом, введенным из этанола, и обработанного радиацией и термически (3)

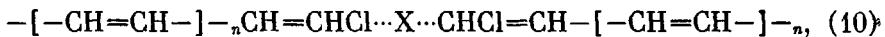


Зависимость интенсивности сигнала ЭПР, описываемую уравнением (9), наблюдали до $\sim 400^{\circ}\text{K}$, выше которой происходит распад комплексов. При этом на кривой $I=f(T)$ появляется участок необратимого возрастания интенсивности сигнала ЭПР, обусловленного полисопряженной системой МПВХ. В МПВХ (рис. 1) этот участок смещен в сторону более низких температур. Следовательно, в результате взаимодействия полиенов с галогенами ингибируется процесс образования стабильных радикалов в МПВХ за счет комплексообразования, что отчетливо видно из температурного хода концентрации ПМЦ (рис. 5).

В отличие от МПВХ для комплексов обменное взаимодействие снижалось с возрастанием температуры. Об этом свидетельствует переход от смешанной к гауссовой форме линии по мере приближения к температуре, соответствующей максимуму интенсивности сигнала ЭПР (таблица). При температурах выше 400°K в результате распада комплексов форма линии снова становилась смешанной. Эти данные можно объяснить тем, что при возбуждении комплекса в низколежащие полярные состояния возрастает вклад ионной структуры в основном состоянии, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия. Влияние ионной структуры комплекса проявляется также в уширении линии ЭПР, свидетельствующем об уменьшении делокализации спиновой плотности.

С учетом небольших размеров акцептора можно предположить, что взаимодействие между полиенами и галогенами осуществляется с участи-

ем свободных концевых групп макромолекул по схеме



где X – атом или молекула галогена.

В комплексообразовании принимают участие полиены различных длин сопряжения, в том числе длинноцепные, ответственные за парамагнетизм в МПВХ. По-видимому, комплексообразованием между галогенами и длинноцепными полиенами обусловлено ингибирование процесса образования стабильных радикалов при нагревании. Действительно, согласно бирадикальной гипотезе [11–13], образование и стабилизация радикалов при температурах выше комнатной осуществляется лишь при участии достаточно длинных полиенов. Если же полиены связаны в комплексы, то образование радикалов по бирадикальному механизму будет затруднено и становится возможным лишь при более высоких температурах после распада комплексов.

До сих пор термовозбужденный парамагнетизм в полисопряженных системах наблюдали при температурах выше комнатной [9]. При более низких температурах, как правило, наблюдается закон Кюри, что противоречит формуле (1). Попытка объяснить этот экспериментальный факт релаксационными свойствами системы [6, 9] представляется недостаточно обоснованной. Если парамагнетизм в таких системах обусловлен двумя факторами – термовозбуждением полиенов и радикалами, то температурный ход сигнала ЭПР должен зависеть от соотношения их вклада в парамагнетизм. Это, в свою очередь, должно определяться условиями синтеза полисопряженных систем или обработки исходного полимера. Когда синтез проводят при повышенных температурах, то в полисопряженных системах накапливается высокая концентрация радикалов. В результате при температурах ниже комнатной должен преобладать парамагнетизм от частиц, подчиняющихся закону Кюри. В данной работе модифицирование ПВХ проводили при комнатной температуре, что по-видимому, и обеспечило невысокое содержание радикалов в МПВХ, на фоне которых удалось наблюдать термовозбужденный парамагнетизм при низких температурах.

Филиал Физико-химического
института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Колесникова, О. В. Колнинов, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высоко-молек. соед., Б15, 252, 1973.
2. С. Я. Пшежецкий, В. К. Милинчук, Авт. свид. 231108; Бюлл. изобретений, 1968, № 35.
3. В. В. Колесникова, О. В. Колнинов, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высоко-молек. соед., А16, 2474, 1974.
4. В. В. Колесникова, О. В. Колнинов, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высоко-молек. соед., А18, 2431, 1976.
5. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 131.
6. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1398.
7. А. А. Овчинников, Диссертация, 1969.
8. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 2429, 1971.
9. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, В. М. Кобрянский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1192.
10. А. А. Овчинников, Ж. эксперим. и теор. физ., 57, 2137, 1969.
11. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 12, 23, 1962.
12. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, 7–8, 139, 1960.
13. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 59.
14. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
15. Органические полупроводники, под ред. Каргина, «Наука», 1968, стр. 370.
16. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стужас, Ж. общ. химии, 7, 686, 1966.