

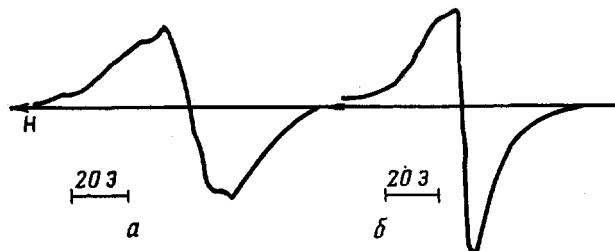
ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ
СИСТЕМЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ — АНТРАЦЕН

*Гафуров X. М., Магрупов М. А., Садыкова Г.,
Юнусов А. Х., Юсупов Б. Д.*

Термообработка ПАН в присутствии антрацена приводит к получению продуктов, обладающих ценными физическими и физико-химическими свойствами. В продуктах термолиза возникает термовозбужденный paramagnetism, появляются полупроводниковые свойства, существенно отличающиеся от продуктов термолиза чистого ПАН [1, 2]. Для выяснения процесса возникновения парамагнитных центров (ПМЦ) в пиролизованных веществах и их природы существенную роль играет исследование времени релаксации ПМЦ.

Настоящая работа посвящена исследованию некоторых свойств, возникающих при термолизе системы ПАН — антрацен, в частности времени релаксации, формы линий ЭПР.

Получение и термолиз образцов проводили по методике, описанной в работе [1]. Перед измерениями термообработанные образцы тщательно промывали кипячим бензолом и высушивали. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре типа



Спектр ЭПР образца ПАН — антрацен с ТТО 400°, исходное содержание антрацена 16,6% по весу (а); спектр того же образца, записанный с дифенилпикрилгидразилом (б)

РЭ-1301. Время релаксации определяли методом насыщения [3]. Ненасыщающимся эталоном служил дифенилпикрилгидразил, спектр которого записывали одновременно со спектром образца. Добротность резонатора определяли обычным резонансным методом с помощью клистронного генератора и волнометра. Индикатором служил микроамперметр типа М95.

Спектр ЭПР всех использованных высокотемпературных образцов (температура термообработки 450° и выше) в вакууме представляет собой одиночную линию. Ширина линии и концентрация ПМЦ зависят как от длительности предварительной термообработки ПАН при 200°, так и температуры термообработки (ТТО) системы ПАН — антрацен. Значение *g*-фактора близко к 2,00. Спектры ЭПР низкотемпературных образцов по-видимому, образованы наложением двух линий: узкой ($\Delta H=21,6$ э) и более широкой ($\Delta H=36,9$ э), которые отличаются значениями *g*-фактора (рисунок, а). Значение *g*-фактора узкого сигнала совпадает со значением *g*-фактора ДФПГ (рисунок, б).

В табл. 1 приведены значения концентрации ПМЦ и ширина линий ЭПР исследованных образцов. Там же приведены значения отношений С : Н и С : N, определенные с помощью химического микронализма. Из

этих данных следует, что отношение С : Н и С : Н для ПАН – антрацен имеют более высокие значения и с повышением ТТО возрастают быстрее, чем у чистого ПАН. Это свидетельствует об углублении процесса циклизации в ПАН под каталитическим действием антрацена. С повышением ТТО образца концентрация ПМЦ возрастает, а ширина линии уменьшается.

Таблица 1

Концентрация ПМЦ и ширина линий ЭПР продуктов термообработки ПАН и системы ПАН – антрацен
(измерения в вакууме 10^{-3} Па)

ТТО°	ПМЦ · 10^{10} , э		ΔH , э		С : Н		С : Н	
	ПАН	ПАН – антрацен	ПАН	ПАН – антрацен	ПАН	ПАН – антрацен	ПАН	ПАН – антрацен
250	0,21	7,5	16,2	20,3	10,6	11,2	2,38	2,44
300	0,36	9,2	14,4	17,1	11,6	13,0	2,54	2,60
350	0,84	5,3	12,2	10,8	13,6	14,5	2,62	2,86
400	1,50	12,0	9,5	7,2	14,9	15,7	2,80	3,00
450	2,40	14,0	6,6	5,1	14,7	17,6	2,85	3,18
500	7,80	16,0	5,4	4,9	16,2	20,3	3,14	3,61

Таблица 2

Время релаксации T_1 и T_2 ПМЦ продуктов термолиза ПАН и системы ПАН – антрацен

ТТО°	T_1 , с		T_2 , с	
	ПАН	ПАН – антрацен	ПАН	ПАН – антрацен
250	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$
300	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$
350	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$
400	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$
450	–	$7,6 \cdot 10^{-4}$	–	$12,0 \cdot 10^{-9}$
500	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$12,0 \cdot 10^{-9}$	$14,2 \cdot 10^{-9}$

В табл. 2 приведены вычисленные методом насыщения значения времени релаксации T_1 и T_2 для исследованных образцов. Как видно из данных табл. 2, с увеличением ТТО образца возрастает значение T_2 как в чистом ПАН, так и в системе ПАН – антрацен. Значение T_1 уменьшается

Таблица 3

Лоренцева ΔH_L и гауссова ΔH_G ширины линий ЭПР образцов ПАН и ПАН – антрацен *

ТТО°	ΔH_L , э		ΔH_G , э		ΔH_e , э	
	ПАН	ПАН – антрацен	ПАН	ПАН – антрацен	ПАН	ПАН – антрацен
250	–	3,9	–	7,4	–	14,4
300	5,0	4,2	9,0	5,8	16,0	8,1
350	6,3	–	8,1	–	9,9	–

* ПАН предварительно термообрабатывали при 200° в течение 10 час.

с ростом ТТО образца, т. е. с повышением концентрации ПМЦ. Аналогичное изменение T_1 наблюдалось при термообработке полифенилацетилена [4]. Во всех образцах наблюдается уменьшение T_1 под действием антрацена.

Анализ формы линий спектров ЭПР ПАН и ПАН – антрацен, проведенных методом линейных анаморфоз (табл. 3), показал, что форма линий зависит как от температуры термообработки, так и от окружающей атмосферы. Форма линии ЭПР с ТТО 300° в вакууме представляет смесь лоренцевой и гауссовой, тогда как образцы с ТТО 400° и выше дают линии ЭПР лоренцовой формы. Под действием кислорода форма линии претерпевает изменение, увеличивается гауссова составляющая сигнала. По-видимому, это можно объяснить уменьшением обменного взаимодействия между ПМЦ вследствие оттягивания электронного облака к кислороду. Специальные исследования показали, что атмосфера таких газов, как аргон, природный газ и пары воды, не влияет на форму линии ЭПР.

Ниже приведены вычисленные, исходя из параметров линий ЭПР [5], значения длины области делокализации неспаренного электрона для образцов ПАН и ПАН – антрацен, термообработанных при 350° и выдержаных в атмосфере кислорода (линии ЭПР этих образцов имеют гауссову форму),

Образец	ПАН	ПАН – антрацен
$H_{\max}, \text{ э}$	14,9	13,0
Длина области делокализации, Å	11,8	23,2

Как видно, длина области делокализации неспаренного электрона при введении антрацена возрастает почти в 2 раза.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Магрупов, И. Гафуров, А. Х. Юнусов, М. К. Ахрапов, Высокомолек. соед., Б15, 55, 1973.
2. М. А. Магрупов, Х. М. Гафуров, А. Х. Юнусов, Высокомолек. соед. А23, № 2, 1981.
3. Ч. Пул, Техника ЭПР спектроскопии, «Мир», 1970, стр. 386.
4. С. А. Альтшулер, Б. Г. Тарасов, М. Г. Крюковских, Высокомолек. соед., Б19, 920, 1977.
5. Л. А. Блюменфельд, В. П. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 128.

УДК 541.64:547.553

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б.

При получении поли-*n*-фенилентерифталамида (ПФТА) низкотемпературной поликонденсацией в растворе ДМАА с LiCl одним из мономеров является *n*-фенилендиамин (ФДА) [1]. Его применяют как в виде основания, так и в виде его солянокислой соли (дигидрохлорида). Обладая неодинаковой скоростью окисления в ДМАА с LiCl [2], эти две формы ФДА могут оказывать разное влияние на свойства получаемого полимера, в частности на стабильность его растворов в серной кислоте, используемых при формировании волокна. В работе [3] исследовали влияние окисле-