

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1982

УДК 541.64:543.422.23

**ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ПИРОЛИЗОВАННОМ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛПИРИДИНЕ**

*Кургин С. П., Тарасов Б. Г., Фаткуллин Н. Ф.,
Асеева Р. М.*

Изучены температурные и полевые зависимости скорости электронной спин-решеточной релаксации в образцах поли-2-метил-5-этинилпиридина, пиролизованного при различных температурах. Экспериментальные данные интерпретируются с точки зрения теоретических расчетов, предсказывающих различный характер этих зависимостей для полимеров линейной и слоистой структуры. Результаты обсуждения сравниваются с данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

К настоящему времени опубликовано всего несколько работ, посвященных исследованию электронной спин-решеточной релаксации в полимерах с сопряженными связями. При этом все еще остается открытым вопрос о природе спин-фононной связи, определяющей процессы спин-решеточной релаксации в полимерах. Предложенные в ранних работах [1, 2] механизмы релаксации (модуляция эффективного магнитного момента вращательными колебаниями радикала, модуляция сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона колебаниями полимерной цепи) не в состоянии даже качественно объяснить всей совокупности экспериментальных данных, а при количественной оценке времени спин-решеточной релаксации T_1 , выполненной на основании этих механизмов, получается значение, отличающееся от наблюдаемого на несколько порядков.

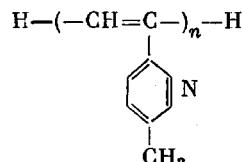
Данная работа посвящена изучению ЭПР и электронной спин-решеточной релаксации в пиролизованных образцах поли-2-метил-5-этинилпиридида (ПЭП). Последний является аналогом полифенилацетилена (ПФА).

Однако естественно, что наличие электронодонорного атома азота с неподеленной парой электронов в ароматическом кольце, сопряженном с двойной углерод-углеродной связью полиеновой цепи, должно сказываться на физических и химических свойствах полимера.

Поэтому по аналогии с ранее проведенной работой [3] представляло интерес изучить полевую и температурную зависимости скорости спин-решеточной релаксации в пиролизованных при различных температурах образцах ПЭП, попытаться дать объяснение наблюдаемым экспериментально закономерностям, сопоставить полученные результаты с данными по структуре пиролизованного ПЭП.

2-Метил-5-этинилпиридин ($T_{пл}=51^\circ$, $T_{кип}=80-85^\circ$ (2660 Па)) полимеризовали в колбе при слабом токе азота и интенсивном перемешивании при $170\pm1^\circ$ в течение 15 ч. После двухкратного переосаждения из 10%-ного бензольного раствора в петролейный эфир и высушивания при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы получен полимер с $M_n=1600$.

Элементный состав и ИК-спектр образца соответствуют предполагаемому строению полимера



Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что макромоле-

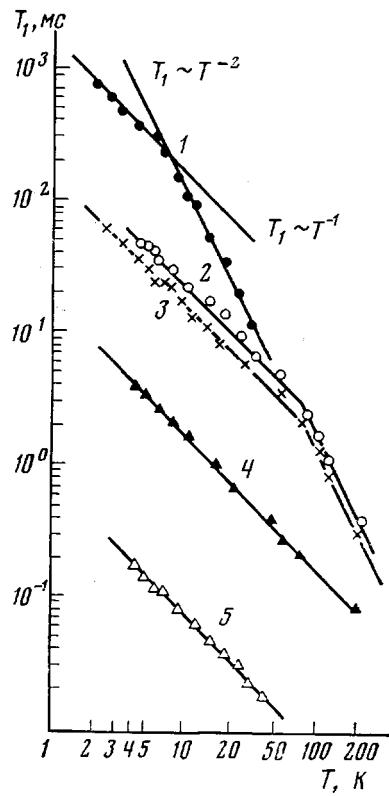


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для образцов ПЭПТ-200 (1), ПЭПТ-250 (2), ПЭПТ-300 (3), ПЭПТ-350 (4), ПЭПТ-400 (5) на частоте 28,8 ГГц

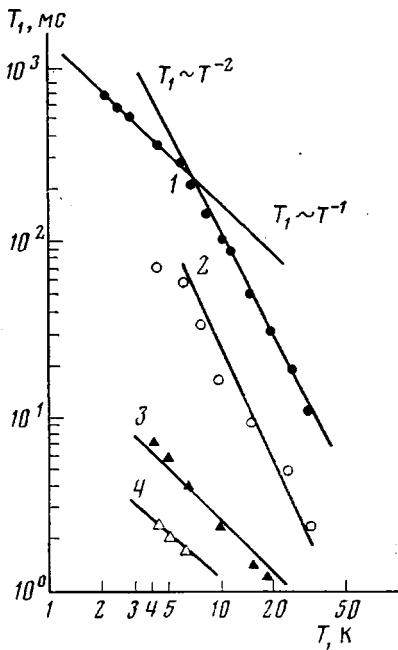
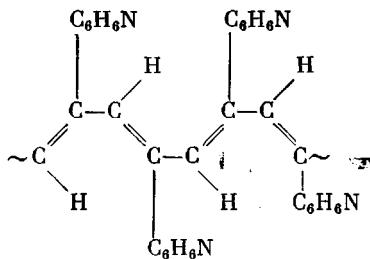


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для образцов ПЭПТ-200 на частотах 28,8 (1) и 9,7 ГГц (2) и ПЭПТ-350 на частотах 28,8 (3) и 9,7 ГГц (4)

кулы ПЭП имеют преимущественно транс-S-цисоидную конфигурацию



Области ближнего порядка соответствуют ячейке, в которой по высоте объединены две полиеновые цепи, а в плоскости макромолекул три звена. Расстояние между цепями молекул составляет 1,26–1,40 нм в зависимости от взаимного расположения заместителей, расстояние между параллельными плоскостями молекул колеблется от 0,37 до 0,46 нм из-за некомпланарности полиеновой цепи вследствие поворотов звеньев относительно оси молекулы и сдвига цепей относительно друг друга [4].

Образцы ПЭП подвергали термической обработке в интервале температур 200–500°. Для этого 0,2–0,3 г исходного ПЭП помещали в стеклянную или кварцевую ампулу объемом ~8 см³. Ампулы вакуумировали при 2,66 Па, отпаявали и помещали в предварительно нагретую до заданной (с точностью ±20°) температурой печь, где выдерживали в течение 2 ч. После вскрытия ампулы жидкую фракцию в пиролизованных образцах удаляли прогреванием на водяной бане до ее полного испарения.

Спектры ЭПР исследуемых образцов ПЭП были записаны при комнатной температуре на спектрометре THN-251 фирмы «Thomson-Houston» на частоте ≈9,5 ГГц. Спектр ЭПР образцов состоит из одиночной линии с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона. Из анализа спектров определена ширина линии, вычислена концентрация парамагнитных центров для каждого из образцов. В качестве эталона при определении концентрации парамагнитных центров был использован

стандартный образец ДФПГ (изготовлен во ВНИИФТРИ) с абсолютной концентрацией $2,7 \cdot 10^{16}$ парамагнитных центров. Время электронной спин-решеточной релаксации T_1 , измеряли методом импульсного насыщения на частоте 28,8 ГГц в диапазоне температур 4,2–200К. Длительность насыщающих импульсов в ходе измерений варьировали от 10 мкс до 10 мс. Экспериментально была определена температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации $T_1(T)$ для ПЭП, пиролизованных при температуре 200–400°¹ (рис. 1). Для образцов ПЭПТ-200 и ПЭПТ-350 температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации была снята также на частоте 9,7 ГГц (рис. 2).

Методом спинового эха было определено время спин-спиновой релаксации T_2 при температуре жидкого азота (≈ 77 К) для образца ПЭПТ-400. Оно оказалось равным $T_2 \approx 1$ мкс $\pm 10\%$. Можно ожидать, что и для других образцов ПЭПТ время T_2 имеет тот же порядок².

Параметры сигнала ЭПР и значения T_1 , полученные при гелиевой температуре для различных образцов ПЭПТ, приведены в таблице.

Данные спектров ЭПР и времена спин-решеточной релаксации образцов ПЭП, пиролизованных при различных температурах

Образец	Концентрация парамагнитных центров, спин/грамм	Ширина линии ΔH , Г	T_1^* , мс
ПЭПТ-200	$1,5 \cdot 10^{17}$	9,0	380,0
ПЭПТ-250	$3,5 \cdot 10^{17}$	9,0	48,0
ПЭПТ-300	$4,5 \cdot 10^{17}$	7,0	36,0
ПЭПТ-350	$2,0 \cdot 10^{18}$	5,5	4,2
ПЭПТ-400	$1,3 \cdot 10^{19}$	4,2	0,2

* $T=4,2$ К, $f=28,8$ ГГц.

Приведенные результаты дают представление о наблюдаемых температурной, полевой, и концентрационной зависимостях времени спин-решеточной релаксации T_1 в исследованных образцах ПЭП. Как видно из рис. 1, для образцов ПЭПТ-200, ПЭПТ-250 и ПЭПТ-300 на зависимости $T_1(T)$ можно выделить два участка: $T_1^{-1} \sim T$ в области низких и $T_1^{-1} \sim T^2$ в области более высоких температур. Отметим, что температура, при которой происходит переход с линейного на квадратичный участок, меняется от образца к образцу, возрастаая для полимеров с более высокой температурой пиролиза. Так, для ПЭПТ-200 $T_{\text{пер}} \approx 8$ К, для ПЭПТ-250 и ПЭПТ-300 переход наблюдался в области 65 и 78 К соответственно. Отсутствие аналогичного перехода в исследованном интервале температур для полимеров, пиролизованных при 350 и 400°, можно объяснить тем, что для них такой переход должен наблюдаваться при более высоких температурах, измерение времен релаксации для которых оказывается практически невозможным из-за малой интенсивности сигнала. При исследовании спин-решеточной релаксации в образцах пиролизованного полифенилацетилена (ПФАТ) подобный переход наблюдался при $T_{\text{пер}} = 130$ К для ПФАТ-400 и при $T_{\text{пер}} = 200$ К для ПФАТ-440 [3].

Полученные экспериментально данные могут быть объяснены на основе представлений, развитых в работе [5], где сделана попытка построить теорию спин-решеточной релаксации в пиролизованном ПФА. В этой работе сделано предположение, что фактором, определяющим процессы спин-решеточной релаксации, является микроскопическая неоднородность образца, заключающаяся в наличии плоских ароматических слоев, образовавшихся в процессе пиролиза, и в сильной анизотропии межатомных взаимодействий. При этом предполагалось, что взаимодействие атомов, принадлежащих различным слоям, настолько слабо, что колебательные кванты решетки, поляризованные в плоскости ароматических слоев, фактически являются слабо взаимодействующими колебаниями макромолекул, лежащих в различных слоях. Вследствие этого такие колебания прак-

¹ Эти образцы в дальнейшем обозначены ПЭПТ, где цифра указывает температуру пиролиза.

² Авторы благодарны И. Н. Куркину и К. П. Чернову, выполнившим измерения на частоте 9,7 ГГц, а также В. И. Шлепкину за измерения T_2 методом спинового эха.

тически не коррелируют друг с другом и относительные смещения атомов различных слоев по порядку величины равны абсолютным. В работе [5] показано, что в этой ситуации становится эффективным релаксационный механизм Валлера — модуляция тепловыми колебаниями решетки магнитных диполь-дипольных взаимодействий.

Ниже приведем результаты расчетов вероятностей релаксационных переходов для спин-решеточной релаксации радикалов в линейных полимерах, которые могут быть использованы для объяснения экспериментальных результатов, наблюдавшихся в нашем случае.

Решетку линейного полимера моделировали решеткой сильно анизотропного одномерного кристалла. Теория колебаний решеток подобных структур построена в работе [6]. При этом предполагалось, что начиная с частот порядка $\omega \approx 10^9 - 10^{10}$ Гц ветвь продольных колебаний линейных макромолекул становится квазиодномерной.

В этих предположениях для вероятностей прямых W_D и рамановских W_R релаксационных переходов могут быть получены следующие соотношения:

$$W_D = \frac{4\pi\beta^4 ckT}{\hbar^2 \mu_0 \Omega \omega_0^2} \sum_i R_{ij}^{-8} \quad (1)$$

$$W_R = \frac{4\pi \cdot 10^2 c k^2 T^2}{\hbar^2 \mu_0^2 \Omega^2 \omega_0^2 \omega_1} \sum_j R_{ij}^{-10},$$

где c — относительная концентрация парамагнитных центров в образце; Ω — максимальная частота продольных акустических колебаний макромолекул; μ_0 — масса мономерного звена макромолекулы; ω_0 — частота Ларморовской прецессии радикала ($\omega_0 > \omega_1$); R_{ij} — расстояния между углеродными атомами макромолекул; k , \hbar — постоянные Больцмана и Планка, β — магнетон Бора, T — температура.

В соотношениях (1) обращает на себя внимание слабая зависимость вероятности рамановских процессов от температуры, а также то, что W_D и W_R обратно пропорциональны квадрату величины магнитного поля $H = \hbar\omega/g\beta$, что является следствием квазиодномерности продольных колебаний решетки полимера.

Из соотношений (1) видно, что отношение вероятностей рамановских и прямых процессов равно

$$\frac{W_R}{W_D} \sim \frac{10^2 kT}{\mu_0 \Omega \omega_1} \cdot \frac{1}{R_0^2} \quad (2)$$

где R_0 — величина порядка расстояния между линейными молекулами полимера.

Примем для оценки $\mu_0 \approx 10^{-23} n$ (г), $\Omega \approx 10^{14}$ Гц, $R_0 \approx 0,35$ нм. Тогда

$$\frac{W_R}{W_D} \sim \frac{10^{10}}{n \omega_1} \cdot T$$

где n — число атомов углерода в молекулярном звене.

Отсюда можно ожидать, что для высокополимеров, у которых $n \omega_1 \approx 10^{10}$ Гц, рамановские процессы спин-решеточной релаксации становятся эффективными уже в области гелиевых температур.

В процессе высокотемпературного пиролиза происходит взаимодействие макромолекул с образованием преимущественно слоистой структуры [7] и в этой ситуации спектр продольных колебаний макромолекул естественно рассматривать как квазидвумерный. В работе [5] в предположении двумерной структуры пиролизованного ПФА было найдено, в частности, что отношение

$$W_R/W_D \approx (10^{-2} - 10^{-3}) \cdot T$$

При этом вероятности релаксационных переходов в отличие от спин-решеточной релаксации в случае линейных макромолекул характеризуются

иной полевой зависимостью

$$W_D \sim \omega_0^{-1} T \quad W_R \sim \omega_0^{-1} T^2, \quad (3)$$

причем рамановские процессы спин-решеточной релаксации становятся доминирующими лишь при температурах, превышающих 100К, что и наблюдали экспериментально [3]. Отметим, что спин-решеточная релаксация в ионных кристаллах характеризуется качественно иной полевой и температурной зависимостью

$$W \sim A \omega_0^2 T + BT^2 \quad \text{или} \quad W \sim A \omega_0^4 T + BT^2, \quad (4)$$

при этом рамановские процессы преобладают уже с температуры $T \approx 10\text{K}$.

Таким образом, мы приходим к заключению, что полевая и температурная зависимости вероятностей релаксационных переходов в полимерах определяются характером спектра колебаний решетки и характером анизотропии межатомных взаимодействий отдельных макромолекул, а следовательно, в какой-то степени связаны со структурой полимера.

Из данных рис. 2 можно сравнить полевую зависимость времени спин-решеточной релаксации, наблюдавшуюся для образцов ПЭПТ-200 и ПЭПТ-350. Видно, что с повышением температуры термообработки вид полевой зависимости заметно меняется: для ПЭПТ-200 $T_1 \sim \omega_0^{1.65}$, тогда как для ПЭПТ-350 эта же зависимость близка к линейной, что свидетельствует о заметном изменении структуры образца. Если у ПЭПТ-200 наряду с участками, характеризующими наличием ароматизированных слоев, еще сохраняется в основном линейная структура, то у ПЭПТ-350 процесс сшивания макромолекул с образованием слоистой структуры, по-видимому, уже в основном закончен. Об этом же свидетельствует и смещение в область более высоких температур точки перехода от прямых к комбинационным процессам релаксации у образцов с температурой пиролиза $T \geq 350^\circ$ (см. рис. 1).

Анализ данных ИК-спектроскопии и элементного анализа позволяет подтвердить эти выводы, свидетельствуя вместе с тем о том, что наличие атома азота в ароматических кольцах заместителя полиеновой цепи ПЭП обуславливает принципиально иной по сравнению с ПФА механизм пиролиза полимеров с сопряженными связями.

В случае ПФА наблюдали взаимодействие полиеновых цепей по механизму реакции Дильса — Альдера. Последующее отщепление бензола ведет к ароматизации структуры [8].

В случае ПЭП с взаимодействием полиеновых цепей, вероятным уже при температурах $\sim 250^\circ$, конкурирует реакция разрыва связей C—N пиридинового кольца. Последняя интенсивно протекает при температурах выше 300° . При сохранении полос, характерных для группы CH_3 , связанной с пиридиновым кольцом (ν_{CH_3} в области 2970, 2930 и 2865 cm^{-1} , δ_{CH_3} в области $1455, 1390 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3)), наблюдалось существенное уменьшение оптической плотности полос, характерных для колебаний связей ароматических колец. В частности, ослабляются полосы валентных колебаний

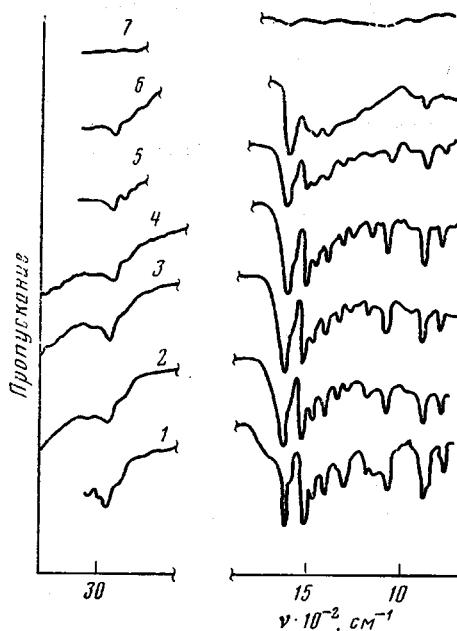


Рис. 3. ИК-спектры образцов исходного ПЭП (1) и пиролизованных при различных температурах ПЭПТ-200 (2), ПЭПТ-250 (3), ПЭПТ-300 (4), ПЭПТ-350 (5), ПЭПТ-400 (6) и ПЭПТ-500 (7)

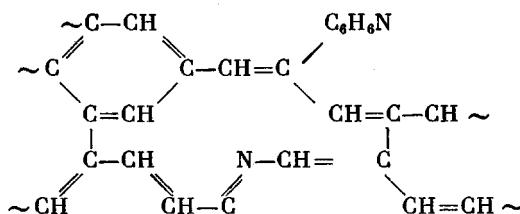
связей C=C при 1500 см⁻¹, скелетных колебаний связей кольца при 1040 см⁻¹, внеплоскостных деформационных колебаний при 840 и 745 см⁻¹, характерных для ароматических колец. В то же время интенсивность полосы при 1600 см⁻¹, на которой при T=350° четче проявляется плечо при 1640 см⁻¹, остается довольно высокой вплоть до 400°. Указанные полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям связей C=C и C=N пиридинового кольца, сопряженного с двойными углеродными связями полиеновой цепи, а также к валентным колебаниям сопряженных связей C=C и C=N ациклических полиеновых фрагментов.

Анализ динамики изменения D_{1500}/D_{1390} , D_{1040}/D_{1390} , и также D_{1600}/D_{1390} по мере увеличения температуры обработки ПЭП подтверждает сделанный вывод. Так, значение D_{1500}/D_{1390} уменьшается с 1,69 до 0,74 при повышении температуры с 300 до 400°. Это соответствует степени раскрытия пиридиновых колец $\tau=56\%$ к исходному значению при 400°. Примерно такая же величина ($\tau=50\%$) получается из анализа изменения оптических плотностей D_{1040}/D_{1390} .

С другой стороны, данные элементного анализа образцов ПЭПТ свидетельствуют о том, что содержание азота при термообработке меняется незначительно: уменьшается с 11,9% у исходного ПЭП до 11,26% у ПЭПТ-300 и 9,96% у ПЭПТ-500.

Разрыв связей C-N пиридиновых колец скорее всего индуцируется парамагнитными центрами полимера или радикалами, образующимися в ходе деструкции основной цепи макромолекулы ПЭП.

Фрагменты, возникающие при раскрытии пиридиновых колец, способны участвовать в интер- и интрамолекулярном спшивании полиеновых звеньев, образуя сетчатую структуру преимущественно ациклического типа



Большой фон рассеяния на ИК-спектре ПЭПТ-500, отсутствие разрешения многих полос, наличие которых еще следовало ожидать, подтверждают высокую степень спшивки полимера.

Таким образом, мы видим, что результаты, полученные традиционными методами исследования структуры полимеров, находятся в полном согласии с выводами, сделанными из анализа данных ЭПР-релаксации.

В заключение авторы благодарят Л. К. Аминова за интересные и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров И. В., Жидомиров Г. М. Ж. эксперим. и теорет. физики, 1961, т. 41, вып. 1 (7), с. 127.
2. Александров И. В., Кессених А. В. Физика твердого тела, 1964, т. 6, вып. 4, с. 1006.
3. Соловьев Б. В., Тарасов Б. Г., Асеева Р. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 147.
4. Асеева Р. М., Котова А. В., Белова Г. В., Казаков М. Е., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1092.
5. Фаткулин Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 816.
6. Либшиц И. М. Ж. эксперим. и теорет. физики, 1952, т. 22, вып. 4, с. 4475.
7. Овчинников А. А., Белый А. А. В кн.: Физика молекул. Киев: Наукова думка, 1976, вып. 3, с. 3.
8. Берлин А. А., Черкашин М. И., Кисилица П. П., Кушнерев М. Я. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 1, с. 45.

**ELECTRON SPIN-LATTICE RELAXATION IN PYROLYZED
POLY-2-METHYL-5-ETHYNYL PYRIDINE**

Kurzin S. P., Tarasov B. G., Fatkullin N. F., Aseeva R. M.

S u m m a r y

The temperature and field dependences of the rate of electron spin-lattice relaxation in poly-2-methyl-5-ethynylpyridine samples pyrolyzed at various temperatures have been studied. The experimental data are interpreted from the view-point of theoretical calculations predicting the different character of these dependences for polymers with linear and laminate structure. The results of discussion are compared with the data of elemental analysis and IR-spectroscopy.
