

15. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. К., Уриков Э. У. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 244.
16. Henley D. // Arkiv. kemi. 1962. В. 18. S. 327.
17. Saito M. // Polymer. 1983. V. 15. № 3. P. 213.
18. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперин Е. Г., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 6. С. 1424.
19. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
20. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперин Е. Г., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 28. № 1. С. 24.
21. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1663.
22. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
23. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 857.
24. Перцин А. И., Нугманов О. К., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 10. С. 2147.
25. Каучур В. Г., Жбанков Р. Г. // Тез. докл. XVI годичной науч. конф. НИИХТЦ, Ташкент, 1981. С. 16.
26. Каучур В. Г. Тез. докл. V Всесоюз конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. С. 27.
27. Grican V. N., Zbankov R. G., Kacur V. G. // Acta Polymerica. 1982. В. 31. S. 20.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28.12.88

УДК 541.64:537.311.33

© 1989 Х. М. Гафуров

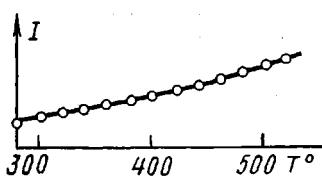
АНТИПАРАМАГНЕТИЗМ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Путем термообработки при различных температурах смеси ПАН и антрацена (50% по массе) получены вещества, обладающие магнитными свойствами, отличающимися от закона Кюри. Это выражается в увеличении интенсивности линии ЭПР при повышении температуры образца. При охлаждении образца до 77 К интенсивность линии ЭПР растет медленнее по сравнению с законом Кюри. На основании анализа полученных результатов, а также результатов других авторов предлагается называть данное явление антипарамагнетизмом.

Органические макромолекулы обладают интересными физическими и физико-химическими свойствами, отсутствующими в их отдельных звеньях. Одним из таких свойств является появление магнитного момента в полисопряженных системах, выражавшегося в возникновении узкой синглетной линии ЭПР поглощения. В термообработанном ПАН это обычный парамагнетизм, подчиняющийся закону Кюри [1]. В полифенилацетилене (ПФА) [2] и в термообработанном комплексе ПАН – антрацен [3] наблюдается магнетизм, не подчиняющийся закону Кюри, что выражается в увеличении интенсивности узкой синглетной линии ЭПР с повышением температуры образца. Данный эффект получил название «термовозбужденный парамагнетизм» [4].

Цель настоящей работы – сообщение о результатах исследования температурной зависимости магнитных свойств веществ, образующихся в процессе пиролиза комплекса ПАН – антрацен. Исследованные вещества получали термообработкой смеси ПАН и антрацен в вакуумированных ампулах по методике [3]. Вакуумирование, нагревание и охлаждение образца проводили в резонаторе радиоспектрометра непосредственно в процессе измерения.

На рисунке представлена температурная зависимость интенсивности I линии ЭПР полупроводника на основе ПАН, термообработанного при



Температурная зависимость интенсивности линии ЭПР комплекса, термообработанного при 300°. Сплошная линия – расчет по формуле (1) при $E=0,15$ эВ, точки – экспериментальные данные

300°. Там же приведена вычисленная зависимость магнитной восприимчивости по формуле

$$I = CT^{-1} \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где $E=E_1+E_2$; E_1 – энергия активации, связанная с десорбцией газов; E_2 – энергия активации, обусловленная изменением количества магнитных центров с температурой. После обезгаживания образца под давлением 10^{-3} Па при 240° активации E_1 теряет смысл, и в выражении (1) $E=E_2$. Аналогичные зависимости интенсивности сигнала ЭПР от температуры получены и для веществ с более высокой температурой термообработки (ТТО). В табл. 1 приведены значения E_2 для комплекса с различной ТТО, полученные в работе [3]. Там же даны значения времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации магнитных центров, измеренных при комнатной температуре методом насыщения. Отклонения от закона Кюри наблюдаются во всех исследованных образцах комплекса, а также при измерении температурных зависимостей сигнала ЭПР фракций П-2, П-3 и П-4 продуктов термолиза антрацена [6]. В табл. 2 представлены значения коэффициента N , показывающие отношение интенсивности линии ЭПР при 77 К I_2 к ее значению I_1 при 300 К. Из этих данных следует, что наблюдаемые зависимости $I(T)$ фракций П-2, П-3 и П-4 [6] отличаются от закона Кюри.

Полученные результаты можно объяснить исходя из представлений, выдвинутых в работе [5], согласно которым возникновение магнитного момента в органических веществах связано с образованием блоков сопряжения, где реализуются ион-радикальные состояния из-за выхода связанных блоков из компланарности. Рассмотрим с этой точки зрения меха-

Таблица 1

Среднее время релаксации магнитных центров термообработанного комплекса ПАН – антрацен и энергия активации E_2

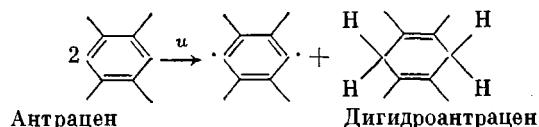
| ТТО, °C | Концентрация магнитных центров $c \cdot 10^{-19}$, спин/г | Ширина линии, э | E_2 , эВ | $T_1 \cdot 10^4$, с | $T_2 \cdot 10^3$, с | $(T_1 \cdot T_2)^{1/2} \cdot 10^6$, с |
|---------|--|-----------------|------------|----------------------|----------------------|--|
| 300 | 7,5 | 18,0 | 0,12 | 14,0 | 3,8 | 2,3 |
| 400 | 9,9 | 8,6 | 0,06 | 9,5 | 9,0 | 2,9 |
| 500 | 15,0 | 3,8 | 0,03 | 5,7 | 14,0 | 2,8 |

Таблица 2

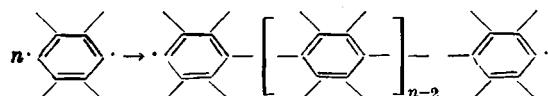
Значения квадрата среднего времени релаксации $T_1 \cdot T_2$ магнитных фракций продукта термолиза антрацена

| Фракция | Концентрация магнитных центров $c \cdot 10^{-19}$, спин/г | Ширина линии (э) при 77/300 К | $(T_1 \cdot T_2) \cdot 10^{13}$, с ² | | $N = \frac{I_2}{I_1}$ |
|---------|--|-------------------------------|--|------------------------|-----------------------|
| | | | на воздухе при 300 К | в вакууме при 77/300 К | |
| П-1 | 0,0017 | – / 8,0 | 110,0 | – / 68 | – |
| П-2 | 0,45 | 10,5/7,2 | 21,0 | 7600/33 | 2,3 |
| П-3 | 2,40 | 8,1/5,6 | 5,8 | 7,4/2,5 | 3,0 |
| П-4 | 5,0 | 7,0/4,8 | – | 3,8/0,55 | 2,8 |

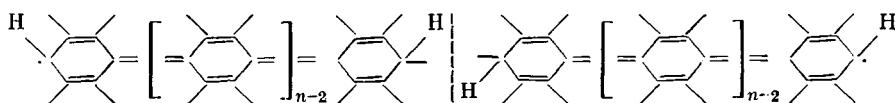
низм термического превращения полисопряженных систем на примере дегидрополиконденсации антрацена. В процессе термообработки антрацена образуются блоки сопряжения по следующей схеме. Вначале происходит дегидрирование антрацена с образованием радикала. Водород переходит в газообразное состояние или образует дигидроантрацен



Во второй стадии из радикалов образуется олигомер антрацена



Далее происходит переход блоков сопряжения в возбужденные биаромадикалы и стабилизация ион-радикальных структур вида



Данный процесс осуществляется в реакционном комплексе в процессе квазирадикальной полимеризации. При этом блоки сопряжения выходят из компланарности в результате взаимодействия групп, находящихся вблизи активных центров (на схеме показано штриховой линией). Благодаря антипараллельному расположению спинов неспаренных электронов в таких блоках — ассоциатах при низких температурах их вклад в магнитную восприимчивость мал. С повышением температуры кинетическая энергия молекул возрастает и когда колебательная энергия блоков превышает энергию связи между ними, происходит разрыв связи блоков. В результате нарушения антипараллельности спинов электронов появляется дополнительный магнитный момент. С ростом температуры величина дополнительного магнитного момента возрастает. Так как в рассматриваемых органических веществах отсутствуют обменные взаимодействия, невозможно образование доменов с антипараллельными спинами, поэтому обсуждаемое явление нельзя классифицировать как антиферромагнетизм.

Образование кластеров, состоящих из двух или более магнитных центров, в ПФА было установлено в работе [7]. В этой работе отмечается, что внутри кластеров обменный интеграл становится значительным, причем условием образования кластеров считается передача возбуждения от одного магнитного центра к другому за время T_2 более короткое по сравнению со временем спин-решеточной релаксации T_1 , т. е. выполнение условия $T_1 \gg T_2$. В ПФА это условие выполняется достаточно хорошо при 4,2 К: для ПФА с ТТО=500° $T_2 = 0,7 \cdot 10^{-6}$ с, $T_1 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ с. Образование кластеров в гетерогенных электропроводящих материалах было установлено также в работе [5]. Как видно из данных табл. 1, условие $T_1 \gg T_2$ в термообработанном комплексе ПАН – антрацен выполняется достаточно хорошо.

Таким образом, можно считать, что эффект отклонения от закона Кури характерен не для отдельного вещества, а для целого класса органических соединений. Термин «термовозбужденный парамагнетизм», присвоенный этому явлению, представляется не совсем удачным, так как магнетизм данного рода существует при комнатной температуре и даже при более низких температурах по сравнению с комнатной. Кроме того, такое название не вписывается в общепринятую структуру терминов. По-

этому предлагаем обсуждаемый тип магнетизма называть антипарамагнетизмом. В таком случае энергия активации E_2 возникновения магнетизма при нагревании вещества имеет смысл энергии связи соседних магнитных центров или энергии образования кластера. С этой точки зрения становится понятным уменьшение E_2 (табл. 1) по мере роста ТТО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nechtschein M. // J. Polymer Sci. 1964. № 4. P. 1367.
2. Колесникова В. В., Клиншот Э. Р., Колинов О. В., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1468.
3. Магрупов М. А., Юнусов А. Х., Гафуров Х. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 381.
4. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 1835.
5. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2429.
6. Берлин А. А., Гафуров Х. М., Магрупов М. А., Юнусов А. Х. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1465.
7. Альтшулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 12. С. 920.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
29.12.88

УДК 541.64:543.422.27

© 1989 С. П. Курзин, Б. Г. Тарасов

ЭПР И ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАСТВОРИМЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Полиацетилен – один из наиболее интересных представителей класса полимеров с сопряженными связями. Обладая рядом необычных физико-химических свойств, он перспективен для использования в различных областях техники. Для упрощения процесса переработки полиацетилена в пленки и необходимых для практического применения изделия в настоящее время разрабатывают способы получения растворимого полиацетилены.

В работах [1, 2] предложен новый метод получения растворимого полиацетилены (ПАЦ), основанный на полимеризации ацетилена в растворе поливинилбутираля (ПВБ) на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$. Использование ПВБ позволяет получать растворимые композиции в широком диапазоне соотношения концентраций ПАЦ – ПВБ (от ~15 до ~70 вес. % ПАЦ).

В настоящей работе исследованы спектры ЭПР, а также измерены времена спин-решеточной релаксации (СРР) парамагнитных центров (ПМЦ) на пленках, полученных из растворов композиций ПАЦ с ПВБ.

Исследованные композиции с различным процентом содержания ПАЦ (таблица) синтезированы в ИФХ АН СССР по методике, описанной в работах [1, 2]. По данным ИК-спектров, ПАЦ в этих композициях содержит ~85% *цис*- и ~15% *транс*-изомеров. Спектры ЭПР записаны на приборе ТН-251 («Thomson») на частоте ~9,3 ГГц при комнатной температуре. Спектр ЭПР исходных образцов состоит из узкой линии с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона. Из анализа спектров определена ширина линии ΔH_{pp} и путем сравнения с эталонным образцом вычислена концентрация ПМЦ для каждой из исследуемых композиций. Времена СРР T_1 измерены методом импульсного насыщения в диапазоне температур 4,2–30 K на частоте ~28,5 ГГц. Полученные результаты приведены в таблице. На примере композиции, содержащей 33,4% ПАЦ, изучали влияние термической *цис*-*транс*-изомеризации (температура отжига 463 K, длительность 10 мин) на параметры сигнала ЭПР и релаксационные характеристики ПМЦ.