

зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ от температуры в интервале 220–370 К появляется интенсивный максимум, характеризуемый широким спектром времен релаксации диполей и отсутствием температурного смещения с ростом частоты электрического поля (рис. 1, кривая 5). После длительного прогревания (до 4 ч при 370–390 К он исчезает или значительно уменьшается).

Изменения $\operatorname{tg} \delta$ со временем, по-видимому, происходят из-за адсорбции влаги блок-сополимеров [5]. ИК-спектры также показывают наличие некоторого количества ОН-групп (полосы поглощения в области 3400, 3600 и 1630 см^{-1}) в рассматриваемых блок-сополимерах.

Авторы благодарят сотрудников ИНЭОС АН СССР Б. Г. Завина и А. Ю. Рабкину за предоставленные образцы силоксановых блок-сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оболонкова Е. С., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 460.
2. Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1746.
3. Панкратова Л. Н. // Радиолиз полиорганосилоксанов: Обзор, информ. М., 1980. С. 37.
4. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 492.
5. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартиросов В. А., Квачев Ю. П. // Композиционные полимерные материалы. 1984. № 22. С. 35.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20.07.89

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:543.422.27

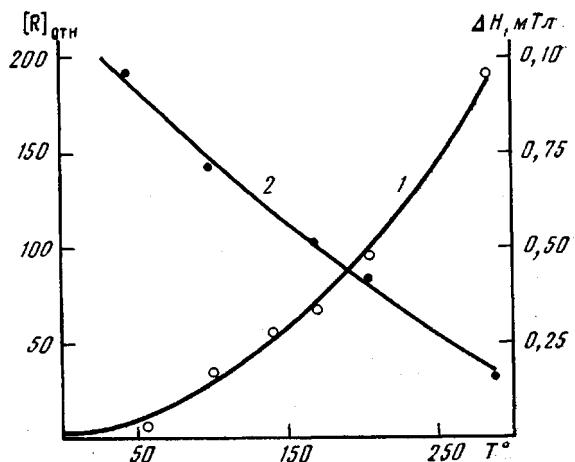
© 1990 г. Е. И. Сулейманова, М. К. Керимов, Б. А. Сулейманов,
М. М. Ахмедов, Х. Б. Гезалов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛАЗМОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ПОЛИАЦЕТОНИТРИЛА

Исследованы парамагнитные свойства полимерных пленок на основе ацетонитрила, полимеризованного в тлеющем разряде постоянного тока. Показано, что с повышением температуры подложки, на которой осаждались пленки, изменения ширины и формы линий ЭПР, а также концентрации парамагнитных центров соответствуют увеличению степени полисопряжения и размеров молекулярных ассоциатов, обусловливающих парамагнетизм полимера. Данные подтверждаются анализом ИК-спектров пленок.

В последнее время получил распространение метод плазменной полимеризации с целью получения тонких полимерных пленок, обладающих полупроводниковыми свойствами [1–4]. Не малое место среди них занимают и полимеры с системой сопряжения (ПСС) [3–6]. Проводя полимеризацию в плазме тлеющего разряда, можно получить полимерные пленки, характеризующиеся отсутствием в них каких-либо посторонних примесей, что позволяет облегчить процесс исследования полученных материалов. Неотъемлемой чертой ПСС является парамагнетизм [7]. Однако детальное изучение этого свойства в плазмополимеризованных ПСС не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию парамагнитных центров в полимерных пленках, полученных в плазме тлеющего разряда.



Зависимость концентрации ПМЦ $[R]_{\text{отв}}$ (1) и ширины линии ΔH сигнала ЭПР поликацетонитрила (2) от температуры синтеза полимера

Мономером служил ацетонитрил $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, предварительно высущенный K_2CO_3 (отсутствие акрилонитрила в мономере проверялось спектрофотометрическим методом). Полимеризацию проводили на постоянном токе в стандартной вакуумной установке ВУП-4 под колпаком с использованием системы «плоский конденсатор» [8]. Условия плазменной полимеризации ацетонитрила: режим полимеризации статический, расстояние между электродами 10 мм, ток разряда 6 мА, основное давление $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., давление мономера 15 мм рт. ст., температура подложки 50–300°, продолжительность процесса 5 мин. В качестве подложек использовали медные пластинки с электрохимически осажденным никелем и полированные пластины кремния. Спектры ЭПР плазмополимеризованных пленок поликацетонитрила регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1306.

Пленки полимера, полученного плазмохимической полимеризацией ацетонитрила, были окрашены в коричневый цвет, причем глубина окраски находилась в прямой зависимости от температуры подложки, на которой осаждался полимер. Спектры ЭПР полученных пленок представляли собой одиночную линию, ширина и значение g -фактора которой ($g \sim 2,00$) позволили отнести образующийся полимер к ПСС.

Об образовании сопряженной системы свидетельствуют данные температурных зависимостей концентрации ПМЦ и ширины линии ЭПР-сигнала, приведенные на рисунке. ЭПР-измерения показали, что изменение температуры получения полимера от 50 до 300° приводит к увеличению концентрации ПМЦ от 10^{18} до 10^{20} спин/г при одновременном уменьшении ширины линии сигнала ЭПР от $\sim 1,00$ до $\sim 0,15$ мТл. Однако следует отметить, что вопрос о механизме образования ПМЦ и природе собственного парамагнетизма ПСС до сих пор остается открытым. Наблюдаемый парамагнетизм в ПСС обусловлен тем, что в процессе формирования ПСС в результате межмолекулярного взаимодействия образуются ассоциаты, которые и способствуют появлению ПМЦ за счет выигрыша в энергии [9–11], т. е. парамагнетизм в ПСС присущ не отдельным частицам, а является результатом колективного взаимодействия макромолекул. С этой точки зрения можно предположить, что в процессе плазмохимической полимеризации поликацетонитрила при повышении температуры подложки происходит увеличение степени сопряжения и рост областей более тесного взаимодействия макромолекул. В пользу роста областей полисопряжения при повышении температуры подложки говорят не только увеличение концентрации ПМЦ и сужение сигнала ЭПР плазмополимеризованного поликацетонитрила. По мере повышения температуры получения полимера изменяется форма линии сигнала ЭПР, анализ которой производился по методу линейных анаморфоз [12]. Если

для полимера, полученного при 50°, характерна смешанная форма линии — в центре Лоренцова, на крыльях Гауссова, то для полимера, полученного при 300°, форма линии близка к Лоренцовской, что свидетельствует об увеличении обменного взаимодействия и, следовательно, о росте областей полисопряжения. Образование сопряженной системы в плазмополимеризованном полиацетонитриле подтверждается также ИК-исследованиями. Действительно, в ИК-спектрах полученного полимера обнаружено сильное поглощение в области 1600 cm^{-1} , соответствующее поглощению связей C=C и C=N. Образование C=N происходит за счет раскрытия тройной связи в $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, а образование C=C можно объяснить дегидрированием в процессе полимеризации (наличие молекулярного водорода в реакционном объеме зафиксировано газохроматографическим методом).

Таким образом, проводя плазмохимическую полимеризацию ацетонитрила при повышенных температурах, можно получить полимер с развитой системой сопряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masumi I. J.* // *J. Appl. Phys.* 1986. Pt. 1. V. 25. № 10. P. 1495.
2. *Yoshihito O., Katsuyki Y., Yoshizawa I.* // *Thin Solid Films.* 1987. V. 151. № 1. P. 71.
3. *Thomas Böben.* // *J. Phys. D.* 1988. V. 21. № 3. P. 503.
4. *Osada Y., Yu Q. S., Yasunaga H., Wang F. S., Chen J.* // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. № 3. P. 1476.
5. *Susuki S., Tasaka S., Miyata S.* // *Кобунси Ромбунсю.* 1984. V. 41. № 9. P. 493.
6. *Kampfrath G., Duschl D., Hamann C.* // *Phys. Stat. Sol. A.* 1986. V. 97. № 2. P. 619.
7. *Вах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1971.
8. *Виноградов Г. К.* // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 195.
9. *Любченко Л. С., Мисин В. М., Черепанова Е. С., Черкашин М. И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3085.
10. *Кожушнер М. А., Любченко Л. С., Черкашин М. И.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1404.
11. *Любченко Л. С., Кожушнер М. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2308.
12. *Воеводский В. В.* Физика и химия элементарных химических процессов. М., 1969.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию
02.08.89

УДК 541.64:537.5

© 1990 г. Н. Ф. Зализная, Г. В. Мавренкова, Б. Э. Давыдов,
Т. С. Журавлева

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА

Путем сополимеризации фенилацетилена с бромистым пропаргилом и полимеризации *n*-хлорфенилацетилена получены растворимые полимеры с различным содержанием компонентов и $M=(2-3) \cdot 10^5$. Изучена допирующая способность таких акцепторов, как FeCl_3 , $\text{Sn}(\text{Ph})_4$, SnCl_4 , тетрацианхинодиметана. Показано, что одним из путей допирования является присоединение фрагмента донанта (SnCl_3) к полимерным цепям.

Одним из наиболее эффективных путей управления электрофизическими свойствами полисопряженных систем (ПСС) является, как известно, легирование (допирование) последних электронодонорными или электроакцепторными добавками. Образующиеся комплексы с переносом заряда (КПЗ) являются обычно неустойчивыми, и повышение температуры приводит к их разрушению вследствие удаления донантов («выпотевания» и «воздонки») [1, 2]. Ранее нами был предложен метод управ-