

УДК 541.64:541.31

ПОЛИВИНИЛЕНА. III. СВОЙСТВА© С. В. Колесов^{1*}, В. Н. Салимгареева²

¹ Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450074, ул. Фрунзе, 32.
Тел./факс: +7 (347) 273 67 78.

*E-mail: kolesov@anrb.ru

² Институт органической химии УНЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450054, Проспект Октября, 71.
Тел./факс: +7 (347) 235 60 66.

Рассмотрены некоторые свойства поливиниленов, полученных в процессе дегидрохлорирования поливинилхлорида в условиях межфазного катализа. Обсуждается влияние структуры и морфологии поливиниленов на устойчивость к воздействию химических реагентов и высоких температур, на электрические и магнитные свойства поливиниленов, а также продуктов их термических превращений.

Ключевые слова: поливинилены, полиацетилены, степень упорядочения структуры, окисление, пиролиз, электропроводность, магнитная восприимчивость.

Поливинилены, получаемые различными способами, отличаются друг от друга структурой, морфологией, протяженностью блоков сопряжения в макромолекулах [1], что определяет и различие их химических и физических свойств.

Химические свойства поливиниленов. Физико-химические свойства поливиниленов обусловлены не столько числом π -электронов и размером макромолекул, сколько величиной эффективного сопряжения [2]. С увеличением длины сопряжения нуклеофильность полисопряженной системы повышается, что обуславливает повышение реакционной способности в реакциях с электрофильными реагентами (малеиновый ангидрид, галогены, молекулярный кислород и другие). В реакцию взаимодействия с малеиновым ангидридом вступают полиеновые соединения цисоидной конфигурации, получаемые полимеризацией ацетилена. Эту реакцию используют для установления структуры полиеновых цепей [2].

С малеиновым ангидридом взаимодействуют и поливинилены, получаемые дегидрохлорированием поливинилхлорида (ПВХ) под воздействием высоких температур и химических агентов [2]. Гидролиз полученного продукта приводит к появлению карбоксильных групп [3]. Продукт дегидрохлорирования может быть гидроксильрован также действием OsO_4 и надмуравьиной кислоты. Реакция идет до полного исчезновения полиеновых блоков [3].

Реакции замещения полимеризационного полиена, характеризующегося фибриллярной структурой, изучены недостаточно. Отмечалось, что при допировании полиацетилена бромом могут происходить химические реакции замещения или присоединения [4–5]. При пропускании хлора через суспензию этого полимера в CCl_4 образуется белый продукт, содержащий 64% галогена. При этом 85% хлора присоединяется к двойным связям, остальные 15% расходуются на замещение атомов водорода [2].

Полимеры с системой сопряжения двойных связей (ПСС) способны также присоединять водород. Каталитическое гидрирование полиацетилена

приводит к образованию сшитого продукта [6]. Нещитые и растворимые продукты получают в случае гидрирования полиацетилена, допированного щелочными металлами [7–8].

Поливинилены участвуют и в окислительно-восстановительных реакциях, которые происходят при их обработке сильными окислителями и восстановителями (йодом, бромом, AsF_5 , Na-нафталином) с целью существенного увеличения электропроводности [5].

Как известно, практическое использование полиацетилена осложняется тем, что он легко окисляется кислородом воздуха [9]. Окислению легко подвергается полимер, полученный как полимеризацией ацетилена [2, 10], так и дегидрохлорированием ПВХ [2]. В работах [11, 12] было установлено, что *цис*- или *транс*-(CH)_x на воздухе или в кислороде примерно за час подвергается необратимой окислительной деструкции. Предельное значение увеличения веса полиацетилена за счет поглощения (абсорбции) кислорода из воздуха при окислении при комнатной температуре составляет 35% [9], а получаемый продукт характеризуется формулой $[(C_2H_2)O_{0,9}]_n$.

Легкость процесса окисления зависит от морфологии полимера и изменяется в ряду: кристаллическая часть < аморфная составляющая < поверхность фибрилл [10]. Поглощение кислорода начинается на поверхности фибрилл, а затем проникает вглубь. Поливинилены глобулярной морфологии более стабильны к воздействию O_2 , чем полимер фибриллярной структуры [13]. Аморфный продукт дегидрохлорирования ПВХ алкоголями металлов со степенью превращения 99.6% легко окисляется на воздухе [2]. При высушивании на воздухе он окисляется так интенсивно, что нередко самовоспламеняется. Получающийся при дегидрофторировании в условиях межфазного катализа (МФК) порошкообразного поливинилиденфторида фторзамещенный сопряженный полиен устойчив к окислению на воздухе, в отличие от хлорсодержащих полиенов [14]. Устойчив к необратимому окислению и к присоединению по двойным связям и де-

* автор, ответственный за переписку

гидрохлорированный в таких же условиях сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом [15]. Это объясняют электроотрицательностью Cl-заместителей в полиеновых цепях.

Как показано в [16–18], на устойчивость поливиниленов, синтезируемых дегидрохлорированием гомо- и сополимеров винилхлорида в условиях МФК, к воздействию кислорода так же влияет их структура. Прирост веса аморфного полимера за счет присоединения кислорода воздуха за 24 часа достигает 2.3%. Способность поливинилена кристаллической структуры к окислению зависит от его плотности. Образец с плотностью 1.15–1.20 г/см³ взаимодействует с кислородом воздуха при комнатной температуре менее интенсивно, чем аморфный: прирост веса составляет 0.4%. В озон-кислородной смеси он так же, как и аморфный, возгорается. Полимер кристаллической модификации с плотностью 1.30–1.35 г/см³ не взаимодействует с кислородом воздуха, с озоном реагирует весьма слабо [17–18]. Вероятно, окисление контролируется диффузией кислорода, озона в образец. В полимере с высокой плотностью она затруднена.

Присутствие блоков сопряжения меньшей длины в макромолекулах аморфных поливиниленов, полученных из сополимеров винилхлорида с винилацетатом, приводит к снижению их реакционной способности в реакциях взаимодействия с кислородом [18]: прирост веса составляет 1.5%. Иная картина наблюдается в случае кристаллических поливиниленов. Полученные из сополимеров винилхлорида, несмотря на меньшую длину полиеновой последовательности, взаимодействуют с кислородом более интенсивно, чем продукт превращения ПВХ: прирост веса составляет 0.8 и 0.4% соответственно.

Для молекул, организованных в кристалл, их собственная реакционная способность, которая определяется строением электронной оболочки, оказывается менее существенной для реакции, чем способ упаковки, укладки в кристалл [19]. Диффузия в образец газа-окислителя более затруднена в совершенных кристаллических упаковках макромолекул поливинилена, полученного из ПВХ, по сравнению с полученным из сополимера винилхлорида и имеющим менее упорядоченную структуру с кристаллами гораздо меньших размеров.

Интенсивность окисления кристаллических поливиниленов, синтезированных межфазным дегидрохлорированием гомо- и сополимеров винилхлорида, ниже, чем у полученных полимеризацией ацетилена на катализаторах Латинжера (прирост веса за счет присоединения кислорода в течение суток к последнему оказывается выше 1.5%) и гораздо ниже, чем у полученного на катализаторах Циглера [16]. Окисление полимеризационного полиацетилена может протекать присутствующими в нем остатками катализатора. Большая устойчивость продукта превращения ПВХ к окислению объясняется большими размерами кристал-

лов. Полимер с большим размером кристаллитов, как известно [20], окисляется медленнее.

Морфология поливинилена влияет на устойчивость к воздействию не только химических агентов, но и высоких температур.

Термическая устойчивость поливиниленов.

Одно из характерных свойств ПСС, обусловленное снижением внутренней энергии системы при образовании полисопряжения, – повышенная термическая стойкость. Относительная стабильность присуща и полиацетилену: потери массы при 523 К не превышают 2%. Интенсивное разложение полимера наступает при 623–633 К [2].

Пиролиз полимеризационного полиацетилена достаточно полно изучен в плане идентификации выделяющихся продуктов [21–22], у полимерного остатка изучались только полупроводниковые свойства [23]. Состав пиролизованных продуктов исследован при термических превращениях поливиниленов, полученных межфазным дегидрохлорированием ПВХ и сополимеров винилхлорида с винилацетатом и винилхлорида с винилацетатом и виниловым спиртом [16–18, 24]. Показано влияние морфологии полимера на его термостабильность. Термическая дегградация макромолекул с отщеплением ее фрагментов в кристаллическом образце происходит с меньшей скоростью, чем в аморфном. Менее упорядоченная кристаллическая структура в продукте превращения сополимера по сравнению с продуктом превращения ПВХ способствует более легкому протеканию деструкционных процессов.

Обнаружена [16–18] антибатная зависимость между устойчивостью поливиниленов к воздействию высоких температур в условиях вакуума и стойкостью к термоокислительной деструкции. Жесткая кристаллическая упаковка затрудняет отщепление фрагментов макромолекул, но облегчает карбонизацию при его термообработке, снижая температуру, при которой происходит элиминирование водорода. Устойчивость поливинилена кристаллической структуры к воздействию высоких температур зависит, как показано в работах [16–17, 25], от плотности упаковки кристаллов. В полимере с высокой плотностью выделение водорода затруднено, вероятно, вследствие ограничения диффузии водорода в совершенных плотных упаковках, а также возможным образованием водородных связей между π -электронами одной молекулы и H-атомами другой. О наличии межцепного взаимодействия свидетельствует более низкое значение расстояния между осями макромолекул в кристаллах поливинилена, оцененное по данным электронографии и структурных исследований, по сравнению с вычисленным из ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода и водорода: 3.4 Å и 3.6 Å соответственно [26].

В кристаллическом поливинилене, полученном из ПВХ, расстояние между атомами водорода соседних макроцепей составляет 1.4 Å [26]. Видимо, близкое расстояние определяет легкость элиминирования водорода. Дегидрирование кри-

сталлического полимера начинается при 523–573 К и завершается при 1373–1473 К, в то время как у полимера с аморфной структурой эти процессы сдвигаются в область более высоких температур (723–773 и > 2273 К соответственно). Меньшая упорядоченность структуры кристаллического поливинилена, полученного из сополимера винилхлорида, по сравнению с полученным из ПВХ, способствует протеканию процессов термического элиминирования водорода при более высоких температурах. Начало дегидрирования в нем имеет место при 623–673 К, приводя к полностью карбонизованным продуктам при 1623–1723 К [18].

Карбонизованные продукты термолитиза поливиниленов как аморфной, так и кристаллической структуры представляют собой неграфитированный углерод. Необходимым условием хорошей графитируемости коксов являются, как известно [27], наличие взаимно-параллельной ориентации кристаллитов и отсутствие сильных поперечных связей между ароматическими слоями по краям кристаллитов. Эти условия не соблюдаются в случае поливиниленов. В аморфном полимере отсутствуют кристаллиты, а в кристаллическом существует межцепное взаимодействие, препятствующее графитированию.

Термолитиз продуктов неполного дегидрохлорирования ПВХ (представляющих собой сополимер ацетилена с винилхлоридом) является брутто-процессом, включающим последовательно протекающие реакции термического дегидрохлорирования и термического дегидрирования [28]. Структура конечных продуктов определяется условиями синтеза и структурой термолитизируемых полимеров. Пиролиз сополимеров, образующихся при неполном дегидрохлорировании гомо- и сополимеров винилхлорида в условиях синтеза аморфного поливинилена и кристаллического полиена с низкой плотностью [1], ведет к получению продуктов неупорядоченной структуры.

Термолитиз сополимеров ацетилена, полученных в условиях синтеза поливиниленов с высокой плотностью, приводит к получению продукта упорядоченной структуры – поликристаллического графита [28]. Межслоевое расстояние в получающемся продукте составляет 3.35–3.38 Å, что характерно для графита [29]. Плотность искусственного графита, получаемого в промышленности, колеблется в пределах 1.4–2.2 г·см⁻³, электрическое сопротивление в пределах 7–30 Ом·см, а у продукта пиролиза сополимера винилхлорида с ацетиленом они равны 2.03–2.06 г·см⁻³ и 10 Ом·см соответственно [28]. Размеры кристаллитов в нем составляют 10⁴–10⁵ Å [28]. Топохимические превращения продуктов неполного дегидрохлорирования ПВХ и сополимеров винилхлорида в графит характеризуются низкими температурами: около 1473 и 1773 К соответственно. Пиролиз сополимеров ацетилена с винилхлоридом и винилацетатом (и с виниловым спиртом), полученных дегидрохлорированием сополимеров винилхлорида, ведет к реали-

зации продукта, в котором содержание графита достигает 80%, в пиролизованном продукте неполного дегидрохлорирования ПВХ – 95% [18, 28]. Очевидно, наличие островков плотных кристаллических образований в продуктах неполного дегидрохлорирования гомо- и сополимеров винилхлорида является предпосылкой высокого упорядочения структур пиролизованных образцов.

При термолитизе продуктов неполного (50%) дегидрохлорирования гомо- и сополимера винилхлорида с винилацетатом при температуре ~ 1600 К наряду с графитоподобным материалом получается также пироуглеродная пленка с высокой анизотропией электропроводности ($\delta_{11} = 10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и $\delta_{\perp} = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и оптических свойств (коэффициент поглощения $K_{11} = 0,3$ и $K_{\perp} = 0$). Коэффициент отражения составляет 33% и не зависит от длины волны видимой области [24, 29–30].

Таким образом, кристалличность как самих поливиниленов, так и поливиниленовых блоков в продуктах неполного превращения в условиях МФК гомо- и сополимеров винилхлорида придает им уникальные химические свойства, позволяет получать необычные продукты их пиролиза. Кристаллическая морфология поливиниленов отражается также и на электрофизических и магнитных свойствах этих полимеров и продуктов их термолитиза.

Электрические свойства. Поливинилены могут быть отнесены и к диэлектрикам, и к полупроводникам. Их электронная структура такая же, как у диэлектриков и у полупроводников [31]. Валентная зона заполнена, а зона проводимости пуста, и между ними имеется широкая запрещенная зона, ширина которой зависит от длины сопряжения и от диэлектрических характеристик, которые, в свою очередь, зависят от морфологии и структуры полимера [32]. Удельная электропроводность *цис*- и *транс*-изомеров полиацетилена составляет 10⁻⁹ и 10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹ соответственно [4]. Высококристаллический полиацетилен характеризуется удельной проводимостью, на четыре порядка превышающей проводимость аморфного полимера [23, 33].

Основной путь повышения электропроводности поливиниленов – это допирование (обработка донорами или акцепторами электронов) [31], при котором происходит перестройка электронной структуры: в запрещенной зоне возникают дополнительные энергетические уровни, на которые могут переходить валентные электроны, либо из них в зону проводимости переходят дополнительные электроны. Поскольку либо валентная зона, либо зона проводимости становится частично заполненной, полимер становится проводником [23, 34]. Кроме того, допант вызывает увеличение межцепочного заряда за счет резкого увеличения вероятности перескока заряда с одной цепи на другую вследствие сильного перекрытия АО допанта с π -орбиталями атомов углерода соседних цепей [34].

Полиацетилен, полученный полимеризацией ацетилена на катализаторах Циглера–Натта, после

допирования Cl_2 , Br_2 , I_2 , AsF_5 становится полупроводником в форме гибких, серебристых пленок «органических металлов» [35]. Допирование иодом аморфных образцов повышает δ до $6 \cdot 10^{-5}$, а кристаллических – до $7 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [33]. Эту, наиболее высокую электрическую проводимость такого полиацетилена по сравнению с полученными другими способами, авторы [36] объясняют присутствием остатков катализатора. По их мнению, концентрация структуры sp^3 – гибридных атомов С сравнительно мало влияет на проводимость по сравнению с влиянием остатков катализатора.

Допирование иодом пленок ПА, полученных метатезисной полимеризацией циклооктатетраена, приводит к возрастанию их электропроводности с 10^{-8} до $50\text{--}350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [37], а у полученных полимеризацией бензвалена с раскрытием цикла с $10^{-8}\text{--}10^{-5}$, до $10^{-4}\text{--}10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [38].

Электропроводность облученных электронным пучком ПВХ и фибриллярного полиацетилена, полученного *цис-транс*-изомеризацией, одинакова [39]. Однако морфология этих материалов различается, что приводит к разной электропроводности при введении допинговых добавок.

Полиены, полученные дегалогенированием политрифторхлорэтилена, политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом, обладают слабыми электропроводящими свойствами: удельное объемное электрическое сопротивление образцов составляет $10^9\text{--}10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [40]. Удельная электропроводность полиеновых пленок, полученных межфазным дегидрогалогенированием растворов ПВХ, поливинилиденфторида, сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом в смешивающихся с водой растворителях, а также их порошков, пленок, после допирования иодом, FeCl_3 , BF_3 , SO_3 повышается с ($10^{-9}\text{--}10^{-12}$) до $(4\text{--}5) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [15, 41–45]. Энергия активации проводимости составляет 0.4–0.5 эВ. Проводимость не зависит от молекулярной массы исходного ПВХ, степени его дегидрохлорирования.

Удельная электрическая проводимость (δ) продукта межфазного дегидрохлорирования ПВХ в растворе нитробензола составляет $10^{-12}\text{--}10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25, 46–49]. После допирования I_2 , SO_3 она становится равной $\sim 10^{-4}$ и не меняется в течение длительного времени при его хранении в аргоне и на воздухе [49].

Кристаллический образец, несмотря на меньшую, по сравнению с аморфным, длину полиеновой последовательности в макромолекуле (9 и 11 соответственно), обладает более высокой проводимостью электрического тока: δ_{20} кристаллического полимера на 2 порядка превышает δ_{20} аморфного ($10^{-10}\text{--}10^{-9}$ и $10^{-12}\text{--}10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно). Она сопоставима с электропроводностью полимера, получаемого полимеризационным путем ($10^{-12}\text{--}10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [5]). Кристаллическая структура этих поливиниленов улучшает условия перехода носителей тока от молекулы к молекуле и спо-

собствует доминированию межцепного переноса заряда над внутримолекулярным переносом, зависящим от длины эффективного сопряжения двойных связей в макромолекуле. Электропроводность поливинилена кристаллической структуры зависит от плотности упаковки кристаллов. Полимер с плотностью 1.35 г/см^3 имеет более высокую проводимость ($\delta = 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), чем образец с плотностью 1.20 г/см^3 ($\delta = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [25]. Высокая плотность упаковки кристаллов, вероятно, облегчает проскок электронов в случае электронной проводимости поливинилена.

У продуктов, полученных из сополимеров винилхлорида с винилацетатом и сополимера винилхлорида с винилацетатом и виниловым спиртом, δ не превышает $10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [18]. Транспорт заряда, включающий внутрицепной перенос вдоль конъюгированных цепей и наиболее значимый межцепной перенос [23, 50], в продуктах превращения сополимеров более затруднен, чем в продуктах превращения ПВХ, благодаря более рыхлой упаковке макромолекул и присутствию в них блоков сопряжения меньшей длины.

Влияние на проводимость поливиниленов их структуры сохраняется и в термолизованных образцах. Термическая обработка поливиниленов приводит к повышению электропроводности благодаря перестройке электронной структуры полимера. В процессе термообработки уменьшается расстояние между отдельными участками сопряжения, что повышает вероятность обмена электронов, т.е. подвижность носителей заряда [23]. При термолизе поливиниленов, полученных межфазным дегидрохлорированием гомо- и сополимеров винилхлорида, в низкотемпературном режиме (до 673–773 К) наблюдается монотонное повышение δ_{20} [18, 46–48]. В этом температурном интервале δ_{20} продуктов превращения сополимеров винилхлорида ниже, чем пиролизованных продуктов превращения ПВХ. Высокотемпературный пиролиз (выше 773 К) вызывает резкое повышение δ_{20} на 9–10 порядков с достижением проводимости полупроводникового диапазона и сближение её значений для продуктов превращений гомо- и сополимеров винилхлорида [18].

Пиролизованный кристаллический полимер обладает более высокой проводимостью, чем аморфный, при температурах обработки до 1270 К. Кристаллический полиацетилен и продукты его термолиза при температуре $\leq 670 \text{ К}$ проявляют полуметаллическую проводимость (не меняющуюся при варьировании температуры измерения), а продукты его пиролиза выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$ – полупроводниковую проводимость (повышающуюся с ростом температуры измерения) [49].

Влияние морфологии полимера на электропроводность обнаружено и при приложении к образцам нагрузки, при котором происходит повышение подвижности носителей тока благодаря уменьшению расстояния между молекулами, увеличению

степени перекрытия электронных орбиталей соседних атомов и, следовательно, снижению энергетического барьера между областями полисопряжения [23]. При воздействии давления на полиацетилен, полученный полимеризацией ацетилена [51] и межфазным дегидрохлорированием ПВХ [48], происходит повышение проводимости. Для допированного иодом кристаллического поливинилена – продукта превращения ПВХ обнаружено аномально большое (до десяти порядков) скачкообразное увеличение электропроводности при приложении нагрузки [46]. Циклическое сканирование давления сопровождается гистерезисными явлениями. Пиролизованные при температуре < 670 К образцы поливинилена аморфной и кристаллической структур слабо меняют проводимость в области давлений до 0.9 ГПа: увеличение электропроводности не превышает 0.3 порядка [48]. Термолизованные же при $T > 670$ К образцы кристаллического полиацетилена с плотностями 1.15 и 1.35 г/см³ изменяют удельную электропроводность при этих давлениях на 3 и 4 порядка соответственно [25, 48], в то время как максимальное увеличение проводимости термолизованных аморфных поливиниленов не превышает 2.5 порядка. Циклическое сканирование давления не приводит к гистерезису, что отличает продукты пиролиза поливиниленов от известных полупроводников и свидетельствует как о постоянстве структуры полимера, так и об отсутствии выделения из полимеров летучих продуктов. Благодаря этому пиролизованный полиацетилен может использоваться при изготовлении электрических тензодатчиков, регистрирующих силу и давление [52].

Тензочувствительность продуктов превращения сополимеров винилхлорида ниже: при повышении давления до 0.9 ГПа изменение электропроводности составляет 2.5–3 порядка [28]. Максимальная тензочувствительность присуща термолизованным при 873–973 К полиенам, имеющим состав $-(C_2H)_n-$. Продукт такого состава обогащен ПМЦ и отличается высоким парамагнетизмом [25, 48, 53].

Магнитные свойства. Поливинилены – полимеры с системой сопряженных связей, обладают парамагнетизмом [54–55]. Для них характерно наличие сигнала в спектре ЭПР с g -фактором порядка 2.003–2.006 и шириной $\Delta H \approx (2–20)$ Гс, что чуть больше g -фактора свободного электрона 2.0023 [54] и характерно для неспаренного электрона в π -системе. Этого никогда не наблюдается у полимеров без сплошной цепи сопряжения [55, 56].

Магнитные свойства полиацетилена существенно зависят от конфигурации цепей [55]. В спектрах ЭПР полимеризационного полиацетилена наблюдается синглетная линия с g -фактором 2.003 [57] и шириной линии (ΔH) от 7 до 9.5 Э для *цис*-изомера [58] и от 0.28 до 5 Э для *транс*-изомера [59]. По другим данным [55], для *цис*-изомера, синтезированного полимеризацией ацетилена при 195 К, сигнал ЭПР с g -фактором = 2.0025 не наблюдается. Этот сигнал появляется при повышении

температуры полимеризации, когда содержание *транс*-изомера в виде коротких цепочек в основном на концах молекул составляет 5–10% масс [60].

Морфология полиацетилена также оказывает влияние на парамагнитные свойства. Концентрация ПМЦ в аморфном полиацетиле составляет $\sim 10^{18}$ спин/г, а в кристаллическом – 10^{19} спин/г [60]. Продукт полного дегидрохлорирования ПВХ амилатом натрия характеризуется шириной сигнала ЭПР, равной 18.6 Э, а продукт превращения ПВХ – 9.5 Э. Более узкий сигнал ЭПР в последнем случае указывает на наличие больших обменных взаимодействий неспаренных электронов вследствие увеличения эффекта сопряжения за счет электронодонорных атомов Cl хлорвиниленовой группы [61].

Одиночная линия с g -фактором 2.01 и шириной $\Delta H_{1/2} \approx 12$ Э, числом спинов $N_s \approx 10^{17}$ г⁻¹ в спектре ЭПР характерна для поливинилена, полученного межфазным дегидрохлорированием ПВХ [62]. Разница в концентрации спинов у поливиниленов, получаемых химическими превращениями полимеров и полимеризацией ацетилена, обусловлена, согласно [43], различием в механизме образования *транс*-двойных связей. ΔH_{msl} может быть шире, чем для полимеризационного полиацетилена. Предполагается, что неспаренные электроны у первых конъюгированных полиенов более локализованы, чем у вторых [43].

Появление неспаренных электронов в системах с сопряженными двойными связями (дающих узкие линии ЭПР) является свойством отдельной молекулы и свидетельствует о том, что каждая молекула содержит некоторую долю неспаренного спина [63]. Электронные эффекты, связанные со структурными особенностями твердого полимера, то есть его физической природой, характеризуются статической магнитной восприимчивостью. При исследовании магнитных свойств *транс*-изомера полимеризационного полиацетилена в области температур 0.03–300 К обнаружено наличие парамагнетизма Кюри: статическая парамагнитная восприимчивость (χ) пропорциональна $1/T$ [55, 60].

Парамагнетизм Кюри обнаружен и в продуктах пиролиза поливиниленов, полученных межфазным дегидрохлорированием ПВХ. Наибольшим значением χ , равным $1.2 \cdot 10^{-5}$ г⁻¹, обладает продукт пиролиза при 800 К поливинилена смешанной структуры [53]. Из этого продукта выделена ферромагнитная составляющая, ферромагнетизм которой подтвержден снятием ЭФР-спектров и изучением зависимости ее намагниченности от напряженности поля [64–65]. Область насыщения намагниченности этого компонента находится при напряженностях $\approx 8–14$ кЭ, что соответствует магнито-жестким материалам. Пиролизованный кристаллический полиацетилен, по сравнению с аморфным, отличается более высокой магнитной восприимчивостью, составляющей для термолизованных при 873 К образцов $2.2 \cdot 10^{-6}$ и $1.2 \cdot 10^{-6}$ г⁻¹ соответственно при напряженности поля 4 кЭ [53].

Таким образом, высокое упорядочение структуры, большие размеры кристаллов полимера придают уникальные физические, химические, электрофизические и магнитные свойства как самим поливиниленам, так и продуктам их термических превращений.

ЛИТЕРАТУРА

- Салимгареева В. Н., Колесов С. В. // Вестник Башкирского университета. 2006. №3. С. 27–30.
- Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. Химия полиспряженных систем. М.: Химия. 1972. –272 с.
- Gupta V. P., St. Pierre, Wirsan A., Flodin P. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 23. P. 2005–2017.
- Kletter M. J., Woerner T., Pron A., Mc Diarmid A. G., Heeger A. J., Park G. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. № 10. P. 426–428.
- Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалеевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019–2037.
- Chasko B., Chien J. C. W., Karasz F. E., Mc Diarmid A. G., Heeger A. J. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. № 24. P. 480–483.
- Shirakawa H., Sato M., Hamono A., Kawakami S., Soga K., Ikeda S. // Macromolec. 1980. V. 13. № 2. P. 457–459.
- Soga K., Kawakami S., Shirakawa H., Ikeda S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. № 10. P. 643–646.
- Кобрянский В. М., Зурабян Н. Ж., Скачкова В. К., Матнишян А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 503–505.
- Yang X.-Z., Chien J. C. W. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 859–878.
- Mc Diarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M., et al. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1984. V. 25. № 2. P. 248–249.
- Gibson H., Pochan J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 242–247.
- Kobryanskii V. M. // Mater. Sci. 1991. V. 27. № 1. P. 21–24.
- Kise H., Ogata H. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3443–3451.
- He F.-F., Kise H. // Кобунси ромбунсю. 1984. Т. 41. № 9. С. 485–491.
- Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н. // Изв. РАН Сер. хим. 1995. № 10. С. 1886–1894.
- Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Санникова Н. С. и др. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 1995–1999.
- Салимгареева В. Н., Прочухан Ю. А., Санникова Н. С., Куватов З. Х. // Ж. прикл. химии 2001. Т. 74. Вып. 3. С. 463–467.
- Легасов В. А., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1986. Т. 55. Вып. 12. С. 1949–1978.
- Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванзян Ш. К. и др. // Арм. хим. ж. 1988. Т. 41. № 8. С. 501–506.
- Montaudo G., Publishi C., Scamborino E., Vitalini D. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 2. P. 301–316.
- Chien J., Uden P. C., Fan Ju.-L. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 2159–2167.
- Органические полупроводники. М.: Наука. 1968. –546 с.
- Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Чувывров А. Н. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 258–262.
- Салимгареева В. Н., Санникова Н. С., Колесов С. В., Куватов З. Х. // Ж. прикл. хим. 2001. Т. 74. Вып. 3. С. 468–472.
- Chuvyrov A. N., Leplyanin G. V., Kornilov V. M. // Sov. Phys. JERT 1986. V. 63. № 1. P. 158–163.
- Смирнов Б. Н., Тянь Л. С., Фиалков А. С. и др. // Успехи химии. 1976. Т. 45. Вып. 10. С. 1731–1752.
- Салимгареева В. Н., Лебедев Ю. А., Санникова Н. С. и др. // Ж. прикл. хим. 2001. Т. 74. Вып. 11. С. 1867–1871.
- Chuvyrov A. N., Lebedev Y. A., Kornilov V. M., et al. // Synth. Met. 1991. V. 42. № 1–2. P. 1443–1446.
- Чувывров А. Н., Лебедев Ю. А., Корнилов В. М., Салимгареева В. Н. // Письма в ж. эксперим. и теорет. физ. 1990. Т. 16. № 4. С. 41–45.
- Канер Б. К., Макдайрмид Э. Г. // В мире науки. 1988. №4. С. 50–56.
- Кобрянский В. М. // Хим. физ. 1991. Т. 10. № 4. С. 572–582.
- Deits W., Cukor P., Rubner M., Jopson H. // Electron. Mater. 1981. V. 10. № 4. P. 683–702.
- Гулев Г. Л., Болдырев А. И., Овчинников А. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 391–394.
- Heeger A. J., Mc Diarmid A. G., Moran M. J. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 2. P. 862.
- Arbuckle G. A., Buechelev N. M., Valentine K. G. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 5. P. 569–572.
- Korshak J. V., Korshak V. V., Kanischka Gerd, Hocker Hartwig // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 10. P. 685–692.
- Swager T. M., Grubbs R. H. // Synth. Met. 1989. V. 28. № 3. D57–D62.
- Cooley G. E., Vesely D., Finch D. S. // Phys. Aspects Polym. Sci. : 25th Anniv. Bien. Meet. Reading. 1989. P. 63.
- Варанд А. В., Криушкина О. В., Пудов В. С. // 8-я конф. по старению и стабилизации полимеров. Душанбе. 1989. С. 76.
- Kise H., Sugihara M., He F.-F. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 3. P. 1133–1144.
- Soga K., Nakamaru M., Kobayashi Y., Ikeda S. // Synth. Met. V. 6. № 4. P. 275–283.
- Danno T., Kondoh H., Furuhashi K.-I., Miyasaka K. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 10. P. 3171–3184.
- Kise H., Ogata H., Nakata M. // Angew. Makromol. Chem. 1989. V. 168. № 2. P. 205–216.
- Gao Lin, Shi Gaoquan., Liang Yingui // Synth. Metals. 1999. V. 104. № 2. P. 129–135.
- Леплянин Г. В., Колосницын В. С., Гаврилова А. А. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 10. С. 1411–1412.
- Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Куватов З. Х. и др. // Ж. физ. хим. 1994. Т. 69. № 2. С. 344–346.
- Салимгареева В. Н., Прочухан Ю. А., Санникова Н. С. и др. // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41. № 4. С. 667–672.
- Салимгареева В. Н., Куватов З. Х., Санникова Н. С. и др. // Ж. прикл. хим. 2000. Т. 73. № 7. С. 1184–1189.
- Thakur M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 661–664.
- Matsushita A., Akagi K., Liang T.-S., Shirakawa H. // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 447–448.
- А.с. 1800505 СССР. Тензочувствительный материал.
- Салимгареева В. Н., Прочухан Ю. А., Корепанова О. Е. и др. // Ж. прикл. хим. 1999. Т. 72. Вып. 5. С. 831–833.
- Любченко Л. С., Кожушнер М. А. // Ж. физ. хим. 1988. Т. 62., № 9. С. 2308–2324.
- Журавлева Т. С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 128–147.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир. 1970. –447 с.
- Goldberg I. B., Crowe H. R., Newman P. R., Heeger A. J., Mc Diarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1132–1136.
- Bernier P., Rolland M., Linaya C., Disi M., Sledz I., Fabre I.M., Schue F., Giral L. // Polym. J. 1981. V. 13. № 3. P. 201–207.
- Holzer K., Boucher J.R., Defreux F., Nechtschein M. // Chem. Scripta. 1981. V. 17. № 1–5. P. 169–170.
- Криничный В. И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 1. С. 84–96.
- Берлин А. А., Асеева Р. М., Каляев Г. И., Франкевич Е. Л. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 5. С. 1042–1045.
- Санникова Н. С. Синтез кристаллического полиацетилена межфазным дегидрохлорированием поливинилхлорида и его свойства. Автореф. канд. дис. Уфа. 1999. –20 с.
- Бломенфельд Л. А., Берлин А. А., Калмансон А. Э. // Ж. структурн. хим. 1960. Т. 1. № 1. С. 103–108.
- Чувывров А. Н., Леплянин Г. В., Косых Л. А., Салимгареева В. Н. // Физ. тв. тела. 1989. № 3. С. 1–7.
- Chuvyrov A. N., Kosykh L. A., Salimgareeva V. N., et al. // Phys. stat. Sol. (a). 1989. V. 113. K 111–K 115.

Поступила в редакцию 15.08.2005 г.