

**ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ И ГЕТЕРОАТОМАМИ
В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

**XVIII. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ
ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ**

Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин

Исследование физических свойств полимеров, содержащих длинную цепочку сопряженных двойных связей в полимерной цепи [1], позволило обнаружить интересные магнитные и электрические свойства, присущие этим соединениям [1—4]. Методом электронного парамагнитного резонанса у всех полимеров, имеющих достаточно большое сопряжение, удалось обнаружить наличие нескомпенсированного магнитного момента электрона, что свидетельствует о наличии в таких веществах стабильных макрорадикалов [1].

В данной работе рассматриваются ИК-спектры линейных и трехмерных карбоцепных полимеров с развитой цепью сопряжения. Определенный интерес представляло выяснение тех особенностей ИК-спектра, которые связаны с появлением спектра электронного парамагнитного резонанса в исследованных полимерах.

Для спектральных исследований использовались спектрометры ИКС-11 и ИКС-14. Образцы для съемки ИК-спектров приготавливали в виде прямоугольных таблеток прессованием в вакууме 400 мг дважды перекристаллизованного бромистого калия с 2—5 мг исследуемого вещества. Были получены ИК-спектры: желтого полифенилацетилена ($\bar{M}_n = 1200$), полученного термической полимеризацией мономера в атмосфере аргона при 150° (I) [5], полифенилацетилена после дополнительной термообработки при 300 и 400° (II, III) [5], неплавкого и нерастворимого трехмерного блок-сополимера — полифенилацетилена и *n*-диэтилбензола (IV) [5], полиазофенилена ($\bar{M}_n = 650$) и его трехмерного блок-сополимера с *n*-диэтилбензолом (V, VI) [6], поли-*n*-диэтилбензола (VII) и сopolимера стирола с *n*-диэтилбензолом (VIII).

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения четырех образцов полифенилацетилена. Характерной особенностью рассматриваемых спектров является то, что в них представлены основные типы колебаний бензольного кольца. Этого следовало ожидать, если предложенное ранее [5] строение полимера правильно отражает главную особенность макромолекулы. Из рис. 1 видно, что образцы полифенилацетилена до и после термообработки (I и II, III) весьма сильно различаются величиной пропускания фона. Следует отметить, что поглощение фона в нашем случае не обусловлено светорассеянием частицами вещества, диспергированного в бромистом калии. Это подтверждается специальными измерениями величины поглощения образца, находящегося в непосредственном контакте с термоэлементом спектрометра ИКС-11, не позволившими обнаружить увеличение прозрачности, как должно было бы наблюдаться в случае светорассеяния. Таким образом, поглощение фона вызвано свойствами макромолекул полимера, а не условиями приготовления образца.

С изменением окраски полифенилацетилена от желтой к черной (об-

разцы I—III) и далее к темно-коричневому сополимеру полифенилацетилену с *n*-диэтилбензолом (IV) получены следующие величины поглощения фона в области 1300 cm^{-1} : 35% (I), 46% (II), 75% (III) и 88% (IV). Если сопоставить эти данные с концентрацией парамагнитных частиц, измеренной в работе [2], то бросается в глаза примечательный параллелизм

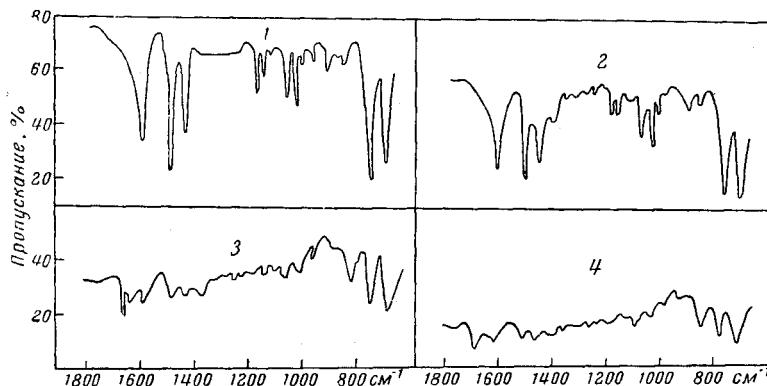


Рис. 1. ИК-спектры полифенилацетиленов:
1 — образец I; 2 — образец II; 3 — образец III; 4 — образец IV

(рис. 2). Можно, следовательно, думать, что эти два явления взаимосвязаны и обусловлены одними и теми же особенностями строения полимера. Интересно отметить, что у «гидрированного аналога» полифенилацетилен — полистирола не наблюдается непрерывного поглощения в исследованной области ИК-спектра (рис. 3, а). Как видно из рис. 3, б, фон также отсутствует у трехмерного сополимера *n*-диэтилбензола со стиролом. Так как полистирол и сополимер стирола с *n*-диэтилбензолом отличаются от полифенилацетиленов и сополимеров полифенилацетиленов и *n*-диэтилбензола отсутствием непрерывной цепи сопряженных связей, то очевидно, что необходимым условием для появления обнаруженного эффекта является наличие в молекуле достаточно большого сопряжения.

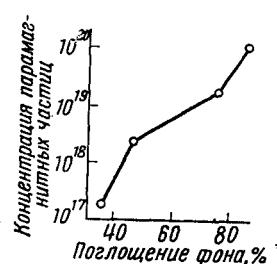


Рис. 2. Зависимость между величиной поглощения фона (в области 1300 cm^{-1}) и концентрацией парамагнитных частиц в образцах полифенилацетиленов

Однако, как можно видеть из ИК-спектров фракций полиазофениленов (рис. 3, в), отличающихся по растворимости и представляющих собой вещества с линейной системой сопряженных бензольных ядер ($n=8-10$), это условие является необходимым, но недостаточным. Из рис. 3, в видно, что у этих фракций полиазофенилена поглощение фона невелико, и спектр имеет ясно выраженные характеристические полосы поглощения¹. Если же методами радикалоидной полимеризации [1] получить трехмерный блок-сополимер полиазофенилена и *n*-диэтилбензола, то вид ИК-спектра сильно изменяется: пропадают четко выраженные полосы поглощения и возникает сильное поглощение фона (рис. 3, г). Увеличение цепи сопряжения вследствие частичного образования графитоподобных структур (образцы II и III) и в еще большей степени при переходе к трехмерным сетчатым структурам с непрерывной цепью сопряжения (образец IV) также обуславливает резкое увеличение поглощения фона. Нарушение цепи сопряжения в трехмерной сетчатой структуре практически исключает появление

¹ Подробный анализ ИК-спектров полиазофениленов будет изложен в другой статье.

ление «эффекта фона». Это видно на примере ИК-спектра сополимера стирола с *n*-диэтилбензолом. Наоборот, в случае таких трехмерных полимеров с непрерывающейся цепью сопряжения как поли-*n*-диэтилбензол (рис. 3, δ), спектр поглощения не имеет ясно выраженных полос, но наблюдается интенсивное непрерывное поглощение в виде фона. Та-

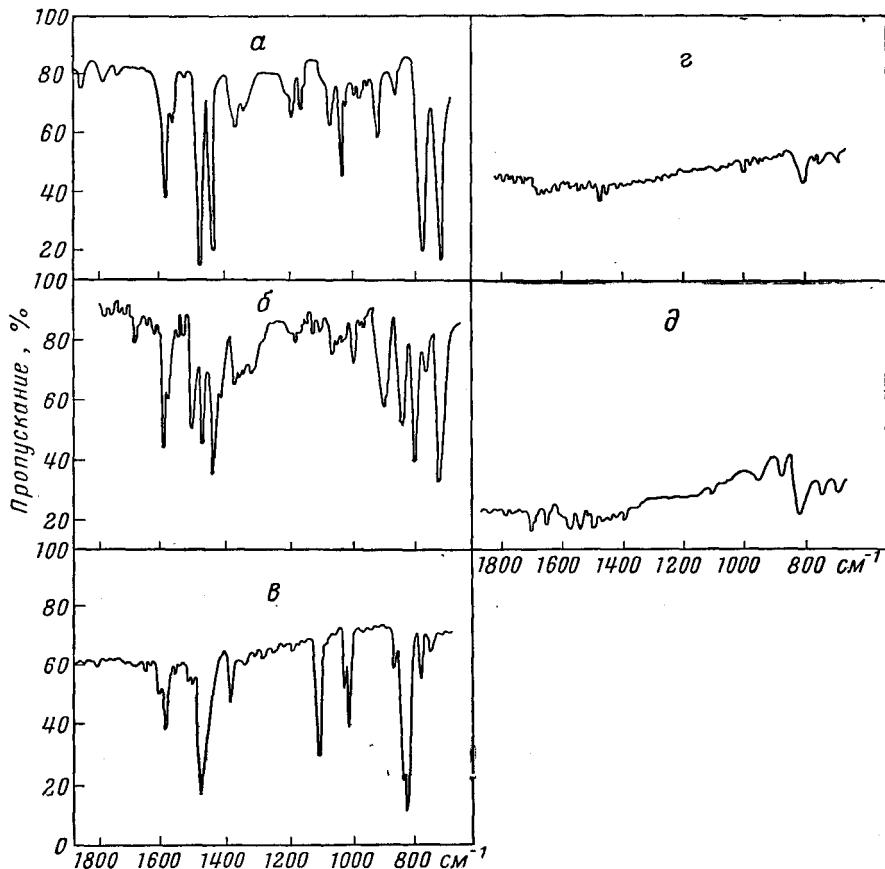


Рис. 3. ИК-спектры:

α — полистирол; β — сополимер *n*-диэтилбензола со стиролом (VIII); γ — полиазофенилен (V); δ — блок-сополимер полиазофенилена с *n*-диэтилбензолом (VI); δ — поли-*n*-диэтилбензол (VII)

ким образом, появлению эффекта фона в значительной степени способствует образование пространственных структур в сопряженных системах.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать вывод о том, что наблюдавшиеся нами особенности ИК-спектров полимеров обусловлены высокой степенью делокализации π -электронов в полимерных цепях с системами сопряженных связей. По-видимому, эффект фона имеет электронную природу. В пользу такого заключения свидетельствует обнаруженный параллелизм между интенсивностью непрерывного поглощения в ИК-области спектра и концентрацией неспаренных электронов в образце полимера. Однако для однозначного подтверждения этого вывода требуются дополнительные исследования.

Выводы

1. Обнаружено у полимеров с сопряженными двойными связями (полифенилацетилен, поли-*n*-диэтилбензол, сополимеры *n*-диэтилбензола с полифенилацетиленом и полиазофениленом) непрерывное поглощение в широкой области ИК-спектра ($1800-700\text{ cm}^{-1}$).

2. Показано, что интенсивность поглощения фона симбатна изменению концентрации свободных электронных спинов в полимере.

3. Установлено, что для появления «эффекта фона» необходимо одновременное сочетание двух условий: непрерывной цепи сопряжения в макромолекуле и образования пространственной структуры.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, № 7—8, 139, 1960.
2. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 136, 1959.
3. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Л. А. Слинкин, А. Э. Калмансон, Ж. структ. химии, 1, 103, 1960.
4. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1474.
5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
6. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.

POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS AND HETEROATOMS IN THE CONJUGATED CHAIN

XVIII. CERTAIN SPECIFIC PROPERTIES OF THE IR SPECTRA OF POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS

Yu. Sh. Moshkovskii, N. D. Kostrova, A. A. Berlin

Summary

The IR spectra of linear and three-dimensional carbo-chain polymers with conjugated bonds have been investigated. It has been found that formation of a three-dimensional lattice gives rise to continuous absorption in the region investigated ($1800-700\text{ cm}^{-1}$). At the same time discrete absorption bands disappear. The intensity of the continuous absorption is the greater, the higher the concentration of free electron spins in the polymer, determined by electron magnetic resonance.