

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 6

УДК 678.01:53+678.71+535.37

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ  
С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

II. ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ

*B. A. Бендерский, P. A. Стунжас*

В первом сообщении [1] исследованы электропроводность и спектры ЭПР продуктов фракционирования полифенилацетиленов с молекулярными весами ( $M$ ) от 590 до 1870. Было показано, что неспаренные электроны локализованы на примесных центрах сравнительно малого радиуса и их концентрация линейно возрастает с ростом  $M$ . При растворении число парамагнитных центров и их размеры не меняются, хотя уменьшается время релаксации  $T_1$  за счет появления нового механизма связи с решеткой. Сравнение удельных сопротивлений с энергиями активации ( $\varepsilon_T$ ) указывает на примесный характер проводимости, а совпадение  $\varepsilon$  с максимумом полосы люминесценции, испытывающей резкое коротковолновое смещение при растворении, говорит об образовании носителей тока при возбуждении центров свечения. Было найдено, что концентрации неспаренных электронов и центров свечения должны быть одного порядка. В настоящей работе изучены оптические свойства тех же полимеров с целью выяснения природы люминесценции и ее связи с магнитными свойствами.

Кроме того, обнаруженные характеристики флуоресценции (высокий квантовый выход, малые времена свечения) делают возможным практическое применение полифенилацетиленов, как и полифениленов [2], в качестве эффективных сцинцилляторов и люминофоров с широким спектром поглощения.

Как известно, с ростом длины линейные сопряженные соединения становятся нестабильными [3] и увеличение длины цепи выше критической приводит к нарушению сопряжения, так что в полимерах этого типа цепь сопряжения может быть меньше длины полимерной молекулы, определяющей молекулярный вес. Механизм нарушения сопряжения с образованием неплоских структур недавно рассмотрен Берлинским [4]. Отсутствие сплошного сопряжения в замещенных индивидуальных полифениленах доказано Виртсом [5]. В настоящей работе выяснена реальная длина цепи сопряжения в полифенилацетиленах различного молекулярного веса.

**Методика эксперимента**

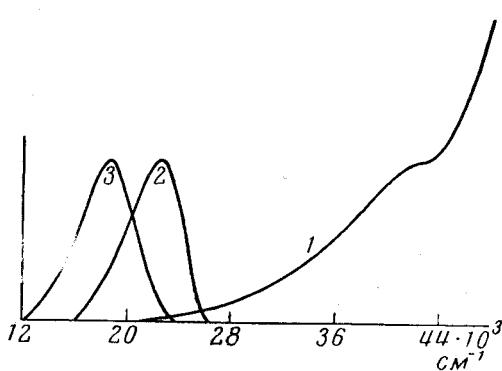
Автоматическую запись спектров люминесценции проводили на установке, использующей модуляцию возбуждающего света. Источником последнего служила лампа ДРШ-250 с системой фильтров и механический прерыватель, дающий синусоидальное изменение светового потока с частотой 850 гц. Свет люминесценции через монохроматор попадал на фотоумножитель, на выходе которого находились узкополосный усилитель и фазовый детектор, опорное напряжение которого формируется при помощи второго фотоумножителя по возбуждающему свету. Спектры растворов

измеряли в прямоугольной кварцевой кювете с боковым наблюдением свечения. Для температурных измерений использовали ячейку (рис. 1), состоящую из внутреннего пальца для заливки жидкого азота, и колбы с перпендикулярно расположеннымми окошками. Палец оканчивается коваровым стаканом, на который налипчивается кронштейн с нагревателем. Для создания хорошего теплового контакта образом по периметру прикрепляется к кронштейну. Поворот образца в ячейке осуществляется при помощи плифа; вакуумное уплотнение выводов нагревателя и термопары производится пистолетом. Ячейка позволяет работать в интервале от  $-150$  до  $+150^{\circ}$ .

Сравнение характеристик пленок и растворов проводили так, чтобы на пути луча в обоих случаях находилось одинаковое число молекул. Квантовый выход измеряли сравнением интегральных интенсивностей свечения образцов и раствора антранена в энергетических единицах с учетом адсорбции и реабсорбции. Времена жизни измерены на фазовом флуориметре \*.

### Результаты измерений

Общий вид спектров поглощения и люминесценции дан на рис. 2. Вид спектра поглощения не зависит от молекулярного веса и применявшегося растворителя (бензол, толуол, эфир). Полоса поглощения не имеет максимумов, в области 235—240 мк наблюдается небольшое плато с крутым подъемом в коротковолновую область и медленным длинноволновым спадом. При равных весовых концентрациях спектры поглощения полимеров с различными молекулярными весами полностью совпадают во всей области заметного поглощения. Различия возможны лишь на краю длинноволнового спада, где в силу малого коэффициента поглощения и малой крутизны спада их нельзя обнаружить. В интервале концентраций  $2 \times 10^{-2}$ — $1,6 \cdot 10^{-4}$  г/л обнаружено строгое выполнение закона Бера для различных длин волн от 350 до 500 мк. Длинноволновый сдвиг спектра поглощения пленки, по сравнению с раствором, не превышает 3 мк ( $170 \text{ см}^{-1}$ ), что находится в пределах ошибки, связанной с различием коэффициентов рассеяния.



на рис. 2 выбран так, чтобы максимальная интенсивность люминесценции равнялась ординате поглощения в области неразрешенного максимума при 235 мк. Наблюдается сильный сдвиг спектров относительно друг друга: разность энергий, соответствующих  $\lambda_{1/2}$  поглощения и испускания, со-

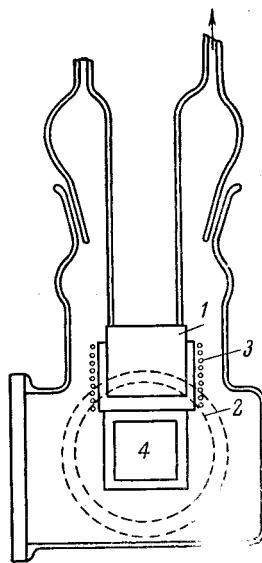


Рис. 1. Ячейка для температурных измерений люминесценции:

1 — коваровый стакан; 2 — кронштейн; 3 — нагреватель; 4 — образец

Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции раствора (2) и пленки (3) полифенилацетиlena ( $M = 1080$ )

Спектр люминесценции по контуру полосы относится к диффузному типу, ширина полосы на уровне половинной интенсивности составляет 0,37 эв. Для сравнения положения полос поглощения и свечения масштаб

\* Мы выражаем глубокую благодарность Л. А. Тумерману и О. В. Борисовой за предоставленную возможность провести эти измерения.

ставляет 1,25 эв. Как показало измерение спектров возбуждения, в области 310—380 м $\mu$  выход свечения не зависит от длины волны падающего света.

В отличие от спектров поглощения, положение максимумов полос люминесценции зависит от молекулярного веса (рис. 3). Длинноволновый сдвиг полосы между образцами с молекулярными весами 590 и 1700 в пленках равен 0,16 эв. Величина этого смещения в растворах несколько меньше, чем в пленках. Интенсивность свечения не обнаруживает регуляр-

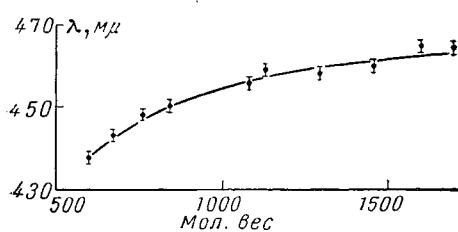


Рис. 3

Рис. 3. Положение максимумов полос флуоресценции полифенилацетиленов различного молекулярного веса

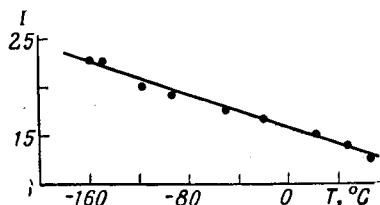


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от температуры

ной зависимости от  $M$ , хотя можно проследить ее небольшое уменьшение (меньше 20%) у высокомолекулярных фракций.

С понижением температуры интенсивность свечения возрастает как в замороженных растворах, так и в пленках. В обоих случаях зависимость  $I(T)$  близка к линейной (рис. 4). В концентрированных растворах при кристаллизации растворителя происходит сдвиг спектра и положение максимума свечения замороженного раствора совпадает с пленкой, что связано с образованием при кристаллизации двух фаз [6]. Между разбавленным раствором и твердой фазой обнаружен аномально большой сдвиг полосы в длинноволновую сторону, достигающий 0,45 эв (рис. 2). Сдвиг полосы происходит непрерывно с ростом концентрации раствора. В интервале концентраций 0,8—5 г/л интенсивность свечения не зависит от концентрации, но при этом наблюдается красный сдвиг максимума от 445 до 470 м $\mu$  (0,15 эв) для образца с  $M$ , равным 1080. Для этого образца квантовый выход в растворе составляет 22% и уменьшается до 6% в твердой фазе. Времена свечения не зависят от молекулярного веса и в области концентраций, не обнаруживающих концентрационного тушения, составляют  $1,8-2,2 \cdot 10^{-9}$  сек. В пленках время свечения уменьшается до  $1,3 \cdot 10^{-9}$  сек. Полученные значения показывают, что свечение полифенилацетиленов является быстрой флуоресценцией. Уменьшение времени свечения и квантового выхода для пленок показывает, что в твердой фазе возникает новый механизм дезактивации флуоресцентного уровня.

При концентрациях полимеров выше 10 г/л наблюдается отчетливое концентрационное тушение. Проследить закон тушения не удалось, так как в концентрированных растворах происходит сильное поглощение как возбуждающего света, так и света флуоресценции. При 12,5 г/л выход свечения для полимера с  $M$  1080 уменьшается на 40%.

Наличие концентрационного и температурного тушения указывает на возможность переноса энергии в концентрированных растворах и твердой фазе. Для доказательства существования этого процесса исследовано действие внешних тушителей. Среди применявшимся соединений (ароматические амины, соли железа, хлоранил) заметной активностью обладал последний. Зависимость фактора тушения от концентрации хлоранила

выражается прямыми, наклон которых зависит от концентрации полифенилацетиленов (рис. 5):

$$Z = (I_0 / I) - 1 = \gamma(Q), \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность флуоресценции в отсутствие тушителя.

Для выяснения природы центров свечения исследовали эффективность тушения в растворах полимеров различного молекулярного веса при

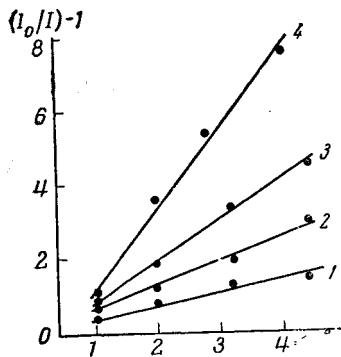


Рис. 5

Рис. 5. Тушение флуоресценции полифенилацетиленов хлоранилом:

1 — M 1700; 2 — M 1130; 3 — M 765; 4 — M 590

По оси абсцисс концентрация хлоранила, ммоль/л

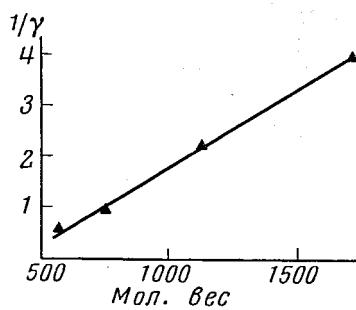


Рис. 6

Рис. 6. Эффективность тушения в полифенилацетиленах различного молекулярного веса

одинаковых молярных концентрациях (0,05 моль/л). На рис. 6 отложена зависимость величины  $1/\gamma$  от  $M$ , показывающая линейное уменьшение степени тушения с ростом молекулярного веса. Уменьшение выхода свечения под действием хлоранила доказывает наличие переноса энергии в растворах. В основном состоянии полифенилацетилены не взаимодействуют с хлоранилом, что проверялось по спектрам поглощения.

### Обсуждение результатов

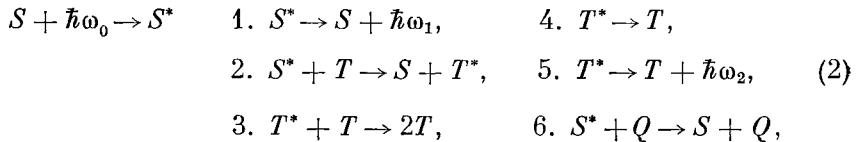
Введение фенильных колец в полиеновую цепочку должно резко снижать ее устойчивость и приводить к нарушению сопряжения. Поскольку положение полос поглощения определяется длиной сопряженной системы, а не длиной полимера, наблюдавшаяся независимость спектра поглощения от молекулярного веса показывает, что рост цепи полимера не сопровождается ростом размеров участков сопряжения. Представляется реальным рассматривать изученные полимерные фракции, как наборы молекул различной длины (в соответствии с функцией распределения по молекулярным весам), обладающих, независимо от протяженности, набором примерно одинаковых по длине участков сопряжения. По этой причине длинноволновая часть спектра поглощения представляет собой наложение нескольких полос, относящихся к этим структурам.

Отсутствие зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения также следует объяснить наложением в спектре поглощения нескольких полос, из которых длинноволновые относятся к флуоресцентным состояниям, так как высокий квантовый выход и малое время жизни в разбавленных растворах не согласуются с другими механизмами свечения, допускающими столь сильное нарушение зеркальной симметрии (например, примесным свечением). Согласно квантово-химическому расчету, электронные спектры полифенилацетиленов содержат как полосы фенильных колец, так и полиеновой цепи [7]. Судя по спектрам возбуждения,

полосы флуоресцентных состояний лежат в области 310—380 м $\mu$ , т. е. длинноволновой части полосы, тогда как фенильные кольца определяют коротковолновое поглощение. Следовательно, флуоресценция разбавленных растворов обусловлена небольшими сопряженными структурами, присутствующими во всех молекулах. Поскольку их длина и строение могут быть различны, спектр флуоресценции и длинноволновая часть поглощения носят диффузный характер. Для полиенов сдвиг в спектрах флуоресценции с ростом числа сопряженных связей больше, чем в спектре поглощения [8], поэтому наблюдавшееся смещение максимума свечения с ростом  $M$  связано с небольшим увеличением доли более длинных сопряженных структур в высокомолекулярных фракциях. Отсутствие соответствующего смещения в спектре поглощения, вероятно, объясняется его сложностью и медленным длинноволновым спадом.

Перейдем к рассмотрению явлений в концентрированных растворах и пленках. Наличие внутреннего и внешнего тушения говорит о существовании передачи возбуждения. Диффузионный и обменный механизмы миграции энергии в данном случае должны быть малоэффективны, по сравнению с дипольным, в силу больших размеров молекул и малого времени жизни возбужденного состояния. Согласно Ферстера [9], эффективность действия тушителя определяется степенью перекрывания его спектра поглощения со спектром испускания люминофора, поэтому избирательное действие хлоранила, удовлетворяющего этому условию, говорит в пользу дипольного механизма. Зависимость спектра флуоресценции от концентрации раствора и его сильное смещение при переходе к твердой фазе нельзя объяснить ни образованием ассоциатов, ни деформацией молекул, так как наблюдается выполнение закона Бера, и спектры поглощения растворов и пленок идентичны. Простое объяснение этого факта можно дать на основе представления о миграции энергии. Как указывалось выше, в наших полимерах присутствуют сопряженные структуры с различными уровнями энергии. В отсутствие переноса энергии (малая концентрация) доля свечения каждой из этих структур определяется ее относительным содержанием. Когда перенос энергии становится существенным, энергия будет накапливаться на центрах с более низко расположеными уровнями, поскольку условия переноса на центры различной структуры будут примерно одинаковы. В результате такого перераспределения энергии будет происходить красное смещение полосы флуоресценции без изменения спектра поглощения. В каждом акте переноса имеется конечная вероятность безызлучательной дезактивации, поэтому в концентрированных растворах будет наблюдаться концентрационное тушение и связанное с ним уменьшение времени жизни. Фактически в концентрированных растворах и пленках полифенилацетиленов наблюдается быстрая примесная флуоресценция центров свечения, близких построению к молекулам основного вещества. Известными примерами систем такого типа являются нафтапен и другие ароматические углеводороды в антрацене [10] и дурене [11]. Эффективный перенос энергии при малых временах жизни ( $1,2 \cdot 10^{-9}$ — $2 \cdot 10^{-8}$  сек.) описан в [12]. Таким образом, полифенилацетилены представляют собой системы, в которых передача энергии проявляется непосредственно в спектре свечения.

Схема тушения в рассматриваемой модели такова:



где  $S$ ,  $Q$  и  $T$  — молекулы основного вещества, тушителя и центры свечения. Под основным веществом подразумеваются сопряженные структу-

ры, составляющие основную массу полимера. Из [2] следует, что зависимость свечения  $S$  и  $T$  от  $[Q]$  одинакова, так что достаточно измерить суммарную флуоресценцию при одной длине волны:

$$Z = \gamma [Q], \gamma = \frac{k_6}{k_1 + k_2 [T]} . \quad (3)$$

Результаты измерений показывают, что концентрация  $T$  линейно возрастает с увеличением молекулярного веса, что согласуется с обнаруженным смещением максимума флуоресценции с ростом  $M$ . В связи с линейным увеличением числа центров свечения в высокомолекулярных фракциях отметим, что число парамагнитных центров также линейно зависит от  $M$ . Полученный результат не выясняет природы центров свечения, однако пропорциональное изменение числа центров свечения и парамагнитных центров во всяком случае позволяет утверждать, что образование и тех и других относится к одному и тому же процессу. Укажем также на сходство нашей модели и модели центров локальной активации Берлина [4].

В заключение выражаем благодарность Л. А. Блюменфельду и А. А. Берлину за многочисленные полезные дискуссии и неизменный интерес к работе.

### Выводы

1. Измерены спектры поглощения и свечения, квантовые выходы и времена жизни флуоресцентных состояний полифенилацетиленов с молекулярными весами от 590 до 1700.

2. Показано, что рост полимерной цепи не сопровождается увеличением сопряженной системы и участки сопряжения имеют примерно одинаковые строение и длину во всех образцах, независимо от молекулярного веса.

3. Доказано существование эффективного механизма переноса энергии в концентрированных растворах и твердой фазе, что приводит к выщечиванию поглощенной энергии на локальных центрах, концентрация которых линейно возрастает при увеличении молекулярного веса и пропорциональна числу неспаренных электронов. Результаты согласуются с механизмом электропроводности этих полимеров, рассмотренным в предыдущем сообщении.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, 253.
2. M. Furst, A. Greenberg, H. Kallman, H. O. Wirth, Rev. Scient. Instrum., 33, 1131, 1962.
3. H. M. McConnell, R. Lynden-Bell, J. Chem. Phys., 36, 2397, 1962.
4. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1962, № 12.
5. H. O. Wirth, Internat. Conf. of Luminescence in organ. and inorgan. materials. N.-Y., 1962, p. 226.
6. Ю. П. Морозов, Биофизика, 8, 164, 1963.
7. Хао Бай-линь и др., Scientia Sinica, 10, 673, 1961.
8. K. W. Haussner, R. Kuhn, E. Kuhn, Z. phys. Chem., 29, 354, 417, 1936.
9. T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.
10. I. W. Sidman, J. Chem. Phys., 25, 115, 1956.
11. H. Kallman, S. Hayakawa, P. Magnate, Internat. Conf. Luminescence in gan. and inorgan. materials, N.-Y., 1962, p. 244.
12. A. Schmille, Там же, стр. 30.

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLYMERS  
WITH CONJUGATED BONDS

II. FLUORESCENCE OF POLYPHENYLACETYLENES

*V. A. Benderskii, P. A. Stunzhaz*

S u m m a r y

The absorption and fluorescence spectra, quantum yields and lifetimes of the fluorescent states have been determined for polyphenylacetylenes of molecular weight from 590 to 1700, which are efficient luminophots with quantum yields about 22% and lifetimes about  $10^9$  sec. It has been shown that growth of the polymer chain is not accompanied by an increase in the conjugated system and the conjugated regions are of about the same structure and length for all specimens independent of the molecular weight. The existence of an effective mechanism of energy transfer in concentrated solutions and in the solid phase has been shown, leading to fluorescenc of the absorbed energy on local centers whose concentration increases linearly with increase in molecular weight and is proportional to the number of unpaired electrons. The results are in agreement with the mechanism of electroconductivity of these polymers described in the previous communication.