

УДК 678.01:53+678.71

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЭТИЛЕНА

Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нурдина

Как уже указывалось в литературе, класс ариленалкиловых соединений высокомолекулярных веществ обладает весьма интересными свойствами, благодаря которым эти соединения могут найти применение в различных областях промышленности.

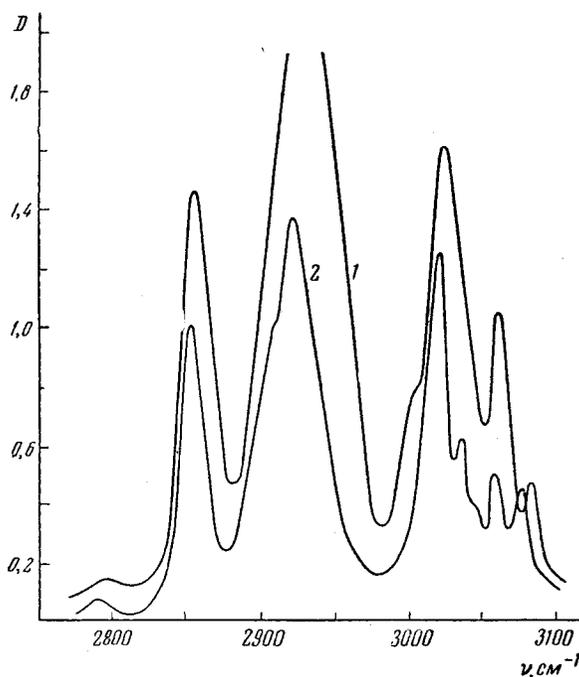


Рис. 1. Спектр полифениленэтилена в области основных колебаний С—Н-связей:

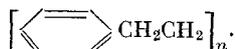
1 — спектр полимера; 2 — спектр раствора в CCl_4 , концентрация 20%, толщина слоя $99 \cdot 10^{-4}$ см

Исследованию различных свойств этих веществ посвящен ряд работ [1—3]. Мало исследованы оптические свойства ариленалкиловых полимеров, а их ИК-спектры совсем не изучались.

В данной работе получен ИК-спектр поглощения полифениленэтилена с молекулярным весом 1350, имеющего вид вязкой маслянистой жидкости темно-оранжевого цвета. Спектр снимали на однолучевом спектрометре ИКС-12. Толщину поглощающего слоя меняли в пределах от $15 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ см, измерения проводили по точкам. Рассчитанная спектральная ширина щели составляла величину, на 0,2 меньшую измеренной на опыте,

поэтому учет аппаратной функции не проводили. Для полос очень большой интенсивности учет отражения в жидкости проводили известным в литературе способом.

Из химических исследований вытекает, что структура полифениленэтилена хорошо может быть представлена формулой:



Наиболее интересной спектральной областью при исследовании такого типа соединений является, очевидно, область основных колебаний бензоль-

Таблица 1

Область частот основных колебаний С—Н-связей

Полифениленэтилен	Дибензил	Полистирол	Тип колебаний	Примечание
Область ароматического поглощения, ν , см^{-1}				
3003 (перегиб)	3003	3002 (о. с.)		—
3026 (о. с.)	3028	3029 (с.)	A_{1g}	Составной тон
3058 (с.)	3063	3061 (ср. с.)	A_{1g}	То же
3083 (ср.)	3085	3083 (ср. сл.)	B_{1g}	Основной тон
Область валентных колебаний CH_2 -групп, ν , см^{-1}				
2856 (с.)	—	—	$\nu_s(\text{CH}_2)$	Валентные колебания
2941 (о. с.)	—	—	$\nu_a(\text{CH}_2)$	С—Н-связей CH_2 -групп

Примечание. о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, о. сл. — очень слабая, ср. с. — средне-сильная, ср. сл. — средне-слабая; $1g$ — валентное колебание С—Н-связей бензола, s — симметричное колебание, a — асимметричное колебание.

ного кольца и метиленовых групп, а также область характеристических низкочастотных полос ароматических соединений, исследование которой позволит установить тип замещения в бензольном кольце.

В работе делается попытка отнести наблюдаемые полосы к различным типам колебаний и объяснить некоторые закономерности в спектрах.

Ввиду отсутствия каких-либо данных об ИК-спектрах этого вида соединений, отнесение полос не претендует на полноту. Тем не менее, проведенная интерпретация полос позволяет объяснить ряд особенностей в спектре.

Область основных валентных колебаний С—Н (2800 — 3100 см^{-1}). Спектр полифениленэтилена для этой области приведен на рис. 1. В спектре можно легко выделить область валентных колебаний ароматических С—Н-связей (3100 — 3000 см^{-1}) и область валентных колебаний С—Н-связей метиленовых групп (2950 — 2800 см^{-1}).

В табл. 1 приведены волновые числа полос, наблюдавшихся в указанных областях, и соответствующие им типы колебаний. Там же для сравнения приведены волновые числа полос поглощения полистирола [4] и дибензила [5] и указаны их относительные интенсивности. Полосы поглощения, лежащие в области 3100 см^{-1} , хорошо интерпретируются как полосы, соответствующие валентным колебаниям С—Н-связей ароматического кольца. Сравнительно интенсивная полоса 3026 см^{-1} не претерпевает заметных изменений при переходе к спектрам растворов, а полоса 3083 см^{-1} испытывает сдвиг в сторону низких частот в среднем на 8 см^{-1} .

По характеру распределения интенсивностей полос область ароматического поглощения сходна с таковой в спектре полистирола. В табл. 1 приведены также волновые числа основных колебаний метиленовых групп.

Основной тон колебаний представлен интенсивными симметричными ($\nu_s = 2856 \text{ см}^{-1}$) и асимметричными ($\nu_a = 2941 \text{ см}^{-1}$) колебаниями С—Н-связей.

Такое отнесение обосновано не только частотными совпадениями, но и характером интенсивности полос, соответствующих колебаниям групп CH_2 в длинных цепях. В длинных цепях интенсивности колебаний С—Н-связей метиленовых групп должны быть велики [5], причем асимметричное колебание должно быть более интенсивно, чем симметричное, что и наблюдалось в нашем случае.

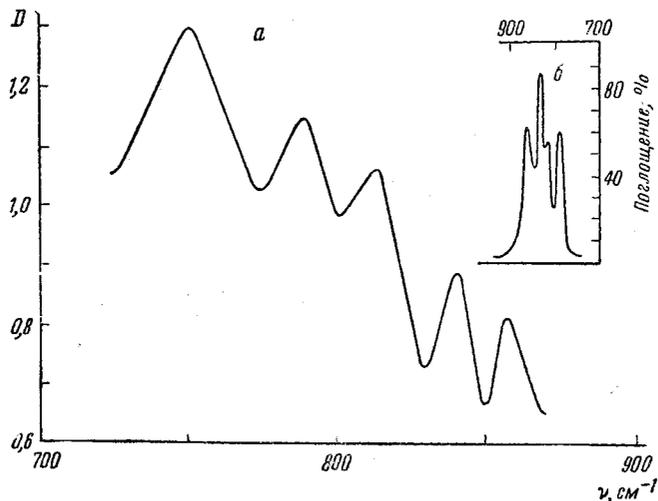


Рис. 2, а — Спектр полифениленэтилена в области 700—900 см^{-1} при толщине слоя $15 \cdot 10^{-4} \text{ см}$; б — спектр *p*-замещенных бензолов, взятый из работы [6]

Из рис. 1 следует, что спектр в области основных колебаний метиленовых групп при переходе к растворам не претерпевает заметных изменений.

Область 2000—700 см^{-1} . При отнесении полос в этой области мы исходим из того, что частоты и интенсивности в области основных колебаний полифениленэтилена близки к соответствующим частотам и интенсивностям колебаний в полистироле и дибензиле, а также учитываем тот факт, что полифениленэтилен представляет собой преимущественно дизамещенный бензол. Такой подход позволил хорошо интерпретировать ряд частот в области 700—1600 см^{-1} . Спектр полимера для этой области приводится на рис. 2 и 3. Волновые числа и относительные интенсивности полос приведены в табл. 2. Там же даны возможные отнесения полос.

Наличие эффекта *p*-замещения в этом соединении должно приводить к возникновению характерной полосы внеплоскостных деформационных колебаний С—Н-связей в области 780—860 см^{-1} [7].

На рис. 2 приведен спектр для этой области (а); для сравнения на этом же рисунке приведен спектр *p*-замещенных бензолов (б), взятый нами из работы [7]. Из сравнения спектров следует, что характерным частотам *p*-замещенных бензолов 780, 820, 833,5 и 856 см^{-1} в спектре полифениленэтилена соответствуют частоты 785, 815,4, 838,5 и 858 см^{-1} . Распределение интенсивностей в спектрах резко различно. Если в спектре *p*-замещенных бензолов самой интенсивной полосой является полоса 833 см^{-1} и самой слабой — полоса 820 см^{-1} , то в спектре полифениленэтилена наблюдается систематическое увеличение интенсивности от полосы с волновым числом 858,5 см^{-1} к длинноволновому краю этой группы полос.

Такое положение можно объяснить наложением полос, соответствующих различным типам колебаний; так как с длинноволновой стороны

имеется очень интенсивная полоса $749,5 \text{ см}^{-1}$, отнесенная нами к колебаниям метиленовых групп [5], то часть интенсивности может быть отнесена за счет этого типа колебания. Кроме того, возможно наложение составной частоты бензола 793 см^{-1} ($\nu_{17} - \nu_{20}$) [8].

Эти два фактора, очевидно, и обеспечивают различие в распределении интенсивностей в спектре полифениленэтилена по сравнению с распределением интенсивностей в этой области *n*-замещенных бензолов.

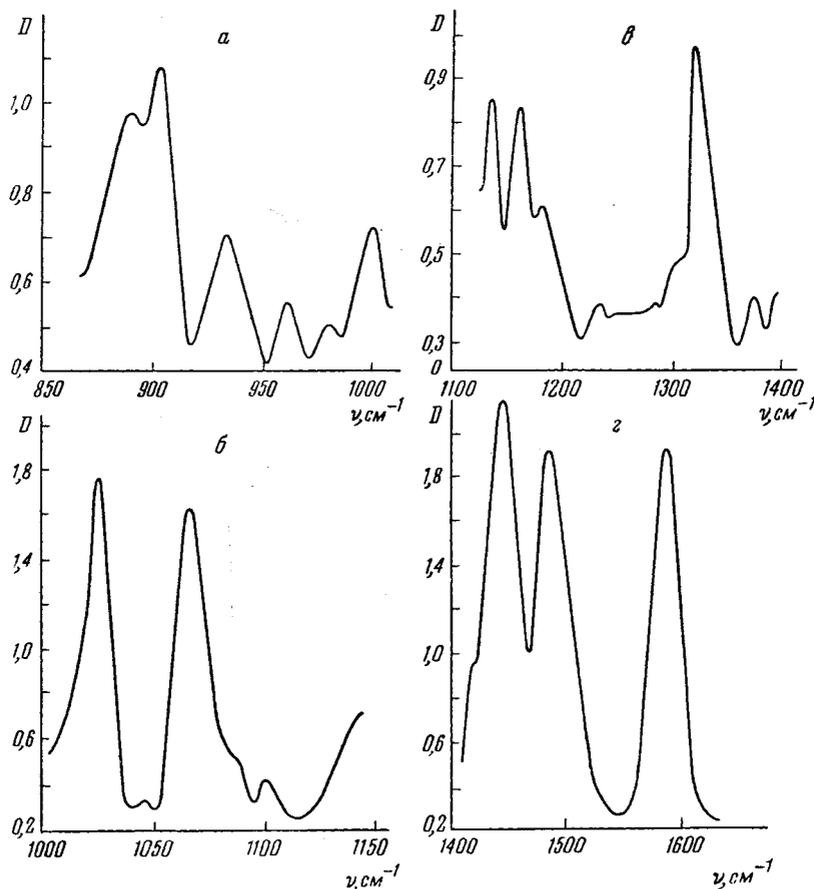


Рис. 3. Спектры поглощения полифениленэтилена:
a — в области $700-900 \text{ см}^{-1}$, толщина слоя $15 \cdot 10^{-4} \text{ см}$;
б, в и г — толщина слоя $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$

Области слабых полос плоскостных деформационных колебаний С—Н-связей для *n*-дизамещенных бензолов ($1225-1175 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *в*); $1125-1090 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *б*)) в спектре полифениленэтилена нехарактерны и, очевидно, перекрываются более интенсивными колебаниями кольца и метиленовых групп.

Таким образом, в полифениленэтилене по частоте характерны внеплоскостные колебания С—Н-связей бензола, по интенсивности они нехарактерны, так как испытывают наложение полос, соответствующих другим типам колебаний.

Отнесение частот $887,8$ и $901,8 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *a*) затруднительно. Возможно, что эти колебания с центром тяжести при $893,8 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к смещениям СН_2 -групп для монозамещенных бензолов [9], определяющим колебания концевых групп. Для этого, однако, нет достаточных оснований. Остальные колебания этой группы $932,8$ и $960,4 \text{ см}^{-1}$ отнесены к

колебаниям ароматических связей в дибензилах [10]. Полоса $980,0 \text{ см}^{-1}$ (средней интенсивности) наблюдается также в спектре полистирола и представляет собой колебание $\nu_5 (B_2)$ бензола [4]. Необходимо отметить, что в спектре полифениленэтилена она значительно интенсивнее, чем в спектре полистирола. Возможно, эта полоса налагается с полосой составного колебания $\nu_{10B} + \nu_{16B} = 976 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2

Область частот плоскостных и неплоскостных колебаний C—H-связей

$\nu, \text{см}^{-1}$	Сравнительная интенсивность	Интерпретация	$\nu, \text{см}^{-1}$	Сравнительная интенсивность	Интерпретация
749,5	о. с.	n-Замещенные бензолы	1045	сл.	Колебания кольца
787,8	о. с.		1067	о. с.	
815,4	о. с.		1099,9	сл.	
838,5	с.		1140 (перегиб)	ср.	
858,2	с.		1151,5	ср.	
887,8	с.		1173,8	ср.	
901,8	о. с.	Ароматические связи	1191,0	ср.	Деформационные колебания n-замещенных бензолов
932,8	с.		1335	с.	
960,4	ср.		1380	ср.	Деформационное симметр. CH_2
980,0	ср.	$\nu_5(B_2)$ [4]	1446	о. о. с.	$\delta (\text{CH}_2)$
998,3	с.	$\text{C}_2\text{H}_4\nu=995$ [8]?	1484,5	о. о. с.	ν_{19A} [4]
1025,2	о. с.		1594,0	о. о. с.	$992+606=1598$

Примечание. о. с. — очень сильная; с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. о. с. — очень очень сильная.

Наконец, полоса $998,3 \text{ см}^{-1}$ отнесена нами к полносимметричному колебанию бензольного кольца в основном состоянии. Эта полоса может, однако, иметь и другую интерпретацию. Ее можно рассматривать, как колебание молекулы C_2H_4 ($\nu = 995 \text{ см}^{-1}$ [8]) как целого.

Деформационные колебания водорода в спектре бензола представлены волновыми числами 1178 см^{-1} (ν_8) и 1033 см^{-1} (ν_{18A}) в классификации работы [4]. В спектре полистирола колебание ν_{18A} представляется волновым числом $\nu = 1027 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с этим полоса 1025 см^{-1} в спектре полифениленэтилена (рис. 3, б) отнесена к деформационному колебанию водорода в бензоле типа ν_{18A} . В этой же области имеется интенсивная полоса с $\nu = 1067 \text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к колебанию кольца для замещенных бензолов.

Группа полос в области $1200-1150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, в) может быть отнесена к различным типам колебаний бензола. Полосу с частотой 1150 см^{-1} можно рассматривать, как соответствующую колебанию $\nu_{15}(B_{2u})$ [11]. В полистироле этому колебанию соответствует частота $\nu = 1154 \text{ см}^{-1}$.

Полосы в области $1170-1200 \text{ см}^{-1}$ мало характерны и представляют собой деформационные колебания водорода в n-дизамещенных бензолах, которые входят в состав мономерных звеньев полифениленэтилена.

Очень интенсивная полоса, отвечающая колебанию с волновым числом 1446 см^{-1} (рис. 3, г), наблюдается также в спектре полистирола ($\nu = 1450 \text{ см}^{-1}$) и отнесена к деформационному колебанию $\delta (\text{CH}_2)$. Большая интенсивность ее объяснена в работе [4] смешением с другими колебаниями. Нам, однако, кажется более правдоподобным объяснить большую интенсивность этой полосы большим числом метиленовых групп в полимере [5], так как в спектре полифениленэтилена не наблюдается близко лежащих полос около 1450 см^{-1} .

Нормальное колебание кольца бензола (ν_{19A}) дает полосу поглощения $\nu = 1493 \text{ см}^{-1}$ в спектре полистирола, поэтому полоса поглощения с частотой

той $\nu = 1484,5 \text{ см}^{-1}$ в спектре полифениленэтилена нами отождествляется с этим типом колебаний.

Очень интенсивную полосу 1549 см^{-1} оказалось возможным представить в виде составного тона $992 + 606 = 1598 \text{ см}^{-1}$, активного в ИК-спектре замещенных бензолов [5].

Слабые полосы 1335 и 1380 см^{-1} для такого типа соединений относятся соответственно к симметричному деформационному колебанию CH_2 и $\delta(\text{CH})$.

Выводы

1. Исследован ИК-спектр поглощения полифениленэтилена, одного из представителей ариленалкилового класса.

2. Сделаны возможные отнесения полос в области валентных и деформационных колебаний C—H-связей.

3. На основе этого отнесения дан предположительный структурный тип молекулы полифениленэтилена.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
4 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Г. С. Колесников, *Высокомолек. соед.*, **3**, 1644, 1961.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лягоцкий, В. П. Парини, М. С. Лейкина, *Высокомолек. соед.*, **4**, 662, 1962.
3. Е. Ф. Козырева, И. И. Юкельсон, Ю. А. Нуждина, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1360, 1963.
4. *Физика полимеров*. Сб. под ред. М. В. Волькенштейна, Изд. ин. лит., 1960.
5. *Применение спектроскопии в химии* (под ред. В. Веста), Изд. ин. лит., 1957.
6. А. Кросс, *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*, Изд. ин. лит., 1961.
7. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, Изд. ин. лит., 1957.
8. Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Изд. ин. лит., 1949.
9. А. М. Богомолов, *Оптика и спектроскопия*, **9**, 311, 1960.
10. О. П. Харитоновна, *Оптика и спектроскопия*, **10**, 745, 1961.
11. R. D. Maig, D. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1236, 1949.

INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF ARYLENALKYL POLYMERS

I. THE VIBRATION SPECTRUM OF POLYPHENYLENETHYLENE

E. F. Kozyreva, Yu. A. Nuzhdina

Summary

The spectrum of polyphenylenethylene has been obtained and interpreted. Bands have been revealed characterizing para substitution in this compound. The valence frequencies of the aromatic bonds and methylene groups are represented by the wave numbers $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$. Various types of deformation frequencies of the methylene and benzene hydrogens are represented by bands lying in the $1450\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ region. The high intensities of the bands, are due to the large number of the corresponding groups in the polymer.