

УДК 66. 095.26:678.76:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
НА СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОПРЕНА

*A. С. Виноградова, А. Н. Файдыш, Л. Е. Чечик,  
А. Д. Чугай*

Исследование влияния степени полимеризации различных мономеров на электронные спектры поглощения и излучения может дать ценные сведения об электронных состояниях макромолекул и привести к разработке новых методов изучения процессов, протекающих при полимеризации. В этом отношении особенно большой интерес вызывает изопрен, на основе которого ведется синтез ряда новых видов каучуков. Однако спектры поглощения и люминесценции полизопрена исследованы очень мало.

Цель данной работы — исследование характерных изменений в спектре поглощения изопрена при его полимеризации.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения изопрена, полизопрена и других соединений в основном исследовали в растворах. Исследования различных растворителей (*n*-гексан, *n*-нонан, диоксан, дихлорэтан, хлороформ) показали, что в отношении поглощения наиболее пригодным является диоксан.

Исходный изопрен, полученный из различных источников \*, дважды очищали на перегонной колонке при 34,4° от возможных примесей.

Спектры поглощения измеряли на спектрометре СФ-4 в области от 207 до 600 м $\mu$  при комнатной температуре.

На рис. 1 приведен спектр поглощения раствора изопрена в диоксане ( $\epsilon = \frac{1}{dc} \lg \frac{I_0}{I}$ ,  $c$  — концентрация изопрена в моль/л). Основной макси-

мум поглощения расположен около 44 600 см $^{-1}$  (224 м $\mu$ ). Кроме того, в спектре отчетливо проявляются полосы с максимумами 45 400, 43 200, а иногда и 46 500 см $^{-1}$ . Спектр поглощения заметно не изменяется при изменении концентрации от  $1,5 \cdot 10^{-4}$  до  $7,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (в зависимости от концентрации толщину кювет меняли от 0,4 до 0,005 см). Замена одного растворителя другим заметно не изменяет структуры спектра поглощения, но смещает его на 100—200 см $^{-1}$ . После, примерно, 240 м $\mu$  поглощение становится очень слабым. Измерения при больших толщинах кювет (1 и 10 см) показали, что поглощение быстро уменьшается при перемешивании из области основного поглощения к границе видимого спектра. На спектральных участках около 224, 250 и 350 м $\mu$  мольный коэффициент экстинкции соответственно равен  $2,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $10^2$  и  $\sim 0,5$ . Представленный на рис. 1 спектр поглощения хорошо согласуется с данными [1—5]. Из-за сильного погло-

\* Основная партия изопрена и другие вещества были любезно предоставлены И. А. Туторским, за что авторы выражают ему большую признательность.

щения полный спектр мономера не удалось измерить. На рис. 1 представлена часть измеренного спектра поглощения изопрена при толщине слоя около  $5-10 \mu$  (так как толщину слоя определяли недостаточно точно, то на рис. 1 приведена только оптическая плотность).

Исследуемые полимеры изопрена получали термической полимеризацией мономера при  $150^\circ$  в запаянных небольших ампулах в течение различного времени  $\tau$ . Спектры таких полимеров исследовали в растворе в диоксане при концентрациях  $c = 7,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

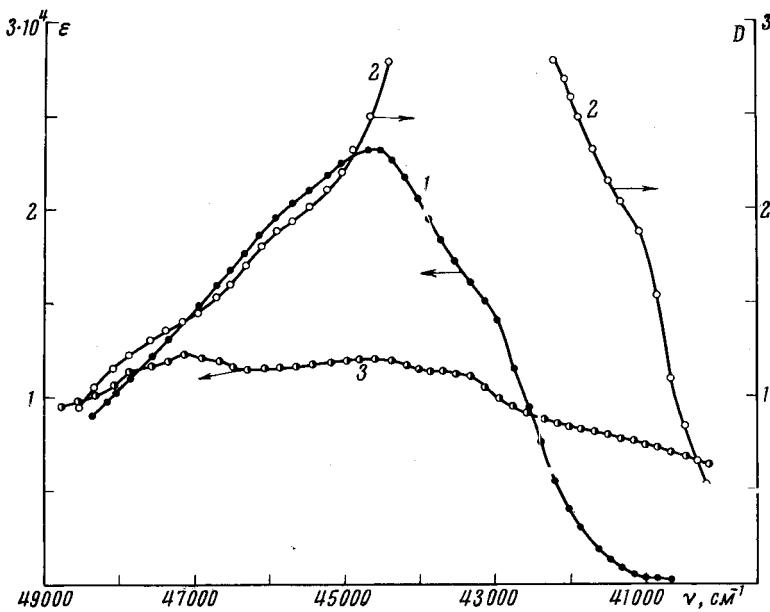


Рис. 1. Спектры поглощения:

- 1 — изопрена (кривая дана в относительных единицах для оптической плотности); 2 — раствора изопрена в диоксане ( $c = 7,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л);  
3 — пленки полизопрена

Так как мы не определяли молекулярный вес полимеров, то на рис. 2 приведены значения  $\epsilon / n$ , где  $n$  — число звеньев мономера в макромолекуле полизопрена. Из рис. 2 видно, что спектр поглощения полимеров сильно отличается от спектра мономера и зависит от  $\tau$ . Уже при  $\tau = 5$  час. заметно значительное увеличение относительной интенсивности поглощения в области  $\lambda < 220 \text{ мкм}$  по сравнению со спектром мономера. При  $\tau = 30$  час. в спектре поглощения появляется интенсивный максимум около  $\lambda = 208 \text{ мкм}$ , значительно увеличивается интенсивность в области  $\lambda < 220 \text{ мкм}$ , но еще сохраняется заметное поглощение, характерное для мономера.

Увеличение  $\tau$  до 70 час. приводит к появлению интенсивной полосы с максимумом около  $208 \text{ мкм}$  и сильному ослаблению интенсивности в области поглощения мономера.

Структура спектров полимеров несколько изменяется при использовании изопрена различного происхождения. Это, очевидно, связано с влиянием различных неконтролируемых примесей на скорость процесса термической полимеризации.

По сравнению с мономером в спектре поглощения полимеров наблюдается значительное усиление поглощения в длинноволновой области примерно от 240 до 500—600 мкм.

В области 240—380 мкм в спектре поглощения некоторых образцов наблюдаются широкие полосы с максимумами примерно у 270—280 и 350—360 мкм, но для многих образцов спектр в этой области не обнаруживает ни-

каких полос поглощения. После 370—380 ми поглощение чрезвычайно слабое и монотонно спадает при перемещении в длинноволновую область.

Спектр поглощения полимеров сильно зависит от температуры  $t$ , при которой происходит полимеризация. Из рис. 3 видно, что при 180° и

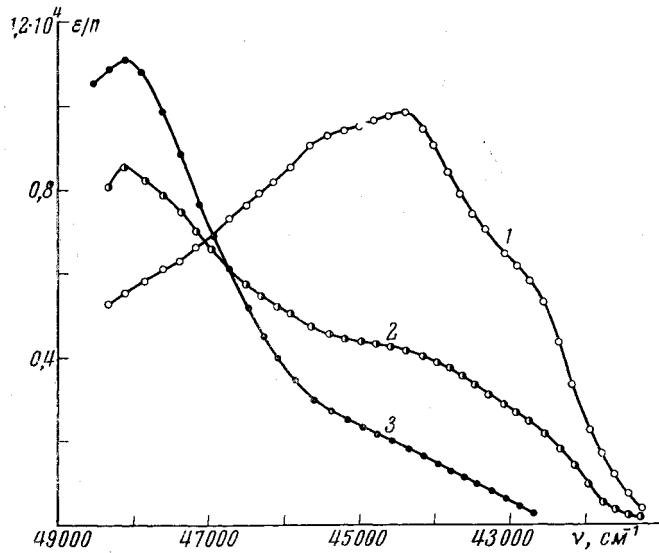


Рис. 2. Спектры поглощения полизопрена в диоксане ( $c = 7,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Полизопрен получали при температуре полимеризации 150° в течение:

1 — 5 час. (масштаб уменьшен в 2 раза); 2 — 30 час.; 3 — 70 час.

$\tau = 5$  час. поглощение различных полимеров сравнимо с поглощением мономера. После  $\tau = 30$  час. в спектре наблюдаются только следы полос поглощения мономера.

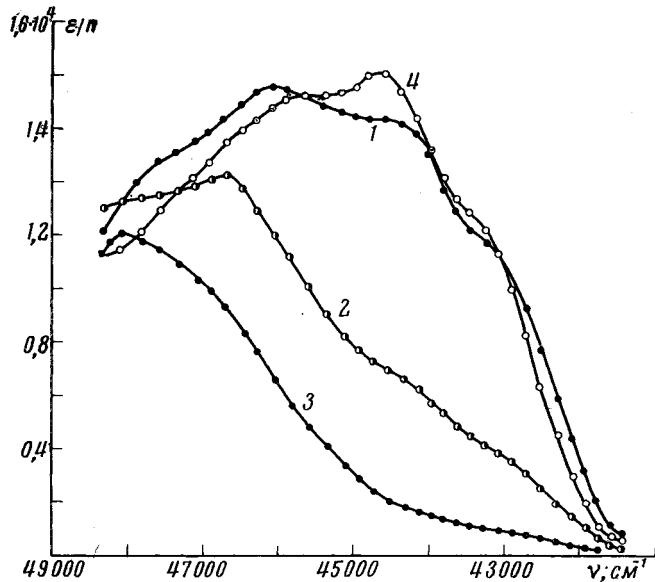


Рис. 3. Спектры поглощения полизопрена в диоксане ( $c = 7,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Полизопрен получали путем термо-полимеризации:

1 — 5 час., 180°; 2 — 20 час., 180°; 3 — 70 час., 180°; 4 — 70 час., 110°

При  $110^\circ$  заметное усиление поглощения в области  $\lambda < 220 \text{ мкм}$  начинается после  $\tau = 30$  час., но даже при  $\tau = 70$  час. преобладает поглощение мономера.

Спектр поглощения раствора полизопрена был также исследован в работе [6]. Измерения были проведены только до  $\sim 213 \text{ мкм}$ , и, очевидно, поэтому авторы не обнаружили основного максимума поглощения для полимеров с большим молекулярным весом. Из приведенного в работе [6] спектра поглощения можно заключить о содержании большого количества мономера в исследованных образцах.

Нами был также измерен спектр поглощения тонкой пленки полизопрена ( $d \approx 2 \mu$ ), полученной при полимеризации изопрена до образования твердого полимера на стеклянной подложке. В этом спектре (рис. 4), очевидно, проявляется поглощение и мономера, и смеси мономера с полимерами различных молекулярных весов.

Переход от мономера к полимерам изопрена изменяет не только поглощение, но и излучение. При возбуждении группой ртутных линий 250—290, 313 или 365 мкм нами не обнаружена люминесценция мономера, а для полимеров наблюдается довольно интенсивная люминесценция, спектр которой в общем случае начинается примерно около 340 мкм и простирается до 600—650 мкм.

Для выяснения природы поглощения изопрена и его полимеров в дополнение к изложенным выше исследованиям были измерены спектры поглощения сквалена и некоторых других веществ.

Структура спектра поглощения сквалена (гексамер изопрена  $C_{30}H_{50}$ ) с молекулярным весом спектром полизопрена, но максимум его полосы поглощения находится около 211 мкм (рис. 4). Следует, однако, отметить, что в отношении коэффициентов экстинкции они сильно отличаются.

На рис. 4 приведены также спектры поглощения растворов гексена ( $C_6H_{12}$ ) и дигидромирцена ( $C_{10}H_{18}$ ). Максимумы в спектрах поглощения растворов этих соединений лежат в области, в которой мы не смогли провести измерения.

### Обсуждение результатов

Структура спектров поглощения изопрена, согласно нашим исследованиям и данным работы [3], мало изменяется при переходе от паров к жидкому изопрению и его растворам. При переходе от паров к раствору мономера спектр в целом смещается в длинноволновую сторону примерно на  $1000 \text{ см}^{-1}$ . (Точно определить смещение нельзя из-за неизвестного положения максимума полосы поглощения для жидкого изопрена.) Такое же смещение наблюдается при переходе от раствора к жидкому изопрену.

По данным работы [3] мольный коэффициент экстинкции заметно не изменяется при переходе от паров к растворам изопрена. Однако по нашим данным переход от растворов к жидкому изопрену или к его полимерам значительно уменьшает значение  $\epsilon$ .

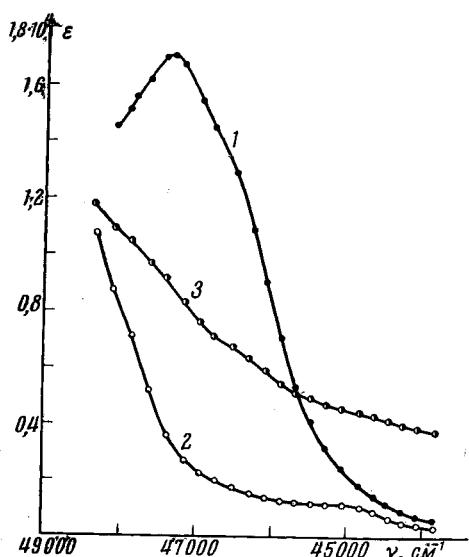


Рис. 4. Спектры поглощения в диоксане ( $c = 1.22 \cdot 10^{-3}$  моль/л):

1 — сквалена; 2 — н-гексена,  $\epsilon \times 5 \cdot 10^2$ ;  
3 — дигидромирцена,  $\epsilon \times 5$

410,73)

имеет значительное сходство со спектром полизопрена, но максимум его полосы поглощения находится около 211 мкм (рис. 4). Следует, однако, отметить, что в отношении коэффициентов экстинкции они сильно отличаются.

На рис. 4 приведены также спектры поглощения растворов гексена ( $C_6H_{12}$ ) и дигидромирцена ( $C_{10}H_{18}$ ). Максимумы в спектрах поглощения растворов этих соединений лежат в области, в которой мы не смогли провести измерения.

Проведенное нами исследование показывает, что при изменении концентрации примерно в 50 раз структура спектра и значение  $\epsilon$  заметно не изменяются. Это дает основание считать, что по крайней мере до  $c = 7,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л закон Бера выполняется.

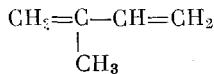
Анализ спектров поглощения ряда соединений с этиленовой связью, проведенный в работе [2], привел ее автора к заключению, что основная полоса поглощения в спектре этих соединений связана с переходом электрона, участвующего в этиленовой связи, с основного в первое возбужденное состояние. В спектре поглощения растворов изопрена эта полоса расположена около 224–225 мкм. Наблюдаемые слабые полосы, расположенные в коротковолновой части спектра относительно указанной полосы, могут быть обусловлены или электронно-колебательными переходами, или наличием небольшой концентрации комплексов, состоящих из малого числа мономерных звеньев.

Согласно работе [2] увеличение числа сопряженных этиленовых связей в родственных соединениях приводит к значительному (до десятков мкм) смещению полосы поглощения в длинноволновую сторону. Положение полосы поглощения этиленовой связи зависит также от состава других групп атомов в молекуле.

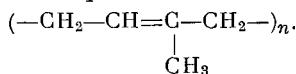
В отличие от положения полосы мольный коэффициент экстинкции мало зависит от количества этиленовых и наличия других связей.

Интересно сопоставить выводы о свойствах этиленовой связи, сделанные в работе (2), с результатами данных исследований спектров поглощения сквалена и полизопрена. Максимум полосы поглощения в спектре сквалена смещен в коротковолновую сторону относительно изопрена примерно на  $3000 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 13 \text{ мкм}$ ). Такое смещение, очевидно, обусловлено изменением состава групп атомов вблизи места локализации двойной связи. Сужение ширины спектра поглощения сквалена по сравнению с изопреном, вероятно, связано с уменьшением вероятности электронно-колебательных переходов. В отличие от выводов работы [2], по нашему мнению, в сквалене не выполняется правило аддитивности для всех этиленовых связей: в сквалене имеется шесть сопряженных двойных связей  $C=C$ , и поэтому следовало ожидать, что максимальное значение мольного коэффициента экстинкции в нем будет примерно в 3 раза больше, чем для изопрена. Однако измерения показывают, что они примерно равны. Очевидно, правило аддитивности, проверенное в работе [2] для этиленовых связей, выполняется только для молекул с линейной структурой. В сквалене внутренние двойные связи с антипараллельным расположением группы у атомов углерода, имеющего двойную связь, вероятно, не принимают участия в поглощении и, следовательно, наблюдаемое поглощение связано только с этиленовыми связями на концах молекулы.

В спектре достаточно сильно заполимеризованного изопрена максимум полосы поглощения смещен примерно на  $3500 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 16 \text{ мкм}$ ) в коротковолновую сторону относительно максимума поглощения мономера. Это смещение спектра поглощения в основном обусловлено уменьшением числа этиленовых связей при переходе от мономера



к элементарному звену в полимерной цепи



Вероятно, на положение полосы поглощения определенное влияние оказывают также состав групп атомов у двойной связи и размеры макромолекул.

По сравнению с мономером число двойных связей в элементарном звене полизопрена уменьшается в два раза, и потому следует ожидать, что при указанном переходе поглощающая способность также уменьшается в

два раза. Действительно, проведенные опыты показали, что  $\varepsilon / n$ , т. е. мольный коэффициент экстинкции, соответствующий одному элементарному звену полимера, примерно в два раза меньше, чем мольный коэффициент экстинкции мономера. К сожалению, отсутствие полностью промеренного спектра поглощения полимеров не дает возможности сопоставить интегральное поглощение и соответствующую силу осциллятора для мономера и полимера.

Эти результаты свидетельствуют о выполнении правила аддитивности для интенсивности поглощения этиленовых связей в линейных полимерах.

На основании полученных данных можно заключить, что структура спектра поглощения изопрена зависит от температуры  $t$  и времени  $\tau$  полимеризации. Влияние  $t$  и  $\tau$  оказывается прежде всего на концентрации мономера. Согласно опытам оптическая плотность полос поглощения мономера уменьшается при увеличении  $t$  и  $\tau$ . Это уменьшение оптической плотности обусловлено уменьшением концентрации мономера. Зная мольный коэффициент экстинкции мономера и оптическую плотность полосы поглощения при определенной толщине кюветы, можно приближенно с учетом поглощения в длинноволновой области спектра полимера определить концентрацию мономера в полимерах, полученных при различных режимах термической полимеризации. Например, при  $150^\circ$  и  $\tau = 70$  час. концентрация мономера в полизопрене не превышает 1—2% по отношению к исходному изопрену.

Анализ зависимости спектра поглощения от режима термической полимеризации показывает, что изменения в спектре поглощения определяются не только изменением концентрации мономера.

Изменение режима термической полимеризации оказывает влияние на молекулярновесовое распределение полученных полимеров, которое в свою очередь влияет на расположение полос поглощения. Зависимость положения полосы поглощения от молекулярного веса, вероятно, особенно значительна для полизопренов с небольшим количеством элементарных изопреновых звеньев.

Исследование спектров поглощения полимеров с известными значениями молекулярных весов, очевидно, даст возможность разработать абсорбционный метод определения молекулярных весов.

Переход от изопрена к полизопрену и сквалену значительно (примерно в 10 раз) усиливает поглощение в области 240—400 мк. Отсутствие монотонной зависимости  $\varepsilon$  от длины волны проходящего света и наблюдаемые для ряда образцов полосы поглощения в длинноволновой части спектра, свидетельствующие о наличии определенных структур полимерных цепей, а также наличие поглощения даже в хорошо очищенном изопрене дают основание считать, что значительная часть этого поглощения обусловлена не рассеянием света и поглощением примесей, а поглощением самого полизопрена или сквалена.

Природа электронных переходов, ответственных за слабое поглощение в длинноволновой части спектра указанных соединений, еще не установлена. Следует, однако, отметить, что поглощение в этой области приводит к появлению люминесценции и играет важную роль в фотохимических реакциях, о чём свидетельствует значительное изменение интенсивности люминесценции при облучении группой ртутных линий  $\sim 365$  мк.

## Выходы

1. Спектр поглощения полимеров изопрена, полученных термической полимеризацией, смешен в коротковолновую сторону относительно спектра мономера примерно на  $3500 \text{ см}^{-1}$ .

2. Мольный коэффициент экстинкции мономерного звена изопрена в два раза меньше соответствующей величины для мономера, что обусловлено уменьшением в два раза числа двойных связей.

3. Структура спектра поглощения полимеров и относительная роль поглощения мономеров сильно зависят от длительности и температуры термической полимеризации изопрена.

4. Спектр поглощения гексамиера изопрена — сквалена сходен со спектрами поглощения полимера, но в этом соединении мольный коэффициент экстинкции не пропорционален числу двойных связей.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
14 V 1966

Киевский завод резиновых технических  
изделий

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. L. W. Pickett, H. Stucklen, Revs. Mod. Phys., **14**, 260, 1942.
2. A. Smakula, Angew. Chemie, **47**, 657, 1934.
3. L. E. Jacobs, I. R. Platt, Chem. Phys., **16**, 1137, 1948.
4. N. A. Sorenson, Liebigs Ann. Chem., **546**, 57, 1941.
5. W. G. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc., A**247**, 220, 1940.
6. L. Battilman, H. P. Koch, J. Chem. Soc., 1944, 600.

---

#### THE EFFECT OF POLYMERIZATION ON ABSORBTION SPECTRUM OF POLYISOPRENE

*A. S. Vinogradova, A. N. Faidysh, L. E. Chechik, A. D. Chugai*

#### Summary

Absorbtion spectra of isoprene, polyisoprene and some model compounds have been studied. The spectrum of polyisoprene is shifted into short wave region relatively to the monomer and the molar extinction coefficient is half as much as that of the monomer. The changes are caused by change of number of conjugated double bonds at polymerization. The spectrum structure depends on time and temperature of polymerization.