

УДК 678.01:53:678.769

**СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ  
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА**

***В. Ф. Гацковский, П. П. Кислича, М. И. Черкашин,  
А. А. Берлин***

Полимеры с системой сопряженных связей, полученные на основе соединений ацетиленового ряда, являются органическими полупроводниками, фотопроводниками, термостойкими материалами и стабилизаторами ряда промышленных полимеров. Их строение исследовали в ряде работ [1—7] методами ИК- и УФ-спектроскопии, ЭПР и рентгеноструктурного анализа. Однако все перечисленные методы не дали возможности сделать окончательный вывод о строении этих полимеров. Поэтому представляло интерес исследование спектров их люминесценции, тем более, что в последнее время этим методом были получены результаты, позволяющие судить о некоторых особенностях строения и поведения полимерных цепей [8, 9]. С этой целью были исследованы спектры люминесценции некоторых полимеров ацетиленового ряда в зависимости от величины молекулярного веса, способа получения и метода фракционирования.

**Результаты и их обсуждение**

**Полифенилацетилены (ПФА).** Была исследована структура спектров \* люминесценции образцов полифенилацетиленов, полученных различными способами:

1) ПФА подвергали термической полимеризации при 150° [2] (ПФАТ-150). Этот полимер был фракционирован двумя методами: а) методом дробного растворения [10] и б) вытеснительной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

2) ПФАТ-150 подвергали термической обработке при 300° [5] (ПФАТ-150-300). Этот полимер фракционирован методом вытеснительной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

3) ПФАТ-150 подвергали термической обработке при 400° [5] (ПФАТ-150-400). Полимер фракционирован методом вытеснительной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

4) ПФАЦ, полученный на катализаторе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_3$  [11], фракционирован дробным растворением. Из-за недостаточных количеств спектры люминесценции первых четырех фракций этого полимера не были сняты.

Спектры всех полифенилацетиленов были сняты в твердом \*\* состоянии и в растворе  $\text{CCl}_4$  ( $c = 0,4 \text{ г/л}$ ).

\* Спектры люминесценции даны с учетом спектральной чувствительности установки в относительных экивэнергетических единицах.

\*\* Здесь и далее под твердым состоянием следует понимать порошки одинаковой дисперсности.

ПФАТ-150. Из рис. 1, где представлены спектры люминесценции фракций ПФАТ-150 в твердом состоянии, полученных методом дробного растворения, видно, что все спектры представляют собой семейство похожих друг на друга кривых, максимумы которых имеют близкие положения в спектре (580—660 нм). Обращают внимание и различия в спектрах от-

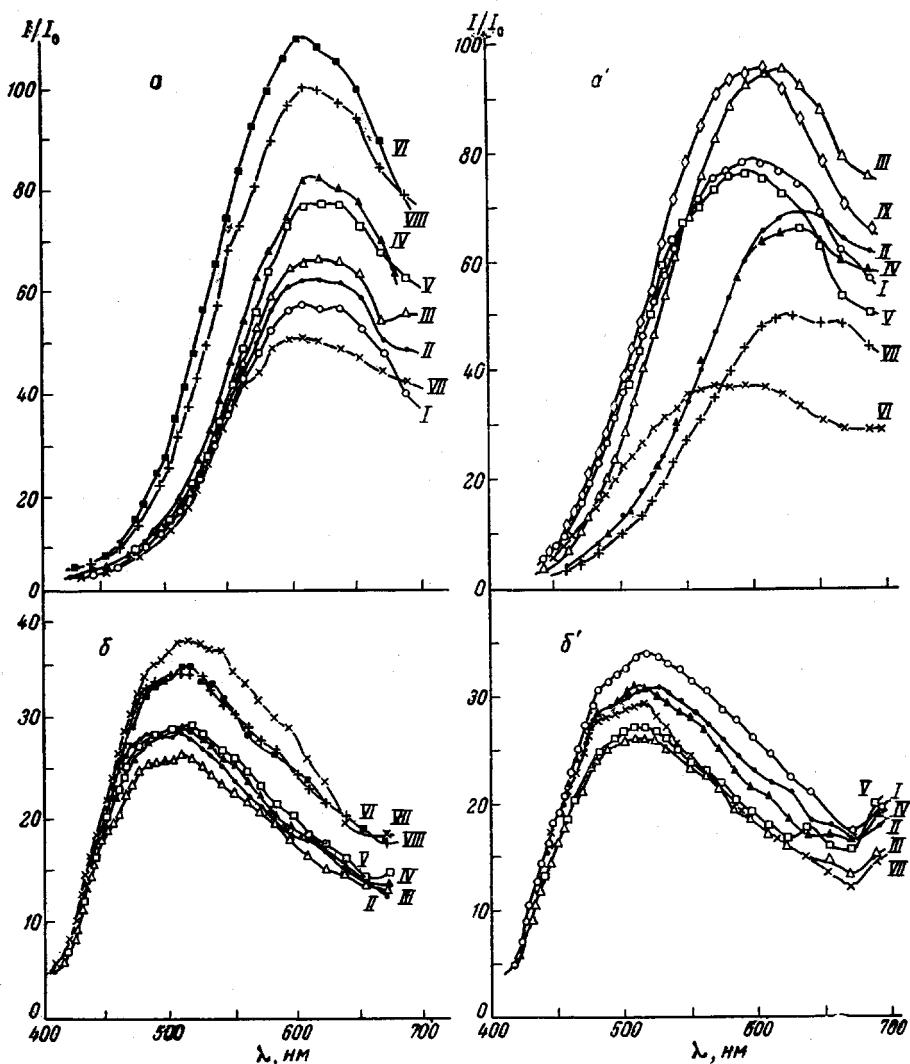


Рис. 1. Спектры люминесценции ПФАТ-150, фракционированного методом дробного растворения (*a*, *b*) и вытеснительной хроматографии (*a'*, *b'*); *a*, *a'* — в твердом состоянии; *b*, *b'* — в растворе.

Цифры на кривых — номера фракций (то же на рис. 2, 3 и 8)

$\bar{M}_n$  фракций: *I* — 1060; *II* — 1590; *III* — 800; *IV* — 1310; *V* — 1340; *VI* — 1510; *VII* — 2160; *VIII* — 1200 (*a*, *b*) и *I* — 1060; *II* — 1590; *III* — 800; *IV* — 2120; *V* — 1340; *VII* — 2500; *VIII* — 2860; *IX* — 350 (*a'*, *b'*). Щели 0,090/0,092 в твердом состоянии и 0,150/0,152 в растворе

дельных фракций, заключающиеся в некоторых отличиях их структуры и интенсивности. Ранее было установлено, что подобные изменения спектров, характеризующиеся перераспределением интенсивности их тонкой структуры, наблюдаются при изменении молекулярного веса (длины цепи), строения полимеров и особенно сильно выражены для цепных молекул с системой сопряжения в них [8]. Из этих результатов, а также из работы

[12] следует, что для конъюгированных углерод-углеродных цепей \* однаковое в известных пределах положение их спектров люминесценции характеризует одно и то же число звеньев с непрерывным сопряжением ( $n_c$ ). Поэтому, если принять (подобно тому как это было сделано в [13] при рассмотрении спектров полипропиоловой кислоты), что положения максимумов в спектрах люминесценции полифенилацетиленов при том же количестве сопряженных звеньев  $n_c$  совпадают с положениями максимумов спектров полиеновых цепей [12], можно считать, что фракции ПФАТ-150 содержат непрерывно сопряженные цепи, состоящие в основном из 3—4 мономерных звеньев. Это вытекает из сравнения спектров ПФАТ со спектрами дифенилполиенов как в растворе, так и в твердом состоянии.

Оценка непрерывного сопряжения в цепях ПФАТ-150 была сделана также при рассмотрении электронных спектров поглощения. В этой работе на основании совершенно другого подхода получено очень близкое значение величины участка сопряжения, а именно  $n_c = 3$ . Такое совпадение подтверждает правильность сделанного допущения.

Тот факт, что молекулярные веса фракций ПФАТ-150 превышают молекулярные веса участков с  $n_c = 4$ , показывает, что в цепях ПФАТ-150 непрерывное сопряжение прерывается, и цепи состоят из отдельных блоков сопряжения. Такое строение цепей фракций ПФАТ-150 может быть обусловлено нарушением коопланарности конъюгированной цепи. Нарушение сопряжения может объясняться также неоднородностью макроцепи вследствие возможного образования в процессе полимеризации метиленовых или каких-либо других групп.

Среднее положение максимумов спектров люминесценции фракций ПФАТ-150  $\sim 620 \text{ нм}$ , т. е. лежат в интервале между максимумами дифенилгексатриена ( $\sim 530 \text{ нм}$ ) и дифенилоктатетраена ( $\sim 670 \text{ нм}$ ) [12]. Поэтому можно предположить, что сопряженные цепи фракций ПФАТ-150 тождественны по люминесцентным характеристикам некоторому соединению с промежуточными свойствами дифенилгексатриена и дифенилоктатетраена. Это говорит о том, что фракции ПФАТ-150 состоят из отдельных блоков сопряжения с  $n_c = 3$  и 4. Тот факт, что спектры различных фракций ПФАТ-150 имеют различную и усложненную структуру с некоторыми колебаниями положения максимума в спектре, что не должно было иметь места, если бы участки непрерывного сопряжения содержали одинаковое число звеньев, например, только три или четыре, подтверждает, что фракции содержат в своих цепях различные качественные комбинации, в основном, состоящие из 3 и 4 звеньев.

Спектры люминесценции таких полимерных цепей при преобладании участков с большим  $n_c$  должны быть в твердом состоянии полимера уменьшены в интенсивности, и максимумы их несколько перемещены в сторону длинных волн за счет перераспределения интенсивности в отдельных полосах тонкой структуры спектра, как это было экспериментально показано ранее [8]. При преобладании участков с меньшим  $n_c$  перестройка структуры спектра люминесценции должна быть обратной. Надо полагать, что в цепях могут содержаться и участки  $n_c < 3$  и  $> 4$ . Статистический вклад этих участков, если они существуют в фракциях ПФАТ-150, очень незначителен: в спектрах они не обнаруживаются. Участки с  $n_c > 4$  по причине их малой относительной (в сравнении с  $n_c = 4$ ) интенсивности люминесценции в твердом состоянии полимера и при незначительном их количестве фактически и не могут проявиться. Напротив, участки с  $n_c = 2$ , интенсивность люминесценции которых в том же твердом состоянии превосходит интенсивность люминесценции сопряженных участков с  $n_c = 3$  приблизительно в десять раз, должны даже при их малом относительном содержании в цепи заметно увеличивать интенсивность спектра люминесценции в области  $\sim 440 \text{ нм}$ . Люминесценция ПФАТ-150 в этой области незначитель-

\* Другие цепи не были исследованы.

на, поэтому количество сопряженных участков с  $n_c = 2$  в общем балансе чрезвычайно мало.

Если учесть одно и то же положение максимумов в спектре таких полиеновых систем, как додекапентаеновая кислота и дифенилгексатриен [12], у которого два концевых фенильных колыца производят такой же эффект в спектре люминесценции полиеновой цепи, как и два дополнительных (по отношению к дифенилгексатриену) непрерывно сопряженных звена додекапентаеновой кислоты, то можно заключить, что в непрерывном сопряжении ПФАТ принимают участие также и фенильные ядра крайних боковых групп непрерывно сопряженных звеньев в цепи полифенилацетилена.

Изложенные соображения дают возможность анализировать не только строение цепей фракций ПФАТ, но и вообще цепей любых других подобных полимеров по их спектрам люминесценции.

Из сказанного следует, что фракция ПФАТ-150 с самым малым молекулярным весом (800) содержит в своих цепях не более 2–3, а фракция с самым большим молекулярным весом (2160) 5–7 участков с непрерывным сопряжением по 3–4 мономерных звена. Из рис. 1, *a* видно, что спектры *VI* и *VIII* — фракций, выделяющихся из общего семейства спектров своей интенсивностью и сдвигом в коротковолновую область длин волн, характеризуют цепи, построенные из отдельных сопряженных участков с  $n_c = 3$  и 4. По относительному выходу люминесценции этих участков можно оценить их количественное отношение в указанных фракциях как 1 : 7. Спектры этих фракций и в растворе группируются вместе (рис. 1, *b*), сдвигаясь относительно спектров в твердом состоянии на  $\sim 100 \text{ нм}$  ( $c \sim 610 \text{ к } 510 \text{ нм}$ ) в сторону коротких волн [12, 14] \*. Спектры *IV* и *V* фракций — в твердом и растворенном состояниях тоже группируются вместе, имея сдвиг между максимумами в этих двух состояниях  $\sim 110 \text{ нм}$  ( $c \sim 620 \text{ к } 510 \text{ нм}$ ). Эти фракции состоят из тех же непрерывно сопряженных участков с  $n_c = 3$  и 4 с еще большим статистическим преимуществом участков с  $n_c = 4$ , чем у *VI* и *VIII* фракций. К такому распределению близка и фракция *II*, однако с еще более значительным преобладанием участков с  $n_c = 4$ , о чем говорит меньший, чем у фракций *IV* и *V*, выход ее люминесценции в твердом состоянии, уширение максимума в сторону длинных волн и более значительное увеличение интенсивности в растворе. Значительное количество сопряженных участков с большими блоками сопряжения в цепях этой фракции ( $\bar{M}_n = 1590$ ) при растворении увеличивает интенсивность ее спектра больше, чем у фракций *IV* и *V*, что приводит к совпадению интенсивностей их спектров в растворе \*\*. У *III* фракции, самой низкомолекулярной, цепь которой может быть построена только из двух сопряженных участков (комбинации  $n_c = 3$  и 4) и которая, по-видимому, содержит относительно небольшое их количество, спектр не может отличаться значительной интенсивностью ни в твердом, ни в растворенном состояниях (рис. 1, *a* и *b*). Анализируя таким образом спектр фракции *VII* с наибольшим молекулярным весом, можно сказать, что она тоже в основном состоит из  $n_c = 3$  и 4. Фракция содержит наибольшее количество сопряженных участков и имеет относительно большое содержание сопряжений  $n_c = 3$ . Судя по относительно большой интенсивности длинноволновой области спектра этой фракции, в ней, по-видимому, собрана и та небольшая часть цепей, которая обладает долей сопряжений  $n_c = 5$ . Эта особенность приводит к резкому возрастанию интенсивности спектра фракции *VII* в растворе.

Чтобы цепь макромолекулы уже рассмотренной фракции *VIII* содержала семь участков с непрерывным сопряжением в каждом по 4 мономерных звена и один участок в три звена (см. выше), ее наименьший моле-

\* Природа подобных сдвигов при растворении еще не выяснена.

\*\* Известно, что в растворе интенсивность увеличивается с ростом сопряжения [12].

кулярный вес должен быть не менее 3200. Между тем он равен всего 1200. То же имеет место и для других фракций. Отсюда следует, что полимерные молекулы различных фракций ПФАТ-150 не являются теми индивидуальными единицами, каждой из которых обязан и характерен спектр люминесценции данной фракции. Поэтому за спектр люминесценции фракции ПФАТ-150 ответствен весь статистический набор отдельных участков различной величины непрерывного сопряжения, характерный для всей данной фракции, а не для отдельной цепи.

Максимумы спектров люминесценции фракций ПФАТ-150, выделенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , лежат в той же области, что и фракций ПФАТ-150, полученных методом дробного растворения (570–680 нм) (рис. 1, а' и б'). Совпадение спектральных областей в обоих случаях, которое естественно было ожидать, обусловлено одним и тем же набором сопряженных участков ПФАТ-150, состоящим в основном из  $n_c = 3$  и 4. Существенным отличием спектров фракций, полученных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является больший разброс в положениях максимумов в твердом состоянии и меньшие различия в интенсивности в растворенном состоянии. Это обусловлено особенностю фракционирования вытеснительной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая разделяет цепи по их степени сопряжения. Спектры фракций, имеющие в твердом состоянии низкую интенсивность и сдвиг в сторону длинных волн, в растворенном состоянии по известной закономерности [12] увеличиваются в интенсивности много больше, чем спектры фракций с меньшим сопряжением. Это и сближает интенсивность всех спектров в растворенном состоянии.

Фракции ПФАТ-150, выделенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно проанализировать так же как и фракции, полученные дробным растворением. Например, максимум фракции VII в твердом состоянии полимера имеет положение в спектре 640–650 нм и отличается низкой интенсивностью. Это свидетельствует о преобладании в этой фракции участков с большими непрерывным сопряжением ( $n_c = 4$ ). По расположению максимума, если считать, что фракция в основном состоит только из участков  $n_c = 3$  и 4, можно оценить состав этой фракции как 12 участков с  $n_c = 4$  на один участок с  $n_c = 3$ . В этой фракции, как и во фракциях II, IV и VII, в спектр люминесценции начинают уже вносить свой статистический вклад и участки  $n_c = 5$ . Об этом свидетельствует достаточная относительная интенсивность в области спектра ~700 нм. Ввиду того, что в твердом состоянии интенсивность  $n_c = 5$  много меньше интенсивности  $n_c = 4$ , количество первых должно быть достаточно большим, чтобы проявиться в спектре наряду с участками с  $n_c = 4$ . В растворенном состоянии спектр фракции VII по интенсивности стал совпадать с интенсивностями спектров других фракций, т. е. вопрос значительно другом, что говорит о большом содержании в этой фракции участков с наибольшим непрерывным сопряжением.

ПФАТ-150-300. Максимумы спектров всех фракций ПФАТ-150-300 лежат ~640 нм (рис. 2, а и б), т. е. совпадают по положению в спектре с фракциями II, IV и VIII ПФАТ-150, расфракционированного на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Следовательно, цепи фракций ПФАТ-150-300 построены также из  $n_c \leq 3$ –5 непрерывно сопряженных участков с преобладанием  $n_c = 4$  и 5. Спектры всех фракций в растворе очень близки друг другу как по интенсивности, так и по положению. Совокупность этих данных говорит о том, что термообработка ПФАТ-150 при 300° повышает степень сопряженности участков в цепях полимера и приводит к их большей относительной однородности. Ввиду того, что молекулярный вес фракций после термической обработки ПФАТ-150 резко упал, цепи полимера деструктировали. Значения полученных молекулярных весов (от 300 до 650) говорят о том, что цепи фракций могут состоять из комбинаций только двух сопряженных участков с числом звеньев в каждом 3, 4 и 5. Например, цепь макромолекулы фракции V, если учесть возможную ошибку в определении молекулярного веса и деструктивные превращения [5], может иметь два участка

из  $n_c = 3$  и  $4$  или  $n_c = 3$  и  $5$ . Сложный характер строения цепей фракций ПФАТ-150-300 подтверждается и беспорядочным расположением по молекулярным весам спектров отдельных фракций, как это имело место и в случае ПФАТ-150. Наряду с этим у фракций ПФАТ-150-300 непрерывное сопряжение уже может быть распространено и на всю цепь молекулы. Это

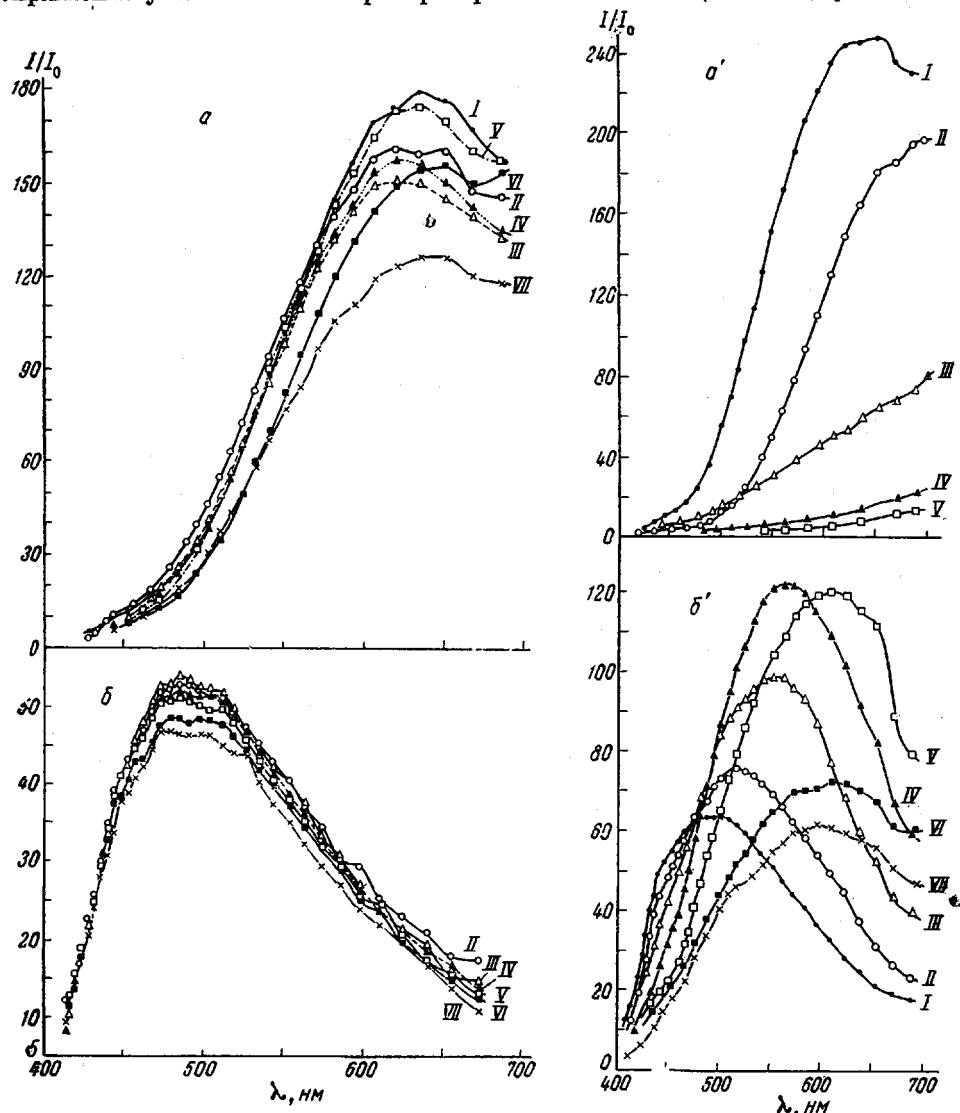


Рис. 2. Спектры люминесценции ПФАТ-150-300 (*а* — в твердом состоянии, щели 0,290/0,300; *б* — в растворе, щели 0,150/0,152) и ПФАТ-150-400 (*а'* — в твердом состоянии, щели 0,228/0,230; *б'* — в растворе, щели 0,150/0,152)

$M_n$  фракций: *I* — 1050; *II* — 370; *III* — 300; *IV* — 310; *V* — 650; *VI* — 550; *VII* — 620 (*а*, *б*) и *I* — 390; *II* — 370; *III* — 310; *IV* — 300; *V* — 650; *VI* — 550; *VII* — 620 (*а'*, *б'*)

особенно относится к фракциям с молекулярными весами 300 и 310, которые должны состоять из молекулярных цепей сплошного непрерывного сопряжения.

ПФАТ-150-400. Максимумы спектров люминесценции фракций ПФАТ-150-400 в твердом состоянии лежат за пределами видимой области спектра (рис. 2, *а'* и *б'*). Исключение представляет только фракция *I*, максимум которой лежит  $\sim 640$  нм. На основании различного положения максимумов спектров этих же фракций в растворенном состоянии и спада

коротковолновых ветвей спектра в твердом состоянии, можно сказать, что положения максимумов этих спектров в твердом состоянии тоже различны. Таким образом, большинство фракций ПФАТ-150-400 существенно отличается по степени непрерывного сопряжения, и только фракции с большими молекулярными весами (550, 620 и 650), судя по спектрам их растворов, имеют аналогичную степень сопряжения. По положению максимума в растворе ( $\sim 610$  нм) можно считать, что эти фракции содержат в основном участки с  $n_c = 5$  и 6, причем фракция V содержит больше участков с  $n_c = 6$ , чем другие фракции. Фракции I и II, напротив, содержат больше участков с  $n_c = 4$  и некоторой долей с  $n_c = 3$ . В каждой фракции эти участки находятся в определенном статистическом распределении. Отсюда следует (если принять во внимание величины молекулярных весов 310—650), что непрерывное сопряжение у всех фракций ПФАТ-150-400 распространяется на всю длину цепей макромолекул. Ввиду того, что при  $400^\circ$  наблюдается деструкция полимера [5], совершенно естественно появление фракций с низким молекулярным весом и большим  $n_c$ , не соответствующим первоначальному химическому составу мономерных звеньев (см. фракции II, III и IV). Эти фракции представляют собой не чисто полифенилацетилевые, а уже неоднородные цепи, в состав которых входят и облегченные мономерные звенья другого химического строения.

ПФАЦ. Характер изменения спектров фракций ПФАЦ, полученного на катализаторе Циглера — Натта, в зависимости от молекулярного веса совершенно иной, чем у ПФАТ. Из рис. 3, где показаны спектры люминесценции этих фракций, видно, что здесь с увеличением молекулярного веса закономерно смещается максимум в сторону длинных волн и резко уменьшается интенсивность. Такое изменение спектра полностью соответствует результатам работ [8, 15] и говорит о том, что молекулярный вес и сопряжение растут параллельно. ПФАЦ сильно отличается от ПФАТ своим относительно высоким непрерывным сопряжением. Анализируя спектры ПФАЦ в твердом и растворенном состояниях, можно сказать, что цепи всех фракций этого полимера состоят из различных комбинаций участков  $n_c = 4$ —7. Сильно размытый характер максимумов спектров всех фракций указывает на широкое статистическое распределение по величинам сопряжений. Поэтому во всех фракциях должны присутствовать в соответствующих отношениях участки всех перечисленных непрерывных сопряжений. Фракция V содержит преимущественно участки с  $n_c = 4$  и 5. Учитывая ее молекулярный вес, можно сказать, что цепи этой фракции содержат по два сопряженных участка или что непрерывное сопряжение цепи, состоящей из  $\sim 10$  мономерных звеньев, прервано один раз. Во фракции VI преобладают сопряженные участки с  $n_c = 5$ . Учитывая величину молекулярного веса этой фракции, видно, что непрерывное сопряжение в

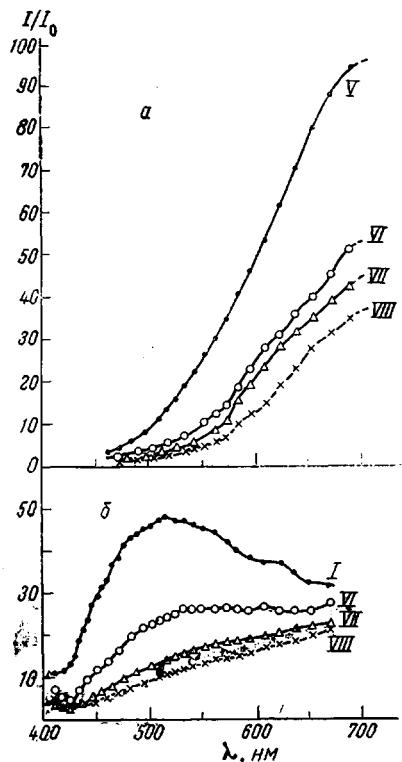


Рис. 3. Спектры люминесценции ПФАЦ: *а* — в твердом состоянии; *б* — в растворе

$M_r$  фракций: I—V — 1020; VI — 2900; VII — 5300 и VIII — 7600. Щели 0,340; 0,342

молекулярным весом и большим непрерывным сопряжением. Анализируя спектры ПФАЦ в твердом и растворенном состояниях, можно сказать, что цепи всех фракций этого полимера состоят из различных комбинаций участков  $n_c = 4$ —7. Сильно размытый характер максимумов спектров всех фракций указывает на широкое статистическое распределение по величинам сопряжений. Поэтому во всех фракциях должны присутствовать в соответствующих отношениях участки всех перечисленных непрерывных сопряжений. Фракция V содержит преимущественно участки с  $n_c = 4$  и 5. Учитывая ее молекулярный вес, можно сказать, что цепи этой фракции содержат по два сопряженных участка или что непрерывное сопряжение цепи, состоящей из  $\sim 10$  мономерных звеньев, прервано один раз. Во фракции VI преобладают сопряженные участки с  $n_c = 5$ . Учитывая величину молекулярного веса этой фракции, видно, что непрерывное сопряжение в

цепи макромолекулы прервано 4 или 5 раз. Для фракции VIII непрерывное сопряжение прервано 10 или более раз. При этом доминируют, по-видимому, участки  $n_c = 6$ . Постепенный рост цепи и сопряжения для таких фракций уже приводит к закономерной связи между положением максимума в спектре люминесценции и интенсивностью ее со среднечисловыми молекулярными весами фракций в соответствии с [16]. На рис. 4 дана эта зависимость для растворенного состояния ПФАЦ. Для ПФАТ-400 такая зависимость только намечается; для фракций I—IV она может быть построена для твердого и растворенного состояний полимера.

**Полидифенилацетилен (политолан) (ПТТ).** ПТТ представляет собой линейный полимер, содержащий в своей структуре систему сопряженных связей и боковые ароматические заместители, стабилизирующие основную полиеновую цепь макромолекулы [6]. Концевыми группами являются атомы водорода. Для изучения спектров люминесценции были взяты ПТТ, полученные термической полимеризацией толана при  $300^\circ$  в течение 6 и 10 час. (ПТТ-300-6 и ПТТ-300-10);  $350^\circ$  в течение 6 час. (ПТТ-300-6) и при  $400^\circ$  в течение 3, 6 и 10 час. (ПТТ-400-3, ПТТ-400-6 и ПТТ-400-10). Полимеры не были фракционированы, но из них была удалена низкомолекулярная часть с молекулярными весами 400, 450 и 670.

Спектры ПТТ в растворе ( $CCl_4$ ) были сняты при концентрации  $c = 0,4$  г./л.

Как видно из рис. 5, спектры люминесценции ПТТ аналогичны спектрам ПФА. В этом случае, так же как и у ПФА, можно считать, что фенильные ядра боковых групп цепи не оказывают большого влияния на сдвиг максимума люминесценции, а следовательно невелик их вклад в общее сопряжение цепи. В этом легко убедиться, сравнивая между собой спектры люминесценции дифенил- и тетрафенилбутадиена. Положение максимума люминесценции рассматриваемых сопряженных систем, характеризующее непрерывное сопряжение цепи, преимущественно обусловлено числом непрерывно сопряженных звеньев и крайними фенильными кольцами, каждое из которых играет роль сопряженного с цепью одного дополнительного звена. Если это принять во внимание, то положение максимумов люминесценции ПТТ-300 показывает, что  $n_c$  у этих полимеров распространяется в основном на 4 звена с некоторой долей  $n_c = 5$  и незначительным содержанием  $n_c = 3$ . Поскольку полимеры ПТТ-300-6 и ПТТ-300-10 имеют  $M_n$  850 и 930, соответственно, а мономерное звено  $\sim 180$ , можно сказать, что цепи ПТТ-300-6 представляют собой непрерывно сопряженные по всей длине системы. Большинство цепей состоит из  $n_c = 4$ , некоторая часть из  $n_c = 5$  и незначительное количество цепей из  $n_c = 3$ . У ПТТ-300-10 преобладают цепи с  $n_c = 5$ . Это видно по различному расположению максимумов в спектрах этих полимеров и по степени возросшей интенсивности в растворе.

Таким образом, увеличение времени полимеризации политолана с 6 до 10 час. при  $300^\circ$  увеличивает цепь непрерывного сопряжения, которое как у ПТТ-300-6, так и у ПТТ-300-10 распространяется на всю длину полимерной цепи.

То же можно сказать и о ПТТ-400 с тем различием, что здесь максимумы люминесценции сдвинуты дальше в сторону длинных волн, следовательно непрерывное сопряжение цепи и сама цепь больше, чем у ПТТ-300. Значительное уменьшение интенсивности люминесценции в твердом состоянии только подтверждает это заключение.

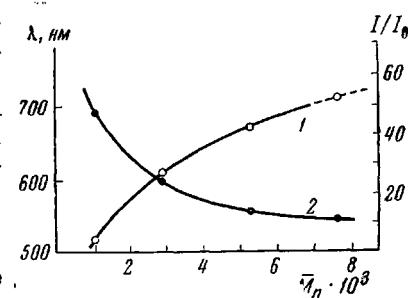


Рис. 4. Изменение положения максимума интенсивности (1) и интенсивности в полосе  $\lambda = 520$  нм (2) спектра люминесценции ПФАЦ (в растворе) в зависимости от молекулярного веса полимера

Таким образом, увеличение времени и температуры полимеризации (от 300 до 400°) ведут к росту непрерывного сопряжения цепи. Однако при максимальных в данных опытах температуре (400°) и времени полимеризации (10 час.) цепь возрастает только на два мономерных звена. Все три полимера ПТТ-400-3, ПТТ-400-6 и ПТТ-400-10 содержат наборы цепей с различным сопряжением ( $n_c = 4-6$ ). По мере увеличения времени полимеризации это соотношение изменяется в сторону более длинных непрерывно сопряженных цепей.

ПТТ-350-6 в соответствии с условиями полимеризации (350°) имеет

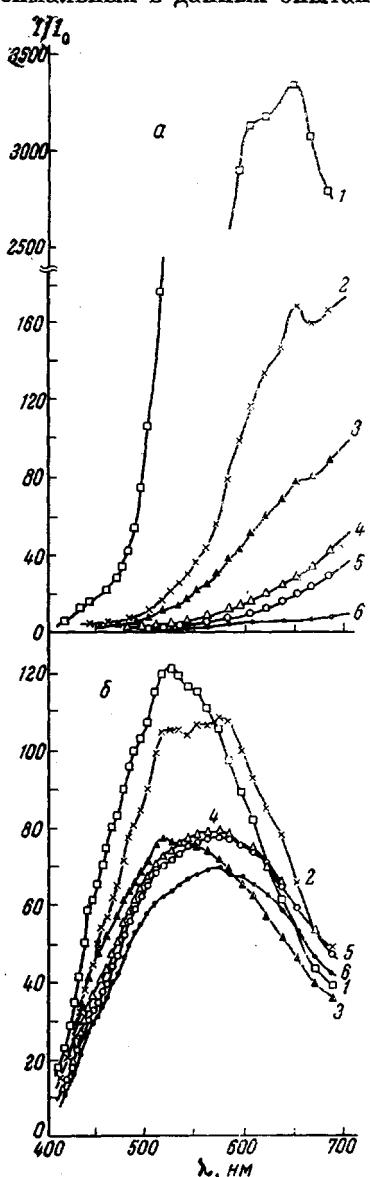


Рис. 5. Спектры люминесценции ПТТ: *a* — в твердом состоянии, щели 0,398/0,400, *б* — в растворе, щели 0,160/0,162:  
1 — ПТТ-300-6(850); 2 — ПТТ-300-10(930); 3 — ПТТ-350-6(1060);  
4 — ПТТ-400-3(860); 5 — ПТТ-400-6(930) и 6 — ПТТ-400-10(1200). Цифры в скобках — среднечисловые молекулярные веса (то же рис. 6)

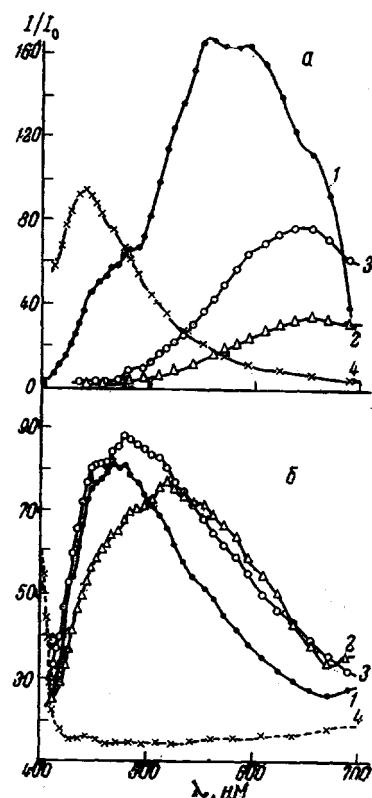


Рис. 6. Спектры люминесценции низкомолекулярных ПТТ: *a* — в твердом состоянии, щели 0,090/0,092; *б* — в растворе, щели 0,160/0,162:  
1 — ПТТ-400-6(400); 2 — ПТТ-300-10(680); 3 — ПТТ-300-6(450) и 4 — толан (мономер)

структурную спектра люминесценции, характерную промежуточному соотношению длин сопряженных цепей (рис. 5).

Спектры низкомолекулярных продуктов (рис. 6) в твердом и растворенном состояниях показывают, что цепи этих соединений непрерывно сопряжены по всей длине. Среднее число сопряженных звеньев цепи

ПТТ-300-6 может быть определено приблизительно как  $n_c = 3$ . Если концевыми группами являются атомы водорода, в цепь непрерывного сопряжения включены крайние боковые ядра бензола, а звеньями цепи являются мономерные звенья толана, то соединение это должно иметь молекулярный вес 340 вместо 450. Положение максимума и весь спектр ПТТ-300-10 характеризует непрерывное сопряжение, близкое к  $n_c = 4$ . У этого соединения молекулярный вес несколько меньше, чем он должен быть. То же самое имеет место и для ПТТ-400-6.

Такое несоответствие между химической формулой политолана и его молекулярным весом может стать понятным, если в данном продукте соответствующее число боковых групп замещено атомами водорода или другими более легкими, чем бензольные кольца, боковыми группами.

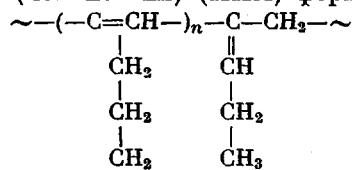
На основании изложенного можно предположить, что при полимеризации толана, параллельно с ростом непрерывно сопряженной цепи полимера при увеличении температуры полимеризации, увеличиваются также и деструктивные явления, заключающиеся в отщеплении боковых групп (бензольных колец) при сохранении системы непрерывного сопряжения цепи\*.

Частичное отщепление боковых групп может сопровождаться входением концевых фенильных ядер в систему сопряжения.

Несовпадение величин блоков сопряжения со степенью полимеризации политетолана можно также объяснить явлением тройного резонанса, открытого недавно для аналогичных низкомолекулярных соединений [17, 18].

В заключение следует отметить (см. рис. 5) очень высокую интенсивность люминесценции ПТТ-300-6, сравнимую с интенсивностью люминесценции специальных технических люминофоров (20% от интенсивности салицилальказина). Люминесценция ПТТ-300-6 может быть использована в соответствующих устройствах.

Полипропилен (полипентин) (ППА) формулы



представляет собой каучукообразный высокомолекулярный линейный полимер, непрерывное сопряжение цепи которого прерывается за счет миграции двойной связи в боковую цепь.

Для изучения спектров люминесценции был использован ППА, полученный на каталитической системе  $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$  при  $40^\circ$  с молекулярным весом, измеренным методом светорассеяния, равным 40 000. Из этого полимера были вымыт низкомолекулярный продукт с  $M_n = 7000$ . Концентрация растворов в  $CCl_4$  равна 0,4 г/л.

На рис. 7 представлены спектры люминесценции высокомолекулярного полипентина ( $M_w = 40\ 000$ ) в твердом и растворенном состояниях. Низкомолекулярный ППА ( $M_w = 7000$ ) за неимением достаточных ко-

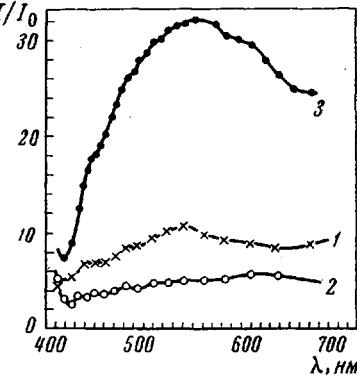


Рис. 7. Спектры люминесценции ППА:

1 — высокомолекулярный каучукообразный в твердом состоянии ( $M_w = 40\ 000$ ); 2 — высокомолекулярный в растворе ( $M_w = 40\ 000$ ) и 3 — низкомолекулярный в растворе ( $M_w = 7000$ ), щели 0,398/0,400

\* Аналогичные явления наблюдались и для ПФАТ, термообработанного при  $400^\circ$ .

личеств препарата был снят только в растворенном состоянии. Спектр низкомолекулярного ППА в растворе представляет собой плавную кривую с максимумом  $\sim 550$  нм, что свидетельствует о преобладании в цепях этого полимера участков с  $n_c = 5$  и 6. Такую оценку сопряжения можно сделать на основании сравнения спектра полимера со спектром люминесценции додекапентаеновой кислоты [12]. Спектры высокомолекулярного ППА как в растворенном, так и в твердом состояниях характеризуются слабой интенсивностью наложенных друг на друга широких размытых максимумов во всей области спектра. Такой характер спектров может быть объяснен набором в цепях полимера самых разнообразных участков непрерывного сопряжения, начиная с  $n_c = 3$  (спектры полимеров в твердом состоянии) и кончая участками с  $n_c = 7$  (спектры в растворе). Ввиду того, что спектры распространяются за пределы видимой области в ближнюю инфракрасную, возможны и участки с  $n_c > 7$ . Большой молекулярный вес и регулярное повторение отдельных участков непрерывного сопряжения в линейных цепях полимера приводят к заключению о значительном количестве нарушений непрерывного сопряжения и о большом количестве миграций двойной связи из основной цепи в боковые. Таким образом, это миграция двойной связи не носит случайного характера, а происходит систематически, т. е. является особенностью полимеризации и химического строения цепи полимера.

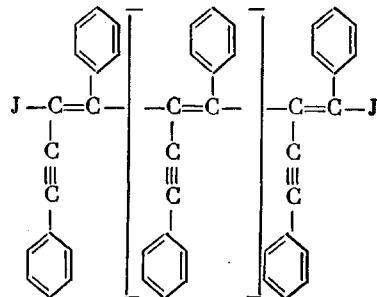
Сравнивая спектры в растворенном состоянии низкомолекулярной и высокомолекулярной частей ППА, а также учитывая, что в низкомолекулярной части преобладают участки с  $n_c = 5$  и 6, можно сказать, что в длинных цепях ППА увеличен статистический вес участков с большим непрерывным сопряжением. Это объясняется различной скоростью окисления низко- и высокомолекулярного продуктов.

Рис. 8. Спектры люминесценции ПИФАТ в растворе, щели 0,160/0,162

$M_n$  фракций: I — 1300; II — 1000; III — 1770; IV — 2200; V — 370; VI — 2400; пунктирная кривая — димер йодфенилацетилена ( $M_n = 456$ )

длинных цепях ППА увеличен статистический вес участков с большим непрерывным сопряжением. Это объясняется различной скоростью окисления низко- и высокомолекулярного продуктов.

**Поли- $\beta$ -йодфенилацетилен (ПИФАТ).** ПИФАТ получен термической полимеризацией  $\beta$ -йодфенилацетилена при  $150^\circ$  [19, 20] и расфракционирован методом дробного растворения [10]. Перед фракционированием из полимера был удален низкомолекулярный продукт ( $M_n = 460$ ) с содержанием  $\sim 56\%$  йода. Для поли- $\beta$ -йодфенилацетилена была предложена структура [20]



Влияние на спектр люминесценции ПИФАТ входящих в его структуру атомов йода неизвестно.

Рассматривая спектры люминесценции ПИФАТ в растворенном состоянии (рис. 8)\* и учитывая мольное содержание йода на средний макромоль полимера (таблица), можно видеть, что с увеличением последнего уменьшается интенсивность спектра (см. спектры фракций I—III). Таким образом, включение атомов J в качестве концевых групп в структуру молекулы полимера как будто вызывает тушение ее люминесценции, прогрессирующее с увеличением содержания йода. Однако это тушение в данном случае неопределенно, так как в растворах с увеличением сопряжения в цепи увеличивается и интенсивность люминесценции [12], а все спектры на рис. 8 увеличены в интенсивности с одновременным их сдвигом в сторону длинных волн. Поэтому уменьшение интенсивности спектра может быть вызвано не тушением люминесценции, а уменьшением непрерывного сопряжения цепи. Если имеет место тушающее действие йода, то оно по приципе избирательности действия может влиять и на положение максимума в спектре. Такая неопределенность не позволяет провести анализ, который был сделан в данной работе для оценки строения цепей ПФАТ и других полимеров. Однако, если учесть, что различные замещения одних боковых групп другими в простых углерод-углеродных цепях [8] приводят к изменениям в структуре спектров по порядку величины много меньшему, чем те большие изменения, которые вносятся в положение максимума в спектре различной степенью непрерывного сопряжения в цепи, то можно все же попытаться дать некоторую приблизительную оценку строению цепей и для ПИФАТ.

Так, фракция I содержит блоки с  $n_c = 4$ . Для фракции II участок сопряжения охватывает примерно 4—5 звеньев ( $n_c = 4$  и 5). Фракция III содержит участки с  $n_c = 5$  и в небольшой степени  $n_c = 4$ . Фракции IV—VI преимущественно состоят из участков  $n_c = 5$  и 6. Сравнение молекулярных весов и величин участков сопряжения показывает, что и в данном случае непрерывное сопряжение не охватывает всю макромолекулу, а состоит из отдельных блоков сопряжения.

Рассмотренные экспериментальные данные дают основание предполагать, что при термической и катализитической полимеризации соединений ацетиленового ряда образуются макромолекулы, содержащие в своей структуре отдельные блоки сопряженных двойных связей ( $n_c = 3—7$ ).

Установленные структурные закономерности позволяют подойти к объяснению полупроводниковых, магнитных, катализитических и целого ряда других свойств полимеров с системой сопряженных двойных связей.

### Выходы

1. Изучена структура спектров люминесценции в видимой области спектра полифенилацетиленов, полученных в различных условиях, поли-

\* В твердом состоянии снять спектры ПИФАТ из-за слабой интенсивности не было возможности. В растворе  $\text{CCl}_4$  спектры сняты при  $c = 1,25 \text{ г/л}$ .

Некоторые характеристики фракционированных полимеров  $\beta$ -йодфенилацетиlena

Фракция, №	Полимер	$\bar{M}_n$	J, %	Количество молей J <sub>2</sub> на макромоль полимера
I	ПИФАТ-1	1300	16,31	0,88
II	ПИФАТ-2	1000	9,98	0,39
III	ПИФАТ-3	1770	4,09	0,29
IV	ПИФАТ-4	2200	1,84	0,16
V	ПИФАТ-5	870	4,55	0,15
VI*	ПИФАТ-6	2400	10,10	0,94
VII*		460	55,60	—

\* ПИФАТ-6 — полимер выделен из нерастворимой части горячим бензолом.

\*\* Димер, выделенный при полимеризации  $\beta$ -йодфенилацетиlena.

работе для оценки строения цепей ПФАТ если учесть, что различные замещения одних боковых групп другими в простых углерод-углеродных цепях [8] приводят к изменениям в структуре спектров по порядку величины много меньшему, чем те большие изменения, которые вносятся в положение максимума в спектре различной степенью непрерывного сопряжения в цепи, то можно все же попытаться дать некоторую приблизительную оценку строению цепей и для ПИФАТ.

Так, фракция I содержит блоки с  $n_c = 4$ . Для фракции II участок сопряжения охватывает примерно 4—5 звеньев ( $n_c = 4$  и 5). Фракция III содержит участки с  $n_c = 5$  и в небольшой степени  $n_c = 4$ . Фракции IV—VI преимущественно состоят из участков  $n_c = 5$  и 6. Сравнение молекулярных весов и величин участков сопряжения показывает, что и в данном случае непрерывное сопряжение не охватывает всю макромолекулу, а состоит из отдельных блоков сопряжения.

Рассмотренные экспериментальные данные дают основание предполагать, что при термической и катализитической полимеризации соединений ацетиленового ряда образуются макромолекулы, содержащие в своей структуре отдельные блоки сопряженных двойных связей ( $n_c = 3—7$ ).

Установленные структурные закономерности позволяют подойти к объяснению полупроводниковых, магнитных, катализитических и целого ряда других свойств полимеров с системой сопряженных двойных связей.

дифенилацетилена (политолана), полипропилацетилена (полипентина) и поли- $\beta$ -йодфенилацетилена. Показано, что макромолекулы этих полимеров состоят из отдельных блоков сопряжения.

2. Показано, что цепи полифенилацетилена, полученного термической полимеризацией при 150°, построены из набора участков непрерывного сопряжения, включающих преимущественно три и четыре звена. С ростом температуры обработки наряду с процессом деструкции наблюдается увеличение длины непрерывно сопряженных участков. При 300° появляются фракции, в макромолекулах которых непрерывное сопряжение охватывает всю цепь. При 400° все фракции обладают цепями непрерывного сопряжения.

3. Подтверждено предположение о том, что фракционирование методом вытеснительной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разделяет цепи в значительной степени по величине блоков непрерывного сопряжения.

4. Показано, что спектр люминесценции характеризует статистический набор участков непрерывного сопряжения всей фракции полимера, а не отдельной макроцепи.

5. Установлено, что термообработка при 400° приводит к росту величины участков сопряжения за счет включения отдельных блоков в единую электронную систему при изменении однородности мономерных звеньев полифенилацетилена вследствие частичного отщепления боковых фенильных ядер.

6. Для полифенилацетилена, полученного на катализаторе Циглера — Натта, наблюдается широкий набор отдельных сопряженных участков ( $n_c$  в основном от 4 до 7).

7. Для полифенилацетилена наблюдаются зависимости интенсивности и смещения максимума спектра люминесценции от молекулярного веса. Аналогичные закономерности установлены также для некоторых фракций полифенилацетилена, полученного термической полимеризацией при 150° и дополнительно подвергнутого термической обработке при 400°.

8. Показано, что величины блоков сопряжения у политолана, охватывающие всю макромолекулу, содержат от 4 до 6 мономерных звеньев. С ростом температуры и времени полимеризации возрастает количество макромолекул с максимальным участком  $n_c = 6$ .

9. У политолана, полученного при 300° в течение 6 час., обнаружена интенсивность люминесценции с  $\lambda_{\text{макс}} 660 \text{ нм}$ , сравнимая с интенсивностью технических люминофоров.

10. Для высокомолекулярного полипентина ( $\bar{M}_w = 40\,000$ ) наблюдается широкий набор блоков непрерывного сопряжения от 3 до 7 и выше.

11. Для поли- $\beta$ -йодфенилацетилена сделана оценка величины блоков сопряжения ( $n_c = 4—6$ ) для различных фракций полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 III 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, *Angew. Chem.*, **69**, 688, 1957.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., **1**, 1817, 1959.
3. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., **1**, 1361, 1959.
4. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., **5**, 1954, 1963.
5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнеров, Высокомолек. соед., **A9**, 45, 1967.
6. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
7. Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicus, H. Hellman, W. Brenner, *Chem. and Industry*, 1961, 2004.
8. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, **8**, 69, 1967.
9. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, **8**, 362, 1967.

10. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. П. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 151.
  11. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Высокомолек. соед., 6, 1773, 1964.
  12. К. Hauss er, R. K a u h n, E. K u h n, Z. phys. Chem., B29, 417, 1935.
  13. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 9, № 3, 1968.
  14. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 4, 424, 1963.
  15. В. Ф. Гачковский, Докл. АН СССР, 143, 150, 1962.
  16. В. Ф. Гачковский, Высокомолек. соед., 7, 2009, 1965.
  17. C. Dufraisse, J. Lepage, Compt. rend. Acad. Sci., 259, 4035, 1964.
  18. C. Dufraisse, J. Lepage, Compt. rend. Acad. Sci., 258, 5447, 1964.
  19. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1875.
  20. М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 196, 1968.
- 

### LUMINESCENCE SPECTRA OF SOME POLYMERS OF ACETYLENE SERIES

*V. F. Gachkovskii, P. P. Kislitsa, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin*

#### Summary

Structure of luminescence spectra of polyphenyl-, polydiphenyl-, polypropyl- and poly- $\beta$ -iodophenyl-acetylenes in dependence on molecular weight, way of synthesis and fractionation has been studied in the region 400–700 m $\mu$ . Molecules of polyphenylacetylene (PPhA) prepared by thermal polymerization at 150°C, are made up of segments of conjugation comprising 3–4 monomer units. Increase of temperature of PPhA thermal treatment to 400°C brings about partial degradation together with increase of lenght of conjugation segments. PPhA fractionation by means of substitution chromatography on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separates macromolecules mainly on the values of segments of continuous conjugation. PPhA obtained on catalyst TiCl<sub>3</sub>Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> is characterized with wide set of conjugation segments (4–7 monomers units). In polytolane molecule conjugation segment comprises the whole chain ( $n_c = 4–6$ ). Macromolecules of poly- $\beta$ -iodophenylacetylene are built of coijugation segments with  $n_c = 4–6$ . Molecules of high-molecular polypropylacetylene have set of conjugation segments with  $n_c = 3–7$  monomer units.

---