

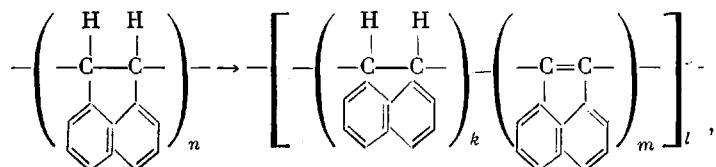
УДК 541.64:535.37

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА
И ДЕГИДРОПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА
С ПОМОЩЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**Т. Г. Самедова, И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин,
Б. Э. Давыдов**

Обнаружено наличие эксимерного состояния в полиаценафтилене (ПА), обусловленное внутримолекулярным взаимодействием хромофорных групп. Показано, что дегидрополиаценафтилен (ДПА) содержит набор блоков сопряжения различной длины. Проведено отнесение максимумов излучения каждой из полос в структурном спектре полимера. Исчезновение эксимерного излучения при переходе от ПА к ДПА свидетельствует о глубоких изменениях в структуре полимера. Установлено, что процесс дегидрирования ПА имеет блочный характер.

Ранее [1] было установлено, что в процессе термического распада полиаценафтилена (ПА) одновременно протекает реакция дегидрирования исходной полимерной цепи выделяющимся аценафтиленом с переходом последнего количественно в аценафтен. В результате образуется растворимый в углеводородах дегидрополиаценафтилен (ДПА)



который является ингибитором цепных радикальных процессов [2]. На основании анализа ИК-спектров полимеров и соответствующих модельных соединений [1] было сделано заключение об эндоциклическом расположении двойной связи в ДПА. Степень ненасыщенности полимеров определяли по отношению интенсивностей полос поглощения 1435 и 820 см^{-1} , характеризующих двойную связь и нафтиловое ядро соответственно.

Данная работа посвящена изучению с помощью УФ- и люминесцентной спектроскопии особенностей микроструктуры ПА и ДПА и закономерностей образования полисопряженной системы при термических превращениях ПА.

Спектры поглощения растворов исследовали на спектрофотометре SP-8000, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре «Jobin and Iyon». Длина волны возбуждающего света 324 нм. Ширина щели 0,1–0,2 мм. Чувствительность 3–4.

Как видно из рис. 1, спектр флуоресценции аценафтилена, являющегося моделью мономерного звена ПА, имеет наиболее интенсивный максимум при 340 нм, а аценафтилен характеризуется максимумом излучения при 520–530 нм. В спектре излучения исходного ПА имеется две полосы. Одна является зеркальным отражением полосы поглощения ПА с макси-

мумом при 340 нм и присуща также аценафтену. Вторая — широкая бесструктурная полоса, сдвинутая в длинноволновую область при 410 нм, была приписана нами эксимерному излучению по следующим данным. Во-первых, эта полоса эффективнее гасится кислородом, чем мономерная, что согласуется с поведением эксимеров [3]. Поскольку спектры поглощения полимера и соответствующего мономерного хромофора (аценафтена) имеют одинаковую структуру, то можно сделать заключение о том, что

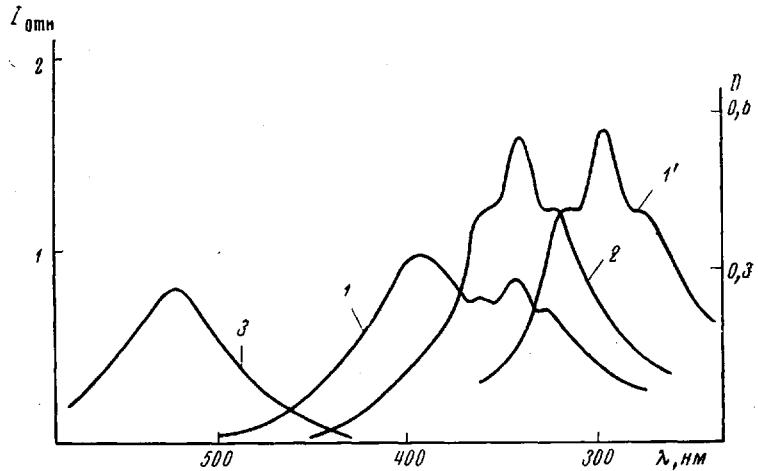


Рис. 1. Спектры флуоресценции (1–3) и поглощения (I') растворов ПА (1, I'), аценафтена (2) и аценафтилена (3) при $c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

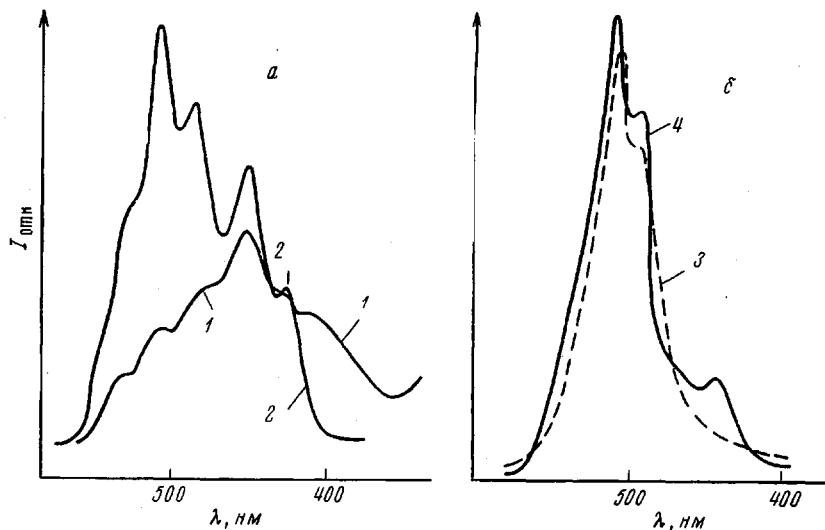


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов ДПА при степени дегидрирования 5 (1), 11 (2), 30 (3) и 46% (4) и концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$ (а) и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (б)

в основном состоянии существует очень слабое взаимодействие между хромофорами, действующими независимо один от другого. Во-вторых, максимум излучения полосы при 410 нм сдвинут в сторону низких частот на 5000 см^{-1} , что также характерно для эксимерного излучения [4]. В-третьих, возникновение указанной полосы не сопровождается какими-либо изменениями в спектре поглощения.

Проявление эксимерного излучения в ПА можно объяснить взаимодействием электронно-возбужденных и невозбужденных боковых заместителей (нафталиновых ядер) между собой.

Известно [5], что возникновение эксимера возможно при благоприятных стерических условиях в том случае, если расстояние между взаимодействующими группами не превышает 5 Å. В работе [6] при исследовании структуры молекул ПА в растворе было установлено, что возможны два типа конформаций: треодисиндиотактическая транссоидная цепь либо спираль 4₁.

Люминесцентные исследования раствора ПА позволяют более определенно ответить на этот вопрос. Независимость наблюдаемого эксимерного излучения от концентрации полимера в растворе (от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л) свидетельствует о внутримолекулярном механизме образования эксимеров. Наличие эксимеров в ПА, при условии внутримолекулярного пути их образования указывает на то, что более вероятной является конформация первого типа, так как в этом случае расстояние между идентичными нафтильными заместителями составляет 5 Å, в то время как при конформации ПА в виде спирали эта величина больше 8,2 Å.

Условия получения и некоторые свойства ПА и ДПА

Соединение	Условия получения		Характеристика продуктов	
	T, °C	время, часы	ненасыщенность, %	$M \cdot 10^{-3}$
ПА *	110	4	0	550
	180	4	0	60
ДПА	330	1	5	16
	330	2	11	9
	340	3	30	4,5
	340	4	46	—

* Получены термической полимеризацией аценафтилена «в массе».

Хорошо известно, что низкомолекулярные соединения обнаруживают эксимерную флуоресценцию только при достаточно высоких концентрациях. В частности, для аценафтилена удается реализовать эксимерное состояние только при переходе к концентрированным твердым стеклам.

С ростом молекулярного веса ПА от 60 000 до 550 000 наблюдается увеличение интенсивности эксимерного излучения. Указанная закономерность не связана с возрастанием вязкости системы как таковой, так как эксимерное излучение, как было показано выше, не зависит от концентрации полимера, в то время как вязкость системы с увеличением концентрации возрастает.

Зависимость интенсивности эксимерного излучения от молекулярного веса ПА можно объяснить исходя из предположений, что число контактов возбужденной и невозбужденной боковых групп невелико и составляет величину 10^{-3} из расчета на мономерное звено, как и в случае поливинилкарбазола [7]. При таком количестве контактов на одну макромолекулу с молекулярным весом 150 000 приходится в среднем один контакт. Поэтому переход к более низкомолекулярному полимеру (60 000) должен приводить к значительному снижению эксимерного излучения.

Следует подчеркнуть, что добавление к раствору ПА небольших количеств аценафтилена (10^{-4} — 10^{-3} моль/л) приводит к полному тушению эксимерного излучения, что пока не находит удовлетворительного объяснения. Эксимерное излучение наблюдается и у растворов сополимеров аценафтилена с бутадиеном и аценафтиленом со стиролом.

Как отмечалось ранее, при термическом воздействии на ПА образуется ДПА [1]. В таблице приведены условия получения и некоторые свойства исследованных соединений. В спектре излучения ДПА, полученного на самых ранних стадиях (ненасыщенность 5%) (рис. 2, a), еще наблюдается

слабая размытая полоса эксимерного излучения (410 нм), которая затем полностью исчезает с ростом ненасыщенности. Этот факт свидетельствует о глубоких изменениях, происходящих в строении полимера.

Исчезновение эксимерного излучения с ростом ненасыщенности не связано с тушением, так как при введении в раствор ДПА исходного ПА эксимерная полоса последнего проявляется достаточно четко. Одновременно в ДПА возникает набор новых полос с максимумами излучения при $420, 440, 470, 510$ и 540 нм .

Если бы аценафтилен являлся моделью дегидрированного звена в ДПА, то возникновение единичной двойной связи в полимере приводило бы к появлению максимума при 520 — 530 нм , а образование блоков сопряжения — к сдвигу в длинноволновую область.

В действительности, как следует из рис. 2,*a*, максимумы излучения в случае ДПА лежат по обе стороны от максимума излучения аценафтиле-

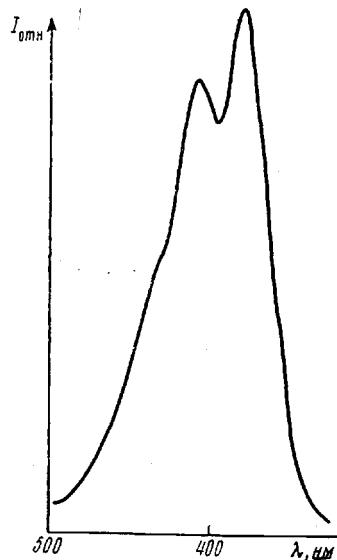


Рис. 3

Рис. 3. Спектр флуоресценции раствора 1,4-дифенилбутадиена в бензole при $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Рис. 4. Зависимость относительной доли I_x блоков сопряжения ДПА от степени дегидрирования для длинных (1) и коротких блоков (2) при $n = 6$ — 8 (1) и 2 — 3 (2) и $\lambda_{\text{макс}} = 540$ — 550 (1) и 420 нм (2)

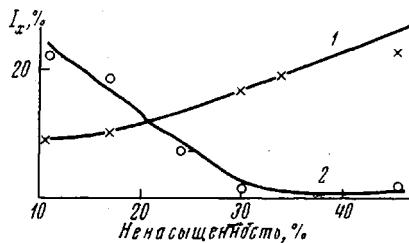


Рис. 4

на. Эти данные указывают на то, что аценафтилен не моделирует дегидрированное звено в ДПА. На этот факт указывает и невозможность построения фрагмента цепи ДПА с помощью моделей Стюарта — Бриглеба.

Рассмотрение указанных моделей приводит к выводу, что нафталиновое кольцо должно быть сильно деформировано и некoplanарно с эндоциклической двойной связью.

Отсюда, вероятно, можно сделать вывод о том, что максимумы излучения, характеризующие ДПА, относятся только к блокам сопряжения основной цепи, а нафталиновые кольца вносят небольшой вклад в систему сопряжения.

Полимодальный характер спектра ДПА (рис. 2,*a*) указывает, очевидно, на то, что уже при малых степенях дегидрирования в полимере имеется набор блоков сопряжения разной длины.

Для оценки эффективности сопряжения и отнесения полос в спектре излучения ДПА нами в качестве стандарта был выбран 1,4-дифенилбутадиен, у которого вторая полоса излучения совпадает с первой полосой излучения ДПА (рис. 3).

На основании этого нами были сделаны следующие отнесения:

Максимум флуоресценции, нм	420	440	470	510	540—550
Длина блока эффективного сопряжения n	2—3	3—4	4—5	5—6	6—8

Изучение спектров флуоресценции растворов ДПА различной степени дегидрирования позволило проследить и за ходом образования полисопряжения в процессе термического воздействия на ПА.

С увеличением степени дегидрирования до 11% (рис. 2,а) в спектре ДПА положение максимумов излучения сохраняется и одновременно происходит перераспределение интенсивностей максимумов в сторону увеличения доли длинноволнового излучения.

На рис. 4 представлено изменение относительной доли блоков сопряжения разной длины I_x в зависимости от степени дегидрирования ДПА. Величину I_x рассчитывали согласно формуле

$$I_x = \frac{\frac{I_n}{S}}{\sum \frac{n}{S}} \cdot 100,$$

где I_n — высота пика излучения при данной длине волны, мм, S — площадь спектра, мм^2 . Как видно из приведенного рисунка, относительная доля коротких блоков сопряжения ($I_{420}=2-3$) уменьшается, а доля длинных блоков ($I_{540-550}=6-8$) соответственно возрастает с увеличением насыщенности ДПА.

Эти результаты свидетельствуют о том, что развитие процесса дегидрирования протекает предпочтительно не по статистическому, а по «блочному» механизму, энергетически более выгодному.

Дегидрированный на 30 и 46% ДПА (рис. 2,б) сильно обогащен блоками сопряжения, характеризующимися длиной 5–8 звеньев.

Исследование растворов ДПА показало, что по мере увеличения концентрации полимера от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л наблюдается непрерывный аномально большой сдвиг полосы флуоресценции в длинноволновую область. При концентрации ДПА 10^{-1} моль/л проявляется отчетливое концентрационное тушение.

Для многих полисопряженных систем характерны бесструктурные спектры излучения [8], что является, по-видимому, следствием передачи энергии с коротких блоков на более длинные.

По-видимому, «структурный» характер спектра ДПА обусловлен разделением блоков сопряжения насыщенными участками полимерной молекулы препятствующими передаче энергии по цепи. Вследствие того, что в исследованном нами полимере представлены сопряженные структуры с различным расположением энергетических уровней, то в отсутствие переноса энергии (при малых концентрациях раствора) интенсивность свечения каждой из этих структур определяется ее относительным содержанием. С ростом концентрации раствора становится существенным перенос энергии на центры с низким расположением уровней. В результате такого перераспределения энергии происходит длинноволновое смещение полосы флуоресценции без изменения при этом спектра поглощения. В каждом элементарном акте переноса энергии существует вероятность безызлучательной дезактивации, проявляющейся в концентрационном тушении при очень высоких концентрациях.

Следует отметить, что если в разбавленный раствор ДПА ввести специальную добавку (например, полиамин), характеризующуюся высокой эффективностью сопряжения, то уже при малой концентрации последней исходный спектр полимера исчезает, а проявляется только полоса, характерная для добавки. Указанный прием может быть использован для оценки эффективности сопряжения.

Таким образом, наряду с тем, что благодаря разделению блоков сопряжения в ДПА передача энергии между блоками затруднена, что выражается в сохранении «структурного» спектра флуоресценции до больших

концентраций, эффективность передачи энергии этим полимером на специально вводимые добавки весьма высока. Эффекты, связанные с разделением полисопряженных блоков насыщенными участками, проявляются также на физико-механических свойствах некоторых полимеров, а также на парамагнитных свойствах этих полимеров [9].

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, М. П. Тетерина, Г. П. Карпачева, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 191, 362, 1970.
2. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 339, 1970.
3. M. T. Vala, J. Haebig, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 43, 886, 1965.
4. B. Stevens, Spectrochim. acta, 18, 439, 1962.
5. F. Hirayama, J. Chem. Phys., 42, 3163, 1965.
6. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Н. Н. Лавренко, Э. Н. Захарова, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Высокомолек. соед., А13, 2532, 1971.
7. N. Klöpfer, J. Chem. Phys., 50, 2343, 1969.
8. Т. Г. Самедова, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов. Ж. прикл. спектроскопии, 13, 431, 1970.
9. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., Б12, 436, 1970.