

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ *n*-ФОРМИЛСТИРОЛА В ВАКУУМНОЙ
И БЛИЖНЕЙ УФ-ОБЛАСТЯХ**

Зяльков И. П., Алешикевич Н. И., Казаков Н. П.

Изучению спектральных характеристик бензола, его моно- и дизамещенных посвящен ряд работ [1–9], которые содержат оригинальные экспериментальные данные об электронных спектрах, о влиянии заместителей на спектральные характеристики бензола и позволяют судить об их структуре. Наиболее интересным представляется исследование соединений, содержащих в качестве одного из заместителей сильно поглощающую группу $>\text{C}=\text{O}$. В зависимости от положения этой группы по отношению к бензольному кольцу электронные спектры поглощения и особенно спектры люминесценции претерпевают существенные изменения [6–8]. Ряд высокомолекулярных соединений, содержащих карбонильную группу, представляет большой интерес в плане практического использования, что вызвано их способностью подвергаться определенным превращениям под действием излучения.

Цель настоящей работы — получение спектральных характеристик сополимеров на основе *n*-формилстиrola и некоторых гомополимеров, изучение влияния второй компоненты сополимера на электронные спектры поглощения.

Полученный экспериментальный материал по спектрам поглощения сополимеров *n*-формилстиrola со стиролом (сополимер I), изопреном (сополимер II) и метилметакрилатом (сополимер III) в вакуумной и ближней УФ-областях спектра позволяет провести их интерпретацию с учетом полученных нами результатов [10–12] и имеющихся литературных данных [5–8, 13–15].

Спектры поглощения измерены в образцах-пленках, высажденных из растворов на подложки полированного кварца, лейкосапфира и фтористого лития, на спектрофотометрах СФ-16, Specord (190–340 нм) и установке, созданной на базе монохроматора ВМР-2 (110–300 нм). Толщину образцов подбирали экспериментально таким образом, чтобы в области поглощения ~190–200 нм оптическая плотность находилась в интервале 0,5–0,7. Источником излучения для вакуумного монохроматора служил тлеющий разряд в водороде. Регистрацию спектров проводили с помощью высокоменного потенциометра ЭППВ-60МЗ, а также с помощью цифрового вольтметра В2-23 с электрометрическим усилителем У-5-б. Измерения проведены при температуре 293° К.

Спектральная зависимость поглощения гомополимеров (поли-*n*-формилстиrola, полизопрена, ПММА) и сополимеров I–III представлена на рис. 1 и 2.

Спектр поглощения поли-*n*-формилстиrola в области 160–300 нм имеет три четко выраженные полосы с максимумами при 261, 200 и 170 нм. Полоса с максимумом 261 нм соответствует возбуждению системы «сопряжения» альдегидная группа — бензольное кольцо [7, 10–12]. Полосы с максимумами 200 и 170 нм следует, по-видимому, относить к $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам бензольного кольца и хромофорной группы $>\text{C}=\text{O}$ соответственно [2].

Для полизопрена в этой области наблюдается широкая полоса с максимумом около 197 нм, которая соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу двойной связи $>\text{C}=\text{C}<$. Батохромное смещение этой полосы по отношению к аналогичной полосе в C_2H_4 связано с эффектом, зависящим от природы заместителя [2].

В молекуле ПММА присутствует хромофорная группа $>\text{C}=\text{O}$, которая в основном является ответственной за поглощение в области

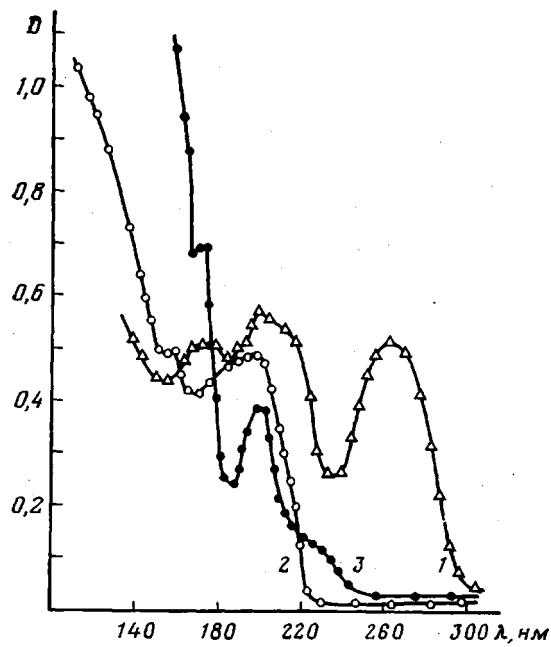


Рис. 1. Электронные спектры поглощения поли-*n*-формилстирола (1), полиизопрена (2) и полиметилметакрилата (3)

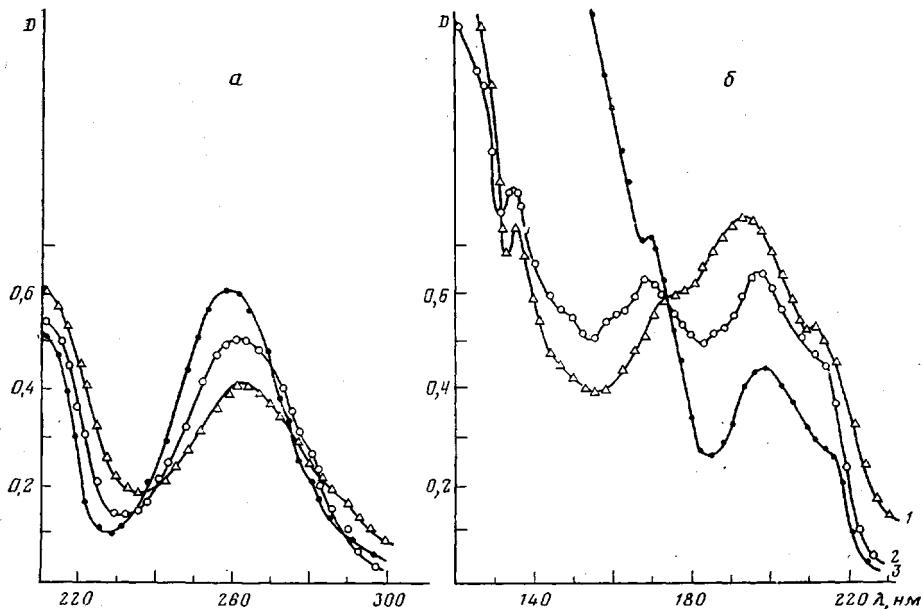


Рис. 2. Электронные спектры поглощения сополимеров *n*-формилстирола со стиролом (1), изопреном (2) и метилметакрилатом (3) в области 220–300 (а) и 120–220 нм (б)

180–300 нм. Эта группа характеризуется преимущественно наличием трех типов переходов: $\sigma_z^2 \pi_x^2 n_y^2 \rightarrow \sigma_z^2 \pi_x n_y^2 \pi_x^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход (полоса 155 нм, высокой интенсивности — переход разрешенный); $n \rightarrow \sigma^*$ -переход с максимумом 175 нм; $\sigma_z^2 \pi_x^2 n_y^2 \rightarrow \sigma_z^2 \pi_x^2 n_y \pi_x^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ -переход (интенсивность полосы поглощения при 295 нм мала в связи с тем, что этот переход является запрещенным).

Введение заместителя, не содержащего двойных связей, приводит к типсохромному сдвигу полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода до 90–95 нм и батохромному сдвигу полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода до 50 нм [2]. Следовательно, полоса с максимумом 199 нм принадлежит $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, а полоса ~220 нм – $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу хромофорной группы $>\text{C}=\text{O}$ в спектрах поглощения ПММА.

Используемые экспериментальные результаты и их интерпретация по спектрам поглощения ПС приведены в работах [13–15].

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения сополимеров I–III. Исследуемую область следует разбить на три интервала: 230–300, 155–230 нм и область короче 155 нм.

В интервале 230–300 нм для всех сополимеров характерна широкая полоса высокой интенсивности. Для сополимеров с метилметакрилатом и изопреном она обусловлена поглощением мономерного звена n -формилстирола. В состав обоих компонент сополимера со стиролом входит бензольное кольцо, и поэтому за поглощение в этой области ответственны как n -формилстирол, так и стирол. Однако, учитывая, что интенсивность длинноволновой полосы для мономера стирола незначительна, можно считать, что основной вклад в поглощение вносит n -формилстирол. В этой области у бензола имеется полоса поглощения, характеризуемая ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2u}$ -переходом, которая часто называется полосой бензольного поглощения. В случае рассматриваемых сополимеров такая интерпретация длинноволновой полосы была бы ошибочной, так как сопряжение π -электронов альдегидной группы и бензольного кольца приводит к образованию более сложной системы молекулярных орбиталей [2] и появлению новых полос, отличающихся по своей природе от бензольного поглощения [2, 3, 12]. Это доказывается также возрастанием интенсивности приблизительно на порядок по сравнению с длинноволновой полосой бензола. Поэтому полоса с максимумом ~260 нм в спектрах поглощения рассматриваемых сополимеров соответствует возбуждению сопряженной системы бензольное кольцо – альдегидная группа.

В области 155–230 нм сополимер I имеет три полосы поглощения с максимумами ~175, 195 и 210 нм. Полосы с максимумами 195 и 210 нм связаны с поглощением бензольного кольца и соответствуют, по-видимому, переходам ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_{2u}$ и ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1u}$ [16, 17]. Аналогичные полосы поглощения имеются у ряда бензолсодержащих соединений [5]. Полоса 175 нм определяется присутствием в макромолекуле хромофорной группы $>\text{C}=\text{O}$.

В спектрах поглощения сополимеров II и III в этой области имеются полосы с максимумами 197, 210 нм (сополимер II) и 199, 210 нм (сополимер III). Однозначно интерпретировать можно только полосу 210 нм, которая относится к переходу ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1u}$. Природа полосы 197 нм (сополимер II) и 199 нм (сополимер III) обусловлена как $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом бензольного кольца, так и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в макромолекулах соответствующих сополимеров. Наличие у них хромофорной группы $>\text{C}=\text{O}$ характеризуется поглощением ~170 нм. Из рис. 2 видно, что в области 155–230 нм наиболее заметное различие в спектрах поглощения рассматриваемых сополимеров обусловлено природой их второй компоненты.

В области спектра ниже 155 нм расположена интенсивная полоса поглощения без разрешенной структуры. Однозначное отнесение ее к определенным электронным переходам невозможно, так как поглощение здесь может быть обусловлено как молекулярным возбуждением π -электронов бензольного кольца, двойных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и σ -электронов связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, так и другими процессами, связанными с фотоионизацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических молекул, «Химия», 1971.
2. В. Н. Толмачев, Электронные спектры поглощения органических соединений и их измерение, «Вища школа», 1974.
3. В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Приготько, А. И. Шагенштейн, Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Бензол и некоторые его гомологи, «Наукова думка», 1963.
4. Э. Штерн, К. Тимmons, Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, «Мир», 1974.
5. И. П. Виноградов, И. В. Алешин, Н. Я. Додонова, Оптика и спектроскопия, 29, 477, 1970.
6. В. Г. Тищенко, М. М. Фетисова, Оптика и спектроскопия, 30, 23, 1971.
7. S. C. Bag, G. S. Kastha, Ind. J. Phys., 46, 412, 1972.
8. Л. Н. Винокурова, Ю. А. Черкасов, П. П. Кисилица, Оптика и спектроскопия, 34, 805, 1973.
9. J. Karbowowski, Chem. Phys. Letters, 18, 47, 1973.
10. И. П. Зяльков, Н. И. Алешкевич, Д. И. Сагайдак, В. В. Сытько, Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом, Ужгород, 1975, стр. 216.
11. Н. П. Казаков, Тезисы докладов IV Республиканской конференции молодых ученых по физике, Минск, 1977, стр. 62.
12. Н. П. Казаков, И. П. Зяльков, Н. И. Алешкевич, Ж. прикл. спектроскопии, 26, 484, 1977.
13. Ю. А. Черкасов, Л. Виноградова, О. Сорокин, В. Бланк, Физика твердого тела, 11, 2248, 1969.
14. О. Сорокин, В. Бланк, Оптико-механическая пром-сть, 1969, № 6, 37.
15. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., 47, 4223, 1967.
16. S. Onari, J. Phys. Soc. Japan, 26, 500, 1969.
17. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», 1969.

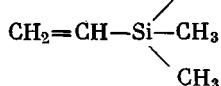
УДК 541.64:547.345

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

*Брянцева И. С., Рукин Н. М., Воронцов В. М.,
Хотимский В. С., Семенов О. Б., Дургарьян С. Г.,
Наметкин Н. С.*

Имеющиеся многочисленные сведения о системах, полимеризующихся по анионному механизму, касаются в основном процессов, протекающих при невысоких температурах. Однако в случае полимеризации ряда углеводородных мономеров под влиянием литийорганических соединений при температурах, превышающих 65°, наблюдаются существенные изменения в механизме полимеризации [1–3]. В плане развития исследований [4, 5]

по анионной полимеризации винилtrimетилсилана



представляется важным выявить особенности процесса полимеризации этого мономера при повышенных температурах.

В настоящей работе была изучена полимеризация винилtrimетилсилана (ВТМС) в интервале температур 25–150°. Было изучено влияние температуры на кинетику роста при полимеризации, а также на характер изменения молекулярной массы M_w , характеристической вязкости и ММР в ходе реакции.

Полимеризацию ВТМС вели в стеклянных ампулах в массе мономера, без перемешивания, с применением в качестве инициатора втор. бутиллита при мольном соотношении мономер/инициатор 7500. Для обеспечения лучшего теплообмена