

## СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

*Мячина Г.Ф., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А.*

Полимеры с системой сопряжения (ПСС) представляют собой органические полупроводники, изучение которых привлекает большое внимание [1–3]. Исследование спектральных свойств ПСС дает ценную информацию об электронных свойствах полимеров и материалов на их основе. Обычно для этого измеряют спектры поглощения растворов или пленок соответствующих полимеров. Однако в ряде случаев спектр собственного поглощения представляет собой широкую бесструктурную полосу поглощения в УФ-области спектра, и поэтому не всегда удается однозначно установить влияние молекулярной структуры на энергетические характеристики изучаемых полимеров. Для этой цели более информативными могут быть спектры отражения [4].

В настоящей работе изучены спектры отражения пленок ряда ПСС в области энергии 2,5–6 эВ с целью выяснения влияния их молекулярной и надмолекулярной структуры на энергетические параметры. Исследованы полимеры различных типов с системой сопряжения в основной и боковой цепях (таблица, I–VII) [5–7] и полимер лестничной структуры (таблица, VIII) [8]. По данным рентгенографии, все эти полимеры аморфные.

Полимерные пленки толщиной 5–20 мкм наносили на стеклянные и кварцевые подложки из раствора в соответствующих растворителях (ТГФ, бензол, 1,4-диоксан, дихлорэтан). Спектры отражения снимали на двулучевом спектрометре «Хитачи 356» при углах падения 20°. Эталоном спектра отражения служил оксид магния.

На рисунке представлены спектры отражения исследованных полимеров и сополимеров. Структура спектров практически не зависит от выбора растворителя, используемого для приготовления пленок. Спектры отражения сополимеров представляют собой суперпозицию спектров соответствующих гомополимеров и характеризуют влияние каждого мономера, вступившего в реакцию сополимеризации, на электронную структуру сополимера.

Так, в спектрах отражения I и II наблюдаются максимумы при 280, 340 и 260 нм, обусловленные электронной структурой молекул. Спектр отражения VI имеет четко выраженный максимум при 270 нм, отражающий электронную структуру фениленового звена с учетом дополнительного отражения за счет полимеризации. Полоса отражения бензола расположена в области 254 нм.

По характеру спектров отражения сополимеры существенно отличаются от соответствующих гомополимеров. Наличие двух максимумов (260 и 345 нм) в спектре сополимера III, представляющего суперпозицию спектров гомополимеров I и II, свидетельствует об изменении степени сопряжения в макромолекуле сополимера и о более существенном влиянии на его электронную структуру дифенилвинилевого фрагмента по сравнению со звеном II.

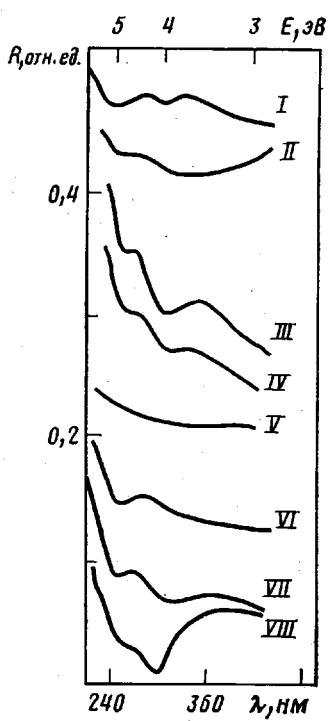
Аналогичные изменения в спектре наблюдаются в случае сополимера IV. Вследствие изменения степени сопряжения в цепи макромолекулы вся структура спектра отражения сдвинута в коротковолновую область спектра.

Существенно размывается структура отражения сополимера V. Он не обнаруживает максимумы отражения в области 260 и 270 нм, имеющиеся в спектрах составляющих его компонентов. По-видимому, наличие в мо-

## Исследованные полимеры с системой сопряженных связей

лекуле сополимеров IV и V звеньев разных типов приводит к изменению надмолекулярной структуры и уменьшению эффектов сопряжения.

Введение аминогруппы в боковую цепь макромолекулы дифенилвинилена не изменяет характер спектра, а приводит лишь к незначительному смещению максимумов отражения (полимер VII). Это свидетельствует



Спектры отражения полимеров I–VIII с системой сопряженных связей

о существенном влиянии двойных связей  $-C=C-$  основной цепи макромолекулы на электронную структуру полимера.

Спектр отражения лестничного полимера VIII отличается по дисперсионной зависимости от предыдущих спектров. Наблюдается сравнительно резкий спад в спектре отражения при 300 нм и незначительный максимум в области 265 нм. Вероятнее всего, это следствие изменения характера отражения электронов в молекуле полимера лестничной структуры.

Таким образом, полимеры с системой двойных сопряженных связей только в основной цепи II и VI характеризуются одним максимумом в спектральном распределении отражения. Появление максимума в длинноволновой области отражения наблюдается в полимерах и сополимерах с сопряженными двойными связями как в основной цепи, так и боковых заместителях. Характер спектра отражения определяется в основном электронной структурой молекулы, обусловленной наличием сопряжения  $-C=C-$  и фенильных заместителей.

Авторы благодарят М. В. Курика за предоставленную возможность измерить спектры отражения и полезное обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Mark H. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 62, p. 1.
- Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Успехи химии, 1979, т. 48, № 6, с. 1119.
- Mort J. Advances Phys., 1980, v. 29, № 2, p. 367.
- Винокурова Л. Н., Черкасов Ю. А., Кисилица П. П. Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, № 4, с. 805.
- Кисилица П. П., Черкашин М. И., Берлин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 9, с. 1959.
- Кряжев Ю. Г., Ермакова Т. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 478.
- Медведева Е. Н., Кряжев Ю. Г., Ермакова Т. Г., Тагарова Л. А., Бродская Э. И., Погуда И. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 455.
- Кряжев Ю. Г., Бородин Л. И., Калихман И. Д., Кейко В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 119.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
23.XI.1984

УДК 541(64+127):547.564.4

#### КИНЕТИКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ

*Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т.*

В работах [1, 2] изучено тормозящее действие ряда фенолов и ароматических аминов на окисление и деструкцию *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ). Было установлено отличие в кинетике ингибионного окисления и деструкции: в то время как скорость окисления  $v \sim v_{\text{ок}}[\text{InH}]^{-1}$ , скорость деструкции