

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1966

№ 4

УДК 678.01:53+678.55

## ИК-СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИЯ ЦЕПЕЙ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян

Хорошо известно, что подавляющее большинство твердых полимерных образцов, с которыми приходится иметь дело исследователям, помимо кристаллических областей известной структуры, содержит некоторую долю некристаллических областей, знания о молекулярной структуре которых явно недостаточны. Такие слабо упорядоченные области часто составляют значительную долю исследуемого объекта.

Однако авторы многих работ по исследованию структуры полимеров методами колебательной спектроскопии зачастую совершенно необоснованно пренебрегают этим фактом. В этом случае ИК-спектр полимера не анализируют полностью, а рассматривают только те полосы, которые относятся к колебаниям молекул, находящихся в кристаллической области.

Это в полной мере относится к исследованиям ИК-спектров гексагонального полиоксиметиlena (ПОМ). В имеющихся экспериментальных работах рассмотрены полосы, относящиеся к полимерной цепи в спиральной конформации, т. е. к конформации кристаллических областей образца.

В настоящей работе рассматривается ряд «дополнительных» полос поглощения ПОМ в ИК-области, которые проявляются при изменении фазового состояния или изменений температуры. Большинство полученных результатов объяснено с учетом явления поворотной изомерии.

### Методика эксперимента

Все спектры были получены на спектрометрах UR-40 и ИКС-14 в области  $400 \div 3500 \text{ см}^{-1}$  с использованием призм из KBr, NaCl и LiF. Мы изучали полимеры следующих типов:



- 1) полиоксиметилендиацетаты  $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{C} - \text{CH}_3$ ;
- 2) полиоксиметилендигидраты  $\text{HO} - \text{CH}_2(\text{O} - \text{CH}_2)_n - \text{OH}$ ;
- 3) сopolимеры на основе полиоксиметиlena с содержанием групп  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-)$  в количестве 2–4%.

Для исследований были использованы высокомолекулярные образцы с числом мономерных звеньев в цепи  $n \approx 1000 + 1600$ . Образцы исследовали в виде таблеток в KBr, суспензий в гексахлорбутадиене и вазелиновом масле и в виде тонких пленок, полученных горячим прессованием. Таблетки в KBr готовили по обычной методике [1] при давлении  $p \approx 7000 \text{ кГ/см}^2$ . Пленки готовили в обогреваемой пресс-форме диаметром 50 мм между пластинами из тонкой алюминиевой фольги, при  $200 \div 220^\circ$ . Фольгу отделяли от полимерной пленки растворением ее в 10%-ной щелочи при комнатной температуре. В виде пленок мы исследовали только полиоксиметилендиацетаты и сopolимеры ПОМ, так как полиоксиметилендигидраты подвержены сильной деструкции при температурах плавления [2]. Все температурные измерения проводили в специальной электропечи, помещенной в кюветное отделение спектрометра. Температуру измеряли при помощи термопары, которая была расположена в непосредственной близости от образца. В случае температурных из-

мерений спектров полиоксиметилендиgidратов температура никогда не превышала  $135^{\circ}$  предельной температуры полимера [3]. В этом случае молекулярный вес полимера оставался постоянным в течение всего времени эксперимента.

Лиофильная сушка. Полимер растворяли в феноле при  $100^{\circ}$ , и ампулу с раствором быстро переносили в сосуд с жидким воздухом. После этого твердый раствор, содержащий ПОМ, смешивали с соответствующим количеством порошка KBr и всю массу тщательно перетирали в ступке. Затем образец помещали в стеклянную вакуумную систему и откачивали до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$  для удаления фенола. Из оставшегося порошка полимера и KBr готовили таблетку и снимали спектр.

## Результаты и обсуждение

Структура кристаллического ПОМ была предложена Хаггинсом [4] и подтверждена более поздними исследованиями [5, 6]. Полимерная цепь в кристалле имеет форму спиралей  $\frac{9}{5}$  с периодом идентичности  $17,3 \text{ \AA}$ . Все звенья в такой цепи находятся в *гω*-положении (*G...G*-форма) друг к другу, угол внутреннего вращения  $\phi \approx 77^{\circ}$ \*. Полимерные цепи укладываются в решетку гексагонального типа \*\*. На основании этих данных

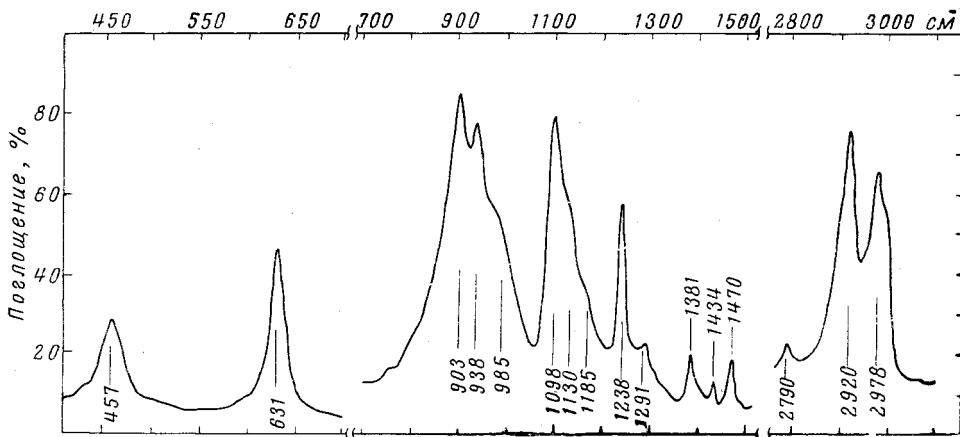


Рис. 1. ИК-спектр твердого ПОМ (таблетка в KBr)

Тадокоро с сотрудниками [8] определил симметрию макромолекулы ПОМ (одномерная пространственная группа, изоморфная точечной группе  $D_{10h}/9$ ) и рассчитал нормальные колебания для изолированной бесконечной спиральной цепи. Полученные результаты хорошо совпадали с наблюдаемым спектром полимера.

На рис. 1 представлен полученный нами ИК-спектр твердого ПОМ, который согласуется с опубликованными в литературе. В области призмы NaCl наблюдается ряд сильных полос поглощения: 903, 938, 1097 и  $1238 \text{ см}^{-1}$ , связанных со скелетными колебаниями цепи. На фоне этих сильных полос имеются слабые полосы (плечи) около 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$ , появление которых никоим образом не следует из анализа симметрии и правил отбора для цепи ПОМ \*\*\*.

\* В работе [6] показано, что молекула ПОМ в гексагональном кристалле образует спираль типа 29/16. Но угол внутреннего вращения в такой спирали имеет величину, близкую к  $77^{\circ}$ , и поэтому выводы, полученные в данной работе, справедливы для такой цепи.

\*\* Известно, что имеется другая кристаллическая модификация — орторомбический ПОМ [7], но в данной работе этот тип ПОМ обсуждаться не будет.

\*\*\* Авторы работы [9] наблюдали на фоне интенсивной полосы  $938 \text{ см}^{-1}$  плечо с центром около  $970 \text{ см}^{-1}$ . Но так как молекуле ПОМ была приписана группа симметрии  $C_{\frac{9}{4}}$ , отнесение этой полосы следует считать неверным.

В ряде изученных нами образцов, которые не подвергались никакой специальной термической обработке, полосы 985 и 1130  $\text{см}^{-1}$  проявлялись очень отчетливо.

На рис. 2 представлен спектр образца ПОМ, полученного радиационной полимеризацией триоксана в твердой фазе, в котором указанный эффект хорошо заметен. Обычно «лишние» полосы можно видеть почти во всех спектрах, полученных нами, и в спектрах, опубликованных в литературе, если образец исследовали в виде пленки [8, 9, 10], но их появление не обсуждалось до сих пор. В общем случае появление лишних полос поглощения в ИК-спектре полимера может быть обусловлено несколькими причинами: 1) явлением поворотной изомерии в цепи [11, 18]; 2) нарушением правил отбора, действующих в изолированной молекуле, при перенесении ее в кристаллическую решетку полимера [11, 13, 14]. В этом случае можно ожидать: а) снятия вырождения из-за влияния статического поля кристалла, б) резонансного взаимодействия колебаний молекул, входящих в одну элементарную ячейку кристалла, в) взаимодействия внутренних колебаний цепи с собственными колебаниями кристаллической решетки [14, 15], г) изменения симметрии молекулы, помещенной в решетку; 3) изменением длин регулярных спиральных участков молекулы в малоупорядоченных областях образца и, следовательно, нарушением правил отбора.

Все факторы, связанные с причинами, перечисленными в 2), должны быть исключены из рассмотрения, так как обычно в высококристаллических образцах лишние полосы не наблюдаются, а в результате обработки полимера, приводящей к сильному повышению аморфной доли в нем, указанные эффекты становятся особенно заметными. В настоящее время не существует теории, которая связывала бы длину спиральных участков макромолекулы с интенсивностями спектральных линий, хотя имеются экспериментальные работы, указывающие на такие явления. Известно, что в условиях нашего эксперимента не происходит деструкции полимера [2, 3] и поэтому укорочение спиральных участков для ПОМ высокого молекулярного веса может происходить только в том случае, если длинная спираль разбивается на ряд участков, перемежающихся отрезками цепей в каких-то иных формах.

Это явление, очевидно, тесно связано с поворотной изомерией в цепи и его нельзя рассматривать отдельно от 1). Таким образом, можно заключить, что появление «лишних» полос в ИК-спектре ПОМ обусловлено явлением поворотной изомерии, что высказывалось ранее [16].

Известно, что при образовании трехмерной упорядоченной решетки цепи полимера «выкристаллизовываются», главным образом, в одной, наиболее устойчивой конформации. Так как образцы ПОМ, как правило, обладают очень высокой степенью упорядоченности, полосы, происходящие от цепей, в других возможных конформациях должны быть очень слабыми. Поэтому для подтверждения вывода о поворотной изомерии в ПОМ нами исследовались спектры сильно аморфизованных образцов. Ввиду того что полимер не растворяется во всех известных нами растворителях при обычной температуре, спектров растворов высокомолекулярного ПОМ

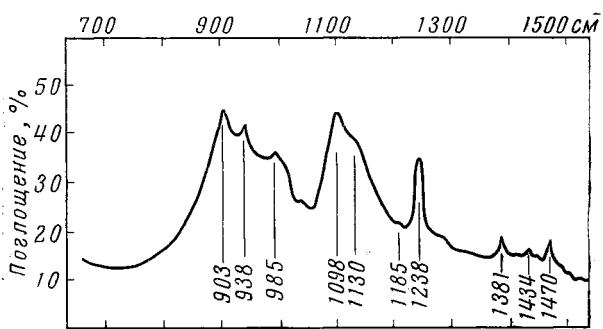


Рис. 2. ИК-спектр твердого ПОМ, полученного радиационной полимеризацией в твердой фазе [12] (таблетка в КBr)

не удалось получить. Для изучения твердого полимера с сильно нарушенной кристаллической решеткой мы пользовались методом «лиофильной сушки» (см. методику эксперимента).

На рис. 3 показан спектр ацетилированного ПОМ, подверженного лиофильной сушке. На этом рисунке хорошо видно появление лишних полос около  $985$  и  $1130\text{ см}^{-1}$ . Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр полимера, не подверженного такой обработке. В некоторых

случаях эти полосы четко проявляются в прессованной пленке, что, вероятно, обусловлено изменением фазового состояния образца в условиях прессования (рис. 4). Полученный результат приводит к двум важным выводам: 1) появление лишних полос в ИК-спектре полимера обусловлено структурными изменениями в образце, 2) появление таких полос обусловлено увеличением неупорядоченной доли полимера.

Дальнейшее подтверждение явления поворотной изомерии в ПОМ можно было получить, изучая температурный ход интенсивностей соответствующих полос поглощения. На рис. 4 представлены спектры сополимера на основе ПОМ с содержанием групп

Рис. 3. ИК-спектры ПОМ: 1 — подверженного «лиофильной сушке», 2 — не подверженного этой операции (таблетки в КВг)

(—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—) 2—4% (сополимер был выбран ввиду более низкой температуры плавления и лучшей текучести, что облегчало процесс приготовления тонких пленок), измеренные при различных температурах. Ранее [5] было найдено, что ИК-спектр такого сополимера не отличается от спектра гомополимера, и температурные измерения, проведенные нами на гомополимере, дали аналогичные результаты. Лишние полосы 985 и  $1130\text{ см}^{-1}$ , которые «разрешились» в этом образце, могут отсутствовать практически полностью при изменении термического режима прессования пленки. Точно такой же результат получается и на сополимерах типа «Хостаформ». Анализ спектра показывает, что наблюдаемая оптическая плотность полос 938 и  $1097\text{ см}^{-1}$ \*, относящихся, главным образом, к скелетным колебаниям спиральной цепи, сильно понижается с ростом температуры. В то же время оптическая плотность полос 985 и  $1130\text{ см}^{-1}$  практически постоянна в этом интервале температур, и наблюдаемое отношение  $D_{985(1130)}D_{938(1097)}$  растет с температурой. С точки зрения поворотной изомерии этого нужно было ожидать, так как при повышении температуры должна расти концентрация менее устойчивого изомера.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что лишние полосы в ИК-спектре ПОМ вызваны явлением поворотной изомерии. Теоретически вопрос о конформациях ПОМ рассмотрен в работах [17, 18]. Авторами было показано, что потенциальная функция внутреннего вращения для цепи ПОМ имеет три минимума, причем наиболее устойчивой является конформация спирали (*G...G*-форма). На кривой потенциальной энергии молекулы есть еще минимум при значении  $\varphi \approx 180^\circ$ , что соответствует плоской зигзагообразной цепи (*T...T*-форма). Устойчивость именно таких конформаций обусловлена внутримолекулярными вза-

\* Полоса с максимумом на  $1097\text{ см}^{-1}$  (тип симметрии *A*<sub>2</sub>) — сложная. Рядом с ней имеется очень сильная полоса с максимумом на  $1091\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к скелетным колебаниям цепи (тип симметрии *E*), но эти полосы можно разрешить только при поляризационных измерениях [5, 9].

имодействиями валентно несвязанных атомов. Эти данные позволили заключить, что новые полосы, появившиеся в ИК-спектре полимера из-за явления поворотной изомерии, обязаны своим происхождением зигзагообразной цепочке (скелетные колебания Т...Т-цепи \*). Кроме всего сказанного выше, в ИК-спектре ПОМ нами обнаружены некоторые другие изменения, связанные с фазовым состоянием образца.

Полосы 903 и 1238  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса 903  $\text{cm}^{-1}$  происходит от взаимодействий маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -групп и скелетных колебаний цепи ПОМ [5]. Ее высокая интенсивность обусловлена спиральной конформацией цепи. В работе [19] было показано, что оптическая плотность этой полосы линейно связана со средней степенью полимеризации  $\bar{P}$  вплоть до значений  $\bar{P} \approx 80$  звеньев. Нами обнаружено, что ее оптическая плотность, кроме того, зависит от структурных изменений в образце. На рис. 5 приведены спектры образцов, приготовленных различными методами. Там же приведен спектр диметилового эфира гептаметиленгликоля  $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{O})_7 - \text{CH}_3$ , в котором полоса 903  $\text{cm}^{-1}$  отсутствует полностью. Хорошо видно, что оптическая плотность полосы меняется с условиями подготовки образца к анализу. На рис. 4 также видно, что  $D_{903}$  падает с повышением температуры. Относительно полосы 1238  $\text{cm}^{-1}$  известно, что ее интенсивность каким-то образом связана с кристалличностью образца [5, 9, 10]. Оптическая плотность  $D_{1238}$  уменьшается с температурой, и полоса полностью исчезает при плавлении полимера. Так как появление полосы обусловлено взаимодействиями колебаний в спиральной конформации цепи, то предполагалось, что ее интенсивность может быть мерой спиральности цепи. Наблюдаемые явления наводят на мысль, что оптические плотности полос 903 и 1238  $\text{cm}^{-1}$  связаны с длиной спиральных участков макромолекул. Исчезновение полосы 1238  $\text{cm}^{-1}$  при плавлении полимера и отсутствие полосы 903  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{CH}_3 - (\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3)$  свидетельствуют именно об этом, так как в расплавленном полимере и цепном эфире, конечно, присутствует достаточно большое количество цепей в форме спирали.

Эти факты становятся понятными с точки зрения поворотно-изомерной концепции. Вероятно, имеется какая-то критическая длина спирали, начиная с которой интенсивность этих полос отлична от нуля. Эта длина, очевидно, больше 7–8 единиц ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ). При увеличении длины спирали оптические плотности полос 903 и 1238  $\text{cm}^{-1}$  растут, но при достаточно большой их длине увеличение оптической плотности становится малозаметным. В спектрах высокоупорядоченных образцов большого молекулярного веса мы обычно имеем дело с этим последним случаем.

В результате поворотной изомерии некоторые участки спиральных це-

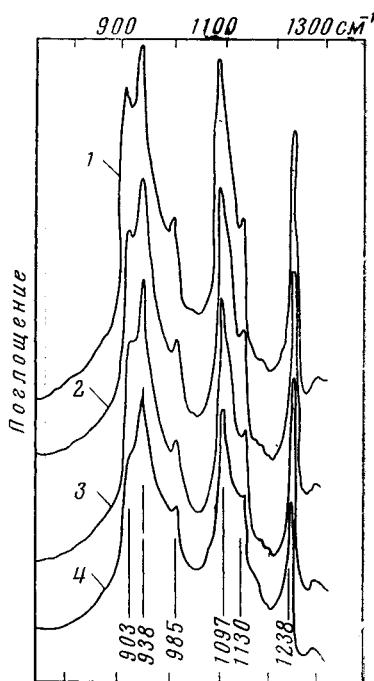


Рис. 4. ИК-спектры сополимера (~3%  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ -группа) на основе ПОМ при различных температурах (прессованная пленка)

1 — 78, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 128°

\* Недавно в работе [20] был опубликован ИК-спектр гексагонального ПОМ, полученный на спектрометрах с дифракционными решетками, в которых полосы около 975 и 1120  $\text{cm}^{-1}$  хорошо разрешены. Авторы не интерпретируют этот результат, но так как эти полосы наблюдаются в образце с высоким содержанием аморфной доли (30%), это подтверждает выводы нашей работы.

пей переходят в форму плоского зигзага, что приводит к уменьшению средней длины участков, находящихся в конформации спирали. Концентрация менее устойчивого полимера, т. е. число участков цепи в форме «зигзаг», растет с повышением температуры, и вблизи температуры плавления G...G- и T...T-формы цепи могут чередоваться так часто, что длины спиральных участков станут короче критической, и полосы 903 и 1238  $\text{cm}^{-1}$  исчезнут совсем.

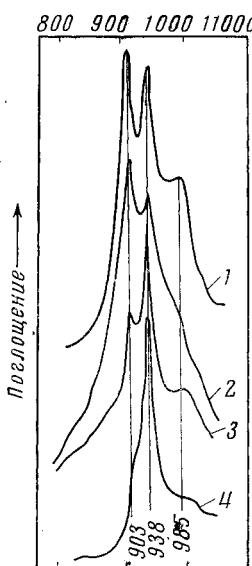


Рис. 5

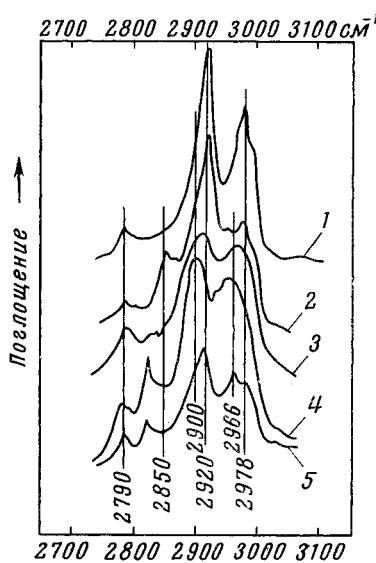


Рис. 6

Рис. 5. ИК-спектры ПОМ, приготовленного разными способами:  
1 — лиофильно-высущенный (таблетка в КВг), 2 — таблетка в КВг, 3 — пленка, полученная горячим прессованием, 4 — диметиловый эфир гептаметиленгликоля между стеклами КВг

Рис. 6. ИК-спектры ПОМ:

1 — таблетка в КВг, 2 — пленка, прессованная после быстрой кристаллизации, 3 — пленка ПОМ вблизи температуры плавления

Полосы валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -группы. В этой области обычно имеются одна слабая ( $2790 \text{ см}^{-1}$ ) и две сильные полосы поглощения ( $2920$  и  $2978 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1). При плавлении полимера наблюдается некоторый сдвиг сильных полос к низким частотам:  $2900$  и  $2966 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Такая же картина наблюдается в этой области спектра для  $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2)_7-\text{O}-\text{CH}_3$  при температурах, близких к плавлению (рис. 6). Этот эффект, вероятно, обусловлен различным окружением макромолекул в кристаллической и жидкой фазах. В пленке ПОМ, которая подвергалась плавлению и последующей быстрой кристаллизации, всегда появляется новая полоса с максимумом около  $2860 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Ее оптическая плотность изменяется симметрично с величиной оптической плотности полос  $985$  и  $1130 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт пока не имеет удовлетворительного объяснения. При появлении полосы  $2850 \text{ см}^{-1}$  происходят некоторые изменения относительных интенсивностей полос  $2920$  и  $2978 \text{ см}^{-1}$ , что, вероятно, связано с фазовым состоянием образца.

Полоса  $1185 \text{ см}^{-1}$ . При плавлении и быстрой кристаллизации пленки ПОМ появляется слабая полоса около  $1185 \text{ см}^{-1}$ , что также связано с фазовым состоянием образца. Появление этой полосы нам не удалось объяснить. Мицава [21] теоретически исследовал чувствительность различных типов колебаний полиоксиметиленовой цепи к изменению углов внутреннего вращения. Он показал, что наибольшую конформационную

«чувствительность» имеют полосы, находящиеся в далекой ИК-области. К сожалению, мы не могли получить данных в этой области спектра. Для частот колебаний в исследуемой нами области эти расчеты показали, что для скелетных колебаний типов симметрии  $E_1$  и  $A_2$  можно ожидать некоторого повышения частот при изменении угла внутреннего вращения. Это наблюдалось нами на опыте.

### Выводы

1. В ИК-спектре твердого высокомолекулярного ПОМ наблюдается ряд новых полос поглощения: 985, 1130 и  $2850\text{ cm}^{-1}$ .
2. Эти полосы обязаны своим происхождением колебаниям цепи ПОМ в конформации «плоский зигзаг». Эта конформация, вероятно, является основной в аморфном состоянии полимера.
3. Рассмотрено влияние фазового состояния образца на вид колебательного спектра полиоксиметилена.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 II 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Кесслер, Методы ИК-спектроскопии в химическом анализе, М., 1964.
2. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.
3. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1160, 1963, F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Revs., 12, 1, 1958.
4. M. L. Haggins, J. Chem. Phys., 13, 37, 1945.
5. H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, I. Nitta, J. Polymer Sci., 44, 266, 1960.
6. G. A. Carazzolo, J. Polymer Sci., A1, 1573, 1963.
7. G. A. Carazzolo, M. Mammì, J. Polymer Sci., A1, 965, 1963.
8. H. Tadokoro, M. Kobayashi, Y. Kavaguchi, S. Murahashi, J. Chem. Phys., 38, 703, 1963.
9. A. Novak, E. Whalley, Trans. Faraday Soc., 55, 1485, 1959.
10. A. Philpotts, D. Evans, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 51, 1051, 1955.
11. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, ГИТТЛ, 1949.
12. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд. иностр. лит., 1957.
13. С. Кримм, С. Лянг, Д. Сатерленд, Физика полимеров, Изд. иностр. лит., 1960.
14. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
15. Е. Ф. Гросс, А. А. Шутина, Докл. АН СССР, 115, 689, 1957.
16. Э. Ф. Олейник, Высокомолек. соед., 6, 2103, 1964.
17. B. De Santis, E. Giglio, A. M. Li quorì, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963.
18. P. J. Flory, J. E. Mark, Macromolek. Chem., 75, 11, 1964.
19. T. Kitazawa, T. Matsumoto, Y. Yawazu, H. Tadokoro, Kobunshi Kagaku, 19, 148, 1962.
20. V. Zamboni, G. Zerbì, J. Polymer Sci., 7, 153, 1964.
21. T. Miyazawa, Spectrochim. Acta, 16, 1231, 1960.

### IR-SPECTRA AND CHAIN CONFORMATION OF POLYOXYMETHYLENE

*E. F. Oleinyk, N. S. Enikolopyan*

Summary

The IR-spectra of solid polyoxymethylenes (POM) were studied at 400—3600  $\text{cm}^{-1}$ . The shape of the spectra change in dependance with prior samples treatment. Number of new bands appear and the relative intensities of some bands change. These phenomena were observed at the temperature of —78—150° C. On the basis of the experimental data the conclusion was drawn that the additional bands appearing in spectra are the skeleton vibration modes of polymer chain in the conformation of flat zigzag. This conformation is probably predominant in the amorphous polymer regions. The behaviour of some polymer adsorption bands in IR-spectra (1238 and  $903\text{ cm}^{-1}$ ) could be explained coming from the ideas of the rotational isomery in POM.