

УДК 678.744 : 678.01 : 53

ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ В ЭФИРНОЙ ГРУППЕ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ
В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ

O. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская

В работе одного из авторов [1], где был измерен температурный ход двойного лучепреломления атактического полиметилметакрилата (ПММА) в интервале от 20 до 350° К, показано, что наряду с вращением эфирных групп как целого, проявляющимся при высоких температурах, существует низкотемпературное вращение, которое имеет характер поворотной изомерии. При теоретической обработке наблюдаемой температурной зависимости было показано, что двойное лучепреломление может быть представлено функцией от статистической суммы по числу частиц двух равновесных изомерных состояний с постоянной разностью энергий и определенным соотношением статистических весов. Согласно теоретическим расчетам второй (менее устойчивый) изомер должен вымораживаться при 50° К. Эта температура действительно совпадает с той, ниже которой двойное лучепреломление перестает зависеть от температуры. Вычисленная разность энергий для ряда экспериментальных кривых лежит в пределах от 800 до 900 кал/моль. По ряду соображений [2, 3] было сделано предположение, что в ПММА при низких температурах может осуществляться поворотная изомерия внутри эфирной группы, а именно вращение группы О—CH₃ вокруг единичной связи C—O, переводящее эфирную группу из *цикло*-конформации, энергетически более выгодной при низких температурах, в пространственный *транс*-изомер.

Эта работа посвящена исследованию поворотной изомерии эфирной группы ПММА методом ИК-спектроскопии. В отличие от метода двойного лучепреломления изучение ИК-спектров поглощения позволяет непосредственно увидеть характер молекулярного движения, определить группу, участвующую в этом движении, вычислить разность энергий изомерных состояний. Особенный интерес в этом плане представляет изучение температурной зависимости интенсивности полос поглощения, принадлежащих различным изомерам.

Мы предположили, что наличие двух изомеров эфирной группы в ПММА, предсказанное работами по двойному лучепреломлению, должно отразиться на колебании единичной связи C—O в спектре полимера. ИК-спектр поглощения ПММА был ранее получен рядом авторов (при комнатной температуре) [4—6]. Колебание единичной связи C—O не является характеристическим, эта связь участвует в сложном колебании скелета —C—C—O—CH₃, которое в спектре представлено в виде сложной, интенсивной полосы поглощения, расположенной в области частот 1100—1300 см⁻¹.

Экспериментальная часть

Для регистрации спектров поглощения использовали инфракрасный спектрометр ИКС-12 с прямой NaCl , разрешающая способность которого в исследуемой области частот $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ составляла 2 см^{-1} .

Изучаемые пленки ПММА толщиной $\sim 10 \text{ мк}$ были получены испарением растворителя из раствора полимера в дихлорэтане на поверхности ртути. Для исследования температурной зависимости интенсивности полос поглощения пленки помещали в специально сконструированный металлический криостат. Чтобы избежать потерь в интенсивности излучения вследствие ограничения светового потока криостатом, применяли специальную оптическую приставку для получения промежуточного изображения, фокусированную свет источника непосредственно на образец. Схема криостата изображена на рис. 1. Для получения достаточно низкой температуры образцов необходимо обеспечить их надежный тепловой контакт с хладоагентом. Криостат, использованный нами ранее [7], не позволял получать температуры ниже 110°K из-за недостаточного контакта и больших потерь на излучение. В новой конструкции для устранения этих недостатков образец помещен внутри герметичного держателя, сделанного из латуни и заполняющегося теплообменным газом (гелием). Держатель находится в непосредственном контакте с дном стакана, в который заливается охлаждающая жидкость. Такая конструкция позволила исследовать образцы при температурах от 90°K (жидкий кислород) до 66°K (азот под откачкой). Температуру регистрировали термопарой медь — константан, проградуированной с точностью до $0,1^\circ$.

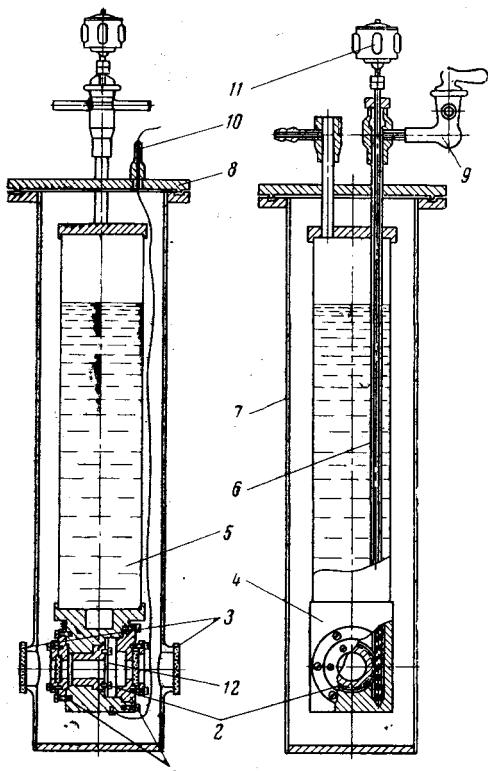


Рис. 1. Криостат для исследования ИК-спектров поглощения:

1 — оправы окон держателя; 2 — вращающаяся часть держателя; 3 — наружные окна; 4 — держатель; 5 — стакан для заливки охлаждающей жидкости; 6 — червячный механизм вращения; 7 — внешний кожух; 8 — крышка криостата; 9 — кран для заполнения держателя теплообменным газом; 10 — ввод термопары; 11 — мотор для вращения образца; 12 — рамка с образцом

ПММА в четыреххлористом углероде в области частот $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. Сложная, интенсивная полоса поглощения, лежащая в этой области, как упоминалось выше, приписывается скелетному колебанию эфирной группы $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$. Она имеет при 295°K четыре ярко выраженных максимума с частотами $1149, 1197, 1246$ и 1275 см^{-1} (рис. 2, б). При понижении температуры (рис. 2, в, г) наблюдается сильный рост интенсивности второй компоненты с максимумом 1197 см^{-1} . При этом происходит возрастание на 12% коэффициента поглощения всей полосы, а также сдвиг всех максимумов на $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот. При обработке полученных спектров было замечено, что исследуемая по-

В качестве вакуумного уплотнения окон держателя (CaF_2) и его разъемной части были использованы индивидуальные прокладки. Применение флюоритовых окон толщиной по 2 мм незначительно снижало пропускание в исследуемой области спектра, несмотря на близость границы пропускания CaF_2 . С понижением температуры граница пропускания флюорита сдвигается в сторону низких частот, что учитывали путем контрольных опытов. Наружные окна криостата были изготовлены из каменной соли. Конструкция криостата предусматривает возможность вращения образца, что позволяет непосредственно изучать ориентационные и поляризационные эффекты при низких температурах.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 изображены полученные нами ИК-спектры поглощения пленок атактического ПММА при разных температурах и раствора

лоса поглощения при 295°K имеет асимметрию контура в области частот 1150 — 1200 cm^{-1} . При разделении полосы на составляющие была выделена еще одна компонента с максимумом приблизительно $\sim 1172\text{ cm}^{-1}$ (подобное разделение для ориентированных пленок ПММА проводилось более четко, чем для неориентированных, но ход интенсивности с температурой был одинаковым в том и другом случае). Аналогичное разделение было проведено для соответствующих полос поглощения, полученных при 77 и 66°K , где также были найдены дополнительные компоненты. Оказалось, что с понижением температуры интенсивность компоненты с максимумом 1172 cm^{-1} уменьшается ровно настолько, насколько возрастает интенсивность компоненты с максимумом 1197 cm^{-1} . Коэффициенты поглощения этих полос одинаковы. Мы считаем, что такое поведение полос поглощения подтверждает наше предположение о существовании двух устойчивых изомерных состояний внутри эфирной группы молекулы ПММА; одно из которых (менее энергетически выгодное) вымреживается с уменьшением температуры. Как видно из рис. 2, z , при 66°K дополнительная компонента практически исчезает. При комнатной температуре интенсивности обеих компонент сравнимы по величине.

Далее был снят спектр раствора ПММА в CCl_4 (рис. 2, a), где межмолекулярные взаимодействия в полимере ослаблены, что в некотором отношении эквивалентно повышению температуры. При этом интенсивность компоненты 1172 cm^{-1} возросла настолько, что она явно проявляется в контуре полосы. Следует отметить, что большинство соединений типа COOR имеет в растворах поворотные изомеры, на что указывают величины наблюдаемых электрических моментов [8]. Что касается соотношения интенсивностей полос более и менее устойчивых изомеров, то известно, что даже при температурах, когда оба изомера возбуждены полностью, концентрация первого всегда больше, что и видно в спектрах при 295°K . Таким образом, компоненты сложного скелетного колебания $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ с максимумами 1197 и 1172 cm^{-1} мы отнесли соответственно к более устойчивой *цис*-конформации и менее энергетически выгодной пространственной *транс*-конформации эфирной группы ПММА. Наблюданное явление не может быть связано с поворотной изомерией группы как целого, так как вращение груши целиком проявляется в области более высоких температур [9] и может быть заторможено увеличением взаимодействия эфирных групп (при многократном растяжении пленок ПММА выше температуры его размягчения), тогда как низкотемпературное вращение остается и вычисленная разность энергий будет приблизительно прежней [10]. Кроме того, сравнение температурной зависимости двойного лучепреломления и теплоемкости ПММА и полиметилакрилата при низких температурах [2, 3] указывает на то, что в обоих полимерах существует вращение, которое нужно отнести к поворотной изомерии внутри эфирной группы.

Итак, если мы имеем две линии, отвечающие двум устойчивым изомерам, то при понижении температуры интенсивность линии, принадлежащей менее устойчивому изомеру, должна уменьшаться, а интенсивность

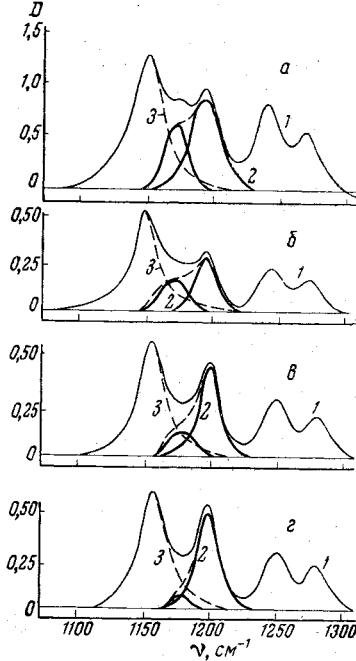


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ПММА:

a — раствор ПММА в CCl_4 ; *b*—*z* — пленки ПММА, снятые при 295 , 77°K и 66°K , соответственно
1 — общий контур полосы поглощения; *2* — две составляющие полосы, относящиеся к поворотной изомерии; *3* — третья составляющая полосы

линии более устойчивого изомера увеличиваться. Если такая перекачка энергии происходит (обычно наблюдается только уменьшение интенсивности линии более устойчивого изомера с ростом температуры), то, воспользовавшись простой расчетной формулой [11], можно вычислить разность энергий этих состояний. Используя отношение интегральных интенсивностей компонент с максимумами 1197 и 1172 см^{-1} при 295 и 77° К , мы получили разность энергий двух изомеров, равную $220 \pm 30 \text{ кал/моль}$.

Таким образом, из полученных результатов следует, что выше 66° К эфирная группа ПММА может существовать в двух стабильных конформациях. При 66° К концентрация менее устойчивого изомера составляет $\sim 13\%$, что лежит в пределах погрешности измерений (15%). Эти результаты находятся в хорошем согласии с работами по двойному лучепреломлению. Имеется некоторое численное расхождение в значениях разности энергий, полученных из спектроскопических данных и из температурной зависимости двойного лучепреломления. Это расхождение не может быть отнесено к погрешности эксперимента и поэтому нуждается в дополнительных исследованиях.

Выводы

Приводятся результаты исследования спектра поглощения полиметилметакрилата в области частот, приписываемой скелетному колебанию эфирной группы. Изменения интенсивности и контуры полосы 1100 — 1300 см^{-1} в температурном интервале от 66 до 300° К позволили сделать заключение о наличии поворотной изомерии внутри эфирной группы. При разделении этой сложной полосы на компоненты проведено тождественное полос 1197 и 1172 см^{-1} с двумя изомерными состояниями группы, а изменение интегральной интенсивности этих полос с температурой позволило вычислить разность энергий двух изомерных состояний.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
2 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Трапезникова, Физика твердого тела, 1, 656, 1959.
2. О. Н. Трапезникова, Е. И. Феофанова, Вестник ЛГУ, 1965, № 10, 60.
3. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестник ЛГУ, 1965, № 22, 71.
4. H. W. Thompson, R. Torkington, Trans. Faraday Soc., 41, 246, 1945.
5. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1697, 1963.
6. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 7, 1235, 1965.
7. Т. В. Белопольская, О. Н. Трапезникова, Оптика и спектроскопия, 20, 246, 1966.
8. A. Eucken, L. Meyer, Phys. Zs., 30, 397, 1929.
9. О. Н. Трапезникова, М. Н. Журин, Ж. физ. химии, 24, 1472, 1950.
10. О. Н. Трапезникова, Л. Б. Лидер, Вестник ЛГУ, 1966, № 22, 47.
11. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, гл. 3.

ROTATIONAL ISOMERISM OF ESTER GROUPS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND ITS RESULTS IN INFRARED SPECTRA

O. N. Trapernikova, T. V. Belopol'skaya

Summary

At study the frequency region ascribed to skeleton vibrations of ester group in polymethylmethacrylate the found changes in intensity and shape of band at 1100 — 1300 cm^{-1} at temperatures from 66 to 300° K the rotational isomerism has been discovered. By separating components of this complex band the band at 1197 and 1172 cm^{-1} have been identified as related to two isomers. The temperature dependence of their integral intensities enables to calculate their energy difference.