

УДК 678.762:678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ 1,4-ТРАНС-ПОЛИБУТАДИЕНА
ПО ИНФРАКРАСНЫМ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ СПЕКТРАМ*B. N. Никитин, N. V. Михайлова*

В [1] методами ИК-спектров и рентгенографии определялась степень кристалличности 1,4-транс-полибутадиена в интервале температур 20—135°. Этот полимер может находиться в двух кристаллических модификациях I и II, причем степень кристалличности модификации II ниже, чем модификации I. При комнатной температуре модификация I устойчи-

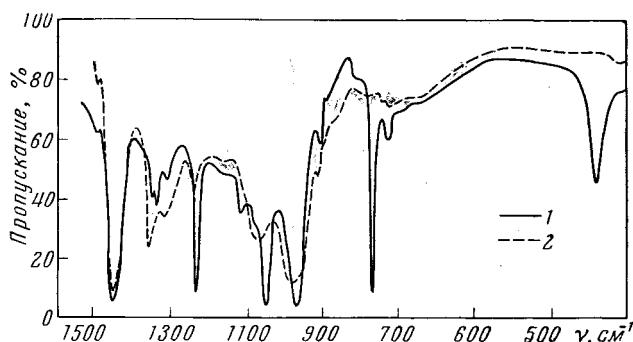


Рис. 1. ИК-спектр 1,4-транс-полибутадиена при 20°
(1) и при 150° (2)

ва. В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения, интенсивность которых зависит от содержания кристаллической части полимера, это так называемые кристаллические полосы, которые расположены у 1340, 1235, 1121, 1051, 772 и 445 cm^{-1} . Кроме того установлено, что полосы 1350 и 1308 cm^{-1} чувствительны к содержанию аморфной фазы полимера. Последняя полоса использовалась для количественных определений аморфной части полимера. На рис. 1 представлены спектры кристаллического и аморфного 1,4-транс-полибутадиена.

В настоящей работе изучался спектр вытянутой на 450 % пленки 1,4-транс-полибутадиена в поляризованном свете. Полимер был синтезирован по способу, описанному в [2]. Спектр регистрировали на спектрометре UR-10. Поляризатором служила стопа из 5 селеновых пленок, расположенных под углом Брюстера. Поляризацию полос в области $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ изучали на спектрометре ИКС-14, поскольку в этой области спектрометр UR-10 поляризует излучение. На рис. 2 даны спектры поглощения 1,4-транс-полибутадиена, полученные в поляризованном свете при параллельном ($E_{||}$) и перпендикулярном (E_{\perp}) относительно оси ориентации электрических векторах. В табл. 1 приведены данные, полученные при

изучении полимера при различных температурах и в поляризованном свете.

В спектре 1,4-транс-полибутадиена наблюдаются три типа полос поглощения — «кристаллические», «аморфные» и полосы, интенсивность и частоты которых практически не зависят от фазового состояния полимера. Происхождение кристаллических полос может быть связано с из-

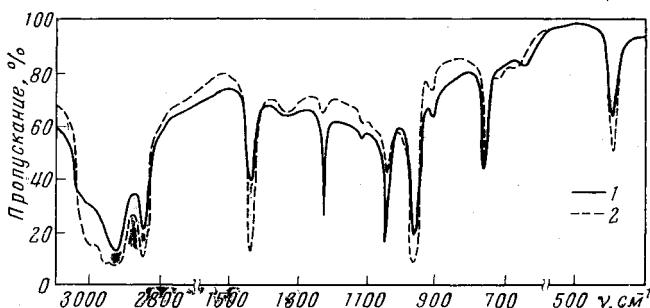


Рис. 2. ИК-спектр ориентированного 1,4-транс-полибутадиена:

1 — электрический вектор параллелен оси волокна; 2 — электрический вектор перпендикулярен оси волокна. Образец растянут на 450 %

менением правил отбора при кристаллизации, снятием вырождения, резонансным взаимодействием и поворотной изомерией. Отнесение полос, наблюдавшихся в спектре 1,4-транс-полибутадиена, к соответствующим колебаниям в значительной степени может быть основано на данных по углеводородам. Группа CH_2 , входящая в углеродный скелет полимера, имеет

Таблица 1
ИК-спектр и отнесения 1,4-транс-полибутадиена

ν, см ⁻¹	интенсивность **	При 20°, кристаллический			При 150°, аморфный	
		R = D /D _⊥	α, градусы	отнесение	ν, см ⁻¹	интенсивность
2935	о. с	σ	—	$\nu_a(\text{CH}_2)$	2935	о. с
2855	о. с	σ	—	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2855	о. с
1450	о. с	σ; 0,33	74—68	$\delta(\text{CH}_2)$	1450	о. с
1350	ср	?	—	$\gamma_\omega(\text{CH}_2)$ аморфная	1354	ср
1340	ср	?	—	$\gamma_\omega(\text{CH}_2)$ кристаллич.	—	—
1308	сл	?	—	$\gamma_\omega(\text{CH}_2)$ аморфн.	1313	ср
1235 *	с	π; 10,72	0—23	$\gamma_t(\text{CH}_2)$ кристаллич.	1243	сл
1121	сл	?	—	Кристаллич.	—	—
1075	пл	?	—	$\nu(\text{C}-\text{C})?$	—	—
1051 *	с	π; 3,53	31—37	Кристаллич.	1063	ср
967	о. с	σ; 0,78	60—58	$\delta(\text{CH})$ в пл. $\perp \text{C}=\text{C}$	967	о. с
911	сл	?	—	1,4-транс $\delta(\text{CH}_2)$	911	сл
772 *	с.	?	—	в пл. $\perp \text{C}=\text{C}$ 1,2-присоед.	—	—
724	сл	?	—	$\gamma_r(\text{CH}_2)$ кристаллич.	—	—
				$\delta(\text{CH})$ в пл. $\perp \text{C}=\text{C}$	724	сл
445 *	с	σ; 0,65	62—61	1,4-цис- Кристаллич.	—	—

* Частоты полос различаются $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ при $E_{||}$ и E_{\perp} . ** Интенсивность: о. с — очень сильная,ср — средняя, сл. — слабая, с — сильная, пл. — плечо, ? — знак поляризации трудно определить.

следующие шесть классов колебаний: $\nu_s(\text{CH}_2)$ — симметричное валентное, $\nu_a(\text{CH}_2)$ — асимметричное валентное, $\delta(\text{CH}_2)$ — ножничное деформационное, $\gamma_\omega(\text{CH}_2)$ — веерное, γ_t — крутильное и γ_r — маятниковое. Направление моментов перехода этих колебаний известно, и это позволяет по дих-

роичному отношению $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ (D — оптические плотности) судить об ориентации групп CH_2 относительно оси молекулы.

Рассмотрим отнесения полос 1,4-транс-полибутадиена к определенным колебаниям. Полосы 2935 и 2855 см^{-1} , соответственно, относятся к $\nu_a(\text{CH}_2)$ и $\nu_s(\text{CH}_2)$. Такое отнесение основано на данных по углеводородам [3] и полиэтилену [4]. Хорошо установлено, что деформационному колебанию $\delta(\text{CH}_2)$ соответствует поглощение $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ [5]. Особый интерес представляют полосы 1350 и 1308 см^{-1} . Нами было установлено, что эти полосы увеличиваются в интенсивности при переходе от кристаллического состояния полимера к аморфному (рис. 1). Как известно, в этой же области в спектре полиэтилена расположены полосы 1353 и 1303 см^{-1} ,

Таблица 2
Отношение $K_{\text{ам}}/K_{\text{кр}}$ для неориентированных и ориентированных пленок

ν кристаллических полос, см^{-1}	K_{1308}/K_{ν}	
	неориентированная пленка	ориентированная пленка
1235	0,150	0,112
1051	0,104	0,060
772	0,141	0,075
445	0,187	0,077

которые были отнесены к $\gamma_{\omega}(\text{CH}_2)$ в аморфной части полимера [4, 6]. Можно считать, что полосы 1350 и 1308 см^{-1} 1,4-транс-полибутадиена также относятся к $\gamma_{\omega}(\text{CH}_2)$ в аморфных участках и характеризуют поворотно изомерные конформации в них. Вероятно, кристаллическая полоса 1340 см^{-1} , близкая по частоте к полосе 1350 см^{-1} , относится к $\gamma_{\omega}(\text{CH}_2)$ поворотного изомера в кристаллической части полимера. Отнесения полос 724, 911 и 967 см^{-1} , приведенные в табл. 1, взяты из работ [5, 7]. Эти полосы характеризуют три различные конфигурации звеньев в полимере — цис-1,4-, транс-1,4- и 1,2-конфигурацию полибутадиена. Анализ, проведенный по этим полосам, показал, что исследуемый полимер в основном состоит из транс-1,4-звеньев ($\sim 95\%$) при небольшом содержании цис-1,4- и 1,2-присоединений. Интенсивная кристаллическая полоса 772 см^{-1} может быть отнесена к $\gamma_r(\text{CH}_2)$ колебанию. В полиэтилене этому колебанию соответствует дублет $720—730 \text{ см}^{-1}$. Интересно отметить, что в поляризованном свете полоса 772 см^{-1} 1,4-транс-полибутадиена смещается $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ при переходе от E_{\parallel} к E_{\perp} . Это указывает на дублетную структуру полосы 772 см^{-1} , которая не разрешается спектрометром.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, растяжение 1,4-транс-полибутадиена приводит к ориентации кристаллитов относительно оси вытяжки, что проявляется в дихроизме кристаллических полос поглощения. Помимо ориентации кристаллитов, растяжение может привести к увеличению содержания кристаллической части в полимере, что может быть установлено следующим образом. Если растяжение полимера сопровождается увеличением его кристаллической части, то это должно наблюдаться в уменьшении коэффициента поглощения аморфной полосы 1308 см^{-1} и увеличении коэффициентов поглощения кристаллических полос. При этом отношение коэффициентов поглощения $K_{\text{ам}}/K_{\text{кр}}$ в растянутых образцах должно быть меньше, чем аналогичное отношение в нерастянутом образце. Для нерастянутой пленки 1,4-транс-полибутадиена $K_{1308}/K_{1235} = D_{1308}/D_{1235}$, где D_{1308} и D_{1235} — оптические плотности аморфной и кристаллической полос поглощения.

В растянутом образце полоса 1308 см^{-1} недихроична, и ее коэффициент поглощения $K_{1308} = D_{1308}/cd$; кристаллическая полоса 1235 см^{-1} дихроична, и, как было показано нами в [8], коэффициент поглощения для таких полос равен $K_{1235} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3cd$. В случае растянутых образцов отношение коэффициентов поглощения полос 1308 и 1235 см^{-1} будет равно $K_{1308}/K_{1235} = 3D_{1308}/D_{\parallel} + 2D_{\perp}$.

В табл. 2 приведены отношения $K_{\text{ам}}/K_{\text{кр}}$ неориентированной и ориентированной пленок. Как видно, это отношение меньше в ориентированных пленках, чем в неориентированных. Это показывает, что растяжение

1,4-транс-полибутадиена при 100° сопровождается увеличением его кристаллической части.

Зная отнесения полос поглощения к соответствующим колебаниям и их поляризацию, можно определить ориентацию химических связей атомов в молекуле относительно оси вытяжки полимера. Принимая во внимание направление моментов перехода колебаний $v_a(\text{CH}_2)$ и $v_s(\text{CH}_2)$ и σ поляризацию колебаний (полосы 2935 и 2855 cm^{-1}), можно считать, что группы CH_2 1,4-транс-полибутадиена преимущественно направлены перпендикулярно оси ориентации полимера (оси молекулы). Такая ориентация групп CH_2 подтверждается и σ поляризацией колебания δ(CH_2).

Более подробная информация о направлении групп CH_2 и CH в молекулах ориентированных образцов может быть получена из значений углов α, характеризующих направление переходных моментов относительно оси молекулы. Углы α могут быть вычислены из значений дихроичных отношений R . Для определения направления переходного момента относительно оси молекулы воспользуемся уравнениями, полученными Фразером [9]

$$f_{\min} = \begin{cases} (R - 1)/(R + 2) & \text{для } R > 1 \\ 2(1 - R)/(R + 2) & \text{для } R < 1 \end{cases}, \quad (1)$$

$$\arctg \left[\frac{f_{\min}(R + 2) + 2(R - 1)}{2f_{\min}(R + 2) - 2(R - 1)} \right]^{1/2} \leqslant \alpha \leqslant \arctg(R/2)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\arctg \left[\frac{f_{\min}(R + 2) - 2(1 - R)}{2f_{\min}(R + 2) + 2(1 - R)} \right]^{1/2} \geq \alpha \geq \arctg(R/2)^{1/2}. \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) справедливы для $R > 1$ и $R < 1$ соответственно. Здесь f_{\min} — минимальное значение доли молекулярных цепей, ориентированных вдоль оси. Для нахождения α поступают следующим образом. Находят f_{\min} из уравнения (1) для полосы поглощения с наибольшим дихроизмом R . Зная f_{\min} и R , находят по уравнению (2) или (3) значения α.

Кристаллическая полоса 1235 cm^{-1} имеет наибольший дихроизм R и вычисленное по этой полосе $f_{\min} = 0,77$. В нашей работе [1] была определена для этого образца доля кристаллической части (K) 1,4-транс-полибутадиена, которая равна 0,75. Как видно, эта величина близка к значению f_{\min} . Равенство f_{\min} значению K показывает, что кристаллическая часть в полимере при растяжении образца на 450% полностью ориентируется относительно оси вытяжки.

На рис. 3 изображены две проекции плоской транс-цепочки молекулы 1,4-транс-полибутадиена. При построении модели принималось, что межатомные расстояния равны для $\text{C}-\text{H} = 1,09 \text{ \AA}$, $\text{C}=\text{C} = 1,34 \text{ \AA}$ и $\text{C}-\text{C} = 1,54 \text{ \AA}$. Валентные углы приведены на рис. 3, из которого видно, что плоская транс-цепочка имеет период 5 \AA . На нижней части рис. 3 стрелками изображены направления моментов перехода колебаний $v_s(\text{CH}_2)$, $v_a(\text{CH}_2)$ и δ(CH_2). Все моменты перехода этих колебаний направлены перпендикулярно оси молекулы. Как видно из табл. 1, вычисленный угол α (угол между направлением момента перехода и осью молекулы) для δ(CH_2) меньше 90° и лежит в пределах 68—74°. Это позволяет считать, что в кристаллической части модификации I цепи имеют не плоскую транс-конформацию, изображенную на рис. 3, а несколько свернутую. Этот результат согласуется с рентгеноструктурными данными [10] о конформации цепи 1,4-транс-полибутадиена.

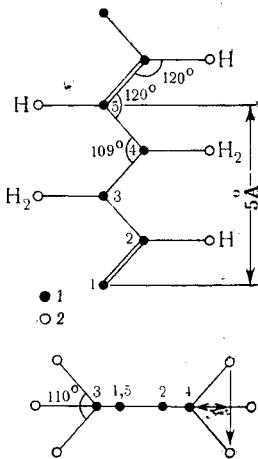


Рис. 3. Предполагаемая структура цепи 1,4-транс-полибутадиена:
1 — атомы углерода; 2 — атомы водорода

Выходы

1. Проведено отнесение наблюдаемых полос поглощения 1,4-*транс*-полибутадиена.

2. Показано, что при растяжении полимера кристалличность его увеличивается.

3. Определен дихроизм полос поглощения и вычислены направления моментов перехода для ряда полос. Полученные данные позволяют считать, что в кристаллической части модификации I молекулярные цепи имеют не плоскую *транс*-конформацию, а несколько свернутую.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., 1, 1094, 1959.
2. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшуллер, Докл. АН СССР, 124, 595, 1959.
3. Н. Шеппарт, Успехи спектроскопии, т. 1, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 354.
4. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, J. Chem. Phys., 25, 549, 1956.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
6. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 109, 1954; Изв. АН СССР, серия физич., 1954, № 6, 735.
7. E. I. Hart, A. W. Meyer, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1980, 1949.
8. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физ., 25, 2486, 1955.
9. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1958.
10. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., 20, 251, 1956.

STUDY OF STRUCTURE OF 1,4-*trans*-POLYBUTADIENE ON INFRA-RED POLARIZED SPECTRA

V. N. Nikitin, N. V. Mikhailova

Summary

It have been interpreted bands in spectrum of 1,4-*trans*-polybutadiene. The crystallinity increases at elongation. Bands dichroism and directions of transition moments have been determined. On the basis of data obtained it have been inferred that in crystalline modification I the chains have not flat *trans*-conformation but somewhat folded.