

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО И СЕТЧАТОГО ПОЛИДИОКСОЛАНОВ

*В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Л. М. Волкова,
Г. В. Королев*

Сетчатые полимеры, синтезируемые на основе полимеризационноспособных олигомеров, получают все более широкое распространение [1]. Однако, в отличие от линейных полимеров, сведения об их строении очень ограничены. В частности, нет данных о конформациях межузловых цепей, о наличии упорядоченности в сетчатых полимерах.

Выяснению строения линейных полимеров в значительной степени способствовало интенсивное экспериментальное и теоретическое изучение их ИК-спектров. Относительно сетчатых полимеров пока неизвестно, сказывается ли образование сетки на характеристиках спектра, каковы при этом масштабы изменения параметров спектральных линий и, наконец, какова природа этих изменений. С целью получения сведений об этом мы исследовали ИК-спектры линейного и сетчатого полидиоксолана (ПДО). При этом привлекались также рентгенографические данные.

Экспериментальная часть

Среди исследованных образцов были: 1) линейные полимеры $\text{HO}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ с молекулярным весом 600, 1000, 1200, 2200, 4000 и 24 000; 2) линейные олигомеры $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{COCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$ (I) с молекулярным весом 700 и 2000; 3) сетчатые полимеры, полученные радикальной полимеризацией олигомеров с концевыми метакрильными группами (I).

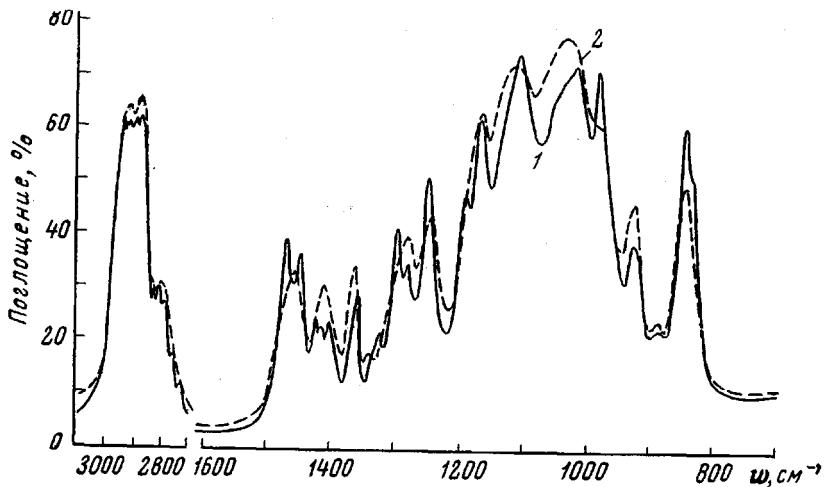


Рис. 1. ИК-спектры кристаллического (1) и аморфного (2) ПДО

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-14А. При обычных условиях съемки спектра ($T \approx 35^\circ$) олигомеры и полимеры с молекулярным весом 600, 700, 1000, 1200, 2000 представляли собой жидкие пленки, а образцы с молекулярным весом 2400, 3600, 4000, 24 000, имеющие температуру плавления 50–60° — твердые пленки, зажатые между пластинками из КBr. Сетчатые полимеры были получены полиме-

ризацией олигомеров (I) непосредственно на пластинах из КBr в вакууме. Для получения спектров расплавов применяли обогреваемую кювету ($T = 70^\circ$). Рентгенограммы* сняты на установке УРС-55 с камерой РКД-57; излучение $\text{Cu K}\alpha$.

Обсуждение результатов

Линейный полидиоксолан. Спектры аморфных жидким и расплавленных образцов $\text{HO}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ в диапазоне молекулярных весов 600—24 000 практически одинаковы. Исключение составляет полоса колебаний OH в области 3500 см^{-1} , интенсивность которой убывает с увеличением n . Спектры отверженных полимеров существенно отличаются от спектров расплавов «расщеплением» и перераспределением интенсивности ряда полос (см. рис. 1). Эти различия можно связать с кристаллизацией ПДО при отверждении, принимая во внимание, что рентгенограмма твердого образца, состоящая из серии дифракционных линий (рис. 2, a, см. вклейку к стр. 717), указывает на высокую степень кристалличности полимера.

При сравнении спектров аморфного и кристаллического ПДО (рис. 1) обращает на себя внимание перераспределение интенсивности полос в области деформационных колебаний метиленовых групп ($1500-1200 \text{ см}^{-1}$). Так, если в спектре расплава полосы 1475 и 1450 см^{-1} проявляются лишь в виде плечей полосы 1460 см^{-1} , то в спектре твердого ПДО их относительная интенсивность сильно увеличена, а интенсивность полосы 1460 см^{-1} , напротив, уменьшена. Вместо широкой интенсивной «полосы расплава» 1412 см^{-1} в спектре твердого ПДО наблюдаются три полосы: 1423 , 1410 и 1401 см^{-1} . Интенсивность полосы 1285 см^{-1} в спектре твердого ПДО сильно уменьшена, а интенсивность полосы 1299 см^{-1} , ответственной за асимметрию полосы 1285 см^{-1} расплава, увеличена. Учитывая сильную зависимость частот деформационных колебаний групп CH_2 от углов внутреннего вращения, естественно объяснить перераспределение интенсивности соответствующих полос ПДО в результате фазового перехода изменением конформации полимерной молекулы при упаковке в кристаллическую решетку.

В области валентных колебаний групп CH_2 кристаллического ПДО наблюдается десять полос (2957 , 2940 , 2928 , 2910 , 2885 , 2834 , 2812 , 2791 , 2760 и 2727 см^{-1}), тогда как в спектре аморфного полимера их только пять (2933 , 2882 , 2830 , 2795 и 2734 см^{-1}). Увеличение числа полос кристаллического ПДО не связано с изменением конформации молекулы при кристаллизации. Как известно [2], такие изменения обычно сильно сказываются на частотах нелокальных деформационных колебаний групп CH_2 и очень мало — на частотах локальных валентных колебаний этих групп. Наблюдаемые расщепления ($\Delta\omega = 15 \div 20 \text{ см}^{-1}$) также слишком велики и для того, чтобы их можно было приписать взаимодействию колебаний групп CH_2 , повторяющихся химических единиц полимерной цепи [3]. Это подтверждается результатами проведенного нами расчета частот симметричных и антисимметричных колебаний CH_2 фрагмента $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ **, происходящих в фазе (ω_0) и противофазе ($\omega_{\text{пп}}$), который приводит к значению $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{\text{пп}} \approx 0$.

Причина расщепления полос валентных колебаний групп CH_2 в спектре кристаллического ПДО, по-видимому, заключается во взаимодействии однотипных колебаний молекул, расположенных в одной элементарной ячейке. Известно, что при подобных взаимодействиях [5] величина расщепления $\Delta\omega$ определяется многими факторами: частотой колебания «изолированных» молекул ω , относительным расположением взаимодействующих молекул, величиной межмолекулярных сил. Последние можно,

* Рентгенограммы сняты К. Н. Руссияном.

** При расчете приняты симметрия C_{2v} и обычные значения силовых постоянных по [4].

К статье В. И. Рощупкина и др., к стр. 724

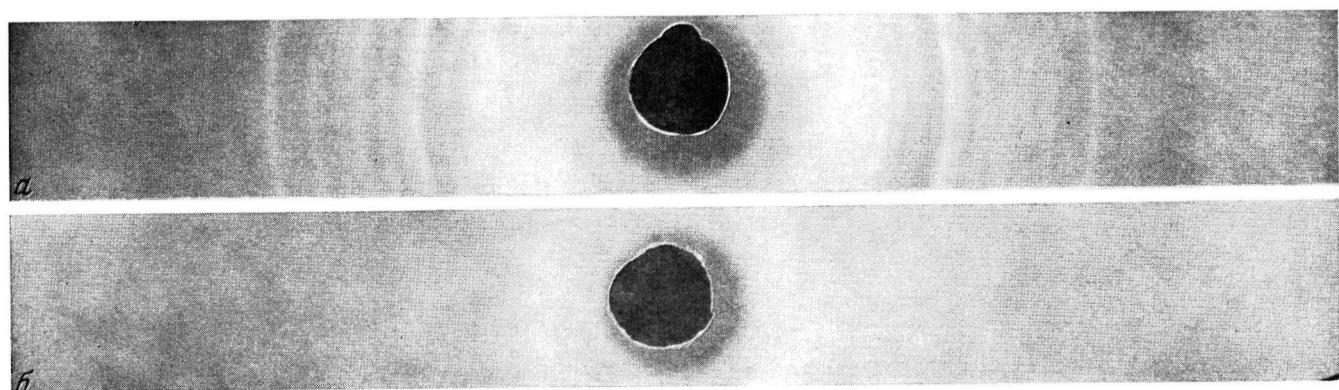


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллического (а) и сетчатого (б) ПДО

в принципе, охарактеризовать набором силовых постоянных вида $K_{ij} = (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_0$, где V — потенциальная энергия взаимодействия, q_i и q_j — естественные координаты одной и другой молекул соответственно. При этом по аналогии с внутримолекулярными взаимодействиями [6], K_{ij} можно рассматривать как коэффициент пропорциональности между силой F_{ij} , возникающей в i -й связи одной молекулы при растяжении j -й связи другой молекулы, т. е. $F_{ij} = K_{ij}q_j$. Ввиду такого многообразия факторов, определяющих $\Delta\omega$, уместно обратить внимание на то, что эта величина имеет смысл частоты процесса обмена колебательных энергий между молекулами. Поэтому изучение расщепления полос в колебательных спектрах может способствовать выяснению механизма миграции энергии в полимерных кристаллах.

Сетчатый полидиоксолан. Спектры олигомера $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O})_n\text{COCH}_3\text{C} = \text{CH}_2$ с молекулярным весом 700 и соответствующего сетчатого полимера имеют более сложный вид, чем спектры $\text{HO}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O})_n\text{H}$ из-за наложения полос концевых (узловых) групп. В случае же олигомера с молекулярным весом 2000 и соот-

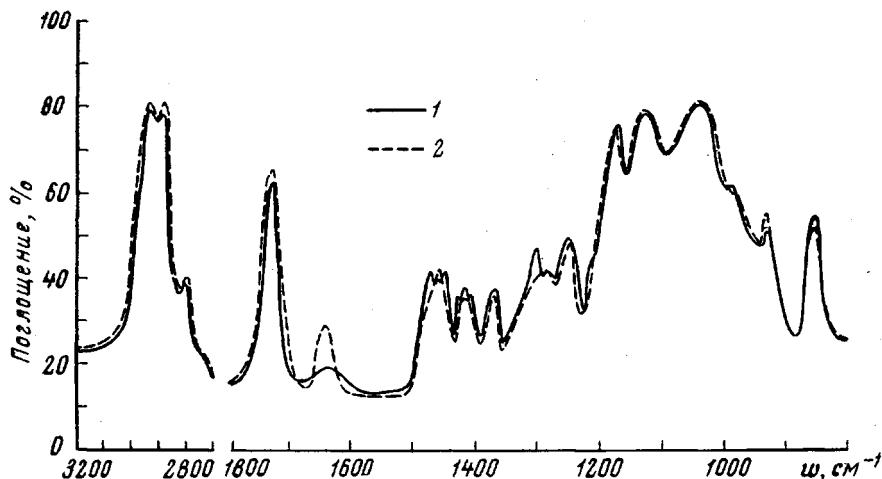


Рис. 3. ИК-спектры сетчатого ПДО (1) и олигомера 1 (2)

ветствующего сетчатого полимера практически проявляются только две такие полосы с частотами $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$ (колебание $\text{C}=\text{O}$) и $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ (колебание $\text{C}=\text{C}$). При этом относительная интенсивность последней в сетчатых полимерах намного ниже, чем в исходных олигомерах, что указывает на большую степень сшивки (по грубой оценке глубина превращения связей $\text{C}=\text{C}$ составляла $\sim 60\%$).

Существенные различия между спектрами олигомеров и сетчатых полимеров, полученных на их основе, наблюдаются в области деформационных колебаний групп CH_2 ($1500 - 1200 \text{ см}^{-1}$). Если спектр олигомера с молекулярным весом 2000 в этой области совпадает со спектрами аморфных полимеров $\text{HO}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O})_n\text{H}$, то спектр сетчатого полимера близок к спектру кристаллического ПДО (ср. рис. 3 и 1). То же относится и к сетчатому полимеру, полученному из олигомера с молекулярным весом 700, хотя здесь картина сложнее из-за проявления концевых (узловых) групп.

Таким образом, изменения инфракрасных спектров поглощения цепи $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ в области деформационных колебаний групп CH_2 при переходе олигомер — сетчатый полимер подобны изменениям при переходе расплав — кристалл. Это указывает на тождественность конформаций полидиоксолановых цепей в кристаллах линейного ПДО и сетчатом полимере и тем самым позволяет говорить о наличии в нем

частичной упорядоченности цепей. Такая упорядоченность, очевидно, обусловлена спиральными, которые уменьшают подвижность полимерных цепей (как межузловых, так и непрореагировавших олигомеров, заключенных в ячейках сетки) и могут способствовать также их благоприятному взаимному расположению.

Образование упорядоченных структур в исследованных образцах сетчатого ПДО останавливается на ранней стадии, не приводя к появлению кристаллитов. Об этом свидетельствует как отсутствие расщепления полос валентных колебаний групп CH_2 (рис. 3), характерного для кристаллического ПДО, так и отсутствие четких рефлексов на рентгенограмме сетчатого ПДО (рис. 2, б).

Выражаем благодарность Н. С. Ениколопяну за обсуждение работы и ценные замечания.

Выводы

1. Обнаружены существенные различия в ИК-спектрах аморфного, кристаллического и сетчатого полидиоксоланов.
2. Различия между спектрами аморфного и кристаллического полимера в области деформационных колебаний групп CH_2 обусловлены, в основном, изменением конформации молекулы при кристаллизации, а в области валентных колебаний этих групп — взаимодействием колебаний молекул в кристалле.
3. Спектры сетчатого полидиоксолана имеют «промежуточный» вид между спектрами аморфного и кристаллического полимеров, что, по-видимому, указывает на частичную упорядоченность межузловых цепей.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 870.
2. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд. иностр. лит., 1957.
3. G. Zerbì, F. Ciampelli, V. Zamboni, J. Polymer Sci., 67, 141, 1964.
4. М. В. Волькенштейн, Е. Я. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1, ГИТЛ, 1949.
5. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд. АН УССР, 1951.
6. П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, Ж. физ. химии, 38, 1429, 1964.