

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) X

№ 9

1968

УДК 678.84 : 678.01 : 53

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРУКТУРА
ПОЛИ-1,1-ДИМЕТИЛСИЛИКАЦИКЛОБУТАНА

В. Т. Цыба

О структурных исследованиях недавно синтезированного поли-1,1-диметилсиликациклогубутана $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{(CH}_2)_3-]_m$ в литературе никаких сведений нет, хотя ранее нами сообщались предварительные заключения о возможных его конформациях [1]. В работах [2, 3] приводятся ИК-спектры поглощения этого полимера для подтверждения его строения при синтезе. Этот полимер нашел уже практическое применение, и поэтому изучение его конформационных состояний является своевременным.

Согласно постулатам Натта и Коррадини [4] (постулат эквивалентности о геометрически равнозначных положениях всех мономерных единиц относительно осей цепи, постулат минимума потенциальной энергии изолированной цепочки и постулат плотной упаковки молекул) конформации макромолекул определяются их внутренними силами, которые в энергетическом отношении прочнее межмолекулярных (исключения могут составлять полимеры с водородными связями), благодаря чему принявшие определенную форму макромолекулы упаковываются в полимерном блоке как некоторые готовые единицы. Это позволяет рассматривать молекулярную цепочку как одномерный кристалл и анализировать ее колебательный спектр с применением теории линейных групп симметрии. Взаимодействие же нескольких цепочек в кристаллической ячейке может проявляться в виде расщеплений некоторых полос поглощения.

Для анализа спектра полимера следует исходить из определенной пространственной модели его макромолекулы. Согласно рентгеноструктурным данным, этот полимер обладает высокой степенью кристалличности. На его дифрактограмме четко видны 20 интерференционных максимумов. Полученная рентгенограмма ориентированного полимера содержит три четких слоевых линии (рис. 1), по которым был определен период идентичности, равный 5,6 Å.

Если принять углы скелета зигзагообразной цепочки тетраэдрическими, а длины связей C—C и Si—C, соответственно, 1,54 и 1,89 Å, то проекция повторяющейся ячейки $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ на молекулярную ось равна 5,59 Å, т. е. макромолекулы принимают конформации в виде полностью вытянутых зигзагообразных цепочек. Как будет показано ниже, именно для полученной текстуры полимера при его растяжении интерпретация ИК-спектра поглощения хорошо укладывается в рамки фактор-группового анализа теории линейных групп симметрии, что является указанием на правильность установленной конформации макроцепочки.

На рис. 2 изображена повторяющаяся ячейка и элементы симметрии, воспроизводящие полимерную цепь: ось второго порядка C_2 , плоскость отражения перпендикулярная плоскости скелета σ_{\perp} и параллельная ей σ_{\parallel} . Фактор-группа четвертого порядка изоморфна точечной группе

симметрии C_{2v} . Повторяющееся звено полимерной цепи состоит из 18 атомов (из 12, если метильную группу принять за одну частицу) и имеет $18 \cdot 3 = 54$ ($12 \cdot 3 = 36$) нормальных колебаний, которые распределяются по типам симметрии согласно табл. 1. Кроме того, в таблице приведены правила отбора и поляризации полос поглощения основных колебаний. Отметим, что колебания типа A_2 не активны в ИК-спектре. Далее, вследствие того, что цепи полимера при вытяжке ориентированы

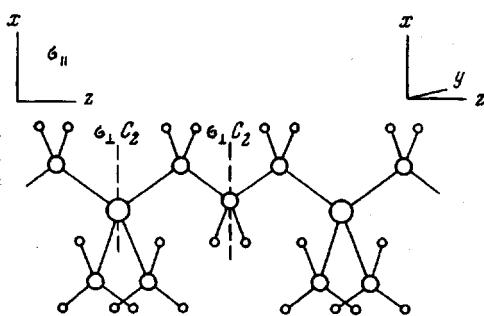


Рис. 2. Единичная ячейка и элементы симметрии макромолекулы поли-1,1-диметилсиликациклогубутана

только вдоль оси Z , а преимущественного направления вдоль осей X и Y в полимере не имеется, поляризацию полос колебаний типа симметрии B_2 следует ожидать параллельной оси вытяжки, а типов симметрии A_1 и B_1 — одинаковой и перпендикулярной ей. На рис. 3, а изображен поляризованный ИК-спектр поглощения полимера, а на рис. 4 — его же спектр, фиксирующий дихроичное отношение полос поглощения, полученный по методике, описанной ниже.

При идентификации частот спектра полимера мы воспользовались тем свойством кремнийуглеводородных соединений, что колебания в углеводородных радикалах, присоединенных к атому Si, существенно локализованы в них самих и мало зависят от вида других присоединенных к нему радикалов («барьерный эффект» [2, 5]). Это позволяет расчленить спектр на полосы поглощения углеводородных мостиков и полосы метильных групп. Основываясь на том же свойстве, мы привлекли для анализа спектра полимера ИК-спектр поглощения модельного соединения

Таблица 1

Таблица 1. Таблица характеров фактор-группы изоморфной точечной группе C_{2v} , число нормальных колебаний и правила отбора для поли-1,1-диметилсиликациклогубутана

C_{2v}	Операции симметрии				Нормальные колебания				Спектральная активность	
	E	C_2	σ_\perp	σ_\parallel	$-Si(CH_3)_2-$ $-(CH_2)_3-$	$-SiMe_2-$ $-(CH_2)_3-$	транс- тиазия	вращения	ИК	КР
A_1	1	1	1	1	16	11	T_X		μ_X	$\alpha_{XX}\alpha_{YY}\alpha_{ZZ}$
A_2	1	1	-1	-1	10	6				α_{YZ}
B_1	1	-1	1	-1	15	10	T_Y	R_Z	μ_Y	α_{XY}
B_2	1	-1	-1	1	13	9	T_Z		μ_Z	α_{XZ}

* Символом Me обозначена метильная группа как одна частица.

ния — 1,3-гексаметилдисилпропана $(CH_3)_3Si(CH_2)_3Si(CH_3)_3$. Это соединение содержит углеводородный мостик, подобный мостику в повторяющемся звене полимера. В замороженном состоянии молекулы мономера также принимают зигзагообразную форму. Благодаря градиенту температуры вдоль высоты кюветы (о чем будет сказано ниже при изложении методики измерений), нам удалось создать преимущественную ориентацию цепочек мономера и получить его поляризованный спектр (рис. 3, б). Это значительно облегчило идентификацию частот полимера. В табл. 2 выписаны частоты, приведена интерпретация полос поглощения и указан их дихроизм в спектрах полимера и мономера. Имеющиеся различия в их спектрах

К статье В. Т. Цыба

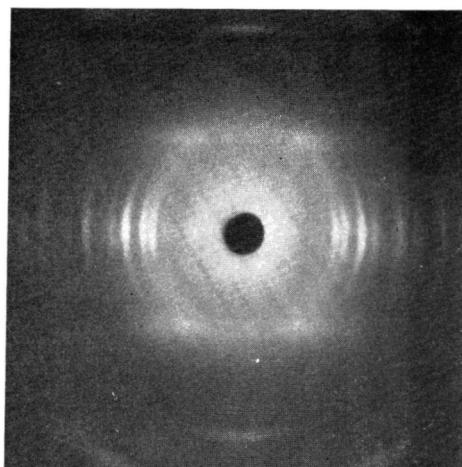


Рис. 1. Рентгенограмма ориентированного
поли-1,1-диметилсиликациклогексана

К статье Ю. Е. Эйзнера и др., к стр. 1971

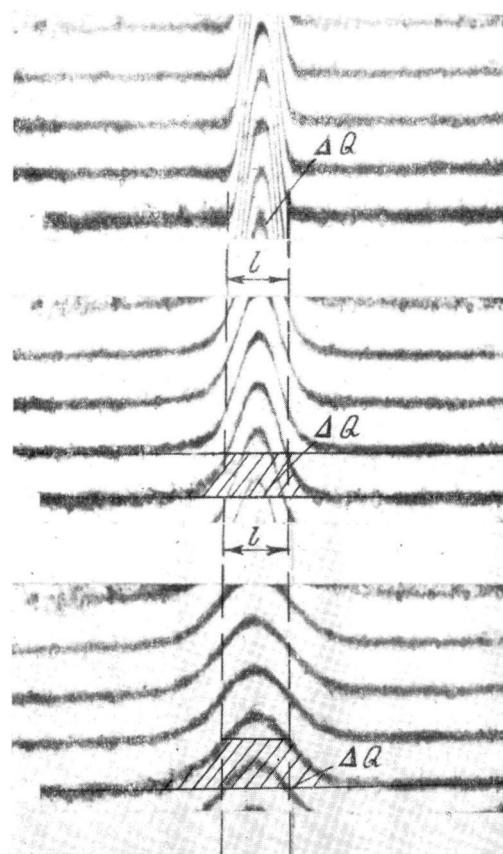


Рис. 1. Экспериментальные зависимости δ от x , полученные в разные моменты времени после начала диффузии

по числу и интенсивности полос обусловлены, прежде всего, колебаниями группировок $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, отличающихся по количеству атомов и симметрии. Кроме того, в спектре полимера в результате его неполной ориентации помимо полос поглощения зигзагообразных макроцепочек имеются полосы и других конформаций. Часто они расположены непо-

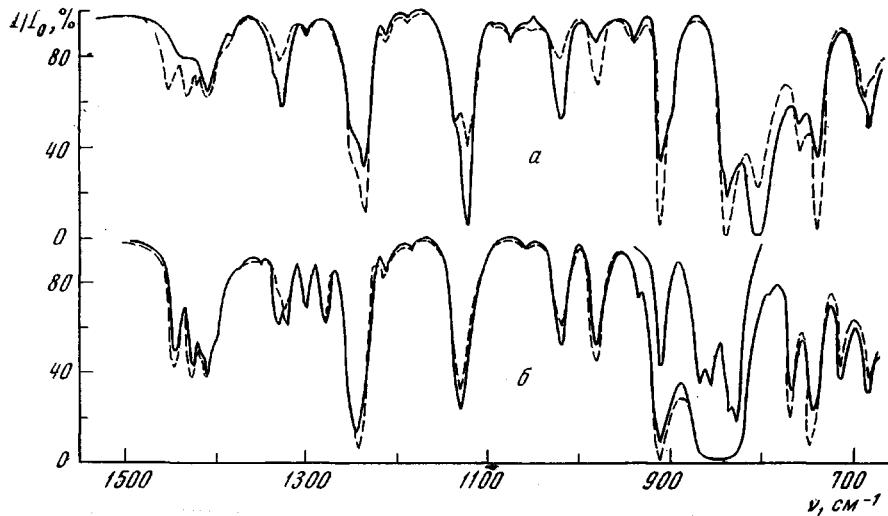


Рис. 3. ИК-спектры поглощения:

а — ориентированного полимера поли-1,1-диметилсиликациклогубутана при 150° ; *б* — мономера 1,3-гексаметилдисилилпропана в кристаллическом состоянии; сплошные линии — излучение с электрическим вектором, поляризованным параллельно направлению вытяжки; штриховые — перпендикулярно ему

средственно у сильно поляризованных полос макромолекул в *транс*-форме и характеризуют близкие им типы колебаний, например, частота метиленового маятникового колебания 900 см^{-1} расположена вблизи 914 см^{-1} , веерного 1140 см^{-1} — вблизи 1123 см^{-1} .

Наличие таких полос весьма затрудняет идентификацию частот частично ориентированного полимера. Эту трудность мы избежали при реги-

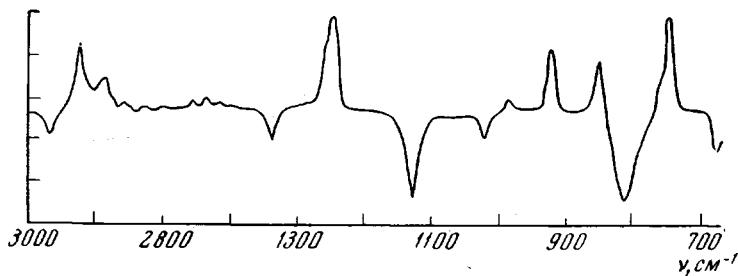


Рис. 4. ИК-спектр дихроичных отношений полос поглощения поли-1,1-диметилсиликациклогубутана

страции спектра дихроичных отношений полос поглощения, в котором полосы, не обладающие дихроизмом, не прописываются. Из сравнения поляризованных спектров полимера на рис. 3, *а* и 4 видно, что первый из них богаче полосами поглощения, так как полосы неориентированных областей полимера в последнем спектре не прописались. Преимуществом второго метода является также более уверенное определение направления поляризации, так как перпендикулярно и параллельно поляризованные полосы записываются по разные стороны средней линии шкалы интенсивности на спектрограмме.

Вследствие «барьерных» свойств атома кремния частоты колебаний метильных групп являются характеристическими, и для отождествления

их в спектрах исследуемых образцов были использованы спектры $\text{RSi}(\text{CH}_3)_3$ [6]. Благодаря значительной интенсивности большинства этих полос они без труда были выделены на спектрограммах полимера и мономера. Так, наиболее интенсивные в спектре мономера маятниковые колебания CH_3 -групп типа симметрии $E(C_{3v})$ проявляются в виде двух

Таблица 2

Интерпретация ИК-спектра поглощения поли-1,1-диметилсиликациклогексана и 1,3-гексаметилдисилилпропана

[—Si(CH ₃) ₂ —(CH ₂) ₃ —] _m				(CH ₃) ₂ Si(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) ₂				Отнесение частот	C_{2v}
ν (см ⁻¹) частоты спектра на рис. 4)	Дихроизм	ν (см ⁻¹) частоты спектра на рис. 3, а)	Интенсив- ность	Дихроизм	ν (см ⁻¹) частоты спектра на рис. 3, б)	Интенсив- ность*	Дихроизм		
628		628	сл.		614	о. сл.			
650		650	о. сл.		649	о. сл.			
665	π	670	пл.		675	пл.			
678	π	680	ср.	π	684	ср.	π	Si—C валентные	
		685	пл.		714	ср.	σ		
		693	пл.		742	ср.	σ	CH_2 маятниковые	
745	σ	742	о. с.	σ	768	с.	σ	CH_3 маятниковые ($A_1 C_{3v}$)	B_1
757	σ	760	пл.	σ	824				
812	π	805	о. с.	π	833	о. с.		CH_3 маятниковые ($E C_{3v}$)	B_2
849	σ	843	о. с.	σ	853	о. с.			A_1
		~900	пл.		866	о. с.			
921	σ	914	о. с.	σ	903	о. с.	σ	CH_2 маятниковые	B_1
		942	сл.						
985	σ	984	ср.	σ	979	ср.	σ	C—C валентные	A_1
1020	π	1017	ср.	π	1022	ср.	π	C—C валентные	B_2
		1080	о. сл.						
1128	π	1123	о. с.	π	1134	с.	π	CH_2 веерные	B_2
		1140	пл.						
1247	σ	1244	о. с.	σ	1242	о. с.	σ	CH_2 веерные CH_3 деформационные симметричные ($A_1 C_{3v}$)	A_1
1260	σ	1256	пл.	σ	1255	пл.			B_1
					1281	сл.			
					1302	сл.			
					1325	сл.		составные частоты	
1339	π	1334	ср.	π	1333	сл.	π	CH_2 веерные	B_2
		~1405	пл.		~1402	пл.			
1415	σ	1413	сл.		1410	ср.			
					1417	ср.			
					1432	сл.			
~1438	σ	1428	сл.	σ	1452	ср.	σ	CH_2 и CH_3 деформацион- ные	
1455	σ	1441	сл.	σ	1454	ср.	σ	CH_2 ножничные	A_1
2793	σ	2790	сл.		2794	сл.		1410×2	
2854	σ	2865	пл.		2853	ср.		CH_2 валентные симметричные	
2887	σ	2875	о. с.	σ	2880	с.		CH_2 валентные симметрич- ные и асимметричные	
2921	σ	2910	о. с.		2916	с.		CH_3 валентные ($A_1 C_{3v}$)	
2967	π	2955	о. с.		2958	о. с.		CH_3 валентные ($E C_{3v}$)	

* Интенсивности оценены визуально: сл.— слабая; о. сл.— очень слабая;ср.— средняя; с.— сильная, о. с.— очень сильная; пл.— плечо.

расщепленных полос 824, 833 и 853, 866 cm^{-1} и полосой колебания типа $A_1(C_{3v})$ 768 cm^{-1} . Раздвоение полосы у 840 cm^{-1} (см. на рис. 3, б запись спектра образца меньшей толщины) вызвано снятием вырождения колебаний из-за отсутствия оси вращения третьего порядка в триметилсиликатной группе, а расщепление каждой из ее компонент обусловлено, ве-

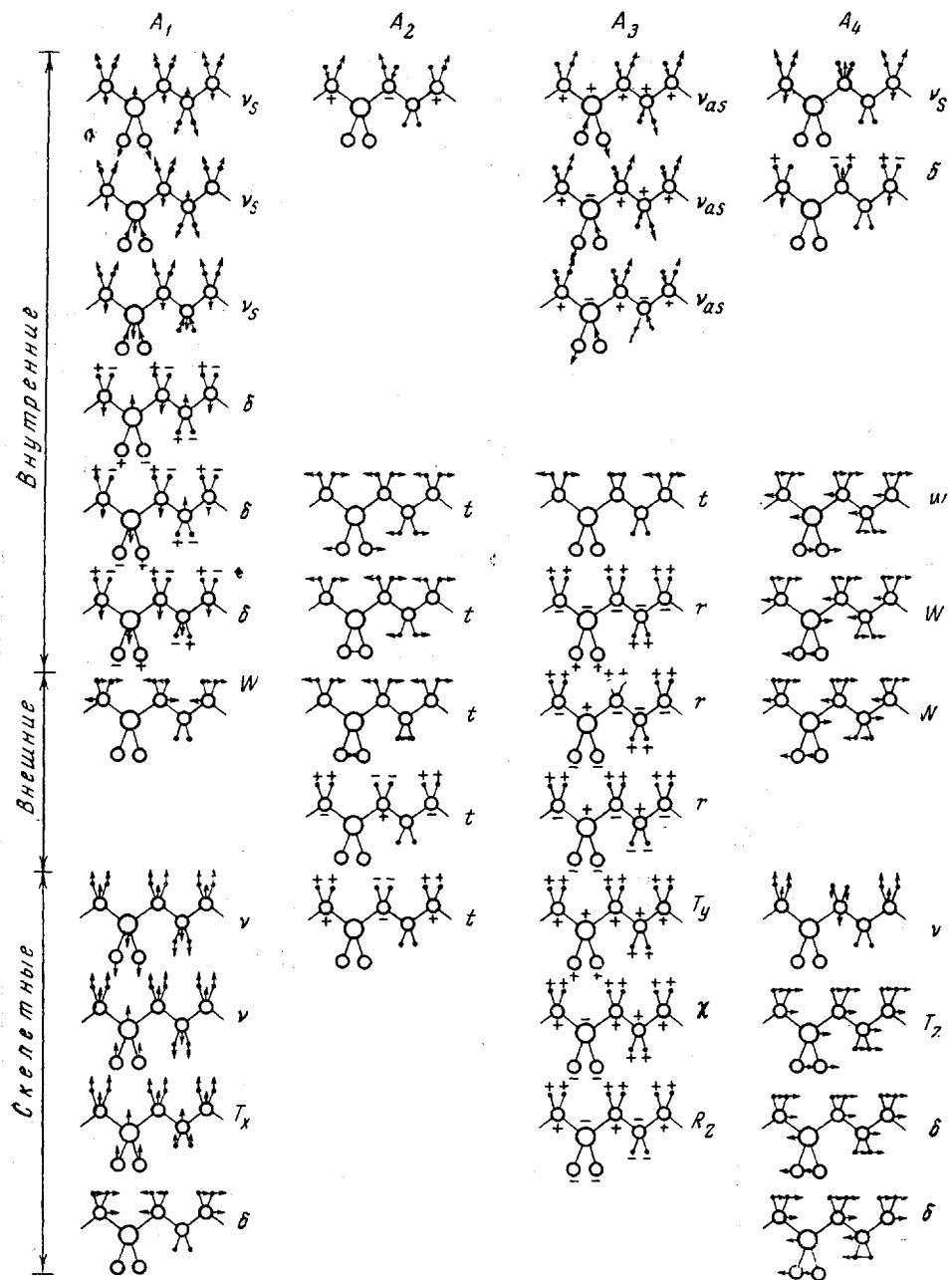


Рис. 5. Формы нормальных колебаний и их типы симметрии полимерной цепочки поли-1,1-диметилсиликациклогексана. Метильные группы изображены как одна частица

роятно, резонансным взаимодействием колебаний соседних молекул, что указывает на наличие двух цепочек в элементарной ячейке кристалла. В диметилсилильной группе этому типу колебаний соответствует пара полос 805 (B_2) и 843 (A_1) cm^{-1} различной поляризации. Для внутренних деформационных и валентных колебаний метильных радикалов картина спектра более сложна, так как в тех же диапазонах частот расположены колебания метиленовых групп углеводородного мостика. Поэтому в спектрах полимера помимо общих полос сим-

метричного колебания CH_3 -группы около 1240 см^{-1} и дважды вырожденного около 1410 см^{-1} , в спектре мономера имеется еще ряд слабых полос 1281 , 1302 , 1325 см^{-1} , относящихся, по-видимому, к составным тонам. В диапазоне частот 1400 — 1450 см^{-1} имеется целый ряд пиков, которые, очевидно, нельзя отнести к метильным или метиленовым группам, за исключением полос 1454 см^{-1} (полимер) и 1452 см^{-1} (мономер) симметрии $A_1 \text{CH}_2$ ножничных колебаний. В области валентных колебаний четко удается выделить вырожденные колебания CH_3 -групп с частотами 2955 и 2958 см^{-1} , соответственно, в полимере и мономере. Полосы поглощения симметричных валентных колебаний, близкие к 2900 см^{-1} , сильно перекрываются с полосами валентных колебаний С—Н-связей метиленовых групп. У 700 см^{-1} и ниже расположены валентные колебания Si—С-связей.

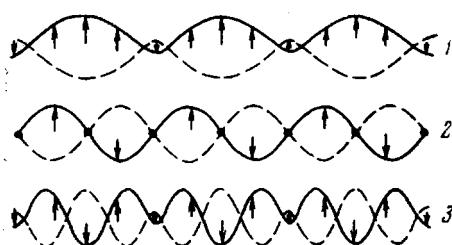


Рис. 6. Схема нормальных колебаний полимерной цепи поли-1,1-диметилсиликлоксана

тиленового мостика и отражают особенности его структуры. Сюда относятся внешние деформационные (маятниковые, крутильные и веерные) колебания метиленовых групп, а также скелетные колебания С—С-связей. Все они удовлетворяют правилам отбора и обладают дихроизмом. Неопределенность существует только для крутильных колебаний. Два колебания из трех этого типа не активны в ИК-спектре, а одно проявляется в виде полосы около 1256 см^{-1} , перекрывающейся с весьма интенсивной полосой 1244 см^{-1} метильной группы. Разрешенные правилами отбора два из трех маятниковые колебания (742 и 914 см^{-1}) и одно из трех крутильное (1256 см^{-1}), пара валентных колебаний С—С-связей (984 и 1017 см^{-1}), три веерных колебания (1123 , ~ 1240 , 1334 см^{-1}) полимера коррелируются с соответствующими частотами мономера (см. табл. 2 и рис. 3, 4).

Физическую природу этих колебаний можно лучше себе уяснить из приведенных на рис. 5 колебаний структурного звена полимера. Метильные радикалы на нем изображены как одна частица. Колебания на рисунке классифицированы, с одной стороны, по типам симметрий, а с другой — разделены на внутренние, внешние и скелетные — по 12 колебаний каждого типа (всего нормальных колебаний 36, если метильный радикал принять за одну частицу, как это следует из табл. 1). К внутренним колебаниям относятся валентные (v) и ножничные (δ), а к внешним — маятниковые (r), крутильные (t) и веерные (w) колебания метиленовых групп; к скелетным — валентные (v), деформационные (δ) и крутильные (χ) колебания остова макромолекулы. В последнем случае все атомы, присоединенные к атому в цепи скелета, имеют одинаковые направления движения, например, метиленовые группы движутся как единое целое. Сюда же относятся три поступательных (T) и одно вращательное (R) движения молекулы. Стрелки на модели повторяющегося звена полимера указывают лишь фазу, но не величину амплитуды колебаний соответствующих атомов.

Процесс колебаний в соседних звеньях полимерной цепочки можно моделировать, исходя из следующих соображений: элементарное звено полимера представляет собой триметиленовую цепочку между атомами Si, повторение которого вдоль молекулярной оси воспроизводит полимерную цепь. Или иначе, включенные в полиэтиленовую цепь через каж-

дые три метиленовые группы диметилсилильные группировки как бы фиксируют в пространстве узловые точки полимерной цепи. Колебания любого класса (маятниковые, крутильные и т. д.) приближенно можно представить в виде колебаний цепочки связанных осцилляторов с закрепленными концами. Взаимодействия осцилляторов, образующих цепочку, проявляются в спектре в виде прогрессий полос [7]. Разность фаз между соседними осцилляторами определяется соотношением:

$$\vartheta_s = \frac{s\pi}{n+1}, \quad (1)$$

где n — число метиленовых групп, а s принимает значения от 1 до n , в нашем случае равное трем. В действительности массивные группы SiMe₂ не являются неподвижными и принимают участие в колебательном процессе. В этом случае в выражении (1) следует учитывать дополнительную величину сдвига фазы ϕ , обусловленную граничными условиями [8, 9]:

$$\vartheta_s(n+1) = s\pi + \phi. \quad (2)$$

На рис. 6 изображена схема, отражающая колебания различных классов для s , равных 1, 2 и 3. Близкая картина получена нами при расчете форм (и частот) нормальных колебаний мостика Si(CH₂)₃Si, в котором были использованы силовые постоянные κ -пропана и тетраметилсилиана. Таким образом, колебательный процесс в полимерной цепочке напоминает колебания дискретной струны, разделенной на участки почти неподвижными тяжелыми частицами (группы SiMe₂), между которыми образовались стоячие волны триметиленовых мостиков.

Методика измерений. Синтез, способ очистки и основные константы исследуемых соединений описаны в работах [5, 10]. Гексаметилдисилпропан при комнатной температуре представляет собой жидкость. Каплю его помещали между пластинками NaCl, которые затем заклеивали эпоксидной смолой. Кювету своим основанием, на который нанесен слой вакуумной замазки для лучшего теплового контакта, устанавливали в рамку в массивном медном блоке низкотемпературного криостата так, что боковыми и верхними гранями она с рамкой не соприкасалась. В процессе охлаждения создавался градиент температуры по высоте кюветы. Благодаря этому при кристаллизации была достигнута преимущественная ориентация молекул. Как видно из рис. 3, б, спектр полученного таким образом кристалла обладает дихроизмом.

Поли-1,1-диметилсиликациклогексан представляет собой белое эластичное вещество с температурой плавления 38—40°. Этот полимер хорошо растворяется в бензоле, хлороформе, эфире и других растворителях. Раствор наносили на тефлоновую подложку, на которую предварительно накладывалась рамка, вырезанная из тefлоновой пленки с отверстием 5 × 10 мм. После испарения растворителя рамка с пленкой полимера легко отделялась от подложки. Затем две противоположные стороны рамки срезали, после чего образец подвергали вытяжке. На рис. 3, а видна поляризация полос поглощения полимера.

ИК-спектры поглощения, показанные на рис. 3, записаны на двухлучевом спектрофотометре Hitachi обычным методом в перпендикулярно и параллельно поляризованном свете. На рис. 4 изображен спектр ориентированного полимера, на котором фиксируется дихроичное отношение каждой полосы поглощения. Регистрация по этому методу [7] осуществлена на двухлучевом спектрофотометре UR-10. Следует заметить, что этот прибор сам сильно поляризует излучение. Поэтому направление ориентации образца устанавливалось под углом 45° к плоскости поляризации света прибором в месте нахождения его апертурной диафрагмы, чтобы не ограничить величину потока радиации за счет того, что протяженный образец установлен не параллельно щелям спектрофотометра. Параллельно и перпендикулярно выбранному направлению образца устанавливаются оси поляризаторов. Как видно на рис. 4, полосы поглощения, обладающие параллельным дихроизмом, располагаются по одну сторону линии отсчета, а перпендикулярным — по другую.

Автор признателен Ю. П. Егорову за внимание к работе, а также пользуется случаем поблагодарить Э. Ф. Олейника и В. А. Храновского за помощь в осуществлении эксперимента и Ю. В. Пасечника и Л. Ковтун за проведенный ими рентгеноструктурный анализ.

Выводы

На основании исследованного дихроизма полос ИК-спектров поглощения поли-1, 4-диметилсиликобутана и низкомолекулярного аналога его структурного звена 1, 3-тексаметилдисилпропана с привлечением теории линейных групп симметрии и рентгеноструктурных данных установлено, что цепи ориентированного полимера находятся в полностью вытянутой зигзагообразной форме — T_{CSi} , T_{SiC} , T_{CC} , $T_{C\bar{C}}$. Проведена идентификация частот в спектрах данных молекул. Качественно рассмотрены формы нормальных колебаний макроцепочек.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
14 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Цыба, В. А. Храновский, Ю. П. Егоров, В. М. Вдовин, Ю. В. Пасечник, В. И. Завьялов, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 19.
2. Ю. П. Егоров, К. С. Пущевая, Е. Д. Лубуж, В. М. Вдовин, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 822.
3. Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм, В. И. Завьялов, К. С. Пущевая, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1547.
4. G. Natta, R. Corradini, J. Polymer Sci., 39, 29, 1959.
5. С. Г. Дургарьян, Ю. П. Егоров, Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ж. органич. химии, 30, 2600, 1960.
6. H. Büchert, W. Zeiß, Z. phys. Chem. Neue Folge, 29, 317, 1961.
7. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 250.
8. H. Matsuda, Progr. Theor. Phys., 1962, N 23, 22.
9. J. Jakeš, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 30, 1523, 1965.
10. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, серия химич. 1965, 1448.

INFRARED SPECTRA AND STRUCTURE OF POLY-1,1-DIMETHYLSILICOCYCLOBUTANE

V. T. Tsypa

Summary

On the basis of dichroism in infrared spectra of poly-1,1-dimethylsilicocyclobutane and low molecular model of its structural unit (1, 3-hexamethyldisilylpropane) and using ideas on linear groups of symmetry and X-ray data, the chains of oriented polymer are shown to be in completely stretched planar zigzag form. New differential technique of dichroism determination has been used. Assignment of frequencies and shapes of the polymer normal vibrations have been discussed.
