

УДК 678.01:53:678.762

ИЗУЧЕНИЕ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
 1,4-*транс*-ПОЛИБУТАДИЕНА МЕТОДОМ  
 ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин*

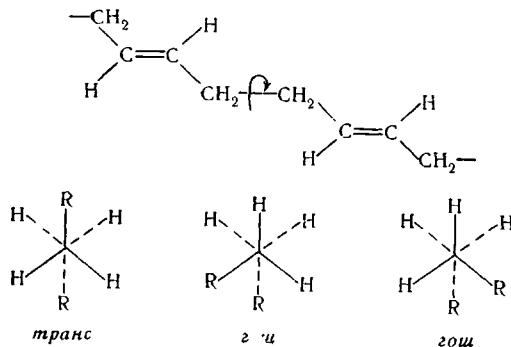
Поворотная изомерия является одной из причин, приводящей к изменению колебательных спектров полимеров при их кристаллизации. В ИК-спектрах полимеров различают аморфные и кристаллические полосы поглощения. Эти полосы могут быть использованы для изучения структуры и свойств кристаллизующихся полимеров [1].

В работах [2, 3] при изучении 1,4-*транс*-полибутадиена нами была проведена классификация аморфных и кристаллических полос поглощения; по этим полосам определены температура плавления и процент кристалличности полимера, установлено наличие двух кристаллических модификаций. По дихроизму полос поглощения вычислены направления момента перехода для ряда колебаний и сделан вывод, что в модификации I молекулярные цепи имеют не плоскую *транс*-конформацию, а несколько свернутую.

В данном сообщении изучены конформации и конформационные изменения 1,4-*транс*-полибутадиена в растворе и блоке при разных температурах и установлена связь между содержанием устойчивых поворотных изомеров и кристаллизацией макромолекул из раствора и расплава полимера.

Спектры регистрировали на спектрометре UR-10. 1,4-*транс*-полибутадиен получен полимеризацией бутадиена под влиянием комплекса  $\text{AlCl}_3 - \text{VCl}_4$  в присутствии электронодонора (тиофен) [4] \*. Исследуемый полимер имел ~95% звеньев в положении 1,4-*транс* относительно двойной связи — стереоизомеры.

В макромолекуле 1,4-*транс*-полибутадиена могут иметь место три поворотных изомера, возникающих при вращении вокруг связи  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ : один *транс*- и два *гωн*-изомера (левый и правый).



\* Выражаем благодарность В. Я. Богомольному за предоставленные образцы полимера.

На основании данных по низкомолекулярным соединениям [5], транс- и гош-поворотные изомеры должны проявляться в спектре в области  $1450 \text{ см}^{-1}$ , где расположены ножничные деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -группы. Два изомера гош-формы являются зеркальносимметричными по отношению друг к другу и обладают одинаковыми частотами. На рис. 1 приведены спектры полимера в растворе и в кристаллическом состоянии.

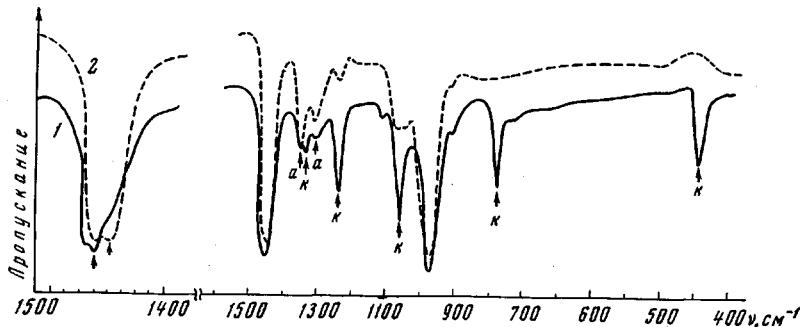


Рис. 1. ИК-спектры 1,4-транс-полибутадиена: сплошная линия — пленка; пунктируя — раствор в  $\text{CCl}_4$ ,  $c = 2\%$ ,  $d = 1 \text{ мм}$ ; 1 — транс-; 2 — гош-изомеры

Видно, что в области  $1450 \text{ см}^{-1}$  в растворе наблюдаются две полосы поглощения  $1437 \text{ см}^{-1}$  и  $1447 \text{ см}^{-1}$ , интенсивности которых изменяются при переходе к кристаллическому состоянию. Полоса  $1437 \text{ см}^{-1}$ , которая уменьшается при кристаллизации (вымораживается), относится к гош-изомеру, а полоса  $1447 \text{ см}^{-1}$  — к транс-изомеру. Полоса  $1455 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, связана с давыдовским расщеплением [6]. Полосы, отмеченные буквами  $a$  и  $K$  относятся, соответственно, к аморфным и кристаллическим полосам. Интенсивности полос  $1437$  и  $1447 \text{ см}^{-1}$  меняются в зависимости от температуры нагревания кристаллического образца. Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры интенсивность полосы  $1437 \text{ см}^{-1}$  увеличивается, а полосы  $1447 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, что подтверждает отнесение этих полос к гош- и транс-поворотным изомерам. По интенсивностям полос транс- и гош-поворотных изомеров можно вычислить соотношение этих изомеров в растворе и блоке. Отношение оптических плотностей гош- и транс-поворотных изомеров равно

$$\frac{D_{1437}}{D_{1447}} = \frac{K_{гош} N_{гош} d}{K_{тр} N_{тр} d}, \quad (1)$$

где  $K_{гош}$  и  $K_{тр}$  — коэффициенты поглощения поворотных изомеров,  $d$  — толщина слоя,  $N_{гош}$  и  $N_{тр}$  — концентрации поворотных изомеров. Считая, что коэффициенты поглощения гош- и транс-поворотных изомеров равны, что следует из равенства площадей под кривыми 1, 2, 3 рис. 2, получим  $D_{1437}/D_{1447} = N_{гош}/N_{тр}$ . В растворе при комнатной температуре  $D_{1437} = D_{1447}$  (см. рис. 1), следовательно  $N_{гош}/N_{тр} = 1$ , т. е. имеется 50% гош- и 50% транс-поворотных изомеров.

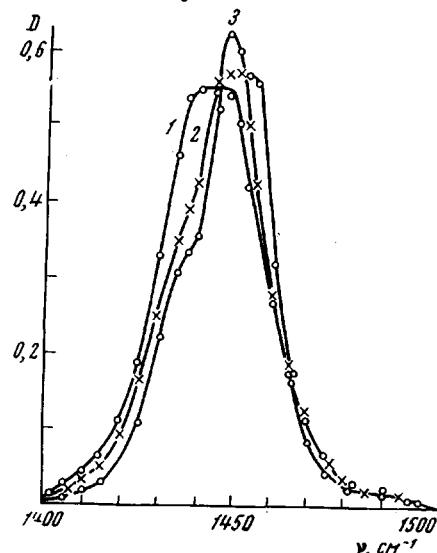


Рис. 2. ИК-спектры пленки 1,4-транс-полибутадиена в области  $1400$ — $1500 \text{ см}^{-1}$  при  $120$  (1);  $70$  (2) и  $25^\circ$  (3)

Близкое соотношение поворотных изомеров наблюдается и в расплаве полимера (см. рис. 2 и 5). Это позволяет определять содержание поворотных изомеров в блоке или растворе при любой температуре  $t_2$  из уравнения

$$\frac{(D_{1437})_{t_2}}{(D_{1437})_{t_1}} = \frac{(N_{\text{гош}})_{t_2}}{(N_{\text{гош}})_{t_1}}. \quad (2)$$

Так как при температуре  $t_1$  содержание *гош*-изомера  $\sim 50\%$ , то уравнение (2) примет вид:

$$(N_{\text{гош}})_{t_2} = \frac{(D_{1437})_{t_2}}{(D_{1437})_{t_1}} \cdot 50\%. \quad (3)$$

Содержание *транс*-изомера равно

$$(N_{\text{транс}})_{t_2} = 1 - (N_{\text{гош}})_{t_2}.$$

Такой расчет дает, что при комнатной температуре в кристаллической пленке содержится  $\sim 25\%$  *гош*-изомера и  $\sim 75\%$  *транс*-изомера. Кристал-

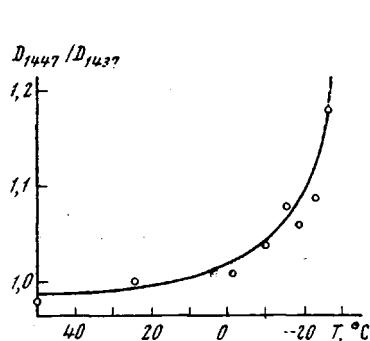


Рис. 3

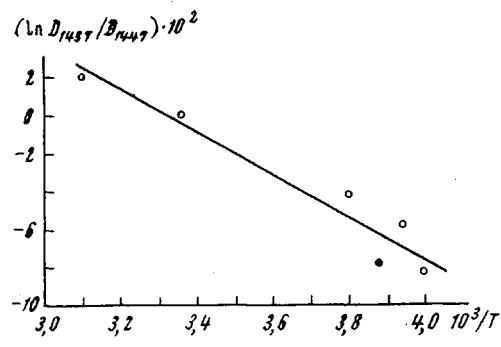


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость отношения оптических плотностей  $D_{1447}/D_{1437}$  в растворе  $\text{CCl}_4$  от температуры.  $c = 0,05\%$ ,  $d = 4 \text{ мм}$ . При каждой температуре раствор выдерживался 2 часа

$$\text{Рис. 4. Зависимость } \ln \frac{D_{1437}}{D_{1447}} \text{ от } \frac{1}{T}$$

личность этого образца, определенная по аморфной полосе  $1308 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре и по рентгенографическим данным, составляет  $55\%$ . Из сопоставления этих результатов видно, что не все *транс*-изомеры участвуют в образовании кристаллической решетки, т. е. часть *транс*-изомеров находится в аморфной части полимера.

Для определения разности энергий поворотных изомеров было проведено изучение раствора полимера при разных температурах. На рис. 3 дана зависимость отношения оптических плотностей полос *транс*- и *гош*-изомеров от температуры. Видно, что до  $-23^\circ$  происходит увеличение отношения  $D_{1447}/D_{1437}$ , что связано с увеличением содержания *транс*-конформации. Резкое увеличение этого отношения ниже  $-25^\circ$  вызвано осаждением полимера и его кристаллизацией, что было установлено по появлению в спектре кристаллических полос. Таким образом, понижение температуры приводит к обогащению полимера *транс*-конформацией и при определенной температуре происходит резкое увеличение *транс*-изомеров, связанное с кристаллизацией полимера и его осаждением. По температурному ходу интенсивностей полос, относящихся к *гош*- и *транс*-поворотным изомерам, была вычислена разность энергий поворотных изомеров  $\Delta E$  по формуле:

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где

$$K_{T_1} = D_{1437} / D_{1447} \text{ при температуре } T_1;$$

$$K_{T_2} = D_{1437} / D_{1447} \text{ при температуре } T_2; T_2 < T_1.$$

Оптические плотности  $D$  определены с учетом перекрытия полос поглощения. Для 1,4-транс-полибутадиена получено среднее значение  $\Delta E = (0,68 \pm 0,09)$  ккал/моль (см. рис. 4). Малое значение  $\Delta E$  свидетельствует о большой термодинамической гибкости макромолекул 1,4-транс-полибутадиена. Расчет  $\Delta E$  проводили для температур выше  $-25^\circ$ , так как при этой температуре полимер осаждался и кристаллизовался. Отметим, что кристалличность полимера при температуре раствора ниже  $-25^\circ$  увеличивалась со временем, что наблюдалось по увеличению интенсивности кристаллических полос; при этом происходило дальнейшее увеличение количества транс-конформации в полимере. Так, максимальное значение кристалличности (55%) для 2%-ного раствора полимера при  $-28^\circ$  достигалось через 1 час.

При исследовании 1,4-транс-полибутадиена в блоке было установлено, что по полосам, характеризующим транс- и гаишоворотные изомеры, можно следить за изменениями кристалличности и полиморфными превращениями в полимере. На рис. 5 (кривая 1) приведена зависимость отношения оптических плотностей  $D_{1447} / D_{1437}$  от температуры. На кривой 2 приведены данные по изменению степени кристалличности того же образца от температуры; степень кристалличности определялась по аморфной полосе  $1308 \text{ см}^{-1}$ , такое определение согласуется с рентгенографическими данными [2]. Видно, что ход кривых 1 и 2 совпадает. Из кривой 1 видно, что при  $60^\circ$  наблюдается резкое уменьшение транс-конформации, при этом происходит уменьшение степени кристалличности, что видно из кривой 2. Эта температура соответствует переходу кристаллической модификации I в модификацию II. При  $120^\circ$  полимер плавится, и соотношение поворотных изомеров становится близким к единице.

Таким образом, полученные данные показывают, что кристаллизация 1,4-транс-полибутадиена связана с поворотной изомеризацией. Наблюдая за изменением соотношения поворотных изомеров по полосам  $1437$  и  $1447 \text{ см}^{-1}$  и появлением кристаллических полос в спектре полимера, мы нашли, используя формулу (3), что кристаллизация 1,4-транс-полибутадиена из раствора и расплава начинается при содержа-

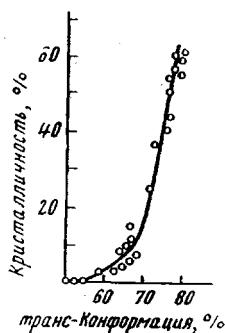


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности от содержания транс-конформации

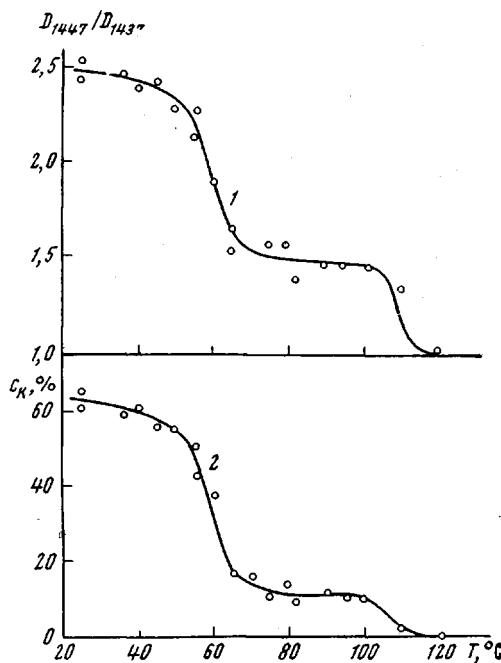


Рис. 5. Зависимость отношения оптических плотностей  $D_{1447} / D_{1437}$  в пленке (1) и изменение степени кристалличности (2) от температуры

нии транс-конформации  $\sim 60\%$  (рис. 6). Кристаллизация полимера из расплава и раствора при понижении температуры может быть представлена как процесс, при котором сначала увеличивается количество устойчивых транс-поворотных изомеров, и при определенном содержании их возникают поворотноизомерные блоки, из которых образуются центры кристаллизации, затем происходит рост кристаллитов; при этом межмолекулярные силы способствуют дальнейшему увеличению количества транс-конформации. Для кристаллизации полимера необходима не только химическая регулярность макромолекул [7], но и регулярность, связанная с поворотной изомеризацией.

### Выводы

1. Методом ИК-спектров поглощения проведено изучение поворотной изомерии и кристаллизации 1,4-транс-полибутадиена в растворе и блоке при разных температурах.

2. Определена разность энергий между поворотными изомерами  $\Delta E \approx 0,68 \text{ ккал/моль}$ . Малое значение  $\Delta E$  свидетельствует о большой термодинамической гибкости макромолекул.

3. Проведена оценка соотношения поворотных изомеров в растворе и в кристаллическом состоянии при разных температурах. Показано, что кристаллизация полимера начинается при определенном содержании транс-поворотных изомеров. Для кристаллизации полимера необходима не только химическая регулярность макромолекул, но и регулярность, связанная с поворотной изомеризацией.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 X 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 504, 1968.
2. В. Н. Никитин, Л. А. Волкова, Н. В. Михайлова, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., 1, 1094, 1959.
3. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Высокомолек. соед., A9, 784, 1967.
4. В. Я. Богомольный, Диссертация, 1968.
5. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1957.
6. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
7. M. Bergel, D. Bickley, J. Polymer Sci., A1, 2945, 1963.

### STUDIES OF ROTATORY ISOMERISM AND CRYSTALLIZATION OF 1,4-trans-POLYBUTADIENE BY MEANS OF INFRARED SPECTROSCOPY

N. V. Mikhailova, V. N. Nikitin

#### Summary

Rotatory isomerism and crystallization of 1,4-trans-polybutadiene in solution and in mass at different temperatures have been studied by means of infrared spectroscopy. Energy difference of the isomers is  $\Delta T \approx 0,68 \text{ kcal/mole}$ . The value indicated on high thermodynamic flexibility of the macromolecules. Ratios of the isomers in solution and in crystalline state have been estimated. Crystallization of the polymer requires not only chemical regularity of the macromolecules but also regularity related to rotatory isomerism.