

## ШИРИНА ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

*В. И. Веттергренъ, И. В. Древаль, В. Е. Корсуков,  
И. И. Новак*

Причины, определяющие ширину инфракрасных полос поглощения в органических жидкостях и кристаллах, в настоящее время достаточно хорошо изучены [1—9]. Исследование ширины полос поглощения в полимерах не проводилось.

Целью данной работы является определение основных факторов, обусловливающих ширину полос поглощения, соответствующих колебаниям скелета молекул полимера.

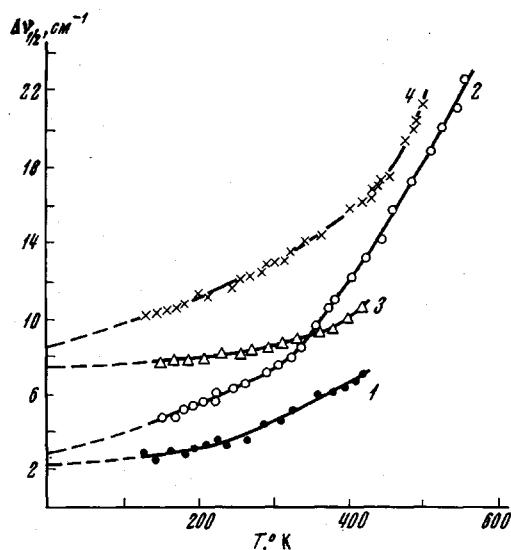


Рис. 1

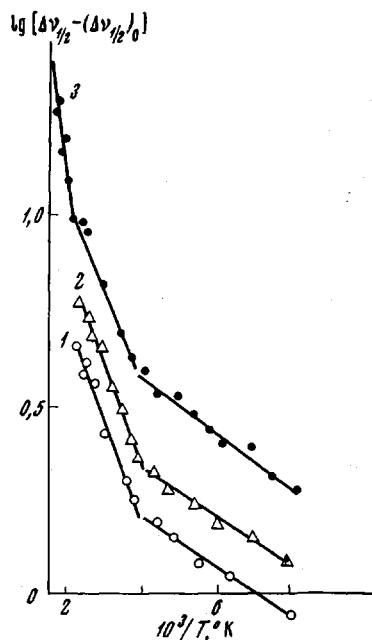


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость полуширины полос поглощения от температуры:

1 — 842, 2 — 974, 3 — 809 см<sup>-1</sup> в полипропилене, 4 — 975 см<sup>-1</sup> в полиэтилентерефталате

Рис. 2. Зависимость  $\lg [\Delta v_{1/2} - (\Delta v_{1/2})_0]$  от обратной температуры в полипропилене:  
1 — 842, 2 — 998, 3 — 974 см<sup>-1</sup>

Исследования проводили на пленках полипропилена (ПП), полиэтилен-терефталата (ПЭФТ), полиоксиметилен (ПОМ), полученных прессованием из расплава при давлении около 100 ат.

ИК-спектры образцов снимали на спектрометрах UR-10 и ИКС-14А. Для исследования были выбраны следующие полосы поглощения: 809, 899, 974, 998 см<sup>-1</sup> в ПП, 975 см<sup>-1</sup> в ПЭФТ и 455 см<sup>-1</sup> в ПОМ. Согласно литературным данным, эти полосы соответствуют колебаниям скелета молекул исследованных полимеров [10—13]. Спектральная ширина щели для исследованных полос не превышала 0,3 от полуширины полосы поглощения. Поправки на конечную ширину щели делали по таблицам, приведенным в работе [14].

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость ширины полос поглощения от температуры для ПП и ПЭФТ. Как видно из рисунка, полуширина всех полос растет с увеличением температуры.

Для жидкостей обычно предполагается, что зависящая от температуры часть ширины полос поглощения обусловлена вращательным микроброуновским движением молекул. В этом случае должна выполняться зависимость полуширины от температуры в следующем виде:

$$\Delta v_{1/2} = (\Delta v_{1/2})_0 + (\Delta v_{1/2})_{10} e^{-E/kT}, \quad (1)$$

где  $(\Delta v_{1/2})_0$  — постоянная составляющая полуширины, не зависящая от температуры,  $E$  — потенциальный барьер, который молекула преодолевает при переориентации,  $T$  — температура опыта,  $k$  — постоянная Больцмана.

Для того чтобы проверить, выполняется ли зависимость (1) в случае полос поглощения, изучаемых нами, была построена зависимость  $\lg [\Delta v_{1/2} - (\Delta v_{1/2})_0]$  от обратной температуры. Постоянную составляющую  $(\Delta v_{1/2})_0$  выбирали с помощью экстраполяции зависимостей изображенных на рис. 1, к  $T=0$ . Полученные результаты для полос 842, 998 и  $974 \text{ см}^{-1}$  приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что полученная зависимость имеет вид ломаной кривой, состоящей из двух прямолинейных участков. Точка излома для всех трех полос соответствует температуре стеклования ( $-30$ — $-40^\circ$ ) полимера [15]. Выше этой температуры осуществляется интенсивное сегментальное движение полимерных цепей в аморфных частях полимера.

Такие же закономерности были получены для полосы  $975 \text{ см}^{-1}$  в полиэтилентерефталате. Оказалось, что в этом полимере экспериментальные точки в координатах  $\lg [\Delta v_{1/2} - (\Delta v_{1/2})_0]$  и  $1/T$  хорошо укладываются на ломаную линию с двумя точками излома. Эти точки наблюдаются при  $-40$  и  $80^\circ$ :  $-40^\circ$  соответствует появлению торзионных колебаний метиленовых участков молекулы полимера [16], а  $80^\circ$  — началу интенсивного сегментального движения. В согласии с представлениями о природе ширины полос поглощения, развитыми для жидкостей, можно полагать, что изменение ширины полос поглощения, связанное со скелетными колебаниями, в полимерах вызвано тепловым движением молекулярных цепей. Мы полагаем, что изломы на зависимости  $\lg [\Delta v_{1/2} - (\Delta v_{1/2})_0]$  от обратной температуры связаны с изменением характера теплового движения.

По экспериментальным данным при температурах, выше температуры стеклования, были вычислены значения параметра  $E$ . Получены следующие значения:  $E_{975} = (1,2 \pm 0,2)$ ,  $E_{842} = (1,1 \pm 0,2)$ ,  $E_{998} = (1,0 \pm 0,2)$  ккал/моль для ПП и  $E_{975} = (1,3 \pm 0,2)$  ккал/моль для ПЭФТ, которые близки к величинам разности энергий поворотных изомеров [17, 18]. Такое значение энергии  $E$  согласуется с предположением о том, что выше температуры стеклования зависящая от температуры часть ширины полосы поглощения связана с сегментальным движением полимерных молекул. Таким образом, изменение зависящей от температуры части ширины полосы поглощения связано с характером теплового движения молекулярных цепей.

Кроме влияния температуры на ширину полос поглощения было проведено исследование влияния межмолекулярной упорядоченности на ширину. Для этого с помощью тепловой обработки изменяли степень кристалличности исследуемых образцов ПП и ПЭФТ. Полученные данные для ПЭФТ приведены на рис. 3. Как видно, с увеличением степени кристалличности полимера полуширина полосы поглощения  $975 \text{ см}^{-1}$  уменьшается. Такие же данные были получены для полос поглощения 974, 842, 899 и  $998 \text{ см}^{-1}$  в ПП и для полосы  $455 \text{ см}^{-1}$  в ПОМ. Для всех полос с ростом степени кристалличности полимера полуширина полосы поглощения уменьшалась. На рис. 4 (кривые 1 и 2) приведена зависимость полуширины полосы поглощения  $975 \text{ см}^{-1}$  в ПЭФТ от температуры для двух образцов с кристалличностью 20% (кривая 1) и 50% (кривая 2). Кристалличность определяли методом ИК-спектроскопии [19].

Как видно из рис. 4, полученные кривые идут почти параллельно, и при экстраполяции к нулевой температуре получаются значения полуширины  $\Delta\nu_{1/2} = 16 \text{ см}^{-1}$  для первого образца и  $\Delta\nu_{1/2} = 9 \text{ см}^{-1}$  для второго образца. Эти значения различаются почти в два раза. Как известно, [20, 21], все изученные полосы соответствуют колебаниям полимерных цепей, расположенных как в аморфной, так и кристаллической частях полимера. Можно полагать, что наблюдаемая часть полуширины полосы, не зависящая от температуры, связана с гетерогенностью строения полимера. В аморфных частях полимера цепи уложены нерегулярно относительно друг друга, располагаясь на произвольных расстояниях. С ростом степени кристалличности увеличивается доля поли-

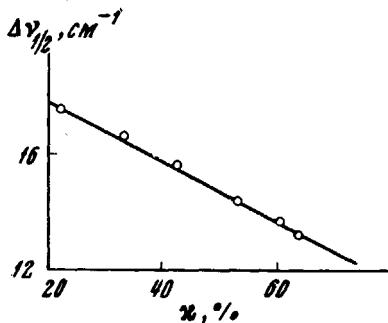


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость полуширины полосы поглощения  $975 \text{ см}^{-1}$  в полиэтилене-рефталате от степени кристалличности

Рис. 4. Зависимость полуширины полосы поглощения  $975 \text{ см}^{-1}$  в полиэтилене-рефталате от температуры. Образец с кристалличностью: 1 — 20, 2 — 50, 3 — 50%, вытянут в 6 раз при  $150^\circ$

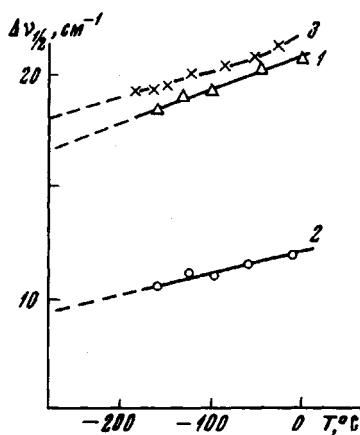


Рис. 4

мерных цепей, расположенных в кристаллических, регулярно уложенных участках, что, по нашему мнению, приводит к наблюдаемому уменьшению полуширины полос поглощения. Это предположение согласуется с результатами работы [1], в которой наблюдалось резкое уменьшение ширины полос поглощения при переходе от жидкости в кристаллическое состояние. Для того чтобы убедиться, что сделанное нами предположение справедливо, были проведены следующие опыты. Образцы ПЭФТ с максимальной кристалличностью 50% вытягивали в 6 раз при температуре около  $150^\circ$ . В этих условиях степень кристалличности, измеренная с помощью инфракрасных спектров [19] по полосе  $437 \text{ см}^{-1}$ , не изменялась. В то же время интенсивность полосы  $975 \text{ см}^{-1}$  возросла в 1,5 раза. Как известно из литературных данных [22], эта полоса относится к максимально вытянутой транс-конформации полимерной цепи молекулы ПЭФТ. Макромолекулы имеют такую конформацию как в кристаллической, так и в аморфной частях полимера. Так как степень кристалличности ПЭФТ не изменилась, факт увеличения интенсивности этой полосы свидетельствует о том, что возросло количество транс-конформации в аморфной части полимера. При таком переходе полуширина полосы  $975 \text{ см}^{-1}$  увеличилась примерно в 2 раза (рис. 4, кривая 3).

В то же время при ориентационной вытяжке полипропилена в таких же условиях интенсивность всех исследованных полос поглощения ( $842, 975, 998, 1170 \text{ см}^{-1}$ ) не меняется. Это говорит о том, что ни конформационных переходов, ни изменений степени кристалличности не происходит. В этих условиях, как и следовало ожидать, полуширина полос поглощения не меняется.

## Выводы

1. Было изучено влияние температуры, степени кристалличности и степени ориентации макромолекул на полуширину полос поглощения скелетных колебаний в некоторых полимерах.

2. Показано, что полуширину полос поглощения можно условно разделить на две части: 1) зависящую от изменения температуры и связанную с тепловым движением молекул, 2) от упорядоченности укладки полимерных цепей, связанную с гетерогенностью строения полимера.

Физико-химический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Валиев, Сб. Оптика и спектроскопия, изд-во «Наука», 1963, № 2, стр. 98.
2. Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 101.
3. Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, 25, 1003, 1968.
4. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 42, 1432, 1965.
5. П. А. Бажулин, А. А. Рахимов, Физика твердого тела, 7, 2088, 1965.
6. M. Hass, Phys. Rev., 117, 1497, 1960.
7. J. Heilmann, Z. Phys., 152, 368, 1960.
8. Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, Физика твердого тела, 6, 3078, 1964.
9. И. В. Ипатева, Диссертация, 1968.
10. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., C2, 59, 1964.
11. J. Jakes, P. Schmidt, B. Schneider, Collect. Czechols. Chem. Commun., 30, 996, 1965.
12. P. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
13. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 35, 1961.
14. Schowtka Kiregsmann, VEB Karl Zeiss Jena, Nachrichten, 9 Folge, Heft 1/2, 1961.
15. Полипропилен, под ред. В. И. Пилиповского, Н. К. Ярцева, изд-во «Химия», 1967, стр. 144.
16. Е. А. Егоров, Диссертация, 1968.
17. И. И. Новак, Диссертация, 1956.
18. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., А10, 451, 1968.
19. И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., А9, 2742, 1967.
20. H. Todoroko, J. Chem. Phys., 40, 2900, 1964.
21. G. Zerbini, Paper Presented at the International Symposium on Makromolek. Chemistry, 2 UPAC, Prague, 1965.
22. A. Miyake, J. Polymer Sci., 38, 479, 1959.

УДК 678.54

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОМЫЛЕНИЯ АЦЕТОФТАЛЕВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*B. Н. Кряжев, Ю. Л. Погосов*

Частичное омыление или гидролиз сложных эфиров целлюлозы проводят с целью получения продуктов, обладающих определенными свойствами и требуемой растворимостью. В литературе отсутствуют какие-либо сведения по изучению условий омыления смешанных эфиров целлюлозы с дикарбоновыми кислотами, хотя знание закономерностей омыления весьма важно при высаждении синтезированных эфиров из реакционной массы в воду, а также для направленного изменения их химического состава и свойств. При получении ацетофталата целлюлозы (АФЦ), используемого в качестве кишечнорастворимого пленочного покрытия лекарственных препаратов, нами обнаружено, что при определенных условиях осаждения и промывки АФЦ происходит изменение содержания связанной фталевой кислоты. В связи с этим представляло интерес изучить условия омыления АФЦ в водных растворах уксусной кислоты в присутствии катализаторов основного ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и кислотного ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) характера.