

УДК 678.744 : 53

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО
ДВИЖЕНИЯ ЭФИРНЫХ ГРУПП В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОМ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ**

T. B. Белопольская, O. H. Трапезникова

В настоящее время установлено, что физические свойства полимерных веществ в значительной степени определяются движением боковых радикалов. Однако проведенные в этой области исследования не только не являются полными, но и зачастую их результаты противоречат друг другу. Это становится понятным, если учесть многообразие типов радикалов и характерный для большинства из них сложный комплекс релаксационных процессов [1].

Данная работа является продолжением спектроскопического изучения теплового движения тяжелых боковых групп в блочных аморфных полимерах метиленового ряда, начатого в работах [2—5]. Стереорегулярные полимеры метилметакрилата (ПММА), имеющие различное строение главных цепей и потому сильно отличающиеся друг от друга своими физико-химическими свойствами, представляют собой интересные объекты для изучения подвижности боковых групп макромолекул. В настоящей работе были рассмотрены два вида теплового движения эфирных групп ПММА: внутргрупповая поворотная изомерия и поворотно-изомерное движение группы как целого, а также влияние на эти виды движения микротактичности образца. С этой целью было проведено исследование изменений, которые претерпевает сложная полоса поглощения эфирной группы в спектрах этих полимеров в широком температурном интервале, включающем как их стеклообразное, так и высокоэластическое состояния.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента, в основном, была аналогична использованной ранее [3]. Для проведения детального анализа температурных изменений интенсивности отдельных составляющих исследуемой сложной полосы поглощения была разработана специальная методика ее разделения с помощью электронно-вычислительной машины. Описание соответствующей программы содержится в [6]. В основу этой методики было положено предположение о том, что экспериментальная огибающая $D(v)$ может быть представлена в виде конечной суммы ряда дисперсионных контуров. Одним из оснований, позволившим нам отдать предпочтение дисперсионному контуру перед гауссовским, явилось поведение крыльев исследуемых полос поглощения. Для каждого варианта было задано минимальное количество компонент, необходимое для решения задачи с требуемой точностью, а также наборы приближенных значений оптической плотности, полуширины и положения максимума всех составляющих (параметров задачи). В качестве критерия для определения истинных значений этих спектральных характеристик, поиск которых осуществлялся по методу последовательного варьирования параметров, использовалась величина определенным образом заданного минимального отклонения теоретической кривой $D(v)$ от экспериментальной.

Суммарная ошибка в определении интенсивности полос поглощения с учетом экспериментальной погрешности не превышала 15 %.

При проведении спектральных измерений в интервале температур от 65 до 450° К образцы помещали в специальные абсорбционные кюветы, представлявшие собой

металлические дюаровские сосуды. Конструкция одной из них, рассчитанной на работу при низких температурах, описана в [3]. Для измерений в температурном диапазоне от 90 до 450° К использовали кювету, снабженную нагревателем. Измерения с этой кюветой производили как с внутренними окнами, так и без них, поэтому держатель образца снабжен набором различных фланцев. При этом методика уплотнения внутренних окон была аналогична описанной ранее [3], а в качестве теплообменного газа использовали воздух. Требуемую температуру образца устанавливали не более чем через 1 час после включения нагревателя и поддерживали с точностью до 1° в течение опыта.

Результаты и их обсуждение

Нами были получены инфракрасные спектры поглощения пленок синдиотактического и изотактического ПММА в области 1000–1350 см⁻¹ в температурном интервале 65–450° К. В спектрах поглощения ПММА в этой

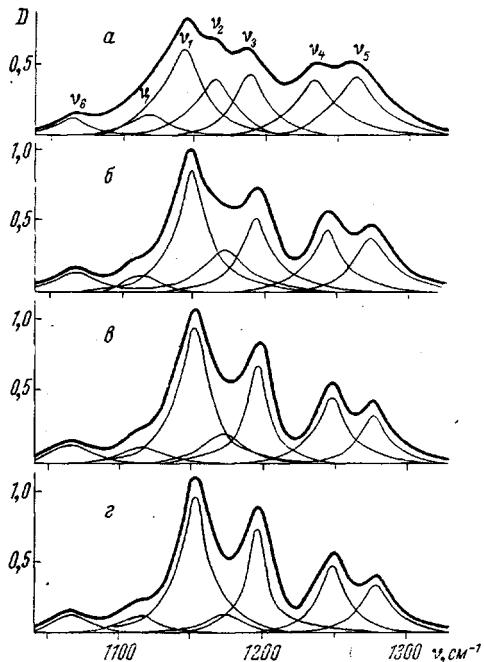


Рис. 1. Температурные изменения ИК-спектра поглощения синдиотактического ПММА в области скелетного колебания эфирной группы:
а — 440, б — 295, в — 90, г — 65° К

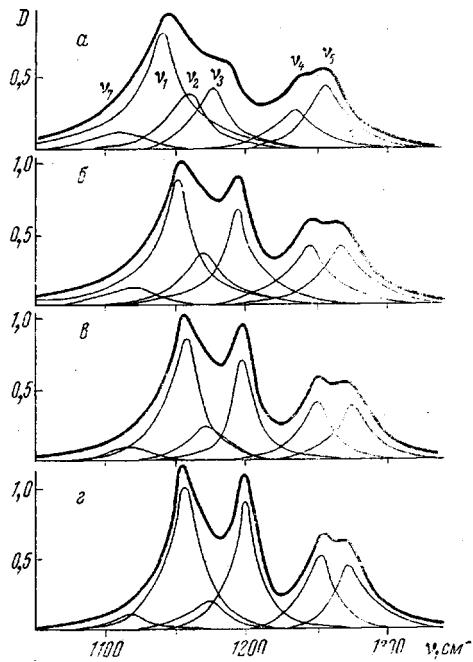


Рис. 2. Температурные изменения полосы поглощения, отвечающей скелетным колебаниям эфирной группы изотактического ПММА:
а — 440, б — 295, в — 90, г — 65° К

области расположена широкая интенсивная полоса, состоящая из группы сильно перекрывающихся компонент, которая приписывается скелетному колебанию эфирной группы С—COOCH₃, [7, 8]. С помощью описанной выше методики полученные сложные полосы были разделены на отдельные составляющие. В результате разделения было обнаружено, что в случае синдиотактического ПММА исследуемая полоса поглощения состоит из семи компонент, а в случае изотактического полимера — из шести. Некоторые из разделенных спектров синдиотактического и изотактического ПММА приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Было обнаружено, что между компонентами сложной полосы поглощения ν₂ и ν₃ как для изотактического, так и для синдиотактического полиметилметакрилата существует зависимость, аналогичная найденной ранее для атактического ПММА [3]. При понижении температуры суммарная интегральная интенсивность этих компонент остается постоянной, при этом интегральная интенсивность полосы поглощения ν₃ возрастает за счет уменьшения интегральной

интенсивности полосы ν_2 . При 65°K и в том и в другом случае полоса ν_2 практически исчезает. При 440°K интенсивности полос поглощения ν_2 и ν_3 становятся приблизительно равными как в спектре изотактического, так и синдиотактического ПММА (рис. 1 и 2). Было вполне естественно связать этот эффект, так же как и в случае атактического полимера, с существованием поворотной изомерии внутри эфирной группы. На возможность осуществления внутргрупповой переориентации указывают проведенные ранее исследования двойного лучепреломления и теплоемкости полимера MMA в стеклообразном состоянии [9—11]. На основе сравнения с этими данными, как и в спектре атактического образца, более интенсивная компонента ν_3 была отнесена к скелетному колебанию эфирной группы в энергетически более выгодной для нее плоской *цикло*-конформации, а компонента ν_2 — к этому же колебанию в «пространственной» *транс*-конформации, возникающей в результате поворота группы $\text{O}-\text{CH}_3$ вокруг соседней одинарной связи $\text{C}-\text{O}$.

При 65°K практически все эфирные группы находятся в *цикло*-конформации. С повышением температуры полимера появляются группы с другой конформацией, и около 440°K вероятности нахождения группы в том или другом состоянии сравниваются, что следует из примерного равенства интенсивностей соответствующих полос поглощения (рис. 1 и 2).

По полученным данным температурных измерений была вычислена разность энергий двух поворотных изомеров эфирной группы для разных стереоформ полимера MMA. На рис. 3 приведена зависимость $\lg A(\nu_3) / A(\nu_2)$ от обратной температуры для стереорегулярных образцов ПММА. Разность энергий, определенная из наклона прямых 1 и 2, получилась равной 185 ± 30 кал/моль для изотактического и 175 ± 35 кал/моль для синдиотактического ПММА *.

Тот факт, что разность энергий этих поворотных изомеров оказалась практически одинаковой для полимеров различной тактичности, а также совпадение частот соответствующих полос поглощения и одинаковый характер температурной зависимости их интенсивностей показывает, что различие в конформациях полимерных цепей *изо-* и *синдио*-ПММА (спираль в первом случае, *транс*-цепь — во втором) не оказывает существенного влияния на конформацию поворотных изомеров их боковых групп. Этот результат находится в хорошем согласии с результатами исследований двойного лучепреломления [10], теплоемкости [12], а также диэлектрической [13], механической [14] и ядерной магнитной релаксации [15], показавших, что микротактичность ПММА не оказывает заметного влияния на тепловое движение его бокового радикала в стеклообразном состоянии.

Кроме внутргрупповой поворотной изомерии, в работе было изучено поворотное движение эфирной группы ПММА как целого, вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Его проявление было замечено при анализе температурных изменений компонент ν_4 и ν_5 частоты и интенсивности которых несколько раз-

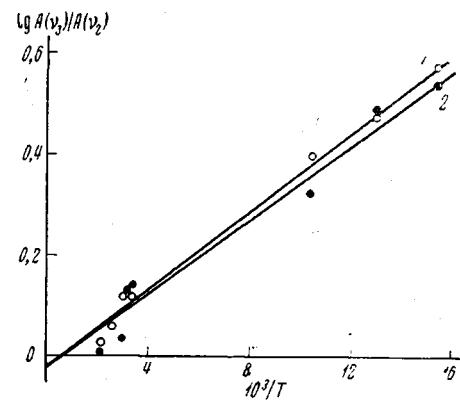


Рис. 3. График для определения разности энергий поворотных изомеров эфирной группы в изотактическом (1) и синдиотактическом ПММА (2)

* Предполагается, что отношение коэффициентов поглощения $K_3(v) / K_2(v)$ не зависит от температуры.

личны для спектров разных стереообразцов ПММА. Было обнаружено, что во всем исследованном интервале температур суммарная интенсивность компонент $A(v_4) + A(v_5)$, так же как и компонент v_2 и v_3 , остается в пределах погрешности эксперимента постоянной, не зависящей от температуры. Однако характер температурных изменений отношений $A(v_2) / A(v_3)$ и $A(v_4) / A(v_5)$ различен. В то время как первое отношение при понижении температуры стремится к нулю, второе — приблизительно сохраняет свое значение. Кроме того, на величину отношения $A(v_4) / A(v_5)$ в отличие от

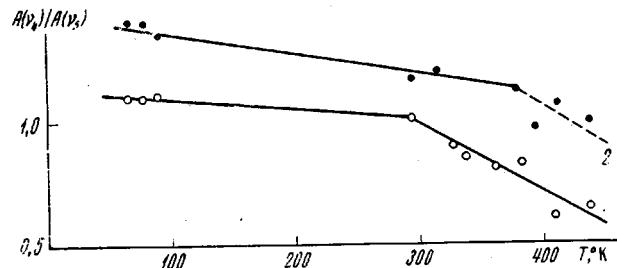


Рис. 4. Зависимость отношения интегральных интенсивностей компонент v_4 и v_5 от температуры в спектрах поглощения изотактического (1) и синдиотактического (2) ПММА

$A(v_2) / A(v_3)$ оказывает заметное влияние тактичность образца, что особенно проявляется в области высоких температур. Зависимость этого отношения от температуры для изо- и синдио-ПММА приведена на рис. 4. В области низких температур в спектрах этих полимеров присутствуют обе компоненты v_4 и v_5 . При повышении температуры величина этого отношения уменьшается. Далее, как следует из рис. 4, на кривых 1 и 2 наблюдаются изломы: для изотактического полимера при температуре, близкой к комнатной, для синдиотактического — в области 400° К. Следует отметить, что для синдиотактического образца этот излом попадает на край температурного интервала наших измерений и поэтому выражён недостаточно четко. Однако наши данные хорошо дополняются в этом случае результатами, полученными в работе [16], где описаны детальные температурные исследования поглощения эфирной группы в ИК-спектре именно синдиотактического ПММА в интервале температур 295—475° К. Авторы [16] отчетливо наблюдали излом на кривой $A(v_4) / A(v_5)$ при $\approx 383^{\circ}$ К. Можно добавить, что изменение с температурой интегральных интенсивностей полос поглощения v_4 и v_5 в спектре атактического ПММА, о чём не упоминалось раньше, носит тот же характер, что и в случае синдиотактического полимера.

Замеченные закономерности мы склонны объяснить тем, что эти положения относятся к скелетному колебанию C—C—O—C в двух различных, но

приблизительно равновероятных положениях эфирной группы по отношению к полимерной цепи. Так как в этих положениях группы попадают в различное окружение, силовые постоянные и, следовательно, частоты этих колебаний могут заметно отличаться. Такое объяснение в качестве одного из возможных вариантов предлагается и в работе [16]. В этом случае изгибы на кривых температурной зависимости $A(v_4) / A(v_5)$ свидетельствуют об изменении с повышением температуры стерического окружения эфирной группы. Этот вывод подтверждается измерениями двойного лучепреломления [10], показавшими, что при этих температурах наблюдается сильное увеличение подвижности эфирных групп (у изо-ПММА оно становится заметным вблизи 273°, у синдио-ПММА $\approx 385^{\circ}$ К).

Если, как это было показано выше, различие в строении полимерных цепей ПММА не оказывает существенного влияния на подвижность внутренних элементов боковых групп, то оно не может не повлиять на степень

подвижности всей боковой группы как целого. Этот вывод следует как из спектральных данных, так и из результатов, полученных с помощью других методов [10, 12—15]. Действительно, в то время как частоты компонент ν_2 и ν_3 практически полностью совпадают, положение ν_4 и ν_5 в спектрах различных стереоформ ПММА различно (1244 и 1267 см^{-1} для изотактического, 1242 и 1272 см^{-1} для синдиотактического полимера). Кроме того, изменение температуры образцов ПММА сильнее влияет на сдвиг частот максимумов полос поглощения ν_4 и ν_5 , по сравнению с полосами ν_2 и ν_3 , что также, на наш взгляд, свидетельствует о том, что полосы ν_2 и ν_3 связаны преимущественно с внутренними колебаниями эфирной группы, а полосы ν_4 и ν_5 — с внешними.

Таким образом, все эти данные указывают на то, что полосы поглощения ν_4 и ν_5 могут быть отнесены к колебаниям эфирных групп как целого в двух различных пространственных ориентациях по отношению к основной цепи полимера. Этот вывод, на наш взгляд, позволяет объяснить численное расхождение в значениях разности энергий изомеров эфирной группы в полимерах ПММА, получаемых из спектроскопических данных и с помощью метода двойного лучепреломления. Причина состоит в том, что при обработке результатов в последнем случае не учитывалось, что эфирные группы могут находиться в двух дискретных положениях относительно основной цепи. В связи с этим значения ΔU , вычисленные из спектральных данных, следует считать более правильными. Кроме того, можно отметить, что несколько завышенное значение разности энергий для *изо*-ПММА, по сравнению с *синдио*- и *атактическим* образцами, полученное в работе [10], по всей видимости, связано с тем, что в проведенных расчетах не учитывалось смещение температурной области высокоэластического состояния у этого полимера к более низким температурам. Вполне вероятно, что в этом случае вклад в изменение анизотропии поляризуемости от переориентации групп вокруг связи С—С может внести значительные искажения в определяемую величину ΔU .

Выводы

1. Проведено исследование спектров поглощения синдиотактического и изотактического полимера метилметакрилата (ПММА) в области частот 1000 — 1350 см^{-1} , связанной со скелетными колебаниями эфирной группы, в температурном диапазоне 65 — 450° К .

2. Установлено, что в изученных полимерах эфирные группы могут существовать в двух стабильных конфигурациях, отличающихся пространственной ориентацией группы О—СН₃. Определены разности энергий этих изомерных состояний.

3. Показано, что на динамику внутригрупповой переориентации тактичность полимерной цепи не оказывает существенного влияния.

4. Обнаружен факт существования двух дискретных, приблизительно равновероятных положений эфирной группы как целого по отношению к основной цепи. Положение и подвижность всей боковой группы зависят от строения цепи полимера.

5. В области низких температур значительный вклад в тепловое движение молекул ПММА вносят переходы между изомерными состояниями эфирной группы. С ростом температуры становится заметным вклад от переориентации групп как целого, что особенно ярко проявляется в области высокоэластического состояния.

Физический институт при Ленинградском
государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Переходы и релаксационные явления в полимерах, Сб. статей под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968.
2. Т. В. Белопольская, О. Н. Трапезникова, Оптика и спектроскопия, 20, 246, 1966.
3. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., А9, 2659, 1967.
4. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., Б10, 441, 1968.
5. Т. В. Белопольская, Оптика и спектроскопия, 26, 476, 1969.
6. Т. В. Белопольская, Диссертация, 1969.
7. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1697, 1963.
8. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 7, 1235, 1965.
9. О. Н. Трапезникова, Физика твердого тела, 1, 656, 1959.
10. О. Н. Трапезникова, Л. Е. Лидер, Вестник ЛГУ, 1966, № 22, 47.
11. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестник ЛГУ, 1965, № 22, 71.
12. J. M. O'Reilly, F. E. Karasz, H. E. Bair, Bull. Amer. Phys. Soc., 9, 285, 1964.
13. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
14. W. G. Gall, N. G. McCrum, J. Polymer Sci., 50, 489, 1961.
15. A. Adajima, A. E. Woodward, J. A. Sanege, J. Polymer Sci., 55, 181, 1961.
16. S. Havriliak, N. Roman, Polymer, 7, 387, 1966.

A SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE HEAT MOVEMENT OF ETHER GROUPS IN STEREOREGULAR POLYMETHYLMETHACRYLATE

T. V. Belopolskaya, O. N. Trapeznikova

Summmary

Changes in the complex adsorption band of polymethylmethacrylate (PMMA) spectra belonging to ether group vibration in the wide temperature range (65° K to 450° K) brought us to conclusions concerning the rotation and isomerization movements of side radicals. It was established that in the studied PMMA polymers of different stereoregularity the ether groups can exist in two stable configurations with different steric —O—CH₃ group orientations. The difference in energies of these isomeric states was determined. Transformation between the isomeric states accounts for much of the heat movement of PMMA molecules at low temperatures. Existence of two discrete equally probable ether group positions in relationship to the main chain was found. The reorientation of the ether group greatly influences these polymers only in the rubbery state. The tacticity of the polymer chain doesn't greatly influence the dynamics of intragroup reorientation, however the position and mobility of the whole side group strongly depends on the polymer chain structure.