

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422.4

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЗАПИСИ ИК-СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРОВ
С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОФОТОМЕТРА UR-10.*Ю. В. Киссин, П. Ф. Лебедева*

Автоматический двухлучевой инфракрасный спектрометр UR-10, а также его более поздняя модификация UR-20, широко используются для записи инфракрасных спектров, в том числе и для записи спектров полимеров.

Однако наряду с большим числом достоинств, объясняющих его широкое применение в спектральных исследованиях, прибор UR-10 обладает одной особенностью при записи инфракрасных спектров полимеров.

На рис. 1 приведен «спектр» поляризатора, помещенного в первом луче прибора в той точке, в которой обычно помещают образцы при съемке.

В большей части «спектра» поляризатор пропускает половину света от источника излучения. Однако в диапазоне 1050–800 см^{-1} при совпадении направления поля-

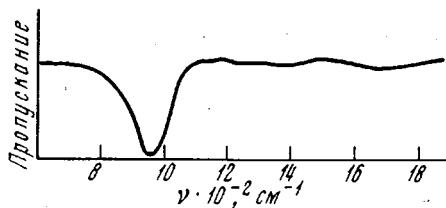


Рис. 1

Рис. 1. «Спектр» поляризатора на спектрофотометре UR-10

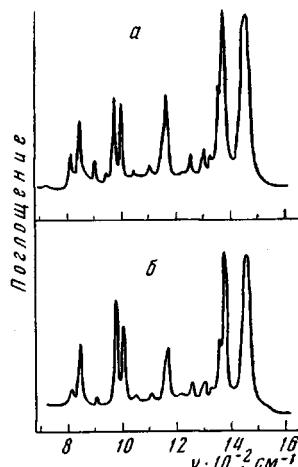


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры неориентированного образца пленки полипропилена (а) и пленки, ориентированной в направлении, параллельном высоте щели монохроматора UR-10 (б)

ризации и направления высоты щели монохроматора наблюдается резкое увеличение пропускания. Этот эффект связан с тем, что в области 1050–800 см^{-1} монохроматор UR-10 в сильной степени поляризует ИК-излучение в направлении, параллельном высоте щели. Эта поляризация связана с существованием защитного покрытия зеркал монохроматора и практически не может быть снята.

Поляризационные характеристики монохроматора UR-10 никак не проявляются при исследовании спектров жидкостей, растворов, поликристаллических образцов (в том числе и таблеток в КBr и взвесей в вазелиновом масле). Однако они могут являться помехой при исследовании спектров полимерных пленок, а также монокристаллов. Причина заключается в том, что при любых способах получения полимерных пленок (осаждение из раствора, горячее прессование, экструзия и т. д.) они в той или иной степени являются ориентированными, причем направление ориентации зачастую неизвестно. При записи такого частично ориентированного полимера на приборе UR-10 часть его спектра в области 1050–800 см^{-1} может быть в значительной

степени искажена. Для примера характера подобных искажений на рис. 2 приведены спектры неориентированной пленки полипропилена (полученной после продолжительного отжига пленки после горячего прессования) и пленки, ориентированной в направлении, совпадающем с осью щели. Видно, что в последнем случае спектр в области $1000-800 \text{ см}^{-1}$ сильно искажен.

В принципе существует возможность получения неискаженной записи спектра частично ориентированного полимера на приборе UR-10 без использования поляризационной приставки. Для этой цели необходимо расположить пленку полимера в луче прибора под определенным углом к направлению этого луча и к направлению поляризации монохроматора. Теоретические основы для расчета этих углов изложены в работе Ангуда и Кенига [1], в которой рассмотрены полимерные пленки с ориентацией макромолекул перпендикулярно плоскости пленки. Вкратце метод расчета заключается в следующем. Вектор переходного момента каждого колебания разделяется на три вектора — один вдоль оси макромолекулы M_c и два взаимно перпендикулярных вектора в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы M_a . В первом

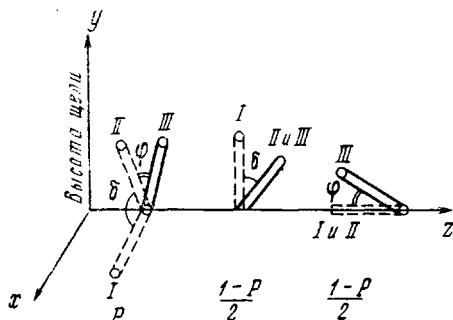


Рис. 3. Ориентация полимерных молекул в луче спирографометра (см. текст). I — исходное положение; II — поворот на угол α ; III — поворот на угол ϕ

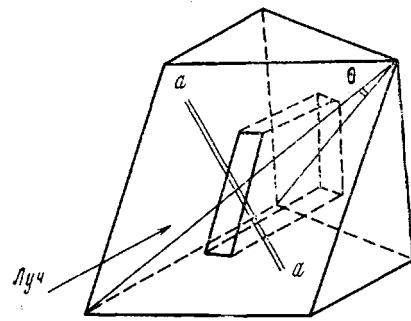


Рис. 4. Держатель для ориентированных пленок (молекулы ориентированы в плоскости пленки), позволяющий получать неискаженные записи спектров

приближении все полосы в спектре полимера можно разделить на параллельно поляризованные относительно оси макромолекулы (для них оба значения $M_a = 0$), и на перпендикулярно поляризованные относительно оси макромолекулы ($M_a = 0$). Характер поляризации каждой полосы в ИК-спектре полимера может быть определен при исследовании поляризационных спектров ориентированных образцов. В том случае, если группа макромолекул ориентирована определенным образом относительно луча в монохроматоре, а излучение определенным образом поляризовано, удельное поглощение пропорционально квадрату произведения амплитуды электрического вектора излучения E и проекции M на направление поляризации излучения. Примеры расчета относительной интенсивности поглощения для полос различной поляризации в спектрах ориентированных полимеров приведены в [1].

Разработанные в [1] приемы позволяют определить такое расположение пленки полимера относительно направления луча в монохроматоре, которое исключает влияние поляризации излучения в монохроматоре UR-10 на спектры частично ориентированных полимеров. В качестве примера ниже рассмотрен случай частичной ориентации полимерных молекул в плоскости пленки, когда ориентация возникает при приготовлении пленок методом горячего прессования. При сжатии расплавленной капли полимера он растекается во все стороны, и при этом макромолекулы ориентируются в радиальных направлениях. Поэтому в любом участке пленки всегда существует некоторое предпочтительное направление ориентации макромолекул полимера. Рассмотрение различных возможностей расположения пленки относительно луча монохроматора позволяет выбрать такое расположение, которое исключает эффект поляризации излучения монохроматором UR-10.

Пусть вначале пленка расположена таким образом, что большая часть ее макромолекул (часть P) ориентирована перпендикулярно высоте щели прибора, т. е. по оси x (эта часть молекул условно показана в виде цилиндра в левой части рис. 3, положение I). Проделаем два последовательных поворотов пленки. Вначале повернем ее относительно оси z (оси луча), т. е. в плоскости xy , на угол δ (перейдем в положение II). Затем повернем пленку на угол ϕ относительно оси, лежащей в плоскости пленки и перпендикулярной направлению преимущественной ориентации. При этом пленка выйдет из плоскости xy (положение III). Макромолекулы, ориентированные в пленке перпендикулярно части P , также изменят свое положение (рис. 3). Так как в остальных двух направлениях никакой предпочтительной ориентации нет, то доли молекул, ориентированных в направлениях y (в плоскости пленки) и z (перпенди-

кулярно пленке), одинаковы и равны $(1 - P) / 2$. Рассмотрим взаимное расположение векторов переходных моментов колебаний для этих макромолекул и векторов электрического поля ИК-излучения (E_x и E_y). Общее выражение для удельного поглощения ИК-излучения при данной частоте будет иметь следующий вид:

$$A = K \{ P (|E_y M_{cx}|^2 \cos^2 \phi \sin^2 \delta + |E_x M_{cx}|^2 \cos^2 \phi \cos^2 \delta + |E_y M_{az}|^2 \sin^2 \phi \sin^2 \delta + |E_x M_{az}|^2 \sin^2 \phi \cos^2 \delta + |E_y M_{ay}|^2 \cos^2 \delta + |E_x M_{ay}|^2 \sin^2 \delta) + [(1 - P) / 2] \cdot (|E_y M_{cz}|^2 \sin^2 \phi \sin^2 \delta + |E_x M_{cz}|^2 \sin^2 \phi \cos^2 \delta + |E_y M_{ax}|^2 \cos^2 \phi \sin^2 \delta + |E_x M_{ax}|^2 \cos^2 \phi \cos^2 \delta + |E_y M_{ay}|^2 \cos^2 \delta + |E_x M_{ay}|^2 \sin^2 \delta) + [(1 - P) / 2] \cdot (|E_y M_{cy}|^2 \cos^2 \delta + |E_x M_{cy}|^2 \sin^2 \delta + |E_y M_{az}|^2 \cos^2 \phi \sin^2 \delta + |E_x M_{az}|^2 \cos^2 \phi \cos^2 \delta + |E_y M_{ax}|^2 \cos^2 \delta + |E_x M_{ax}|^2 \sin^2 \phi \sin^2 \delta + |E_x M_{az}|^2 \sin^2 \phi \cos^2 \delta) \},$$

где K — некоторый коэффициент пропорциональности, связанный с коэффициентом поглощения для данной полосы, а величины типа M_{cx} или M_{ay} соответствуют векторам для параллельных M_c и перпендикулярных полос M_a , направленным по соответствующим осям координат в случае исходного состояния полимера (выражение типа $|E_y M_{cx}|^2 \cos^2 \phi \cos^2 \delta$ представляет собой квадрат произведения амплитуды E_y и проекции на ось y вектора M_{cx} после двойного поворота).

Вышеприведенное общее выражение можно значительно упростить при рассмотрении конкретных полос. Так, например, в спектре изотактического полипропилена полоса 1170 см^{-1} обладает параллельным дихроизмом (т. е. для нее все величины $M_a \approx 0$), и так как она расположена в той области спектра, где поляризационный эффект монохроматора UR-10 не проявляется, т. е. $E_x = E_y$, то для нее

$$A_1 \approx K_1 |EM_c|^2 \{P \cos^2 \phi + [(1 - P) / 2] \cdot (1 + \sin^2 \phi)\}$$

Аналогично в случае полосы с перпендикулярной поляризацией (например, полосы 1380 или 1460 см^{-1} в спектре полипропилена), все $M_c = 0$, и так как эти полосы расположены в той области спектра, где поляризации излучения отсутствует, то и здесь $E_x = E_y$, а поэтому

$$A_2 \approx K_2 |EM_a|^2 \{P(1 + \sin^2 \phi) + [(1 - P) / 2] \cdot (2 + \cos^2 \phi)\}$$

В то же время параллельные полосы 973 и 998 см^{-1} в спектре полипропилена (для них $M_a \approx 0$) расположены в области, где проявляется поляризующий эффект монохроматора UR-10. Для простоты можно принять, что поляризация полная, и так как направление поляризации совпадает с высотой щели монохроматора, $E_x = 0$. Ниже будет показано, что поскольку поляризация излучения в диапазоне $1050 - 800 \text{ см}^{-1}$ неполная, это не скажется на окончательных выводах. Таким образом, для полос 973 и 998 см^{-1} в спектре полипропилена

$$A_3 \approx K_3 |E_y M_c|^2 \{P \cos^2 \phi \sin^2 \delta + [(1 - P) / 2] (\sin^2 \phi \sin^2 \delta + \cos^2 \delta)\}$$

Вначале рассмотрим отношение интенсивностей для параллельной и перпендикулярной полос вне области поляризации монохроматора UR-10, например для полос 1170 и 1380 см^{-1}

$$D_{1170}/D_{1380} \approx \frac{A_1}{E_x + E_y} : \frac{A_2}{E_x + E_y} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{\{P \cos^2 \phi + [(1 - P)/2](1 + \sin^2 \phi)\}}{\{P(1 + \sin^2 \phi) + [(1 - P)/2](2 + \cos^2 \phi)\}}$$

При $P = 1/3$ (полимер не ориентирован), $D_{1170}/D_{1380} = 0.5K_1/K_2$. Для всех других значений $P > 1/3$ аналогичное равенство будет иметь место только при $\phi = 35^\circ 10'$, т. е. даже при отсутствии поляризации света монохроматором прибора истинное соотношение интенсивностей для параллельно и перпендикулярно поляризованных полос в спектре частично ориентированного полимера можно получить только при повороте образца относительно луча на определенный угол ϕ (характер требуемого поворота представлен на рис. 3).

Выражения для соотношения оптических плотностей полос 973 и 1170 см^{-1} (две параллельно поляризованные полосы) и 973 и 1380 см^{-1} (параллельно и перпендикулярно поляризованные полосы) будут иметь следующий вид:

$$D_{973}/D_{1170} \sim \frac{A_3}{E_y} : \frac{A_1}{E_x + E_y} = 2 \frac{K_3}{K_1} \cdot \frac{P \cos^2 \phi \sin^2 \delta + [(1 - P)/2](\sin^2 \phi \sin^2 \delta + \cos^2 \delta)}{P \cos^2 \phi + [(1 - P)/2](1 + \sin^2 \phi)}$$

$$D_{973}/D_{1380} \sim \frac{A_3}{E_y} : \frac{A_2}{E_x + E_y} = 2 \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{P \cos^2 \phi \sin^2 \delta + [(1 - P)/2](\sin^2 \phi \sin^2 \delta + \cos^2 \delta)}{P(1 + \sin^2 \phi) + [(1 - P)/2](2 + \cos^2 \phi)}$$

Видно, что в обоих случаях в выражения для соотношения оптических плотностей полос входят функции обоих углов — ϕ и δ . Для того, чтобы оба выражения не зависели от степени ориентации образца P , достаточно расположить пленку под углами $\phi = 35^\circ 10'$ и $\delta = 45^\circ$. При этом вышеприведенные выражения переходят в $D_{973}/D_{1170} = K_3/K_1$ и $D_{973}/D_{1380} = 0.5K_3/K_2$, аналогичные выражениям для неори-

ентированных полимеров (т. е. для случая $P = 1/3$). Поскольку выражения для соотношений оптических плотностей параллельно и перпендикулярно поляризованных полос при углах $\phi = 35^\circ 10'$ и $\delta = 45^\circ$ одинаковы и для области спектра, в которой поляризация света отсутствует (например в случае D_{1170}/D_{1380} , которое при $\Phi = -35^\circ 10'$ равно $0,5K_1/K_2$ при любых значениях δ), и для области полной поляризации света монохроматором (например рассчитанное выше значение D_{973}/D_{1380}), то они будут справедливы и при неполной поляризации света монохроматором.

Для проверки полученных выше выводов был изготовлен держатель образцов (рис. 4), который позволяет разместить пленку в луче под углами $\phi = 35^\circ 10'$ и $\delta = 45^\circ$. При этом угол θ определялся из выражения $\sin \theta = n_D \sin \phi$, где n_D — коэффициент преломления полипропилена в ИК-области. Этот коэффициент измерялся по методу, предложенному в [1], и в нашем случае он равен 1,32, откуда $\theta \approx 50^\circ$. Пленку накладывали на держатель таким образом, чтобы направление ее ориентации было перпендикулярно линии $a-a$.

Соотношение оптических плотностей в спектре неориентированного и ориентированного полипропилена

Тип полимера и характер ориентации	Φ	δ	D_{1170}/D_{1380}	D_{973}/D_{1170}	D_{973}/D_{1550}	D_{973}/D_{1460}
Полипропилен, полученный на катализитической системе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$:	$35^\circ 10'$	45°	0,174	1,05	0,184	0,260
			0,178	0,79	0,141	0,193
			0,185	1,05	0,194	0,265
			0,173	1,06	0,183	0,258
Полипропилен, полученный на катализитической системе $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$:	$35^\circ 10'$	45°	0,136	1,40	0,180	0,230
			0,140	1,16	0,162	0,209
			0,134	1,42	0,183	0,232

* Неориентированные образцы были получены путем длительного отжига пленки при температуре, близкой к температуре плавления полимера.

Приведенные в таблице данные показывают принципиальную возможность получения неискаженного спектра полимера при записи спектра ориентированной пленки на приборе UR-10. Получение неискаженных спектров имеет большое значение при количественном изучении структуры полимеров (измерение степени кристалличности, стереорегулярности полимеров, состав сополимеров и т. д.). При этом следует иметь в виду, что при различных способах приготовления полимерных пленок степень и направление ориентации могут быть различными, и в каждом конкретном случае необходимо определить такое расположение пленки относительно луча, которое позволило бы получить неискаженный спектр.

Выходы

1. Рассмотрены причины искажения спектров пленок частично ориентированных полимеров в области $1050-800 \text{ cm}^{-1}$ при их записи на инфракрасном спектрофотометре UR-10.

2. Предложен способ получения неискаженных спектров путем изменения расположения пленки относительно луча спектрофотометра.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Angood, J. L. Koenig, Macromolecules, 2, 37, 1969.

SOME PROBLEMS OF RECORDING THE IR-SPECTRA OF POLYMERS BY MEANS OF SPECTROPHOTOMETER UR-10

Yu. V. Kissin, P. F. Lebedeva

Summary

In recording the IR-spectra of partly-oriented polymer films by means of a double-beam spectrophotometer UR-10 in the range $1050-800 \text{ cm}^{-1}$ the spectrum is distorted owing to polarization of IR-radiation by the monochromator of the spectrophotometer. A method is suggested for elimination of distortions of spectra by altering the position of the film relative to the spectrophotometer beam.