

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:543.422.4

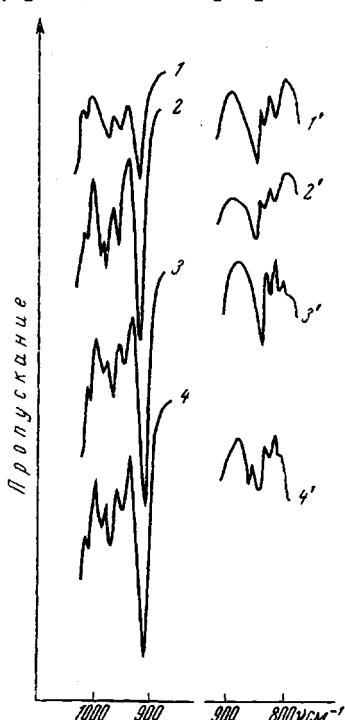
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АТАКТИЧЕСКИХ ПОЛИСТИРОЛЕ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

*С. А. Степанян, Н. Н. Молоткова, А. Н. Шабадаш,
Л. А. Грибов*

Большое число спектроскопических работ, посвященных изучению поворотной изомерии [1], свидетельствует о возрастающем интересе к конформационным превращениям в макромолекулах. Характер конформационных изменений легко прослеживается с помощью метода ИК-спектроскопии, который дает ценную информацию о структуре полимера.

В ряде работ по изучению вязкости растворов атактического полистирола (ПС) [2] и надмолекулярных структур [3] было обнаружено влияние растворителей на физические свойства полимеров. Естественно предположить, что влияние растворителя на конформацию полимера проявится в ИК-спектре [4].

Экспериментально полосы поглощения, соответствующие тем или иным поворотным изомерам, определяются по влиянию на интенсивность полос температуры и агрегатного состояния [5]. В данной работе предлагается подход к обнаружению ИК-полос поглощения, соответствующих различным конформациям в пленках атактического ПС и полиметилметакрилата (ПММА), полученных из разных растворителей.



ИК-спектры пленок ПС (1—4) и ПММА (1'—4'), полученные из циклогексанона (1); декалина (2); хлороформа (3, 3', 4'); этилбензола (4); бензола (1'), ацетона (2')

Для получения пленок готовили 1%-ные растворы, которые выливали на стеклянную подложку. Растворитель выпаривали сначала при комнатной температуре на воздухе, а затем пленки сушили в вакууме при 50—70° и 5 мм. Удаление растворителя проверяли по какой-либо полосе поглощения, свободной от перекрывания полосами поглощения полимера. Толщина используемых пленок составляла 30—50 мк. В качестве растворителя применяли циклогексанон, декалин, этилбензол, хлороформ, ацетон, бензол. Указанные растворители либо не имеют, либо имеют слабые полосы поглощения в интересующей нас спектральной области.

На рисунке показаны спектры ПС и ПММА в области 1000—800 см⁻¹. В этой области имеются слабые полосы 980, 965 и 945 см⁻¹ у ПС и 842, 822 и 807 см⁻¹ у ПММА. Некоторые из этих полос наблюдаются в спектрах изотактических полимеров и отнесены по типам симметрии [6, 7]. В работе [6] предполагается, что указанные полосы атактического ПС являются составными колебаниями бензольного кольца и СН₂-групп углеродной цепи. Перечисленные выше полосы ПММА не интерпретированы. Сравнение спектров пленок полимеров, приготовленных методом полива из разных растворителей, показало, что интенсивности и частоты полос в области 1000—800 см⁻¹ зависят от природы растворителя, в то время как в других областях отличаются незначительно.

Эти данные подтверждаются расчетом фрагментов цепей полимеров в разных конформациях в работах [8, 9], где показано, что в области 1000—800 см⁻¹ существуют определенные типы скелетных колебаний, зависящие только от взаимного расположения соседних звеньев.

Если пленку ПС, полученную из раствора в циклогексане, растворить в хлороформе, то в спектре вновь полученной пленки появляется полоса 980 см⁻¹, отсутствующая в исходной пленке. При нагревании пленки, полученной из раствора ПС в циклогексаноне, наблюдается аналогичная картина, причем полоса 980 см⁻¹ сохраняется в спектре после охлаждения. При нагревании пленки ПММА из раствора в хлороформе и последующем охлаждении до комнатной температуры исчезают полосы 860 и 800 см⁻¹, и ее спектр становится идентичным спектрам пленок, полученных из раствора в бензоле и ацетоне. Можно считать, что в пленках полимеров, полученных из ряда растворителей, существует неравновесная конформация, возникающая при взаимодействии с растворителем. Переход в равновесное состояние осуществляется отжигом или введением другого растворителя. При сильном взаимодействии с растворителем неравновесные формы разрушаются (хороший растворитель), при слабом — сохраняются (плохой растворитель) [10].

Выводы

1. Предложен метод обнаружения «конформационных полос» в ИК-спектрах пленок атактических полистирола и полиметилметакрилата, полученных из их растворов в различных растворителях.

2. Экспериментально подтвержден теоретический вывод о существовании ИК-полос поглощения в области 1000—800 см⁻¹, зависящих лишь от конформации макромолекул.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
2 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Пентин, Сб. Современные проблемы физической химии, т. 1. Изд-во МГУ, 1968.
2. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963.
3. П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., Б10, 92, 1968.
4. А. А. Тагер, Второе совещание по ориентированному состоянию полимеров, Балацово, 1968.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
6. C. Liang, S. Kimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
7. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1597, 1963.
8. О. Б. Зубкова, А. Н. Шабадаш, Ж. прикл. спектроскопии, 14, 874, 1971.
9. А. В. Котов, С. А. Степанян, Изв. с.-х. акад. им. Тимирязева, 1971, вып. 4, 209.
10. A. A. Tager, J. Polymer Sci., C23, 181, 1968.