

**АНГАРМОНИЧНОСТЬ КОЛЕБАНИЙ АТОМНЫХ ГРУПП
И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ**

В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Г. В. Королев

Выполнены прецизионные измерения основных частот и обертонаов и вычислены константы ангармоничности x валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе, входящей в состав различных полимеров. Обнаружено, что величина x зависит от молекулярной и надмолекулярной структуры и чувствительна к изменению агрегатного состояния полимеров. Показано, что исследования ангармоничности дают информацию о связи внутренних колебаний с молекулярной упаковкой и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями атомных групп в полимерах.

Несмотря на широкое применение колебательной спектроскопии при исследовании полимеров, в литературе нет сведений об использовании спектральных критериев ангармоничности колебаний атомных групп в качестве дополнительных характеристик строения полимеров.

С целью получения данных о связи ангармоничности колебаний с молекулярной и надмолекулярной структурами полимеров мы исследовали в специально выбранном ряду соединений: характеристическое валентное колебание группы $\text{C}=\text{O}$. Выбор объектов (таблица) определялся стремлением охарактеризовать эту связь для основных типов структурных вариантов: а) исследуемая «группа-зонд» $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ входит в



основную цепь или в боковой радикал макромолекулы; б) полимер находится в кристаллическом, стеклообразном, высокомодульном состоянии или в растворе.

Константу ангармоничности x определяли по методу [1] в предположении, что «кривая потенциальной энергии связи $\text{C}=\text{O}$ » (рис. 1) описывается функцией Морзе. Такой подход вполне оправдан для получения относительных характеристик ангар-

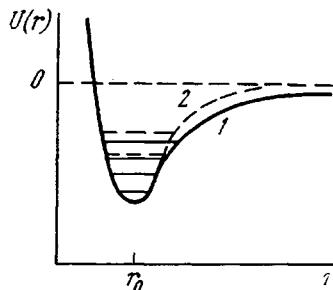


Рис. 1. Схематическое представление деформации кривой потенциальной энергии химической связи и сдвига колебательных уровней вследствие изменения вклада ван-дер-ваальсовых взаимодействий при переходе от рыхлой упаковки (1) к более плотной (2)

моничности колебания $\text{C}=\text{O}$ высокой характеристичностью этого колебания и тем, что ближайшее окружение (и, следовательно, электронное состояние) связи $\text{C}=\text{O}$ во всех исследованных макромолекулах одинаково.

Вычисление x проводили по измеренным значениям частот основных колебаний v_{01} и первых обертонаов v_{02} ; в отдельных случаях использовали частоты вторых обертонаов v_{03} . С целью повышения точности определения x спектры исследованных полимеров регистрировали на спектрофотометре Перкин — Элмер 325, обеспечивающем точность измерения частоты $\pm 0,02\%$. Спектры поглощения в области основных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ и первых обертонаов приведены на рис. 2, 3.

Характеристики валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ в различных полимерах при 35°

Полимер	Состояние полимера	v_{01}	v_{02}	v_{03}	$x \cdot 10^3$	$T_c, {}^\circ\text{C}$
		см^{-1}				
Поли- ϵ -капролактон (ПКЛ)	Кристаллическое	1724	3437	—	3,2	
	Аморфное	1735	3448	—	6,3	-55
Полиметилметакрилат (ПММА)	Раствор в CCl_4	1738	3454	—	6,3	
	Стеклообразное	1729	3440	5140	4,8	110
Поливинилацетат (ПВА)	Переход в высокоэластическое состояние	1738	3456	—	5,7	28
	Высокомодульное	1736	3450	5140	6,4	8
Полиметилакрилат (ПМА)	»	1734	3445	5135	6,5	-56

Высокая разрешающая способность прибора позволила установить, что у ПКЛ полосы поглощения основного колебания и обертона состоят из двух компонент. Сравнение ИК-спектров образцов полимера с заведомо различной степенью кристалличности (один из образцов был закристаллизован в квазиравновесных условиях, а другой — при сильном переохлаждении) показало (рис. 3), что низкочастотные компоненты полос обусловлены поглощением групп $C=O$ в кристаллической решетке, а высокочастотные — в аморфных областях полимера.

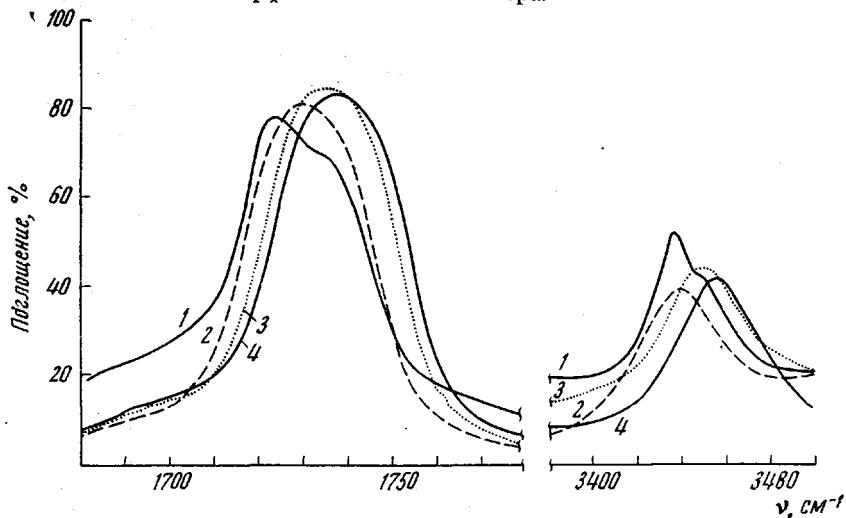


Рис. 2. Полосы поглощения валентного колебания групп $C=O$ в области основного тона и первого обертона ПКЛ (1), ПММА (2), ПМА (3) и ПВА (4)

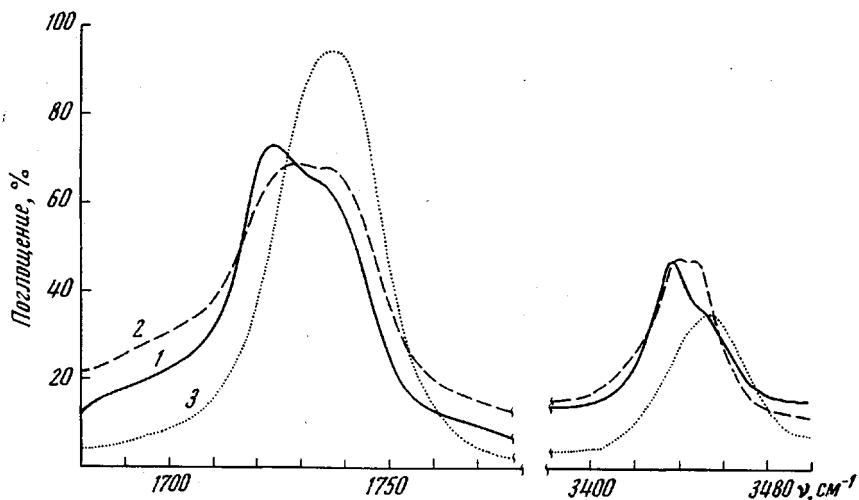


Рис. 3. Полосы поглощения валентного колебания групп $C=O$ в области основного тона и первого обертона ПКЛ:

1 — полимер закристаллизован в квазиравновесных условиях; 2 — полимер закристаллизован при опускании расплава в жидкий азот (закалка); 3 — 1%-ный раствор полимера в CCl_4 .

Оказалось, что константа ангармоничности колебания группы $C=O$ в кристаллических областях ПКЛ в два раза меньше, чем в аморфных (таблица). Эти различия, по-видимому, обусловлены различиями в коэффициентах молекулярной упаковки в этих областях. Как известно [2], коэффициенты молекулярной упаковки в кристаллических полимерах колеблются около значения 0,71, а в аморфных — около 0,68. Связанные с этим различия в энергии вал-дер-ваальсовых взаимодействий могут приводить к некоторой деформации кривых потенциальной энергии «связи $C=O$ », как это схематически показано на рис. 1. Согласно этим представлениям кривая потенциальной энергии для кристаллических областей должна несколько приближаться к параболе, а валентное колебание $C=O$ характеризоваться меньшей ангармонич-

ностью. Таким образом, ангармоничность колебания $C=O$ чувствительна к различиям межмолекулярных взаимодействий и локального свободного объема сложноэфирных групп в кристаллических и аморфных областях ПКЛ.

Известно, однако, что полимерные цепи в кристаллических и аморфных областях нередко принимают разные конформации [3]. Если такое поведение присуще и ПКЛ, то необходимо убедиться, что различия в конформации группы $COOC$ не могут обуславливать наблюдавших различий в частотах и коэффициентах ангармоничности локального колебания $C=O$ за счет возможных различий в электронных и кинематических взаимодействиях внутри групп с различными углами внутреннего вращения.

Согласно [4], полосы скелетных колебаний, чувствительных к изменению конформации группы $COOC$, лежат в области $1100-1300 \text{ см}^{-1}$. В спектре ПКЛ в этой области наблюдаются полосы 1192 и 1170 см^{-1} , относительная интенсивность которых сильно зависит от степени кристалличности полимера. Обе эти полосы наблюдаются и в растворе полимера в CCl_4 (рис. 4). Это указывает на то, что полосы при 1192 и 1170 см^{-1} относятся не к однотипным конформациям, находящимся в аморфных и кристаллических областях, а к разным поворотным изомерам группы $COOC$.

Согласно рентгеноструктурным данным [5], в кристаллической решетке цепи ПКЛ имеют конформацию плоского зигзага, что соответствует *цис*-конформации



группы $-C-O-$. Вместе с тем в спектре высококристаллического образца полимера наблюдается интенсивная полоса при 1192 см^{-1} и слабое плечо в области 1170 см^{-1} , а в спектре полимера аморфизованного путем закалки, — обратная картина (рис. 4). Отсюда можно заключить, что полоса 1192 см^{-1} обусловлена колебаниями группы $COOC$ в *цис*-конформации, а полоса 1170 см^{-1} — колебаниями этой группы в иной конформации, которую она может принимать в аморфных областях и в растворе. По-видимому, это свернутая *гош*-конформация, так как *транс*-конформация менее выгодна из-за стерических препятствий.

В противоположность скелетным колебаниям группы $COOC$ частоты локального валентного колебания $C=O$ не зависят от конформации этой группы. В этом можно убедиться, рассмотрев данные, полученные при исследовании аморфного ПММА. Согласно [6], группа $COOC$ в ПММА находится в равновесной смеси двух поворотных изомеров, которым соответствуют полосы при 1197 и 1172 см^{-1} . В то же время полоса $O=O$ 1729 см^{-1} у этого полимера является одиночной (рис. 2).

Таким образом, наблюдавшие различия в частотах и коэффициентах ангармоничности колебания $C=O$ (таблица) действительно обусловлены различиями в локальных свободных объемах и во вкладах межмолекулярных взаимодействий в потенциальную энергию колебания (рис. 1). Это подтверждается и тем, что в ряду исследованных полимеров наблюдается симметричность между увеличением коэффициента ангармоничности этого колебания и понижением температуры стеклования полимеров (таблица), которая, как известно [7], является функцией коэффициентов молекулярной упаковки и объемного расширения полимерного тела.

По значениям x , измеренным при 35° , исследованные полимеры располагаются в ряд



Эту последовательность естественно связывать с увеличением локального свободного объема группы $C=O$ при переходе от кристаллического (ПКЛ) к стеклообразному (ПММА) и, далее, высокоэластическому (ПВА, ПМА, ПБА) состоянию полимера. При этом в случае полимеров с низкой T_c (ПМА, ПБА и аморфные области ПКЛ) различия в x невелики и находятся в пределах погрешности, которая составляет для этих полимеров $\sim 7\%$. То обстоятельство, что наибольшие различия в значениях x наблюдаются при изменении агрегатного состояния, показывают, что величина x в первую очередь чувствительна к колебательной части локального свободного объема.

В ряде случаев различия в x , по-видимому, можно связать с различиями в молекулярной структуре полимеров и во внутримолекулярных взаимодействиях атомных групп.

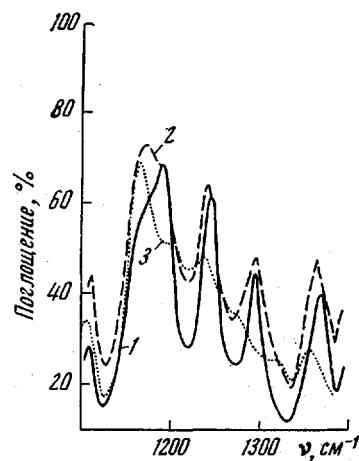


Рис. 4. ИК-спектры ПКЛ в области колебаний поворотных изомеров группы $-C-O-C$. Обозначения см. рис. 3

У ПМА, который отличается от ПММА отсутствием α -метильных групп, величина χ в два раза выше. Это, безусловно, связано с меньшей стерической перегруженностью молекул ПМА и служит прямым доказательством сильного взаимодействия α -метильных и сложноэфирных групп в ПММА.

Обнаруженные различия в локальном свободном объеме и стерических препят-

ствиях групп $-\text{C}=\text{O}$ в ПММА и ПМА, по-видимому, являются причиной различной внутримолекулярной подвижности этих групп, регистрируемой методами люминесцентной метки [8] и диэлектрической и механической релаксации [9]. Теоретические расчеты [10] также приводят к выводам об увеличении барьеров внутреннего вращения в ПММА.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Гуггенгейм, Дж. Пру, Физико-химические расчеты, Изд-во иностр. лит., 1958.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A16, 424, 1974.
3. А. Элаиот, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
4. Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., A14, 840, 1972.
5. J. Koleske, R. Landberg, J. Polym Sci., 7, A-2, 795, 1969.
6. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., A9, 2659, 1967.
7. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.
8. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1435, 1972.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
10. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A11, 962, 1969.

УДК 541.64:547.4'128:543.422.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВИНИЛЬНЫХ ГРУПП В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИВИНИЛ(ФЕНИЛ)СИЛОКСАНАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Л. А. Лейтес, Б. Г. Завин

Методом ИК-спектроскопии проведено количественное определение относительного содержания винильных групп в винил(фенил)силооксанах.

Поливинил(фенил)силооксаны представляют собой весьма перспективный класс кремнийорганических полимеров, интерес к изучению которых в значительной мере связан с возможностью получения на их основе новых материалов, обладающих повышенной термической стабильностью и другими цennыми свойствами.

При изучении полимеров этого класса необходимы надежные количественные методы определения относительного содержания винильных заместителей при атомах кремния. Существующие химические методы определения указанных заместителей [1] довольно трудоемки, длительны, требуют сравнительно больших навесок и, кроме того, имеют ряд ограничений. Например, метод бромных чисел лишь ограниченно применим в случае плохо растворимых образцов. Поэтому мы использовали для определения относительного содержания винильных групп в винил(фенил)силооксанах метод ИК-спектроскопии, который позволяет быстро, легко и на микроколичествах получить результат для любых соединений независимо от величины молекулярного веса исследуемого вещества.

Известно, что всякий органический заместитель, связанный с атомом кремния, характеризуется в колебательном спектре определенным набором полос, частоты и интенсивности которых мало зависят от природы других заместителей (так называемый «барьерный эффект» тяжелого гетероатома [2, 3]). К сожалению, почти все частоты ИК-полос, характеризующих винильную группу, почти точно совпадают с частотами соответствующих полос фенильной группы (например, полосы, относящиеся к валентным колебаниям C—H в области $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, к колебаниям кратных углерод-углеродных связей $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, к деформационному колебанию C—H $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ и др.). Единственной областью спектра, пригодной для относительного определения винильных и фенильных групп, оказалась область $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$, где расположены полосы деформационных колебаний C—H: 1405 см^{-1} , характерная для винильной группы (δ_v), и 1430 см^{-1} , характерная для фенильной группы (δ_f). Обе эти полосы достаточно интенсивны. Интегральная интенсивность δ_f , измеренная для октафенилциклотетрасилюксана и гексафенилциклотрисилюксана, приблизительно постоянна и составляет в пересчете на одну фенильную группу $A=1,3 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$; соответствующая величина для δ_v , измеренная для тривинилтрифенилцикло-трисилюксана, равна $2,1 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$. Полуширины этих полос равны $6,5-10 \text{ см}^{-1}$ соответственно, поэтому перекрывание их невелико.