

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛОВ МЕЖДУ МОМЕНТАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ
И ОСЬЮ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

H. И. Стаськов, С. С. Гусев

Обсуждена возможность использования дихроичных отношений ряда полос в ИК-спектрах частично ориентированных аморфно-кристаллических полимеров для расчета углов между моментами колебательных переходов и осью молекулы. На этой основе для ориентированных волокон из ИК-спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения проведен расчет некоторых углов для колебаний групп атомов, принадлежащих кристаллической части и объему полимера. При использовании «кристаллических» полос показано удовлетворительное совпадение результатов спектрального определения с известными по рентгеноструктурным исследованиям.

Известно [1, 2], что дихроичное отношение R некоторой полосы поглощения зависит от характера и степени ориентации структурных элементов, содержащих данную колеблющуюся группу атомов, и угла α между моментом перехода и осью молекулы. Для случая одноосной ориентации полимеров с частичным распределением R может быть представлено выражением

$$R = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} = \frac{\sin^2 \alpha + S}{2 \cos^2 \alpha + S}, \quad (1)$$

где D_{\perp} и D_{\parallel} – оптические плотности, когда электрический вектор E поляризованного излучения перпендикулярен и параллелен направлению вытяжки; S – фактор-ориентации, определяемый функцией распределения. Пространственная симметрия такой функции указывает на характер ориентации, а сама функция определяет ее степень. Различные приемы отыскания α по измеренному дихроизму описаны. В частности: а) допускается, что изучаемый полимер полностью ориентирован [3], тогда выражение (1) переходит в равенство

$$R = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^2 \alpha; \quad (2)$$

б) на основе модельных представлений рассчитывается функция распределения, и соответствующим интегрированием определяется фактор ориентации [4]; в) из геометрии элементарного звена полимерной цепи рассчитывается α для определенного колебания, а затем уже определяются остальные α по измеренному дихроизму [5]; г) по дихроичному отношению трех полос рассчитываются верхние и нижние границы возможных значений α [1]. Последний способ в сравнении с приведенными выше не содержит специфических допущений, однако он не нашел применения в практике.

В данной работе обсуждается возможность сужения интервалов значений α и тем самым делается попытка определения на основе спектроскопических данных углов между моментами колебательных переходов и осью молекулы на примере ПЭТФ. Установлено, что в ИК-спектре поглощения частично кристаллических полимеров имеются полосы, отвечающие поглощению в кристаллитах. Так как параметр ориентации определяется функцией распределения, то ориентация, например, кристаллитов характеризуется одним вполне определенным значением S , и тогда различный дихроизм так называемых «кристаллических» полос будет обусловлен только различными α . Представляя из выражения (1) S как функцию α , а именно:

$$S = \frac{2R+1}{R-1} \sin^2 \alpha - \frac{2R}{R-1}, \quad (3)$$

рассмотрим ее поведение в интервале $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ для произвольных значений дихроичных отношений, например, $R_1 < 1$, $R_2 < 1$, $R_3 > 1$, $R_4 > 1$ и $R=1$. Семейство кривых $S=f(\alpha)$ представлено на рис. 1. Легко видеть, что для полосы с $R < 1$ угол между моментом перехода и осью молекулы может быть $0^\circ \leq \alpha < 54^\circ 44'$ (π -полоса). Для перпендикулярно поляризованных полос (σ -полосы, $R > 1$) α должно быть больше $54^\circ 44'$. Очевидно, если $\alpha = 54^\circ 44'$, то полоса недихроична ($R=1$), а в общем при $\alpha \neq 90^\circ$ должно наблюдаться конкретное значение R , не большее R_{\max} при совершенной ориентации.

Указав полосу с наибольшим дихроизмом, можно отыскать наименьший интервал значений параметра S . Действительно, в группе полос с R_1-R_4 наиболее дихроичной была выбрана полоса с R_4 , и возможное S может быть от 0 до $S_{4 \text{ макс}}$. Наибо-

лее дихроичную полосу легко определить по наименьшему S_{\max} после подстановки значений R в соотношении

$$S_{\max} = - \frac{2R}{R-1} \quad \text{при} \quad R < 1 \quad (4)$$

$$S_{\max} = \frac{1}{R-1} \quad \text{при} \quad R > 1 \quad (5)$$

Определенный таким образом наименьший интервал S ограничивает возможные интервалы значений α остальных полос. Так, для полосы с R_1 в рассматриваемой группе угол между моментом перехода и осью молекулы может быть $\alpha'_1 \leq \alpha_1 \leq \alpha''_1$.

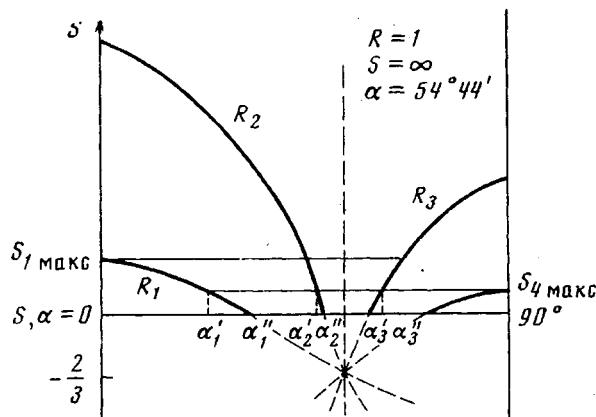


Рис. 1. Изменение параметра ориентации в зависимости от угла α для различных R

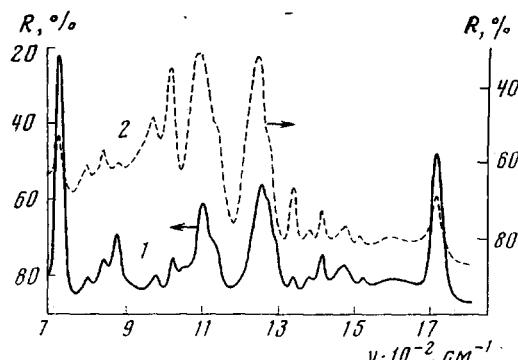


Рис. 2. Спектры МНПВО волокон ПЭТФ в поляризованном свете при $\lambda=400\%$; 1 — $R_{\parallel y}$, 2 — $R_{\parallel x}$

Несложными преобразованиями легко получить выражения для верхнего и нижнего предела α любой полосы в исследуемой группе, например с R_3 :

$$\arcsin \sqrt{\frac{2R_3}{2R_3+1}} \leq \alpha_3 \leq \arcsin \sqrt{\frac{R_3(2R_4-1)-1}{(R_4-1)(2R_3+1)}} \quad (6)$$

Следует отметить, что наиболее узкий интервал для α можно определить при использовании менее дихроичной полосы R_2 (рис. 1). Отыскав для последней $\alpha_{2\text{ср}} = \frac{\alpha_2' + \alpha_2''}{2}$ по выражению, подобному (6), определим с учетом R_2 возможное

значение S по выражению (3), и вторичной подстановкой в (3) дихроичных отношений и найденного S можно определить $\alpha_{\text{ср}}$ остальных полос. Может случиться, что в

группе полос с R_1 , R_2 , R_3 более дихроична π -полоса с R_1 . Тогда возможный интервал значений α_2 менее дихроичной полосы R_2 находится из выражения

$$\arcsin \sqrt{\frac{2R_1 - 2R_2}{(R_1 - 1)(2R_2 + 1)}} \leq \alpha_2 \leq \arcsin \sqrt{\frac{2R_2}{2R_2 + 1}} \quad (7)$$

Аналогично описанному выше способу находится α_{cp} остальных полос в группе $R_1 - R_3$. Подобные рассуждения будут справедливы и для группы не кристаллических полос.

Таким образом, указанием наиболее и наименее дихроичных полос в спектре исследуемого полимера можно установить интервалы значений α с определенной точностью, а следовательно, в отдельных случаях получить информацию о преимущественном расположении ряда групп атомов относительно оси молекулы. Знание таких углов особенно важно при исследовании и описание ориентаций в полимерах.

Спектроскопическому исследованию подвергались промышленные ориентированные волокна ($\lambda=300$ и 400%) из ПЭТФ*. ИК-спектры снимали по методике многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [6, 7] на спектропотометре UR-20 с использованием приставок восьмикратного отражения с углом $\theta=55^\circ$. Германьевый поляризатор отражения ($P \sim 99\%$) помещали перед входной щелью монохроматора, который пропускал колебания E излучения параллельно щели. Дихроизм R определяли как отношение $\ln R_{||y}/\ln R_{||x}$ по методу [8], где $R_{||x}$ и $R_{||y}$ — коэффициенты отражения, полученные соответственно при укладке волокон перпендикулярно и параллельно плоскости падения излучения на элементы внутреннего отражения и измеренные методом «базисной» линии. Программу записи выбирали оптимальной с целью получения минимальных искажений в измеряемом дихроизме. Качество контакта между волокном и призмой внутреннего отражения проверяли по фоновому поглощению в области 1800 см^{-1} , и измеренные $\ln R_{||y}$ и $\ln R_{||x}$ нормировали по $\ln R_{||y}$ и $\ln R_{||x}$ полосы при 1410 см^{-1} , ибо она оказалась не дихроичной и может быть использована как полоса «внутреннего стандарта» для ПЭТФ.

На рис. 2. приведены поляризационные спектры МНПВО волокон ПЭТФ в области $700-1800 \text{ см}^{-1}$. По относительным интенсивностям полос при 845 , 975 и 1340 см^{-1} можно судить о состоянии ориентации кристаллической части ПЭТФ; по относительным интенсивностям полос другой группы при 730 , 1020 и 1730 см^{-1} , которые не чувствительны к структурным изменениям при кристаллизации ПЭТФ, судили о состоянии общей ориентации (таблица). Отнесение и обозначение типа и формы колебаний даны по [9, 10] и приведены в таблице. В таблице даны также

Спектрально-структурные параметры волокон ПЭТФ

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Тип колебания и отнесение полос	$R (\lambda=400\%)$	α_{cp}
845	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	0,4	$37^\circ \leq \alpha \leq 41^\circ$
975	$\nu(\text{O}-\text{C})$	0,13	19°
1340	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	0,19	26°
730	$\nu_{21}(B_{2u})$	3,7	75°
1020	$\nu_{18A}(B_{2u})$	0,13	20°
1730	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1,88	$63^\circ \leq \alpha \leq 67^\circ$

значения измеренного дихроизма и рассчитанные по ним углы α с использованием выражений (3) – (7). Погрешность рассчитанных α для различных волокон с неодинаковыми кратностями вытяжки не превышала $\pm 2^\circ$. При сравнении приведенных значений α с таковыми, полученными другими методами и особенно рентгеновскими, следует учитывать следующее. Направления моментов перехода ряда колебаний нельзя предсказать из геометрии элементарного звена молекулы ПЭТФ [11], так как присутствие атомов кислорода в фрагменте цепи $\text{OC}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}$ понижает симметрию. Это наглядно заметно на примере полосы при 845 см^{-1} , которая из данных рентгеноструктурного анализа [12] и пространственной симметрии должна быть σ -полосой. Однако спектроскопически подобное не зарегистрировано и считается установленной ее параллельная поляризация. Аналогичный случай рассматривался и в работе [1] при анализе молекулярной структуры ПЭ. Отклонения моментов перехода отдельных колебаний от направлений, установленных пространственной симметрией, объясняются участием CH_2 -групп в различных видах колебаний.

Рассчитанное нами положение момента перехода полосы при 975 см^{-1} относительно оси молекулы совпадает с осью связи $-\text{O}-\text{CH}_2$ в остеце молекулы ПЭТФ [13].

* Волокно ПЭТФ 27,7 текс, скорость вытяжки 250 м/мин, вытяжка двухстадийная при $T_1=77^\circ$ и $T_2=185^\circ$ (текс – вес 1000 м волокна в граммах).

Такое совпадение подтверждено и нашими расчетами по другим рентгеноструктурным данным [14] о длинах связей и валентных углах элементарного звена ПЭТФ. Следует заметить, что указанная полоса с подтверждением ее отнесения к скелет-

ному колебанию —O—CH₂ привлекалась для оценки ориентации нагруженных полимеров [15] с ошибочным принятием $\alpha=24^\circ$ по [13], где эта же полоса относится к колебанию $\nu_{12}(B_{2u})$ бензольного кольца. В литературе имеются отдельные сведения о спектроскопических исследованиях процесса ориентации полиэфирных волокон. В работе [16] рассматривается ход изменений дихроизма полос 437 см⁻¹ δ(CCO) и 845 см⁻¹ при вытяжке волокон из ПЭТФ. Если принять $\alpha=25^\circ$ из работы [17] для полосы при 437 см⁻¹, то наблюдаемые дихроичные отношения в [16] (R изменяется от 13 до 29) нереальны, так как при определении R как $D_{\parallel}/D_{\perp} R_{\max}$ может быть не >10. Если привлечь данные по дихроизму другой полосы при 845 см⁻¹, то для нее $\alpha \sim 41^\circ$, что удовлетворительно согласуется с нашими расчетами.

Рассмотрим другую группу полос, дихроизм которых характеризует ориентацию объема полимера. Из-за отсутствия литературных данных по α провести прямое сравнение не представляется возможным. Однако имеет смысл сравнить параметры полосы при 1020 см⁻¹. Согласно рентгеноструктурным данным [13] и нашим расчетам, проведенным по данным работы [14], с учетом пространственной геометрии элементарного звена момент перехода этой полосы наклонен под углом 24° к оси полимерной цепи. Наблюданное несовпадение объясняется тем, что межмолекулярное взаимодействие в кристаллической ячейке понижает симметрию атомов бензольного кольца, а также есть следствие гетерогенности структуры полимера, которая отражается в результатах методов определения углов. В первом случае, спектральном, определяется усредненное значение α для колебаний бензольных колец, находящихся как в кристаллической, так и в аморфной частях; во втором же, рентгеноструктурном, значения α характеризуют ориентацию колец только в кристаллической части.

Удовлетворительное совпадение положений моментов рассмотренных колебательных переходов относительно оси молекулы различными физическими методами и методиками указывает, что предложенный спектроскопический метод с удовлетворительной точностью может применяться для изучения молекулярной структуры объема и кристаллической части полимера.

Могилевский филиал института
физики АН БССР

Поступила в редакцию
19 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Эбинген, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
2. Г. М. Бартенев, А. А. Валишин, Механика полимеров, 1970, 979.
3. Ю. Н. Чирадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», 1965.
4. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., 28, 1113, 1958.
5. Л. А. Лайкус, Высокомолек. соед., A16, 2101, 1974.
6. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, под ред. В. А. Никитина, «Мир», 1971.
7. В. И. Сушкин, С. С. Гусев, В. А. Левданский, Е. М. Козлов, П. Н. Зернов, Ж. прикл. спектроскопии, 12, 355, 1975.
8. P. A. Florynoy, Spectrochim. acta, 22, 15, 1966.
9. H. G. Zachmann, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 44/46, 622, 1961.
10. S. Krimm, Fortsch. Hochpol. Forsch., 2, 153, 1960.
11. А. Эллиот, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
12. R. P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Broun, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.
13. C. Y. Liang, S. Krimm, Molec. Spectr., 3, 554, 1959.
14. I. H. Hall, Polymer, 13, 69, 1972.
15. С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
16. С. А. Баранова, В. Э. Геллер, Э. М. Айзенштейн, А. В. Пакшвер, М. В. Шаблыгин, Химич. волокна, 1971, № 5, 17.
17. И. И. Новак, В. А. Сушкин, А. П. Зосин, Высокомолек. соед., A11, 1325, 1969.