ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 2, с. 223 - 229

КОНФОРМАЦИЯ И СТРУКТУРА

УДК 541.64:543.422.4:535.3

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ВОЛОКОННОЙ ОПТИКЕ

© 1995 г. П. М. Пахомов, О. Е. Яковлева, Н. М. Перепелица, С. Д. Хижняк

Тверской государственный университет
170000 Тверь, ул. Желябова, 33
Научно-производственный центр полимерного оптического волокна
170025 Тверь, ул. Центральная, 15а

Поступила в редакцию 14.02.94 г.

Методом ИК-спектроскопии исследован ряд фторалкил(мет)акрилатов и полимеров на их основе. Проведено отнесение полос поглощения и установлено, что замена H на F в молекулах полифторалкил(мет)акрилатов приводит к сдвигу валентных и деформационных колебаний групп CF_2 в низкочастотную область, а валентных колебаний групп (C=O) в высокочастотную.

Одним из перспективных видов волокон являются полимерные оптические волокна (**ПОВ**), передающие информацию с помощью светового импульса. Это дает возможность на несколько порядков увеличить объем и скорость передачи информации по сравнению с традиционными системами связи из металла, что с успехом используется в приборостроении, вычислительной технике, медицине.

В качестве материала для ПОВ используются ПС, ПММА, их дейтерированные аналоги, а также полифторалкил(мет)акрилаты (**ПФА**). В отличие от ПС и ПММА ПФА малоизучены. Известно лишь, что использование фторированных полимеров, как и дейтерированных, приводит к улучшению светопропускания ПОВ в видимой и ближней ИК-области спектра [1 - 3].

Цель настоящей работы – изучение ИК-спектров ряда ПФА, их модельных соединений и отнесение полос поглощения в этих новых оптических материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных объектов исследования использовали ПФА следующего строения:

$$\text{-}[CH_2\text{-}\overset{\wr}{C}(CH_3)COOCH_2CF_2CF_2H]_n,$$

ПМН-1

$$\text{-}[CH_2\text{-}\overset{\wr}{C}(F)COOCH_2CF_2CF_2H]_n.$$

ПФН-1

В ряде случаев исследовали ПФА вида

$$\text{-}[CH_2\text{-}\overset{\wr}{C}(H)COOCH_2CF_2CF_2H]_n.$$

ПАН-1

Эти полимеры получали радикальной полимеризацией в массе при инициировании азосоединениями или органическими пероксидами. ММ синтезированных полимеров находилась в диапазоне $(3 - 4) \times 10^5$. Содержание остаточного мономера в образцах не превышало 0.5 мас. %.

Модельными соединениями для ПФА служили мономеры типа

$$CH_2{=}C(CH_3)\text{-}COOCH_2(CF_2CF_2)_mH \quad (\text{МН-}m),$$
где $m = 1, 2, 3,$

$$CH_2{=}C(F)\text{-}COOCH_2(CF_2CF_2)H \quad (\text{ФН-1}),$$

$$CH_2{=}C(H)\text{-}COOCH_2(CF_2CF_2)_mH \quad (\text{АН-}m),$$
где $m = 1, 2,$

а также ПЭ, ПММА и ПТФЭ. Помимо гомополимеров при отнесении ИК-полос поглощения также использовали их сополимеры с ММА, метакриловой (**МК**) и акриловой (**АК**) кислотами различного процентного содержания.

Для записи ИК-спектров пленки ПФА готовили отливкой на стекло их растворов в ТГФ или методом прессования при температуре размягчения полимера под давлением 300 атм.

Необходимая толщина пленки, формуемой из раствора, достигалась изменением его концентрации. Толщина анализируемых пленок

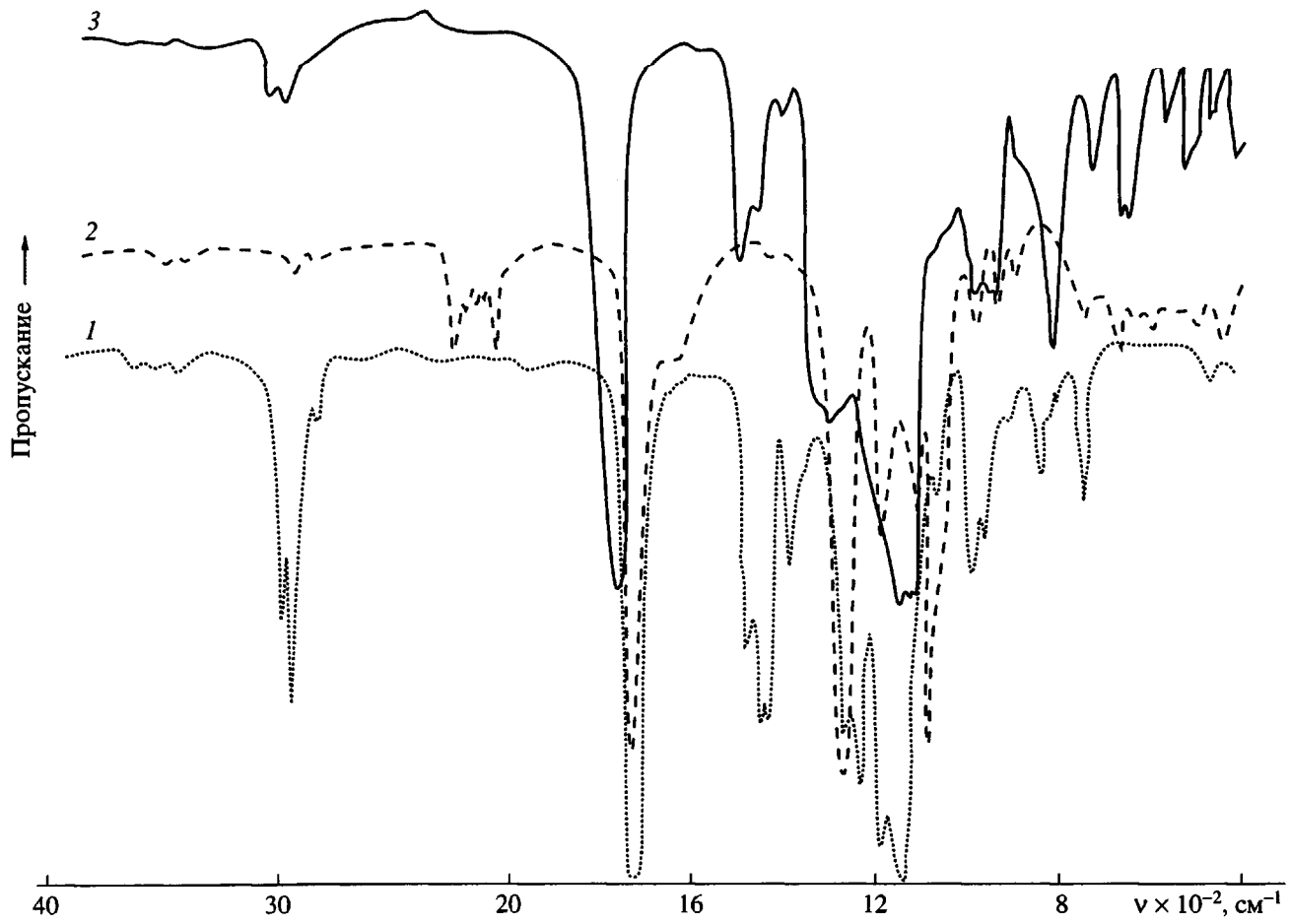

Рис. 1. ИК-спектры пропускания ПММА (*1*), ПММА-d_8 (*2*) и ПФН-1 (*3*).

варьировалась от 3 до 200 мкм. ИК-спектры жидких мономеров получали при использовании кювет с окошками из CsI при заданной толщине слоя 10, 25, 50 и 100 мкм. Запись ИК-спектров проводили на ИК-спектрофотометрах "Perkin-Elmer 180" и "Specord IR-75".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены ИК-спектры рассматриваемых ПФА (рис. 1 и 2), их мономеров (рис. 3) и сополимеров (рис. 4). ПФА являются малоизученными полимерами и для них практически отсутствуют спектроскопические данные. Поэтому при расшифровке ИК-спектров ПФА в работе использованы имеющиеся литературные данные для ПЭ, ПММА, дейтерированного ПММА и ПТФЭ [4 - 6]. Легче всего удалось выполнить отнесение полос валентных колебаний групп CF_2 в ПФА [7]. Установлено, что замена H ⟶ D ⟶ F в молекуле полимера приводит к существенному сдвигу валентных колебаний в низкочастотную область (рис. 1, табл. 1). Так, $\nu(CH_2)$ в ПММА и ПЭ отвечают области (2800 - 3000) $см^{-1}$, $\nu(CD_2)$ в ПММА-d_8 – (2000 - 2300) $см^{-1}$, а $\nu(CF_2)$ в ПТФЭ и ПФА – (1100 - 1300) $см^{-1}$. Этот факт является главной причиной улучшения светопропускания в видимом и ближнем ИК-диапазоне для дейтерированных и особенно фторированных полимеров. Рост светопропускания указанных полимеров происходит за счет снижения поглощения в области обертонных колебаний групп CH_2 [1, 2].

Замена H на F приводит к значительному сдвигу и деформационных колебаний в низкочастотную область (рис. 1 и 2). Аналогичные эффекты уже наблюдались при дейтерировании ПММА [4, 5]. Причем с ростом числа групп CF_2 в боковой цепи фторалкилметакрилатов (МН-1 ⟶ ⟶ МН-2 ⟶ МН-3 и АН-1 ⟶ АН-2) все больше сближались значения частот валентных и деформационных колебаний групп CF_2 с соответствующими величинами в ПТФЭ.

Кроме того, для ПФА происходит незначительный сдвиг в высокочастотную область валентных колебаний $\nu(C{=}O)$. С увеличением числа групп CF_2 этот сдвиг возрастает (рис. 1 и 2).

Таблица 1. Отнесение ИК-полос поглощения в ПММА, ПМН-1 и ПФН-1

Частота ν ($см^{-1}$) в ПММА [4, 5]	Тип колебаний	Частота ν, $см^{-1}$		Тип колебаний
		ПМН-1	ПФН-1	
2995	$\nu_a(CH_2) + \nu_a(CH_3–O)$	3000	3000	$\nu_a(CH_2)$
2948	$\nu_s(CH_2) + \nu_s(CH_3–O)$	2970	2992	$\nu_s(CH_2)$
2920, 2840	Комбинационный тон, связанный с CH_3	2900	2900	Комбинационный тон, связанный с CH_3
1730	ν(C=O)	1740	1780	ν(C=O)
1483	$\delta(\alpha\text{-}CH_3)$	1482		$\delta(\alpha\text{-}CH_3)$
1452	$\delta(CH_2)$	1455	1440	$\delta(CH_2)$
1438	$\delta(CH_3–O)$	1430		$\delta(CH_2) + \delta(CH_3–O)$
1388	$\delta(\alpha\text{-}CH_3)$	1395	1395	$\delta(\alpha\text{-}CH_3)$
1370	$\delta(\alpha{=}CH_3)$	1360	1355	$\delta(\alpha{=}CH_3)$
1270	ν(C–O) + ν(C–C–O)	1270	1270	ν(C–O) + ν(C–C–O)
1240	ν(C–O) + ν(C–C–O)	1240	1250	ν(C–O) + ν(C–C–O)
		1205	1230	$\nu_a(CF_2)$
1190	ν(C–C) + $\delta(CH_2)$	1190	1190	ν(C–C) + $\delta(CH_2)$
1150	ν(C–C) + $\delta(CH_2)$	1175	1175	$\nu(CF_2)$, ν(C–C) + $\delta(CH_2)$
1063	ν(C–C) + $\delta(CH_2)$	1130	1120	$\nu_s(CF_2)$
		1028	1040	$\nu_s(CF_2)$
			1010	$\nu_s(CF_2)$
988	$\gamma_r(CH_3–O)$	970		$\gamma_r(\alpha\text{-}CH_3)$
967	$\gamma_r(\alpha\text{-}CH_3)$	950	965	$\delta(CF_2)$
910	$\gamma_r(\alpha\text{-}CH_3)$		940	
842	–	895		$\delta(CF_2)$
828	–	832	825	
807	–	800		
749	$\gamma_r(CH_2) + \nu(C–C)$	750		$\gamma_r(CH_2) + \nu(C–C)$
		730	735	$\gamma_r(CH_2) + \nu(C–C)$
		690	683	
		675	670	$\gamma_w(CF_2)$
		580	575	
554	–	550	540	
		530	527	
510	–	495	495	$\gamma_r(CF_2)$
483	δ(C–C–O)	475	480	
		420		
			406	

Примечание. δ – ножничные, γ_w – веерные, γ_r – маятниковые деформационные колебания; ν_s, ν_a – симметричные и асимметричные валентные колебания.

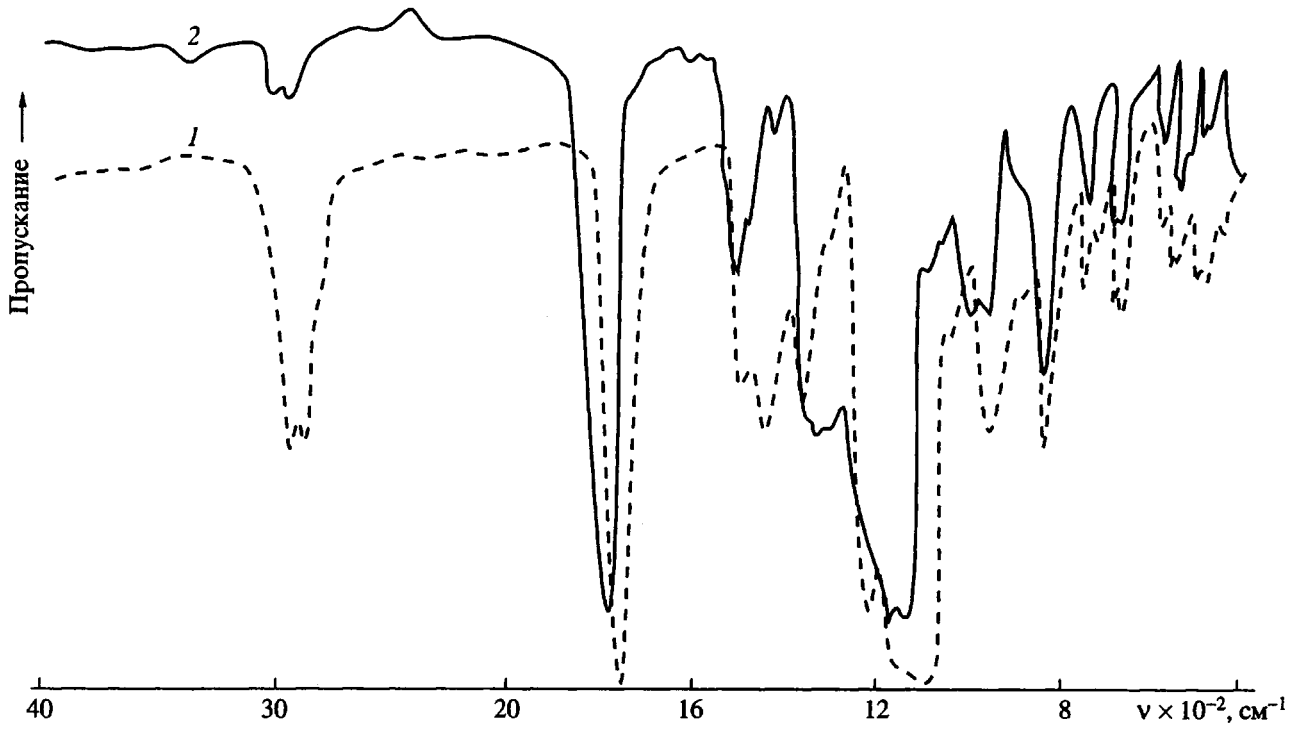

Рис. 2. ИК-спектры пропускания ПМН-1 (*1*) и ПФН-1 (*2*).

При переходе ПММА ⟶ ПМН-1 ⟶ ПФН-1 наблюдается смещение полос валентных колебаний ν(C=O): 1730 ⟶ 1740 ⟶ 1780 см$^{-1}$. Аналогичная картина имеет место и у модельных соединений (табл. 2). Например, при переходе ММА ⟶ МА ⟶ МН-1 ⟶ АН-1 ⟶ ФН-1 обнаружен сдвиг частот 1715 ⟶ 1735 ⟶ 1750 ⟶ ⟶ 1770 см$^{-1}$. Такой же эффект, хотя и менее выраженный, установлен для валентных колебаний ν(C=C) (табл. 2). По-видимому, наблюдаемые явления связаны с изменением (уменьшением) силы межмолекулярного взаимодействия в результате замены H ⟶ F. Сходные эффекты наблюдались, например, в алифатических полиамидах при изменении межмолекулярного взаимодействия [5].

Таблица 2. Положение ИК-полос поглощения для валентных колебаний групп C=O и C=C в рассматриваемых мономерах

Мономер	ν(C=O), см$^{-1}$	ν(C=C), см$^{-1}$
ММА	1715	1635
МА	1730	1630
МН-1	1735	1642
МН-2	1740	1640
МН-3	1735	1640
АН-1	1750	1640
АН-2	1755	1645
ФН-1	1770	1665

При замене метильной группы на атом фтора (переход от ММА к ФН-1 или от МН-1 к ФН-1) в ИК-спектрах этих мономеров валентные колебания ν(CH_2) сдвигаются в высокочастотную область на ~50 - 100 см$^{-1}$. Замена метильной группы на атом водорода (переход от МН-1 к АН-1) вызывала аналогичный сдвиг ν(CH_2), но меньший по величине (30 см$^{-1}$), что также может быть обусловлено изменением силовых постоянных связей C–H при изменении межмолекулярного взаимодействия.

Наиболее характерными ИК-полосами поглощения ПМН-1 в области валентных колебаний ν(CF_2) являются полосы при 1130, 1205, 1240 и 1270 см$^{-1}$ (рис. 2). При этом две последние полосы присутствуют и в ИК-спектре ПММА. Для ПФН-1 это полосы поглощения на частотах 1120, 1230, 1250 и 1270 см$^{-1}$ (рис. 1 и 2), причем полосы 1120 и 1230 см$^{-1}$ отсутствуют в ИК-спектре ПММА (табл. 1). Следовательно, полосы поглощения 1120, 1130, 1205 и 1230 см$^{-1}$ в ПФА характеризуют преимущественно валентные колебания

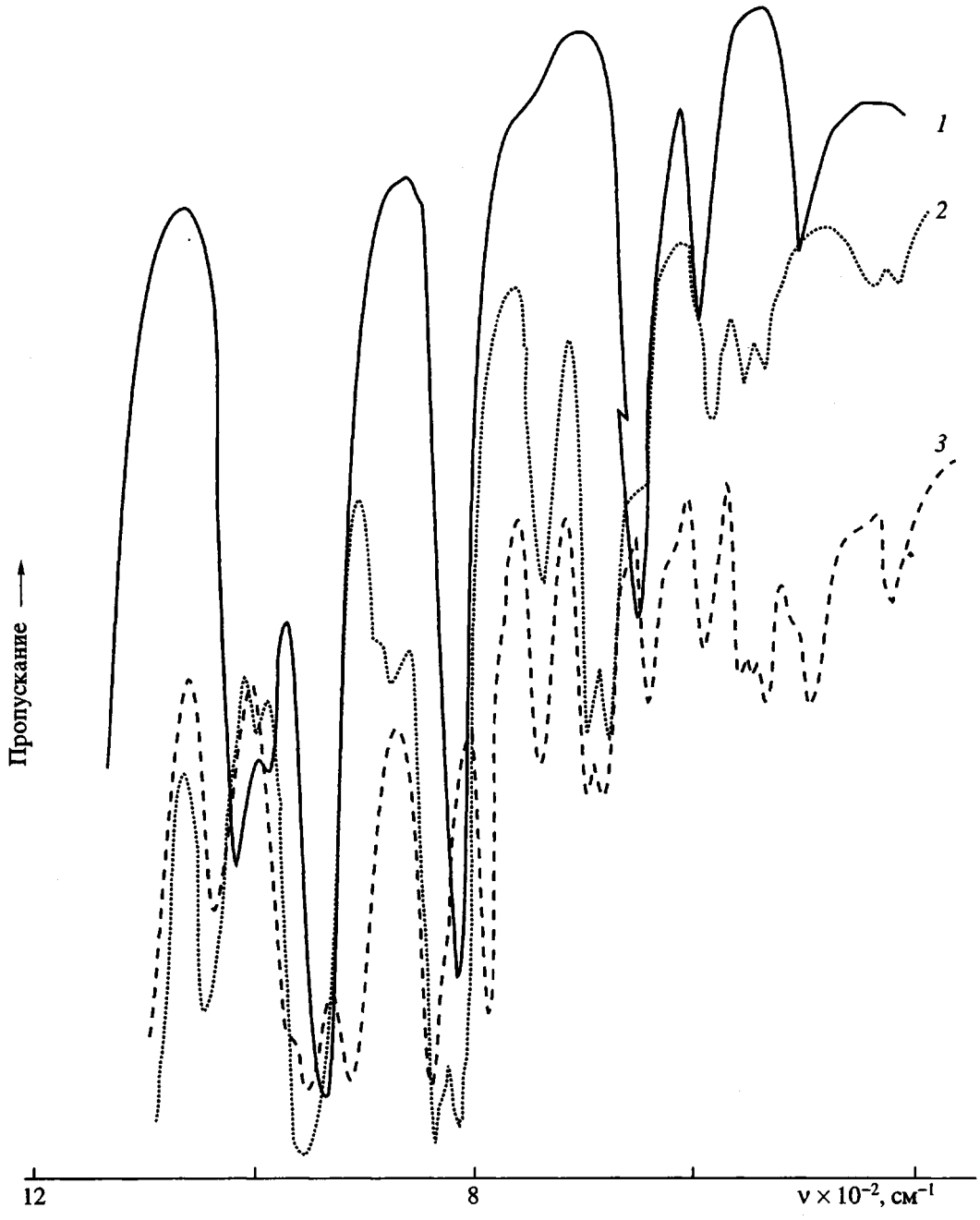

Рис. 3. ИК-спектры пропускания ММА (*1*), МН-1 (*2*) и ФН-1 (*3*).

групп CF_2. При этом полосы 1205 и 1230 $см^{-1}$ скорее всего отвечают за асимметричные колебания CF_2-групп $\nu_a(CF_2)$. Валентные симметричные колебания $\nu_s(CF_2)$ лежат в более низкочастотной области (1100 - 1200 $см^{-1}$), и для них, по-видимому, характерны частоты 1120 и 1130 $см^{-1}$. Из-за сильного наложения полос поглощения в области $\nu(CF_2)$ и их высокой интенсивности получить удовлетворительные ИК-спектры удалось только на очень тонких пленочных образцах толщиной 2 - 3 мкм.

Область ИК-спектра 400 - 1000 $см^{-1}$ для ПФА в отличие от ПММА богата полосами поглощения (рис. 1 и 2). Именно в этом диапазоне частот проявляются деформационные колебания групп CF_2. Путем сравнения ИК-спектров ПФА со спектрами ПММА, ПЭ и ПТФЭ было проведено отнесение полос поглощения, ответственных за деформационные колебания групп CF_2 (табл. 1). При отнесении ИК-полос поглощения в ПФА также использовались ИК-спектры мономеров (рис. 3).

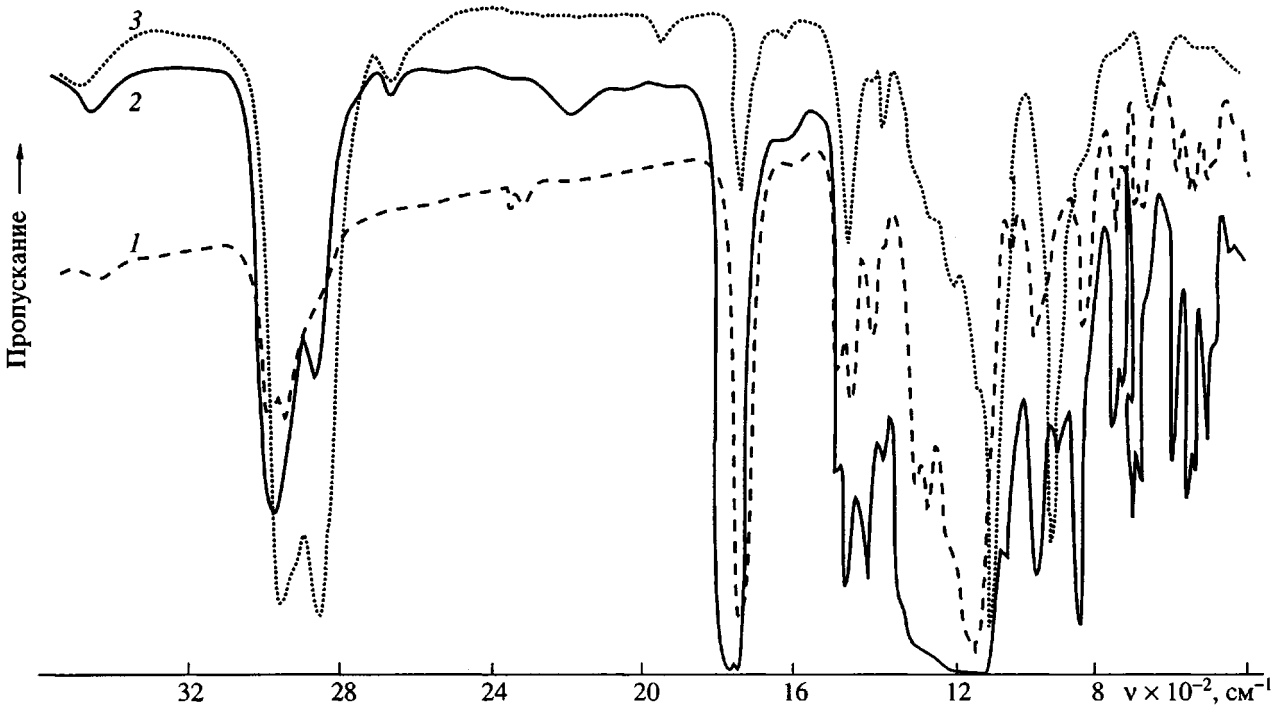

Рис. 4. ИК-спектры пропускания сополимеров ММА : МН-1 = 30 : 70 (*1*), ФН-1 : МН-1 = 50 : 50 (*2*) и МК : МН-1 = 2 : 98 (*3*).

Осуществлять отнесение ИК-полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний групп CF_2 в ПФА довольно сложно из-за сильного наложения различных деформационных колебаний групп CH_2 и скелетных колебаний ν(CC) и ν(CO). Изменяя процентное содержание групп CF_2 в образце путем сополимеризации, можно проследить за интенсивностью ИК-полос поглощения, расположенных в области валентных и деформационных колебаний этих групп. В настоящей работе изучены ИК-спектры сополимеров МН-1 и ФН-1 с ММА, МК и АК, содержащих различное количество групп CF_2. Некоторые наиболее характерные ИК-спектры сополимеров приведены на рис. 4. В ИК-спектрах ПМН-1 и ПФН-1 удалось обнаружить полосы поглощения, чувствительные к содержанию групп CF_2 (табл. 1).

Таблица 3. Изменение экстинкции ИК-полос поглощения, характеризующих колебания групп CF_2, в зависимости от состава сополимера (ММА/МН-1)

МН-1, %	D/d (см$^{-1}$) на частотах, см$^{-1}$								
	1028	950	832	690	675	580	550	530	495
96	9.7	12.1	13.8	12.6	12.8	10.6	11.7	12.3	7.0
93	9.1	11.1	12.9	11.5	11.8	9.9	10.8	11.4	6.1
84	4.0	7.8	8.2	7.9	8.0	6.5	7.5	7.9	4.5
70	3.4	4.1	6.4	4.2	4.3	3.7	4.0	4.2	2.9

Табл. 3 иллюстрирует изменение экстинкции D/d (D – оптическая плотность, d – толщина пленки) ИК-полос поглощения, чувствительных к содержанию групп CF_2 в сополимере (ММА/МН-1). Видно, что с уменьшением концентрации групп CF_2 в сополимере снижается экстинкция рассматриваемых ИК-полос поглощения, достигая нулевого значения в ПММА. Следовательно, эти полосы характеризуют наличие групп CF_2 в ПМН-1. Аналогичные исследования были проведены и для других сополимеров. Результаты анализа ИК-полос поглощения в ПМН-1 и ПФН-1 содержатся в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaino T.* // Kobunshi Rombunshu. 1985. V. 42. № 4. P. 257.
2. *Groh W.* // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 12. S. 2861.

3. *Emslie Ch.* // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 2281.

4. *Nagai H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1697.

5. *Дехант И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.

6. *Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж.* Теория колебательной спектроскопии. М.: Мир, 1986.

7. *Яковлева О.Е., Пахомов П.М.* // Тез. III Всероссийской студ. науч. конф. по проблемам теоретич. и эксперим. химии. Екатеринбург, 1993. С. 126.

Fiber-Optics Poly(fluoroalkylmethacrylates) by IR Spectroscopy

P. M. Pakhomov*, O. E. Yakovleva*, N. M. Perepelitsa, and S. D. Khizhnyak***

** Tver' State University, ul. Zhelyabova 33, Tver', 170000 Russia*

*** Research-Production Center of Polymeric Optical Fibers, ul. Tsentral'naya 15a, Tver', 170025 Russia*

Abstract – Infrared spectroscopy was used to study some fluoroalkylmethacrylates and derived polymers. The assignment for the absorption bands was made. The substitution of fluorine for hydrogen in poly(fluoroalkylmethacrylates) was found to shift the stretching and deformation vibrations of CF_2 groups to lower frequencies, and the stretching vibrations of C=O groups, to higher frequencies.