

УДК 541.64.543.4:539.199

РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 1997 г. В. Л. Фурер

Казанская государственная архитектурно-строительная академия

420043 Казань, ул. Зеленая, 1

Поступила в редакцию 07.12.95 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Выполнен расчет интенсивности полос в ИК-спектрах макромолекул с различной степенью ориентации. Анализ компонент интенсивности полос в ИК-спектрах ПММА и ПЭТФ позволяет определить направление переходных моментов колебаний. Сравнение кривых поглощения в ИК-спектрах случайно ориентированных и полностью ориентированных макромолекул показывает, что частота полос меняется в меньшей степени, чем их интенсивность. Выделены полосы в ИК-спектрах, чувствительные к степени упорядочения различных фрагментов макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование колебательных спектров аморфных и кристаллических полимеров позволяет определить степень ориентации макромолекул и проверить теории, описывающие процесс растяжения. Данные ИК- и КР-спектроскопии характеризуют ориентацию различных фрагментов макромолекул и дополняют результаты, полученные методами дифракции рентгеновских лучей, ЯМР и ДЛП [1–3].

Ранее был выполнен конформационный анализ полимеров по интенсивности полос в колебательных спектрах [4, 5]. В настоящей работе представлены результаты расчета ИК-спектров макромолекул с различной степенью ориентации. Решение подобной задачи представляет интерес, поскольку ориентация макромолекул зависит от способа получения, а также фазового состояния полимеров и в свою очередь определяет их макроскопические свойства.

РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Для получения информации об ориентации макромолекул необходим анализ интенсивности и поляризации полос в ИК-спектрах. Интенсивность полосы, поляризованной по оси x , пропорциональна квадрату производной от проекции дипольного момента молекулы по нормальной координате

$$I_x \sim \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q} \right)^2$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08663).

Измеряя дихроичное отношение полос, можно оценивать тип ориентации макромолекул [2]. В ряде случаев удается определить также средние значения величин углов θ между осью цепи и направлением растяжения.

Успех применения метода ИК-спектроскопии для характеристики ориентации макромолекул зависит от того, насколько надежно определены величины углов γ между осью цепи и переходными моментами колебаний. Вычислив значения производных от проекций дипольного момента молекулы по нормальным координатам, легко определить углы γ и построить кривые поглощения в поляризованном свете.

Для случайной ориентации макромолекул оптические плотности полос не зависят от направления поляризации излучения [2]

$$D_x = D_y = D_z = 1/3D$$

Когда все макромолекулы располагаются параллельно оси z , составляющей угол θ с направлением растяжения [2], наблюдается дихроизм ряда полос в ИК-спектре

$$D_x = D_y = 1/2D \sin^2 \theta, \quad D_z = D \cos^2 \theta$$

ИК-спектры реальных полимеров можно моделировать, суммируя кривые полностью ориентированных и случайно ориентированных макромолекул.

Рассмотрение колебаний связанных осцилляторов показывает, что зависимость интенсивности полос от степени деформации нелинейна [4, 5]. Изменение ориентации макромолекул в процессе растяжения можно рассчитать, используя соотношения между средней величиной $\cos^2 \theta$ и кратностью вытяжки [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для иллюстрации описанного подхода проведен анализ ИК-спектров ПММА и ПЭТФ. Рассмотрены колебания *транс*-конформации основной цепи изотактического ПММА с *цикло-транс*-ориентацией боковых сложноэфирных групп. В случае ПЭТФ выбрана *iTt*-конформация этиленгликоловой части и *транс*-изомер карбонильных групп терефталевого фрагмента. Ось цепи ПЭТФ проходила через атомы бензольного кольца, занимающие *пара*-положение. Методика вычисления кривых поглощения в ИК-спектре описана [6], а необходимые силовые и электрооптические параметры приведены в работах [7, 8].

Наиболее интенсивные в ИК-спектре ПММА (рис. 1) полосы асимметричных валентных колебаний фрагмента С—О—С в области 1250 cm^{-1} и валентных колебаний связей С=О 1730 cm^{-1} поляризованы параллельно и перпендикулярно оси цепи [9]. Вычисленные значения углов между переходными моментами этих колебаний и осью цепи равны 50° и 73° . Переходные моменты деформационных колебаний групп CH_2 и CH_3 в области $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ортогональны оси цепи, и эти полосы перпендикулярно поляризованы в экспериментальных ИК-спектрах.

Для исследования ориентации различных фрагментов макромолекул ПЭТФ обычно выбирают полосы колебаний бензольного кольца [10] $1507, 1580, 1616\text{ cm}^{-1}$, валентных колебаний связей С—О сложноэфирной группы 975 cm^{-1} или маятниковых колебаний группы $\text{CH}_2 898\text{ cm}^{-1}$.

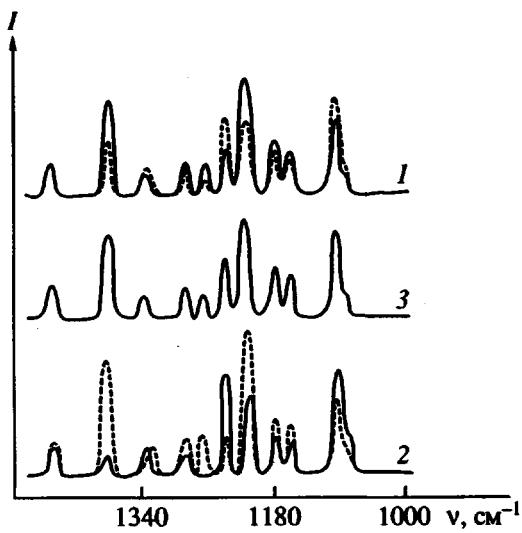


Рис. 1. ИК-спектры в области $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, рассчитанные для степеней ориентации 0.5 (1), 1 (2) и случайно ориентированных макромолекул изотактического ПММА (3). Электрический вектор излучения параллелен (сплошные линии) и перпендикулярен оси цепи (штриховые).

Переходной момент валентных колебаний карбонильной группы 1725 cm^{-1} перпендикулярен оси цепи, и полоса поперечно поляризована [10, 11]. Экспериментальное и расчетное значения угла между моментом перехода симметричных валентных колебаний сложноэфирной группы 975 cm^{-1} и кристаллографической осью равны 32° и 42° . По данным эксперимента переходной момент полосы 1507 cm^{-1} составляет угол 31° с осью цепи [11], что близко вычисленной величине 35° . Согласуются с опытом расчетные значения углов 80° и 90° , образуемых переходными моментами маятниковых колебаний групп CH_2 и внеплоских колебаний бензольного кольца 828 и 686 cm^{-1} .

Построены кривые поглощения в ИК-спектре для случайно ориентированных и полностью ориентированных макромолекул ПММА и ПЭТФ (рис. 1, 2). Сравнение кривых для векторов напряженности электрического поля, поляризованных параллельно и перпендикулярно оси цепи, позволяет выделить полосы, чувствительные к ориентации макромолекул. Данные по поляризации полос облегчают их отнесение к определенным типам колебаний.

В полимерах существуют области с разной степенью упорядоченности. Степень порядка разных фрагментов макромолекул вычисляют по формуле

$$S = (1/2)(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1),$$

где черта обозначает усреднение. Для совершенной ориентации $S = 1$. ИК-спектры ПММА полу-

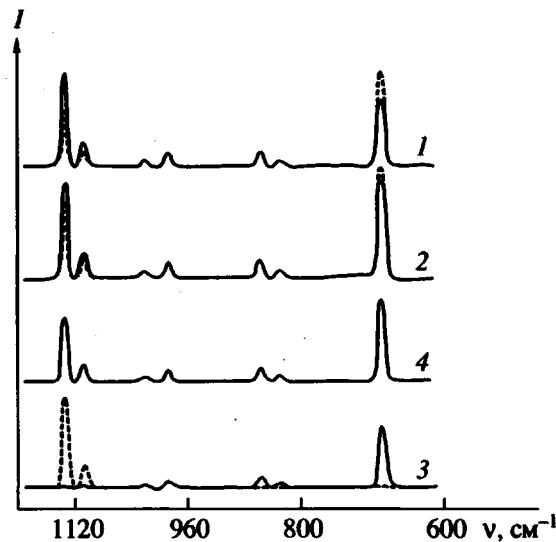


Рис. 2. ИК-спектры в области $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, рассчитанные для степеней ориентации 0.4 (1), 0.2 (2), 1.0 (3) и случайно ориентированных макромолекул ПЭТФ (4). Электрический вектор излучения параллелен (сплошные линии) и перпендикулярен оси цепи (штриховые).

чены для разных значений S . Сравнение поляризованных ИК-спектров полностью ориентированных и случайно ориентированных макромолекул показывает, что дихроичное отношение ряда полос в них различно.

При деформации полимера макромолекулы ориентируются в направлении растяжения, и параметр порядка S меняется [3]. ИК-спектры макромолекул ПЭТФ были рассчитаны для разных значений S . Такой расчет моделирует изменения спектров, обусловленные ориентацией макромолекул ПЭТФ в процессе растяжения полимера.

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшие изменения ИК-спектров происходят в области 1000–1300 см^{-1} валентных колебаний связей C–C и C–O. При этом частота полос меняется в меньшей степени, чем их интенсивность.

Исследования экспериментальных ИК-спектров ПЭТФ выделяют полосы 973 и 899 см^{-1} , которые были отнесены к колебаниям *транс*- и *гош*-конформеров этиленгликоловой части соответственно [10]. Полоса *транс*-конформации имеет сильный параллельный дихроизм. При деформации ориентированных макромолекул ПЭТФ частота полосы 973 см^{-1} уменьшается и контур ее изменяется. Полосы *гош*-конформации имеют сравнительно малый дихроизм.

Автор выражает искреннюю признательность Л.А. Грибову за постановку задачи и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волчек Б.З. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1961.
2. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
3. Ward I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 58. P. 1.
4. Фурер В.Л. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 359.
5. Фурер В.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 896.
6. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
7. Абдуллин С.Н., Фурер В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 3. С. 635.
8. Абдуллин С.Н., Фурер В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 1. С. 82.
9. Dybal J., Krimm S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1301.
10. Yazdanian M., Ward I.M., Brody H. // Polymer. 1985. V. 26. № 12. P. 1779.
11. Rietsch F., Jasse B. // Polym. Bull. 1984. V. 11. № 3. P. 287.

Calculation of the IR Spectra of Oriented Macromolecules

V. L. Furer

Kazan State Academy of Architecture and Construction,
ul. Zelenaya 1, Kazan', 420043 Russia

Abstract—The intensities of bands in the IR spectra of macromolecules with different degrees of orientation are calculated. The analysis of the components of band intensities in the IR spectra of PMMA and PET allows one to determine the direction of the transition moments of vibrations. Comparison of the absorption bands of randomly and perfectly oriented macromolecules shows that the band frequency varies to a lesser degree than the intensity. The bands sensitive to the degree of ordering of different fragments of the macromolecules are established in the IR spectra.