

УДК 535.34

## РАСЧЕТ ИК СПЕКТРОВ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И ПОЛИБУТЕНА-1

А. Н. КАЛИННИКОВ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Расчеты и исследования спектральных кривых полимерных объектов базируются на теории ИК спектров полимеров [2], пригодной как для анализа идеальных бесконечно протяженных периодических структур, так и для реальных конечных цепей. Она основывается на теории колебаний малых молекул, что обеспечивает преемственность в выборе параметров; простой и эффективный математический аппарат позволяет создать программы для ЭВМ.

В данной работе комплекс программ [4] для ЕС ЭВМ был использован при расчете ИК спектров 1,2-полибутадиена, полиизобутилена и полибутена-1. Для каждого исследуемого полимера были вычислены частоты колебаний в нулевом и первом приближениях теории; построены частотные ветви; получены аналитические формулы частотных ветвей; представлено распределение частот по частотному диапазону; выполнено отнесение частот колебаний; рассчитаны интенсивности; построен ИК спектр полимера.

Колебательные спектры полимеров рассчитаны в гармоническом приближении. Ис-

пользовались естественные колебательные координаты. Полимерные цепи полагались изолированными в пространстве и независимыми друг от друга.

Повторяющиеся звенья исследуемых полимеров изображены на рис. 1. Расчет был выполнен для цепей, состоящих из 80 звеньев. Цепь 1,2-полибутадиена полагалась синдиотактической, и одно звено полимера получали из другого путем простой трансляции. Цепи полиизобутилена и полибутена-1 имели спиральную конформацию, одно звено получали из другого также путем трансляции и при повороте вокруг общей связи на определенный угол (для полиизобутилена  $\varphi=82^\circ$ , для полибутена-1  $\varphi=120^\circ$ ).

Геометрические параметры выбирали на основании работ [5, 6]. Для 1,2-полибутадиена были приняты следующие длины связей: СС связь 1,54 А, СС' связь 1,53 А, С=С связь 1,34 А, СН связь 1,099 А, С'Н связь 1,09 А. Валентные углы в группах СН=СН<sub>2</sub> выбраны по  $120^\circ$ . Все остальные углы тетраэдрические ( $109^\circ28'$ ). Расположение групп СН=СН<sub>2</sub> таково, что связи

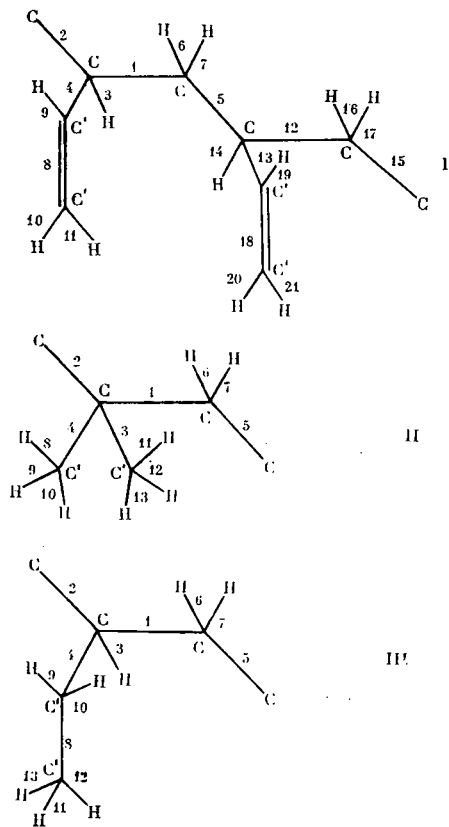


Рис. 1. Повторяющиеся звенья 1,2-полибутадиена (I), полиизобутилена (II) и полибутена-1 (III).

8, 9, 10 и 11 лежат в плоскости связей 3 и 4. Для полиизобутилена длина  $CC$  связи основной полимерной цепи принята 1,543 Å,  $CC'$  связи — по 1,536 Å,  $CH$  связи — по 1,099 Å,  $C'H$  связи в группах  $CH_3$  — по 1,093 Å. Все валентные углы тетраэдрические. Группы  $CH_3$  повернуты так, что связи 8 и 11 лежат в плоскости связей 3 и 4. Для полибутена-1 длина  $CC$  связи принята 1,543 Å,  $CC'$  связи — 1,53 Å,  $C'C'$  связи — 1,536 Å,  $CH$  связи — 1,099 Å,  $C'H$  связи —

1,093 Å. Все валентные углы тетраэдрические. Группа  $C_2H_5$  относительно основной цепи расположена так, что связи 8 и 11 находятся в плоскости связей 3 и 4.

Силловые постоянные и электрооптические параметры выбирали на основании параметров малых и средних молекул [1, 3]. Для лучшего согласия с экспериментом выбранные силловые и электрооптические параметры подвергались некоторой корректировке (в целом несущественной).

Расчет частот колебаний в нулевом приближении был выполнен для значений индекса  $s$  1, 9, 17, 25, 33, 41, 49, 57, 65 и 73. В результате построены частотные ветви полимеров и получены их аналитические формулы. Для полиизобутилена аналитические формулы некоторых частотных ветвей имеют вид ( $\varphi=0,04$ ):

$$\begin{aligned} \nu(s) &= 2968 + 0,2 \cos \varphi s + 1,05 \sin \varphi s + \\ &+ 0,31 \cos 2\varphi s - 0,11 \sin 2\varphi s, \\ \nu(s) &= 1439 + 1,97 \cos \varphi s + 3,1 \sin \varphi s + \\ &+ 1,37 \cos 2\varphi s - 1,44 \sin 2\varphi s, \\ \nu(s) &= 1180 - 13,7 \cos \varphi s - 0,45 \sin \varphi s + \\ &+ 3,01 \cos 2\varphi s + 2,64 \sin 2\varphi s, \\ \nu(s) &= 755 - 32,4 \cos \varphi s - 19,85 \sin \varphi s - \\ &- 16,4 \cos 2\varphi s + 2,35 \sin 2\varphi s. \end{aligned}$$

На рис. 2 представлены частотные ветви полиизобутилена. В большинстве своем, особенно для высоких частот, они представляют собой несильно изогнутые линии, что свидетельствует о незначительном взаимодействии нормальных колебаний отдельных звеньев цепи с колебаниями соседних звеньев. В области  $CH$  валентных колебаний частотные ветви — прямые линии, следовательно, эти колебания локализованы в пределах одного трансляруемого звена. В области ниже  $1500 \text{ см}^{-1}$ , где частотные ветви полиизобутилена изогнуты, сказываются взаимодействия между соседними звеньями. Наиболее сильно изогнута частотная ветвь, соответствующая деформационным колебаниям углов  $CCH$  групп  $C-CH_3$ .

Наибольшее распределение частот колебаний по частотному диапазону для полибутена-1 наблюдается в интервале  $1460-1500 \text{ см}^{-1}$  (10,4 %) и в областях  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $1000-1300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

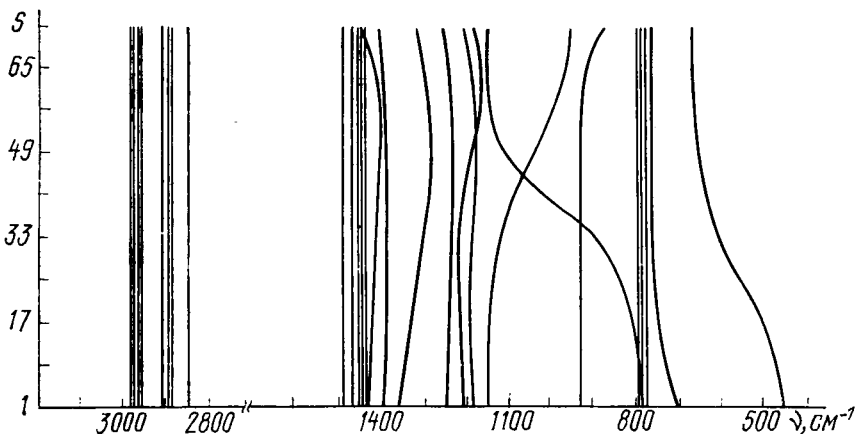


Рис. 2. Частотные ветви полиизобутилена.

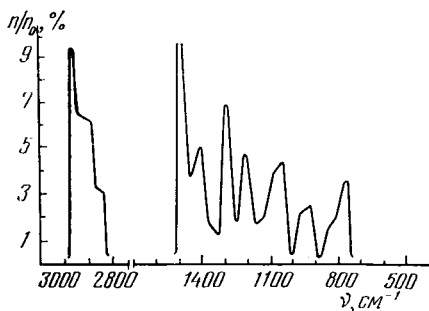


Рис. 3. Распределение частот колебаний по частотному диапазону для полибутена-1.

Согласно правилам отбора, активными в ИК спектре 1,2-полибутадиена будут частоты в блоках  $s=1$  и  $s \approx 37$ , а полибутена-1 — в блоках  $s=1$  и  $s=54$ . Для активных частот были рассчитаны интегральные интенсивности и в результате построены кривые распределения коэффициента поглощения полимеров. Соответствие экспериментального [7] и теоретического ИК спектров 1,2-полибутадиена хорошее (рис. 4). В таблице дано отнесение частот колебаний в спектре 1,2-полибутадиена.

Необходимо отметить, что многие одиночные полосы поглощения, наблюдаемые в ИК спектрах исследуемых полимеров, на самом деле являются сложными и получаются в результате наложения нескольких индивидуальных компонент.

В спектре 1,2-полибутадиена широкая полоса поглощения в области  $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  относится к валентным СН колебаниям как основной цепи, так и группы  $\text{CH}=\text{CH}_2$ . Полоса около  $3100\text{ см}^{-1}$  получается в результате наложения 6 валентных СН колебаний групп  $\text{CH}=\text{CH}_2$  из расчета на одно звено, соседняя полоса около  $2900\text{ см}^{-1}$  — вследствие суммирования 4 частот, отвечающих валентным СН колебаниям основной цепи. Полоса  $1640\text{ см}^{-1}$ , согласно [7], отнесена к валентному колебанию двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , однако на основании анализа форм нормальных колебаний ее следует отнести к смешанному колебанию углов  $\text{HC}'\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{CH}$  и двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Причем наибольший вклад приходится на деформационное колебание угла  $\text{HC}'\text{N}$ . Заметим, однако, что вклад валентного колебания двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в данную частоту по сравнению с другими частотами в спектре 1,2-полибутадиена наибольший. Полосы в районе  $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  получаются в результате наложения пяти частот из расчета на одно звено. Здесь представлены деформационные колебания углов  $\text{HCN}$  основной цепи, смешанные колебания углов  $\text{C}=\text{CH}$  и  $\text{HC}'\text{N}$  группы  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , смешанное колебание углов  $\text{C}'\text{CH}$ ,  $\text{CCN}$ . Полоса около  $1300\text{ см}^{-1}$  относится к 4 компонентам. Наибольший вклад в данную полосу приходится на деформационные колебания углов  $\text{CCN}$  основной полимерной цепи. Полоса  $1210\text{ см}^{-1}$  — это смешанное колебание углов  $\text{C}'\text{CH}$  с  $\text{CCN}$ . В полосу  $1070\text{ см}^{-1}$  определенный вклад вносит смешанное колебание углов  $\text{C}'\text{CH}$ ,  $\text{C}=\text{CH}$  и деформационное колебание углов  $\text{C}=\text{CH}$ . Поглощение в об-

ласти  $992\text{ см}^{-1}$  отвечает смешанному колебанию выхода двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  из плоскости угла  $\text{CC}'\text{N}$  и изменению двухгранного угла между плоскостями, проведенными через атомы  $\text{CC}'\text{N}$  и  $\text{HC}'\text{N}$ . Полоса  $910\text{ см}^{-1}$  относится к колебанию выхода двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  из плоскости угла  $\text{HC}'\text{N}$ . Частота около  $800\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре 1,2-полибутадиена представляет собой смешанное колебание углов  $\text{CCN}$  и связей  $\text{CC}'$ .

В ИК спектре полиизобутилена полоса в области  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  получается вследствие наложения 13 активных частот, отвечающих валентным СН колебаниям как основной цепи, так и групп  $\text{CH}_3$  из расчета на одно звено. В полосу около  $1470\text{ см}^{-1}$  вносят вклад 8 компонент. Здесь проявляются деформационные колебания углов  $\text{HCN}$ ,  $\text{CCN}$  основной цепи полимера и углов  $\text{HCN}$  групп  $\text{CH}_3$ . Полоса в районе  $1400\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям углов  $\text{HCN}$  групп  $\text{CH}_3$  и смешанным колебаниям углов  $\text{CCN}$ ,  $\text{CCC}'$ , полоса  $1353\text{ см}^{-1}$  — к деформационным колебаниям углов  $\text{CCN}$  основной цепи полиизобутилена. Поглощение в интервале  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  — результат наложения смешанных колебаний углов  $\text{CCN}$ ,  $\text{CC}'\text{N}$ ,  $\text{HC}'\text{N}$ . Полоса в области  $920\text{--}940\text{ см}^{-1}$  представлена деформационными колебаниями углов  $\text{CCN}$  и  $\text{CC}'\text{N}$ . Полоса  $785\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям углов  $\text{CC}'\text{N}$  групп  $\text{CH}_3$ . Здесь проявляется смешанное колебание углов  $\text{CCC}$  и связей  $\text{CC}$  основной полимерной цепи полиизобутилена.

Исследование ИК спектра полибутена-1 показало, что полоса в области  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  получается в результате наложения 14 активных частот, отвечающих валентным СН колебаниям основной цепи и группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  из расчета на одно звено. В полосу около  $1470\text{ см}^{-1}$  вносят вклад 8 компонент. Здесь проявляются в основном деформационные колебания углов  $\text{HCN}$ ,  $\text{HC}'\text{N}$ ,  $\text{CCN}$ . Полосы  $1330\text{ см}^{-1}$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  отвечают смешанным колебаниям углов  $\text{HC}'\text{N}$ ,  $\text{C}'\text{CH}$ ,  $\text{CCN}$ . Полоса  $1222\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям углов  $\text{CCN}$ , а все полосы поглощения в интервале  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  — к смешанным колебаниям углов  $\text{CCN}$ ,  $\text{C}'\text{CH}$ ,  $\text{C}'\text{CH}$ . Полосы в районе  $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  — это деформационные колебания углов  $\text{C}'\text{CH}$  группы  $\text{C}_2\text{H}_5$ , а

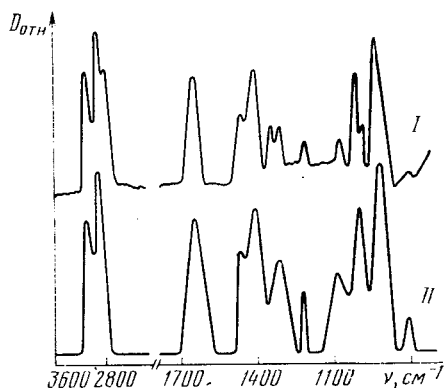


Рис. 4. Экспериментальный (I) и теоретический (II) ИК спектры 1,2-полибутадиена.

Отнесение частот колебаний в спектре синдиотактического 1,2-полибутадиена

№ частотной ветви	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, (D/Å) <sup>2</sup>	Отнесение	№ частотной ветви	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, (D/Å) <sup>2</sup>	Отнесение
1	3108	0,31	$\nu_{C'H}$	22	1336	0,05	$\delta_{HC'H}, \delta_{C=CH}$
2	3108	0,31	»	23	1317	0,1	$\delta_{CCN}$
3	3085	0,33	»	24	1297	0,0	»
4	3085	0,3	»	25	1296	0,69	»
5	3065	0,44	»	26	1270	0,0	$\delta_{CCN}, \delta_{CCC}$
6	3065	0,34	»	27	1265	0,0	$\delta_{CCN}, \delta_{C'CH}$
7	2902	3,21	$\nu_{CH}$	28	1210	0,07	$\delta_{C'CH}, \delta_{CCN}$
8	2890	0,0	»	29	1149	0,0	$\delta_{CCN}$
9	2863	0,86	»	30	1126	0,0	$\delta_{CC'H}, \delta_{C=CH}$
10	2851	0,04	»	31	1123	0,05	$\delta_{CCN}$
11	2838	0,85	»	32	1116	0,0	$\nu_{CC}$
12	2837	0,0	»	33	1082	0,0	$\delta_{CCN}$
13	1643	1,43	$\delta_{HC'H}, \delta_{C=CH}$	34	1072	0,85	$\delta_{CC'H}, \delta_{C=CH}$
			$\nu_{C=C}$				
14	1642	0,09	» » »	35	1041	0,49	$\delta_{C=CH}$
15	1465	0,06	$\delta_{C'CH}, \delta_{CCN}$	36	992	1,0	—
16	1460	0,0	$\delta_{HCN}$	37	992	0,0	—
17	1457	0,16	»	38	910	4,02	—
18	1423	0,5	»	39	910	0,0	—
19	1408	0,05	$\delta_{C=CH}, \delta_{HC'H}$	40	881	0,0	$\nu_{CC'}, \delta_{C=CH}, \delta_{CCN}$
20	1406	1,2	» »	41	834	0,0	$\delta_{CCN}$
21	1344	0,01	$\delta_{HC'H}, \delta_{C=CH}$	42	800	0,09	$\delta_{CCN}, \nu_{CC'}$

полоса 770 см<sup>-1</sup> — углов CCH и C'C'H.

Анализ результатов расчета исследуемых полимеров в первом приближении показывает, что наибольшие поправки к частотам колебаний наблюдаются в блоках с  $s \approx N/2$ . При изменении индекса  $s$  от  $N/2$  до 1 и  $N$  поправки убывают. Для частот колебаний в блоке с  $s=1$  поправки близки к нулю. Поэтому для полимеров, имеющих трансляционную структуру, значения активных частот (блок с  $s=1$ ) получаются точными уже в нулевом приближении. Для спиральных полимеров поправки к активным частотам могут оказаться значительными, поэтому в случае спиральной конформации полимерной

цепи переход к первому приближению необходим. Для полиизобутилена поправки к некоторым активным частотам ( $s=37$ ) были порядка 30—60 см<sup>-1</sup>, а для полибутена-1 ( $s=54$ ) порядка 10 см<sup>-1</sup>.

Отметим, что ранее теоретические расчеты ИК спектров (частот и интенсивностей) 1,2-полибутадиена и полиизобутилена не проводились. Расчет частот колебаний для 5 различных спиральных конформаций полибутена-1 (3<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 7<sub>2</sub>, 11<sub>3</sub> и 4<sub>1</sub>) выполнен авторами работы [8]. Расчеты интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах полибутена-1 нам не известны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. — 2. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977. — 3. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1979. — 4. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Калинин А. Н. Программы для расчета колебательных спектров полимеров и кристаллов. Депон. ВИНТИ, 1982,

№ 4164—82 деп. — 5. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований. 1929—1970. М.: Наука, 1980. — 6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. — 7. Binder J. L. — J. Polym. Sci., 1963, A, vol. 1, p. 47—58. — 8. Cornell S. W., Koenig J. L. — J. Polym. Sci., 1969, A, vol. 7, p. 1965—1982.

Статья поступила 2 апреля 1984 г.

SUMMARY

The article contains the calculation and analysis of infra-red spectres of 1,2-polybutadiene, polyisobutadiene and polybuten-1 in zero and first approximations of the IRS-polymers theory, and shows the possibility of its effective utilization in the study of IR-spectres of polymeres.