

УДК 539.194:681.3.06

**РАСЧЕТЫ ИК СПЕКТРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА,
ПОЛИВИНИЛФОРМИАТА, ПОЛИАКРИЛОВОЙ
И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

А. Н. КАЛИННИКОВ, Л. А. ГРИБОВ
(Кафедра физики)

Широкое практическое применение полимерных материалов требует знания их свойств и поведения в различных условиях. Многие важнейшие характеристики полимеров являются в конечном счете функциями их молекулярного строения.

Поэтому особый интерес приобретает детальное исследование строения и свойств полимеров на молекулярном уровне, что может быть осуществлено, в частности, при использовании методов ИК спектроскопии. Для этого необходима полная ин-

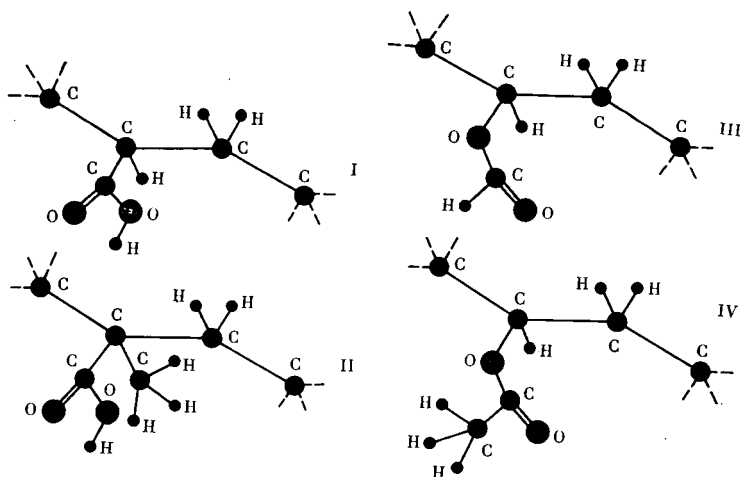


Рис. 1. Повторяющиеся звенья полимеров.

I — полиакриловая кислота; *II* — полиметакриловая кислота; *III* — поливинил-формат; *IV* — поливинилацетат.

терпретация спектра, что в свою очередь, требует проведения теоретического анализа не только частот, но и интенсивностей полос поглощения. Более того, поскольку для полимеров типичны многочисленные перекрытия достаточно интенсивных полос поглощения, то расчет должен быть доведен до построения полной кривой спектрального распределения коэффициента поглощения, которую уже непосредственно можно сопоставлять с экспериментальным спектром.

В работе [2] был предложен метод расчета колебательных спектров полимеров, основанный на формировании матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных, отражающих периодичность структуры макромолекул. Задача решается в два этапа. На первом этапе определяются частоты колебаний в нулевом приближении теории, вычисляются интенсивности частот колебаний и строится теоретический ИК спектр исследуемого полимера, на втором этапе выполняется переход к первому приближению, в котором учиты-

ваются наиболее сильные взаимодействия из ранее отброшенной части.

Для расчета ИК спектров полимеров как в нулевом, так и в первом приближении теории был создан специальный комплекс программ [4] для ЕС ЭВМ.

В данной работе излагаются результаты расчетов ИК спектров 4 полимеров, структура которых предполагалась изотактической [6]. Повторяющиеся звенья полимеров, принятые для расчета, изображены на рис. 1. Они содержат одну лишнюю координату растяжения связи [5]. Геометрические параметры выбирались на основании работ [1, 3, 7]. Для данных полимеров одно звено цепи получается из другого путем простой трансляции. В этом случае, согласно правилам отбора, активными в ИК спектре будут частоты при $s=1$. Силовые постоянные и электрооптические параметры взяты из [1, 3].

Для большего соответствия вычисленных и экспериментальных спектров выбранные силовые постоянные и электрооптические параметры были несколько изменены.

Тот факт, что при использовании совокупности параметров, лишь незначительно измененных по сравнению с параметрами малых молекул, удалось получить близкие экспериментальные и теоретические спектры, показывает, что свойства химических связей в полимерах аналогичны свойствам сходных химических связей в малых молекулах. Стало быть, характер химических связей в полимерах определяется лишь ближайшим порядком, что согласуется с имеющимися данными [2].

В результате расчета в нулевом приближении для каждого полимера (число звеньев рассматриваемых цепей во всех случаях принималось равным 80) были построены частотные ветви и получены аналитические формулы для них, проанализировано распределение частот колебаний по частотному диапазону, вычислены интенсивности частот колебаний, а также построены теоретические кривые спектрального распределения коэффициента поглощения в колебательных спектрах. За-

Максимальные значения поправок к некоторым частотам нулевого приближения для изучаемых полимеров при разных значениях индекса s ($\Delta\nu$, см^{-1})

s	Поливинил-формат	Полиакриловая кислота	Поливинилацетат	Полиметакриловая кислота
1	0	0	0	0
9	1	1	1	1
17	40	3	20	10
25	46	45	55	30
33	53	45	85	38
41	60	50	92	40
49	58	46	81	36
57	53	21	50	18
65	31	3	8	6
73	2	1	2	1

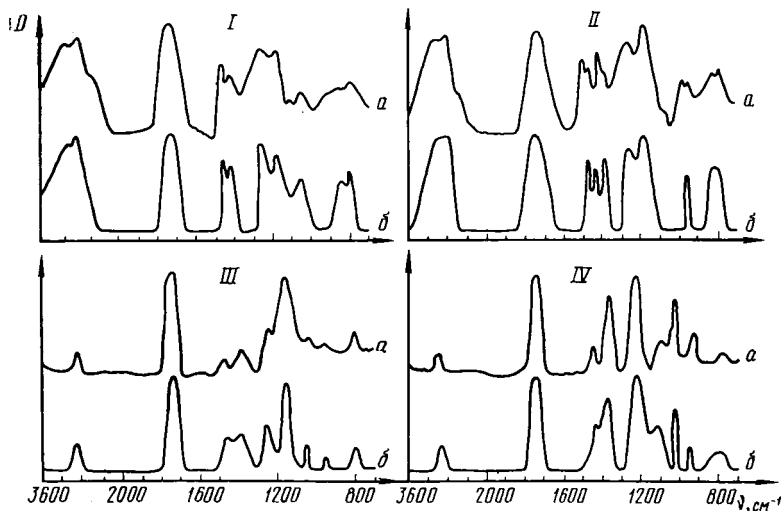


Рис. 2. Экспериментальные (а) и теоретические (б) ИК спектры полимеров.

Обозначения те же, что на рис. 1.

тем расчет был произведен в первом приближении. Примеры типичных поправок к частотам нулевого приближения при переходе к первому приближению приведены в таблице.

Чем выше частота, тем меньше поправка к ней при переходе к первому приближению. Для частот порядка 2000 см^{-1} и более уже в нулевом приближении значение частоты почти точное (поправка к этим частотам не превышает 1–2 см^{-1}). Поэтому, говоря о поправках, мы будем иметь в виду частоты от 700 до 2000 см^{-1} .

Из приведенных данных следует, что максимальные поправки к частотам нулевого приближения наблюдаются в блоках с $s \approx N/2$. При изменении s от $N/2$ к 1 и N значения поправок постепенно уменьшаются. Поправки к частотам в каждом блоке колеблются от нуля до максимума, что вполне соответствует общим выводам теории спектров полимеров [2].

Так, для полиакриловой кислоты в блоке с $s = 41$ ($s \approx N/2$) поправки к частотам нулевого приближения 1396, 1365, 1257, 1201, 1119, 1101, 983, 925 и 830 см^{-1} равнялись соответственно 12, 50, 29, 14, 18, 21, 17, 11 и 8 см^{-1} , а для остальных частот — не превышали 1 см^{-1} . В случае поливинилацетата для $s = 41$ поправки к частотам 1439, 1372, 1261, 1226, 1199, 1150, 1068, 907 и 846 см^{-1} соответственно составляли 20, 36, 27, 92, 5, 42, 26, 19 и 18 см^{-1} , для остальных частот — не более 1 см^{-1} . Только для одной частотной ветви имелись поправки порядка максимальных. Для остальных частотных ветвей они были меньше половины максимальной. Практически уточняется приблизительно половина частотных ветвей полимера, остальные частотные ветви точно вычисляются уже в нулевом приближении. Аналогичная картина характерна для полиметакриловой кислоты и поливинилформата.

На рис. 2 представлены экспериментальные [8] и теоретические ИК спектры изучаемых соединений.

ИК спектры полиакриловой кислоты (рис. 2, I). Изображенные на рисунке одиночные полосы поглощения на самом деле являются сложными, они получены при наложении нескольких индивидуальных компонент. Это справедливо также для ИК спектров полиметакриловой кислоты, поливинилацетата и поливинилформата.

Полоса в области 2600–3600 см^{-1} в ИК спектрах полиакриловой кислоты образуется путем наложения сильной полосы, отвечающей валентному ОН колебанию, и полос, соответствующих валентным СН колебаниям. Частота 1730 см^{-1} относится к валентному колебанию двойной связи С=О. Полосы в районе 1400–1450 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям углов НСН и ССН. Интенсивные полосы в области 1150–1300 см^{-1} получены в результате наложения полос, отвечающих деформационным колебаниям углов ССН и СОН. Частота 1045 см^{-1} относится к деформационному колебанию угла ССН. В области 800–900 см^{-1} являются деформационные колебания угла ОС=О и колебания выхода двойной связи С=О из плоскости угла ССО.

ИК спектр полиметакриловой кислоты (рис. 2, II). Широкая полоса в районе 2600–3600 см^{-1} является результатом наложения интенсивной полосы валентного ОН колебания, соответствующих валентным СН колебаниям полимерной цепи, и полос валентных СН колебаний в группе CH_3 . Частота 1730 см^{-1} относится к валентному колебанию двойной связи С=О. Полосы в области 1350–1500 см^{-1} образованы путем суммирования группы полос, отвечающих деформационным колебаниям углов НСН в группе CH_3 . Полоса 1265 см^{-1} получена вследствие деформационных колебаний угла ССН основной цепи, угла СОН и углов ССН группы CH_3 , полоса 1175 см^{-1} связана с деформационными колебаниями угла СОН и углов НСН основной цепи полимера. В районе 950 см^{-1}

проявляются деформационные колебания углов ССН в группе СН₃.

Деформационные колебания угла ОС=О, колебания выхода двойной связи С=О из плоскости угла ССО и деформационные колебания углов ССН основной цепи дают полосу в районе 800 см⁻¹.

ИК спектр поливинилформата (рис. 2, III). Частоты в области 2850—2950 см⁻¹ относятся к валентным СН колебаниям основной цепи и к валентному СН колебанию. Частота 1730 см⁻¹ отвечает валентному колебанию двойной связи С=О. Полоса в районе 1440 см⁻¹ образована в результате деформационных колебаний углов НСН и НСО. В области 1380 см⁻¹ проявляются деформационные колебания углов ССН, НСО, НС=О. Частота 1240 см⁻¹ относится к деформационному колебанию углов ССН основной цепи полимера. Интенсивная полоса в районе 1100—1200 см⁻¹ является следствием наложения группы частот, отвечающих деформационным колебаниям углов НСО, ССН и колебаниям выхода двойной связи С=О из плоскости угла НСО. Наибольший вклад здесь дает деформационное колебание угла НСО. Частота 1036 см⁻¹ относится к валентному СС колебанию, частота 927 см⁻¹ — к деформационному колебанию угла НСО. Деформационное колебание угла ОС=О проявляется в области 800 см⁻¹.

ИК спектр поливинилацетата (рис. 2, IV). Полоса в районе 2850—3050 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям СН связей основной цепи и валентным колебаниям СН связей группы СН₃. Частота 1730 см⁻¹ относится к валентному колебанию двойной связи С=О. В области 1400—1500 см⁻¹ проявляются деформационные колебания углов НСН основной це-

пи и деформационные колебания углов НСО и ССН. Полоса 1380 см⁻¹ получена в результате деформационных колебаний углов НСН и ССН группы СН₃. Область 1200—1300 см⁻¹ заполнена частотами, соответствующими деформационным колебаниям углов ССН, ССС основной цепи поливинилацетата и углов ОС=О, СС=О. Основной вклад в результирующую интенсивную полосу здесь дают деформационные колебания углов ОС=О и СС=О. В районе 1130 см⁻¹ располагаются частоты деформационных колебаний углов ССН основной цепи и углов ССН группы СН₃. Частота 1016 см⁻¹ связана с деформационными колебаниями углов ССН группы СН₃ полимера. Деформационные колебания углов НСО и колебания выхода двойной связи С=О из плоскости угла ССО проявляются в области 800 см⁻¹.

Выводы

1. В нулевом и первом приближениях теории произведены расчеты колебаний цепей поливинилацетата, поливинилформата, полиакриловой и полиметакриловой кислот. Показано, что переход к первому приближению для некоторых частот может быть значительным.

2. На основе параметров, заимствованных из малых молекул, которые содержат аналогичные структурные элементы, построены кривые ИК поглощения для всех рассмотренных полимеров. Хорошее соответствие их экспериментальным кривым демонстрирует не только возможность прогнозирования расчетов спектров сложных систем, но и сходство характеров химических связей полимеров и малых молекул.

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., Калининкова А. Н. Программы для расчета колебательных спектров полимеров и кристаллов. — Депон. ВИНТИ, 1982, № 4164—82 деп. — 5. Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. Расчет ИК спектров полимеров

с использованием библиотеки молекулярных фрагментов. — Журн. прикл. спектр., 1979, т. 30, вып. 1, с. 74—79. — 6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. — 7. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970. М.: Наука, 1980. — 8. Попова Г. С., Тарутинна Л. И., Пирожная Л. Н. и др. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Л.: Химия, 1969.

Статья поступила 4 марта 1983 г.

SUMMARY

The calculation of the vibrational spectra of polyvinylacetate, polyvinylformiate, polyacrylic acid and polymethacrylic acid has been carried out. The article contains comparison of calculated and experimental spectra of polymers, as well as assessment of correction while making originally obtained frequencies more precise.