

К ТЕОРИИ ИК-СПЕКТРОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Х.Ш.АБДУЛОВ

ФТИ им. С.У.Умаров АН РТ, Душанбе

Метод поляризационной ИК-спектроскопии широко применяется для определения физической структуры полимеров (конформаций и ориентаций макромолекул, природы надмолекулярных образований и т.д.). В следствии этого накопилось достаточно много фактов и явлений, которые недостаточно убедительно объясняются существующей теорией ИК-спектров полимеров. К таким явлениям можно отнести зависимость интенсивности в ИК-спектре полимера от его ориентации, температуры, степени растяжения.

Для решения вышеприведенных задач теория ИК-спектров обобщается таким образом, чтобы учесть специфику ориентированных полимеров.

Предложенная теория, учитывая характерные особенности полимеров, основывается на следующих допущениях:

1. Колебание неупорядоченной макромолекулы распадается на колебания её частей – сегментов, имеющих различную длину и конформацию.

2. Частоты, формы нормальных колебаний сегментов и производные от дипольного момента сегмента по нормальной координате известны. Они вычисляются по известной методике, если заданы геометрические параметры, силовые постоянные и электрооптические параметры сегмента [1,2].

3. Спектр поглощения полимера является суммой спектров поглощений сегментов. Получены формулы для интенсивности поляризованных полос поглощений. Интенсивности спектров поглощения для случаев параллельно и перпендикулярно поляризованного излучения определяются формулами:

$$I_{\parallel}(v_i) = (\pi/2c) \sum |\partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n|^2 (1 - \cos^2 \theta_{sm}^n) + \sum |\partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n|^2 (3 \cos^2 \theta_{sm}^n - 1) \langle \cos^2 \chi \rangle v_i, (1)$$

$$I_{\perp}(v_i) = (\pi/4c) \sum |\partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n|^2 (1 + \cos^2 \theta_{sm}^n) - \sum |\partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n|^2 (3 \cos^2 \theta_{sm}^n - 1) \langle \cos^2 \chi \rangle v_i, (2)$$

$$\langle \cos^2 \chi \rangle v_i = \int_0^{\pi} \rho_{vi}(T, \chi) \cos^2 \chi \sin \chi d\chi / \int_0^{\pi} \rho_{vi}(T, \chi) \sin \chi d\chi, (3)$$

где $I_{\parallel}(v_i)$ и $I_{\perp}(v_i)$ – соответственно интенсивности параллельно и перпендикулярно поляризованных полос поглощения, c – скорость

света в вакууме, $\left| \partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n \right|$ - норма вектора производного от дипольного момента n-го сегмента по s-ой нормальной координате m-ой частотной ветви, Q_{sm}^n - угол, который осью сегмента составляет с вектором $\partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n$, χ - угол между осью сегмента и оси растяжения (вытяжки), $\rho_{v_i}(T, \chi)$ - функция распределения ориентации сегментов, нормальные колебания которых дают вклад в полосу поглощения v_i .

Суммирование в формулах (1), (2) проводится по тем нормальным колебаниям сегментов, частота ν_{sm}^n которых лежат в интервале $(\nu_i - \Delta\nu_i, \nu_i + \Delta\nu_i)$, где $\Delta\nu_i$ - ширина полосы ν_i .

Интересно отметить, что интенсивность полос поглощения удовлетворяют следующему правилу:

$$I(\nu_i) = (I_{\parallel}(\nu_i) + 2I_{\perp}(\nu_i))/3 = (\pi\pi/3c) \left| \partial \mu_n / \partial Q_{sm}^n \right|^2, \quad (4)$$

где $I(\nu_i)$ -интенсивность полосы поглощения, когда падающее излучение неполяризовано.

Вообще, установить аналитическую форму функции распределения $\rho_{v_i}(T, \chi)$ в данный момент представляется невозможным, хотя отметим, что функция распределения ориентации сегментов для некоторой упрощенной модели полимера в работе [3] найдена в виде разложения по полиномам Лежандра. Не смотря на это, можно, основываясь на формуле (3), получить наиболее общие свойства $\langle \cos^2 \chi \rangle_{v_i}$. Действительно, при полной беспорядочной ориентации сегментов в структурном элементе (кристаллите, аморфной области и т.д.) $\rho_{v_i}(T, \chi)$ не зависит от χ , тогда из формулы (3) нетрудно получить, что $\langle \cos^2 \chi \rangle_{v_i} = 1/3$, а при полной ориентационной упорядоченности сегментов $\langle \cos^2 \chi \rangle_{v_i} = 1$. При изменении ориентации структурного образования, характеризуемого полосой поглощения ν_i полимера, от полностью неупорядоченной до полностью упорядоченной $\langle \cos^2 \chi \rangle_{v_i}$ изменяется от 1/3 до 1.

Величина $\langle \cos^2 \chi \rangle_{v_i}$ является мерой степени ориентации структурного образования полимера характеризуемой полосой

поглощения ν_i и функцией от степени растяжения. Необходимо отметить, что при растяжении (деформации) полимера $\langle \cos^2 \chi \rangle \nu_i$ по-разному зависит от степени растяжения, и эта зависимость является отображением ориентационного отклика структурных элементов на внешние воздействия.

Из формул (1) и (2) видно, что в полосу поглощения могут внести вклад не одно нормальное колебание, и следовательно отнесение полос поглощения к одним или к другим атомным группировкам можно только на основе вычисления интенсивности полос поглощений. Формулы (1) и (2) позволяют вычислить интенсивность полос поглощений в ИК-спектре полимера, моделировать изменения интенсивности полос поглощений, а на основе их анализа, и изменения ориентации полимера в процессе растяжения.

ЛИТЕРАТУРА

Грибов Л. А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М. 1981. 340 с.

Грибов Л. А., Дементьев В.А., Калинин А.Н. Программы для расчета колебательных спектров полимеров и кристаллов. Деп. в ВИНТИ, № 4162-82.

Roe R.J., Krigbaum W.R. // J.Appl. Phys. 1964, v.35, №7, p.2215-2219