

С. Н. ЖУРКОВ и Б. Я. ЛЕВИН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ ЗАСТЕКЛОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 9 III 1950)

Настоящее исследование спектров поглощения органических стекол при застекловании предпринято с целью выяснения молекулярных изменений в стекле в температурной области превращения из жидкого в твердое состояние. В работе исследовалось спектральное поглощение фенолфталеина $[C_{20}H_{14}O_2(OH)_2]$, глюкозы $[C_6H_7O(OH)_5]$ и фенол-формальде-

гидной смолы $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \end{array} \right]_n$. Эти

соединения являются типичными стеклообразующими веществами и неоднократно служили объектами при изучении стеклообразного состояния. Первые два представляют собой мелкокристаллические порошки, которые при охлаждении из расплава образуют стекло. Третье вещество получается в результате реакции фенола с формальдегидом в виде хрупкой аморфной массы.

Спектры поглощения перечисленных веществ исследовались нами в близкой инфракрасной области (1,2 — 1,8 μ) при температурах от 0 до 150°. Этот температурный интервал охватывает область существования их как в жидком, так и стеклоподобном состоянии.

Краткое описание спектрофотометрической установки дано в работе (1).

Результаты измерений поглощения фенолфталеина представлены на рис. 1. При 0° (кривая 1) в спектре наблюдаются три полосы: около 1,44, 1,55 и 1,69 μ . Поглощение в области 1,44 и 1,55 μ обусловлено колебаниями OH-групп, соответственно, в „свободном“ и „свя-

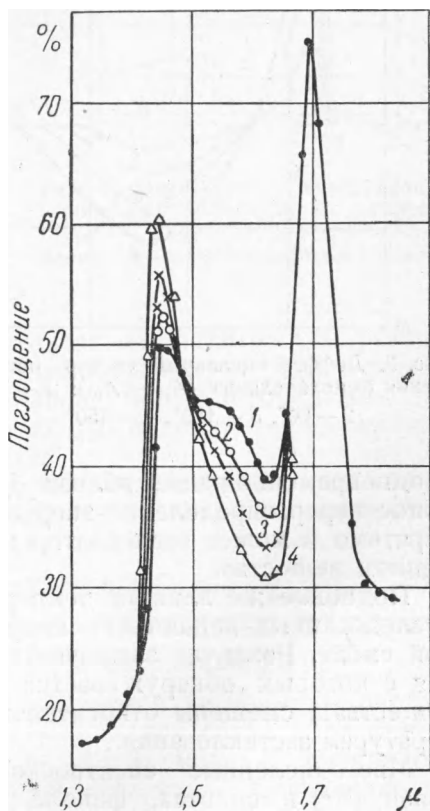


Рис. 1. Спектр поглощения аморфного фенолфталеина: 1 — 0°, 2 — 90°, 3 — 120°, 4 — 150°

занном" состояниях. Максимум при $1,69 \mu$ отвечает одной из высших гармоник колебаний СН-связи бензольного ядра.

Положение и интенсивность указанных полос в спектре стекло-видного фенолфталеина остаются неизменными при нагревании от 0 до $50-60^\circ$. При дальнейшем повышении температуры спектр ОН-групп начинает закономерно изменяться (кривые 2, 3, 4). Максимум при $1,44 \mu$, принадлежащий колебаниям „свободных“ ОН-групп, возрастает, в то время как интенсивность соседней полосы „связанных“ ОН-групп ($1,55 \mu$) уменьшается.

Изменение температуры не влияет на колебания СН-связей, максимум поглощения которых остается постоянным во всем диапазоне исследованных температур.

Чтобы точнее проследить за изменениями в спектре ОН-групп, результаты наблюдений целесообразно представить в виде дифференциальных кривых, на которых поглощение при 0° для разных длин волн принято за начало отсчета.

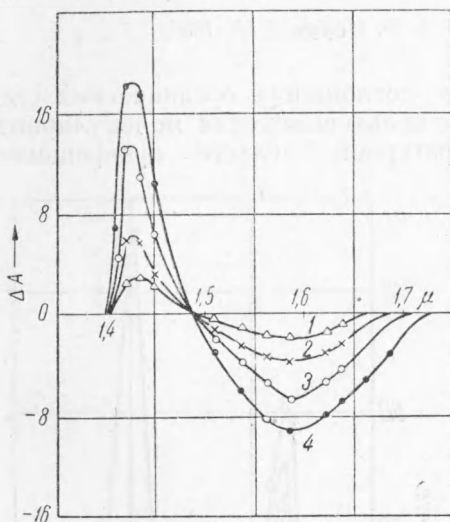


Рис. 2. Дифференциальный спектр поглощения фенолфталеина ($A_{\lambda} - A_0$): 1 — 70° , 2 — 90° , 3 — 120° , 4 — 150°

и одновременно падает вблизи $1,58 \mu$ (отрицательные значения ΔA). Такое перераспределение энергии в спектре при застекловании вполне обратимо и может быть повторено многократно нагреванием и охлаждением вещества.

Подобное же влияние температуры имеет место и в двух других исследованных веществах: аморфной глюкозе и фенолформальдегидной смоле. Различие заключается лишь в том, что температуры, начиная с которых обнаруживается изменение интенсивности в разных веществах, смещены относительно друг друга соответственно их температурам застеклования.

Многочисленные спектроскопические исследования водородной связи ($2-5$) в спиртах, феноле, анилине и воде дают возможность объяснить наблюдаемые нами изменения в спектре образованием водородных мостиков между молекулами стеклообразующего вещества. При нагревании происходит распад ассоциированных групп, в результате чего концентрация „свободных“ гидроксильных групп в веществе увеличивается.

Данные спектрального поглощения позволили количественно оценить концентрацию „свободных“ и „связанных“ ОН-групп на разных стадиях образования стекла. Действительно, отношение оптических

плотностей $D_{\text{своб}}/D_{\text{связ}}$ при температуре t может быть найдено из уравнения

$$\frac{D_{\text{своб}}}{D_{\text{связ}}} = \frac{\alpha}{\alpha'} \frac{n}{1-n}, \quad (1)$$

в котором α и α' — коэффициенты поглощения в максимуме для колебаний ОН-групп в „свободном“ и „связанном“ состояниях, а n и $(1-n)$ — их относительные концентрации.

При возрастании температуры на Δt концентрация „свободных“ и „связанных“ групп соответственно увеличивается на Δn и $-\Delta n'$. Полагая, что в малом температурном интервале Δt коэффициенты α и α' остаются постоянными, получим для $\Delta D_{\text{своб}}/\Delta D_{\text{связ}}$ следующее выражение:

$$\frac{\Delta D_{\text{своб}}}{\Delta D_{\text{связ}}} = -\frac{\alpha}{\alpha'} \frac{\Delta n}{\Delta n'}.$$

В последнем уравнении $\left| \frac{\Delta n}{\Delta n'} \right| = 1$, так как разрыв $\Delta n'$ водородных мостиков дает такое же количество „свободных“ гидроксильных. Следовательно:

$$\frac{\Delta D_{\text{своб}}}{\Delta D_{\text{связ}}} = -\frac{\alpha}{\alpha'}. \quad (2)$$

Подставляя значение α/α' в уравнение (1) и решая его относительно n , окончательно получим:

$$n = \frac{1}{1 - \frac{\Delta D_{\text{своб}}}{\Delta D_{\text{связ}}} \cdot \frac{D_{\text{своб}}}{D_{\text{связ}}}}. \quad (3)$$

Эта формула справедлива, если наложение полос поглощения невелико и им можно пренебречь.

Пользуясь уравнением (3), можно было вычислить для разных температур концентрацию „свободных“ гидроксильных групп в фенолфталеине, глюкозе и фенолформальдегидной смоле. Необходимые для расчета величины $\Delta D_{\text{своб}}/\Delta D_{\text{связ}}$ и $D_{\text{своб}}/D_{\text{связ}}$ находились из кривых спектрального поглощения этих веществ.

Из рис. 3 видно, что n претерпевает значительные изменения. При охлаждении концентрация „свободных“ ОН-групп непрерывно убывает вплоть до полного превращения вещества в стекло.

Воспользовавшись уравнением бимолекулярной реакции $\frac{n^2}{1-n} = Ae^{-u/RT}$, можно было убедиться в том, что найденная зависимость n от температуры подтверждается. Действительно, в координатах $\lg \frac{n^2}{1-n} - \frac{1}{T}$ полученные на опыте величины n укладываются на прямую (рис. 4), наклон которой дает значение энергии водородной связи U . В фенолфталеине, глюкозе и фенолформальдегидной смоле U получилось равной, соответственно, 4400, 4700, 4300 мкал/моль. Совпадение по величине с данными, полученными другими методами, подтверждает правильность концентрационной зависимости (рис. 3), определенной спектроскопическим методом. Прямолинейная зависимость $\lg \frac{n^2}{1-n}$ от $\frac{1}{T}$, как можно видеть на рис. 4, оправдывается до температуры полного отвердевания стекла. Ниже этой температуры термодинами-

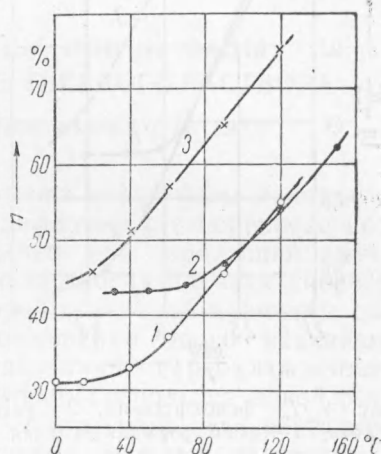


Рис. 3. Зависимость концентрации „свободных“ ОН-групп от температуры: 1 — в глюкозе, 2 — в фенолфталеине, 3 — в фенолформальдегидной смоле

ческое равновесие между „свободными“ и „связанными“ группами перестает устанавливаться, вещество переходит в неравновесное закаленное состояние.

В твердом стекле большая часть гидроксильных групп (60—70%) оказывается включенной в водородную связь. Это соответствует тому,

что каждая молекула в среднем соединена 2—3 своими ОН-радикалами с окружающими ее соседями. Подобная система взаимосвязанных молекул образует беспорядочную сетку, которая распадается при нагревании и создается вновь при охлаждении.

Распад и образование водородных мостиков, наблюдаемые спектроскопическим путем, являются, по нашему мнению (6), основой молекулярного механизма застеклования. Резкое нарастание вязкости в переходном интервале на 12—13 порядков, предшествующее отвердеванию стекла, естественно объясняется рассматриваемым механизмом. Чем гуще сетчатая структура, обусловленная межмолекулярными связями, тем больше она будет ограничивать подвижность молекул. Взаимные перемещения станут все более и более затрудненными, пока, наконец, практически не прекратятся вовсе. Вязкость достигнет огромной величины 10^{12} — 10^{13}

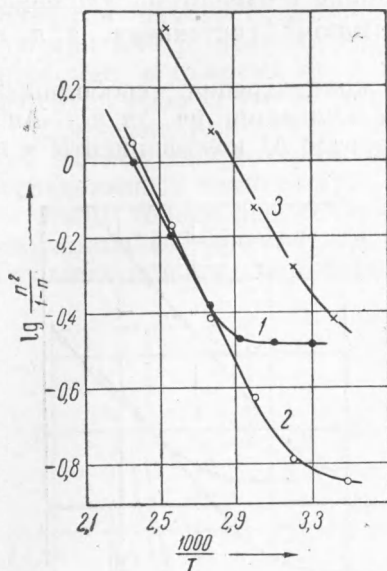


Рис. 4. 1 — фенолфталеин, 2 — глюкоза, 3 — фенолформальдегидная смола

пуаз, при которой поведение переохлажденной жидкости станет неотличимо от твердого тела. Можно предполагать, что сетчатая структура сможет образоваться и при отсутствии водородной связи, за счет межмолекулярных взаимодействий иной природы.

Зависимость n от t (рис. 3) позволила также приблизительно оценить энергию, затрачиваемую в переходной области на разрушение водородных связей, и сравнить ее со скачком теплоемкости при переходе твердого стекла в жидкость. Из числа изученных нами веществ теплоемкость измерена только для глюкозы (7).

По непосредственным измерениям скачок теплоемкости равен 0,20 мкал/моль·град. Вычисленная же величина оказалась довольно близкой и равной 0,25 мкал/моль·град.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Журков и Б. Левин, ДАН, 67, 89 (1949). ² Г. Ландсберг и Г. Малышев, ДАН, 18, № 8 (1938). ³ М. Батуев, Усп. хим., 10, 416 (1941). ⁴ Н. Ярославский, ЖФХ, 22, 265 (1948). ⁵ I. Errera and H. Sack, Trans. Farad. Soc., 34, 128 (1938). ⁶ С. Журков, ДАН, 47, 493 (1945). ⁷ G. Parks, S. Thomas and W. Gilkey, Jour. Phys. Chem., 34, 2028 (1930).