

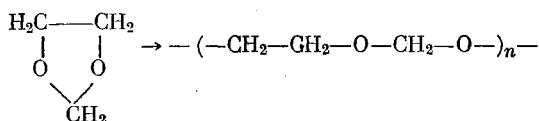
УДК 678.55:678.01:53

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
СТРУКТУРА ПОЛИДИОКСОЛАНА

Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян

В течение последних лет в научной литературе появился ряд работ, посвященных полимеризации 1,3-диоксолана с образованием высокомолекулярного полимера [1, 2], однако совершенно отсутствуют какие-либо данные относительно строения молекул и кристаллической структуры полидиоксолана (ПДО). Данная работа посвящена изучению этого вопроса.

ПДО был получен катионной полимеризацией 1,3-диоксолана [2] в жидкой фазе \*



и имел молекулярный вес около 40 000.

Экспериментальные результаты изучения  
ИК- и ЯМР-спектров ПДО

На рис. 1 и в табл. 1 приведен ИК-спектр ориентированной пленки ПДО, полученной горячим прессованием при  $60 \div 70^\circ$  или высаживанием полимера из раствора в толуоле. Пленку ориентировали одноосным растяжением в 4–5 раз с дальнейшей

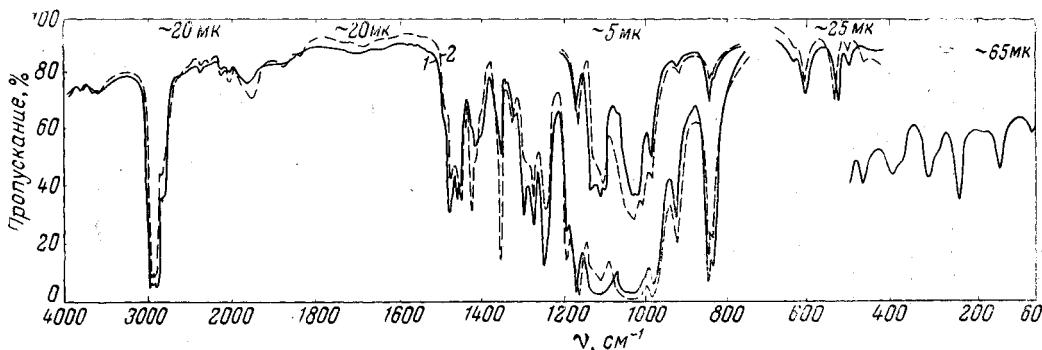


Рис. 1. ИК-спектр полидиоксолана в поляризованном излучении. Электрический вектор излучения перпендикулярен (1) и параллелен (2) направлению растяжения

выдержкой под нагрузкой в течение суток. Спектры в области  $60 \div 4000 \text{ см}^{-1}$  снимали на спектрометрах EPIs, (призма NaCl), FIS-1 и модель 125 (дифракционные решетки) фирмы «Хитачи» с использованием поляризатора из AgCl в случае призмен-

\* Полимер для исследований был любезно предоставлен Г. В. Раковой и Л. А. Харитоновой [2], за что авторы приносят им благодарность.

ного прибора или поляризационных свойств решеток. В области  $60-400 \text{ см}^{-1}$  поляризационных измерений провести не удалось.

На рис. 2 приведена текстуррентгенограмма одноосно ориентированного образца ПДО. Рентгенограмма получена в камере РКВ-86 на цилиндрическую пленку с использованием фильтрованного Си- $K_{\alpha}$  излучения.

Так как мы имеем дело с кристаллическим полимером, то можно думать, что в процессе полимеризации происходит регулярное присоединение мономерных единиц друг к другу (например, «голова к хвосту»). Однако, как известно, регулярность такого присоединения может легко нарушаться за счет реакции «передачи цепи с разрывом» [3] или некоторых других химических реакций в системе [4].

Данные о регулярности присоединения мономерных единиц в случае ПДО можно легко получить из спектров ЯМР высокого разрешения. На рис. 3 приведен спектр ЯМР (спектр получен на спектрометре ЗН-60) раствора ПДО в  $\text{CHCl}_3$ , где видны сигналы от протонов только двух типов *a* и *b*

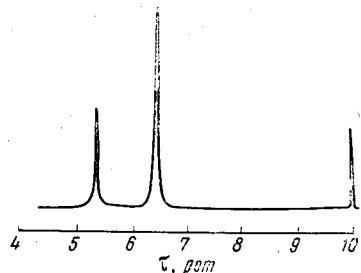
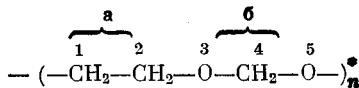


Рис. 3. ЯМР-спектр высокомолекулярного ПДО в  $\text{CHCl}_3$



Если бы в системе протекали побочные химические реакции [3, 4], приводящие к образованию некоторого количества полиэтиленгликолевых и поликсигидрофениловых блоков, то это должно было бы привести к появлению новых сигналов в спектре ЯМР, что не наблюдается на опыте.

**Симметрия изолированной цепочки ПДО.** Как известно, общий вид колебательного спектра молекулярного кристалла определяется строением

Таблица 1

ИК-спектр кристаллического полидиоксолана

Частота, $\text{см}^{-1}$	Поляризация	Относительная интенсивность									
2984	±?	пл	1297	±	ср	1478*			988	≡	сл
2962	±	с	1278	±	»	1476			921	≡	ср
2944	±	»	1249	±	с	1473	±	ср	847*	±	с
2930	±	»	1238	±?	пл	1469			838	±	
2912	±	»	1195	==?	ср	1460	±	ср	640**	±	оч. сл
2895?	±	пл	1173	±	оч. с	1450	==	»	619	±	сл
2886	±	с	1171	==	»	1435?	==	оч. сл	535	==	»
2870?	±	пл	1140	±	оч. с	1425	==	ср	530	±	»
2828	±	ср	1123	±	»	1413	==	»	509	±	»
2810	±?	»	1109	±	»	1402	±	пл	470	==	оч. сл
2783	±	»	1100	±?	»	1363*	±?	пл	394	==	»
2754	±	»	1050	==	»	1358	==	с	375	±	пл
2754	оч. сл	1035	==	»	»	1339**	==?	оч. сл	312	оч. сл	пл
2723	—	»	1021	==	»	1329	==?	»	292	—	пл
1495	±	пл	1008	==	»	1321	==?	»	243	—	сл
									143	—	оч. сл
									72	—	»

С б о з а ч е н и я: с — сильная; сл — слабая; оч. с — очень сильная; оч. сл — очень слабая; ср — средняя; пл — плечо, ± — полоса поляризована соответственно перпендикулярно и параллельно направлению вытяжки.

\* Полоса расщеплена из-за межмолекулярных взаимодействий.

\*\* Возможно, относится к колебаниям полимера в аморфной фазе.

отдельных молекул, образующих этот кристалл, а межмолекулярные взаимодействия — суть возмущения, приводящие к сдвигу и расщеплению не-

\* Цифры 1—5 над формулой указывают порядковый номер атома скелета внутри мономерной единицы.

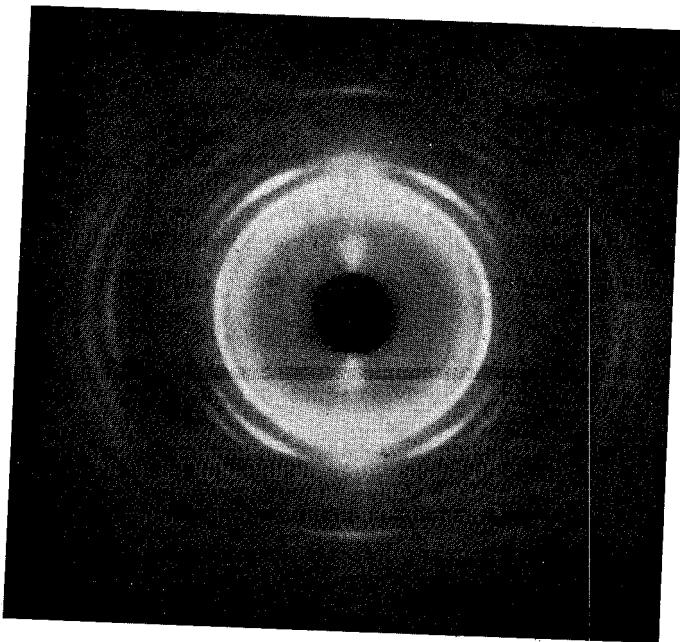


Рис. 2. Рентгенограмма ориентированного ПДО

которых полос поглощения, характерных для спектра изолированной молекулы [5]. Такой подход к рассмотрению колебательного спектра ПДО, как показывает анализ нормальных колебаний некоторых полиэфиров, сходных по своему строению с ПДО, вполне оправдан [6, 7].

Симметрия цепи определяется способом размножения одной мономерной единицы вдоль особого направления — оси цепи [8, 9]. Для бесконечной изолированной цепи кристаллического ПДО возможны два случая: скелет полимерной цепи образует спираль или плоский зигзаг.

В наиболее общем случае — случае спирали, возможны так же два варианта:

1. Линейная группа  $s_m$  [10], цепь представляет собой спираль из  $r$  мономерных единиц, которые дают  $q$  витков в периоде идентичности полимера. Единственным элементом симметрии является винтовая ось, совпадающая с осью цепи. Правила отбора и поляризация полос поглощения в колебательном спектре могут быть найдены из рассмотрения циклической фактор-группы  $C(2\pi q/p)$ , изоморфной точечной группе  $C_p$  [11]. В табл. 2 приведены типы симметрии, число нормальных колебаний и правила отбора для молекулы ПДО в случае линейной группы  $s_m$ .

Таблица 2

Типы симметрии, число нормальных колебаний и правила отбора для кристаллического ПДО в случае циклической фактор-группы  $C(2\pi q/p)^*$

$C(2\pi q/p)$	$N_i$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	Поляризация	Отбор	
						ИК	КР
$A (\delta = 0)$	31	6	12	13	$\pi$	акт.	акт.
$E_1 (\delta = \theta)$	32	6	12	14	$\sigma$	акт.	акт.
$E_2 (\delta = 2\theta)$	33	6	12	15	—	запр.	акт.
$E_{(p-1)/2}$	33	6	12	15	—	запр.	запр.

Обозначения:  $N_i$  — общее число нормальных колебаний цепи ПДО без трансляций и поворотов цепи как целого;  $n_1$  — число валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$ ;  $n_2$  — число всех типов деформационных колебаний групп  $\text{CH}_2$ ;  $n_3$  — число всех типов колебаний скелета цепи;  $\delta$  — разность фаз между колебаниями одинаковых химических групп в соседних мономерных единицах;  $\theta = 2\pi q/p$ .  $\pi$  и  $\sigma$  — колебания поляризованы соответственно параллельно и перпендикулярно относительно оси цепи; КР — комбинационное рассеяние; акт. — колебание активно, запр. — колебание запрещено в спектре.

\* При теоретико-групповом анализе нормальных колебаний, вообще говоря, следует различать случаи четного и нечетного  $p$ . При четном  $p$  появляются колебания типа симметрии В, которые, однако, неактивны в ИК-спектрах и поэтому в нашем случае этим различием можно пренебречь [11].

2. Линейная группа  $s_2$ . Молекула представляет собой спираль из  $r$  мономерных единиц и  $q$  витков в периоде. Кроме винтовой оси имеются оси второго порядка  $C_2$ , проходящие перпендикулярно винтовой оси через атом углерода 4 и середину связи С—С, образованную атомами углерода 1 и 2. Нормальные колебания и правила отбора можно найти из рассмотрения диэдрической фактор-группы  $D(2\pi q/p)$ , изоморфной точечной группе  $D_p$  [11]. В табл. 3 приведены такие данные для молекулы ПДО в случае линейной группы  $s_2$ .

Невырожденные колебания типа симметрии  $A$  разбились на два типа:  $A_1$  и  $A_2$  (симметричных и антисимметричных относительно  $C_2$ ), и число колебаний с параллельной поляризацией ( $\pi$ ), активных в ИК-спектре, уменьшилось наполовину. Для молекулы ПДО возможно также существование структуры, в которой атомы скелета образуют плоский зигзаг. Тогда элементарная ячейка цепи имеет 8 элементов симметрии и цепочка принадлежит линейной группе, фактор-группа которой изоморфна точечной группе  $D_{2h}$ . Анализ показывает, что в этом случае в ИК-спектре следует ожидать 24 активных колебания:  $B_{1u}(\perp) = 7$ ;  $B_{2u}(\perp) = 9$ ;  $B_{2u} = 7(\perp)$  и  $B_{3u}(\parallel) = 8$  колебаний.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что общее число колебаний в спектре много больше ожидаемого для плоского зигзага, и, следовательно, молекула ПДО в кристалле имеет форму спирали. Этот вывод подтверждается анализом рентгенограммы (рис. 2), на которой наиболее четко удается выделить рефлексы на 6, 9, 15 и 16 слоевых линиях, соответствующих периоду идентичности полимера — 36,6 Å.

Рассмотрение спектров и симметрии цепи ПДО приводит к выводу, что молекула в кристалле представляет собой спираль, хотя остается неясным вопрос о типе спирали ( $s_m$  или  $s_2$ ).

Таблица 3 \*

Типы симметрии, число нормальных колебаний и правила отбора для кристаллического ПДО в случае фактор-группы  $D(2\pi q/p)$

$D(2\pi q/p)$	$N_i$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	Поляризация	Отбор	
						ИК	КР
$A_1 (\delta = 0)$	16	3	6	7	—	запр.	акт.
$A_2 (\delta = 0)$	15	3	6	6	$\pi$	акт.	запр.
$E_1 (\delta = 0)$	32	6	12	14	$\sigma$	акт.	акт.
$E_2 (\delta = 20)$	33	6	12	15	—	запр.	акт.
$E_{(p-1)/2}^{**}$	33	6	12	15	—	запр.	запр.

\* Обозначения см. в табл. 2.

\*\* См. сноску к табл. 2.

Анализ табл. 2 и 3 показывает, что выбор между двумя возможными структурами может быть осуществлен при помощи данных ИК-спектроскопии, причем следует ожидать отличий в двух пунктах:

1. Число активных полос в ИК-спектре должно быть 63 для группы  $s_m$  и 47 для группы  $s_2$ .

2. Соотношение между компонентами с  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризацией должно быть близко к единице в первом случае и к двум — во втором.

Однако общее число полос в экспериментально наблюдаемом ИК-спектре не может быть достаточным критерием в пользу выбора одного из возможных типов спиралей. Это происходит потому, что некоторая часть полос колебаний, активных в ИК-спектре, может оказаться незамеченной из-за перекрывания с полосами других колебаний, а часть из-за своей малой интенсивности.

Соотношение между компонентами с различной поляризацией является более надежным критерием выбора структуры, тем более, что соответствующее отношение сохраняется для всех типов колебаний (см. колонки  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  в табл. 2 и 3). Это позволяет выбрать определенный участок спектра с надежно измеренной поляризацией и, подсчитав соотношение компонент с  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризацией, выбрать одну из возможных структур.

Наиболее удачной в этом смысле является область спектра от 800 до  $1500 \text{ см}^{-1}$ , в которой, как известно, лежат частоты колебаний  $v_{\text{C}-\text{O}}$  и  $v_{\text{C}-\text{C}}$  скелета ( $\sim 900$ — $1140 \text{ см}^{-1}$ ), ножничных колебаний группы  $\text{CH}_2$  ( $\sim 1440$ — $1500 \text{ см}^{-1}$ ) и всех типов внешних деформационных колебаний группы  $\text{CH}_2$  ( $\sim$  в области  $1200$ — $1430 \text{ см}^{-1}$  и в области  $800$ — $920 \text{ см}^{-1}$ ) [12] \*. Общее число полос в этой области спектра, как видно из табл. 1, составляет 31 \*\*, причем 15 (17) из них имеют  $\sigma$  и 16 (14)  $\pi$ -поляризацию и соотношение

\* В указанных интервалах частот в случае спиральной конформации цепи все колебания очень сильно «смешиваются» между собой, однако в нашем случае это «смешение» не влияет на конечный результат.

\*\* Некоторые полосы в спектре расщеплены на несколько компонент из-за межмолекулярного взаимодействия в кристалле, и при подсчете полос поглощения такие полосы учитывались как одна.

$\sigma$ - и  $\pi$ -компонент для различных типов колебаний оказывается близким к единице.

Таким образом анализ ИК-спектра кристаллического ПДО приводит к конфигурации цепи, которая принадлежит линейной группе  $s_m$ .

**Эффекты межмолекулярного взаимодействия.** В действительности молекула полимера не изолирована, а находится в кристалле в окружении других молекул. Межмолекулярные взаимодействия могут изменить наблюдаемое число полос в спектре за счет изменения правил отбора и расщеплений. Так, при исчезновении цилиндрической симметрии силового поля молекулы в кристалле для всех перпендикулярно поляризованных полос изолированной молекулы может наблюдаться эффект снятия вырождения.

Если в элементарной ячейке кристалла полимера содержится больше одной молекулы, то все полосы, в принципе, могут расщепляться из-за резонансного взаимодействия [5]. Неучет этих явлений может привести к ошибкам в подсчете числа полос и, следовательно, к ошибочному выводу о структуре цепи. Однако имеющиеся экспериментальные данные обычно позволяют учесть все эти явления и избежать возможных ошибок.

Сравнительное изучение спектров полимера в кристаллическом состоянии и в растворе (или расплаве), а также измерения образцов разной степени кристалличности позволяют легко выделить полосы, которые расщеплены из-за эффектов межмолекулярного взаимодействия. На рис. 4, а, б, в приведены некоторые детали ИК-спектра ПДО в кристаллическом состоянии и растворе (ацетонитрил,  $CCl_4$ ), из которого видно наличие расщеплений в кристаллическом образце. Аналогичный результат получается при измерениях спектра расплава ПДО. Из рис. 4, б, в видно, что число компонент расщепления равно 2 или 4. Из 4, а трудно делать выводы о числе компонент расщепления, однако факт расщепления не вызывает сомнений.

Эти данные позволяют думать, что кристаллическая ячейка ПДО содержит 2 или 4 молекулы. Рентгенограмма полимера (рис. 2) также свидетельствует в пользу элементарной ячейки больших размеров, так как на ненулевых слоевых линиях рефлексы расположены достаточно близко друг к другу. Все полосы, приведенные на рис. 4, имеют  $\sigma$ -поляризацию и их расщепление скорее всего связано с эффектом снятия вырождения для соответствующих колебаний в кристалле.

Исследование колебательных спектров ряда цепных полизифиров [6, 7, 13] показывает, что резонансное расщепление колебаний в кристалле [5] практически не проявляется в спектрах, хотя эти полимеры упаковываются в различные типы решеток. Таким образом можно считать, что если резонансное взаимодействие колебаний в кристаллической ячейке ПДО и имеет место, то оно очень слабо искажает ИК-спектр изолированной молекулы, и поэтому вывод о строении цепи ПДО на основании ИК-спектров остается правильным.

ПДО можно рассматривать как чередующийся сополимер этиленгликоля с формальдегидом. Конформации молекул полиоксиметилен и полиэтиленгликоля, соответствующие минимуму внутренней энергии цепи, хорошо известны [14, 15]. В связи с этим, для молекулы ПДО следовало бы ожидать модели  $[TGTGG]_n$ . Однако такая структура принадлежала бы

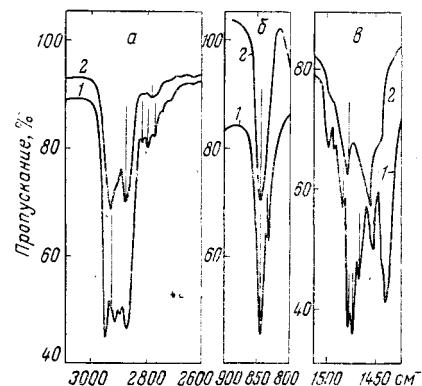


Рис. 4. Детали ИК-спектра ПДО в кристаллическом состоянии (1) и в растворе (2)

линейной группе  $s_2$ , что противоречит полученным спектральным результатам. Причины, вызывающие такое отклонение от ожидаемой конформации, пока не ясны, но, по-видимому, они связаны с взаимодействием атомных групп, разделенных несколькими химическими связями.

Авторы выражают глубокую благодарность г-ну И. Ивахаши, оказавшему помощь при снятии спектров в далекой ИК-области, а также Д. Я. Цванкину, любезно согласившемуся снять и проанализировать рентгенограммы изученного полимера.

### Выводы

1. Получен ИК-спектр кристаллического высокомолекулярного полидиоксалана ПДО в поляризованном излучении в области  $4000-60 \text{ cm}^{-1}$ .

2. Показано, что молекула ПДО в кристаллическом состоянии имеет форму спирали, принадлежащую линейной группе  $s_m$ . Период идентичности цепи равен  $36,6 \text{ \AA}$ .

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
2. Л. А. Харитонова, Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A9, 2586, 1967.
3. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
4. М. Okada, I. Jornashite, I. Ysii, Makromolek. Chem., 80, 196, 1964.
5. А. С. Давыдов, Теория поглощения света молекулярными кристаллами, Изд-во АН СССР, 1951.
6. Н. Tadokoro, M. Kobayashi, I. Kawaguchi, A. Kobayashi, S. Murihashi, J. Chem. Phys., 38, 703, 1963; Macromolek. Chem., 73, 109, 1964.
7. T. Miyazawa, Spectrochim. acta, 16, 1231, 1960.
8. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. Изд-во АН СССР, 1963.
9. G. Natta, P. Corradini, Industr. Chem. Belge, 1964, № 1, 1.
10. M. C. Tobin, J. Chem. Phys., 23, 891, 1955.
11. С. Багавантам, Т. Венкатарайду, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, Изд-во иностр. лит., 1959.
12. Р. Збиден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966.
13. A. Novak, E. Whalley, Canad. J. Chem., 37, 1710, 1959.
14. B. De Santis, E. Giglio, A. M. Liquorì, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963.
15. J. E. Mark, P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1415, 1965; Makromolek. Chem., 75, 11, 1964.

---

### IR-SPECTRA AND MOLECULAR STRUCTURE OF POLYDIOXOLANE

E. F. Oleinik, N. S. Enikolopyan

#### Summary

Polarized IR-spectra at  $4000-60 \text{ cm}^{-1}$ , X-ray and NMR spectra of high molecular crystalline polydioxolane (PDO) have been recorded. Theoretical-group analysis of normal vibrations for helical and flat isolated PDO infinite chain has been carried. Experimental and theoretical IR-spectra are compared on number of modes and ration of components with parallel and perpendicular polarization. It has been concluded that PDO molecule in crystall has helical conformation described with linear group  $s_m$ . Selection rule and number of normal modes of such helix are obtained considering cyclic factor-group  $C(2\pi q/p)$ . The effect of intermolecular forces on the PDO spectrum has been treated. The identity period of PDO crystall is  $36.6 \text{ \AA}$ .