

УДК 678.01:53:678.55

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАНА

*Э. Ф. Вайнштейн, М. Я. Кушнерев, А. А. Попов,
С. Г. Энтелис*

В последнее время большое практическое значение приобретают полимеры на основе простых эфиров. Одним из таких полимеров является политетрагидрофуран (ПТГФ). Физико-механические свойства полимеров в основном определяются степенью кристалличности и строением кристалла. В литературе показано, что конформация макромолекулы ПТГФ при ориентации является плоским зигзагом (2_1) с точечной группой симметрии D_{2h} [1]. Кристалл ПТГФ в ориентированном состоянии имеет моноклинную сингонию с симметрией $C_{2/c} = C_{2h}^6$ с параметрами $a = 5,61 \pm 0,04$; $b = 8,92 \pm 0,05$; $c = 12,25 \pm 0,1$ Å; $\beta = 134,5^\circ$ [1]. Имада [2] при той же группе симметрии дает параметры решетки ПТГФ: $a = 5,48$; $b = 8,73$; $c = 12,07$ Å; $\beta = 132,2^\circ$. Так как по литературным данным известно, что полимеры (например полиэтилен, полиформальдегид) в различных условиях кристаллизации могут давать различные кристаллические модификации [3–8], то интересно было выяснить строение кристалла ПТГФ, если образец кристаллизуется в неориентированном состоянии.

Методика эксперимента

Съемку ИК-спектров образцов в виде тонких пленок производили на спектрофотометре UR-10 «Carl Zeiss» (ГДР) в интервале 400–5000 cm^{-1} . ИК-спектр кристаллического образца получали экстраполяцией к 100% степени кристалличности. Рентгенограмму снимали на рентгеновской установке УРС-50И с использованием $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ излучения (β -излучение отфильтровывали никелевым фильтром) и на УРС-55 с использованием $\text{Cr K}_{\alpha 1,2}$ -излучения (β -излучение отфильтровывали ванадиевым фильтром). При работе с УРС-55 использовали стандартную камеру Дебая с диаметром 57,3 мм.

Рентгеноструктурному и ИК-исследованию были подвергнуты образцы ПТГФ, полученные полимеризацией ТГФ в массе на катализаторе BF_3 (молекулярный вес образцов колебался в пределах 2000–5000).

На рентгенограммах ПТГФ наблюдали 17 дифракционных максимумов, 2 из которых наиболее интенсивные. Интенсивность остальных пиков мала и резко снижается с увеличением угла отражения.

Рентгенограммы (дебаеграммы) рассчитывали на основании измерений, проведенных на визуальном компараторе (точность шкалы компаратора 0,05 мм). Съемку одного образца проводили 2–3 раза. Для расчета решетки брали среднеарифметические значения межплоскостных расстояний с последующим их уточнением на дифрактометре. Для определения параметров и типа решеток применяли метод Ито с дальнейшей проверкой параметров решетки по методу Липсона [9].

Экспериментальное определение интенсивностей проведено микрофотометрически на приборе МФ-4. Расчет теоретических интенсивностей производили на вычислительной машине М-20 по программе Р-4 [10]. (Счет F теоретического по пределам.)

Экспериментальные и теоретические интенсивности сопоставляли после приведения к абсолютной шкале.

Строение молекулы. Полное совпадение частот ИК-спектров, полученных в данной работе и работе [11], указывает на существование макромолекул в обоих случаях в виде одинаковой конформации (плоского зигза-

га). Если бы макромолекула находилась в виде другой конформации, то это привело бы к резкому изменению числа полос, разрешенных в ИК-спектре.

Расчет периода идентичности макромолекулы в виде плоского зигзага на основе известных длин связей и углов между ними [12] дает значение 12,25 Å.

Цепь ПТГФ в виде плоского зигзага относится к группе t_m . Фактор-группа такой пространственной группы изоморфна точечной группе D_{2h} .

Кристаллическая структура ПТГФ. Несмотря на экспериментальные затруднения и возможность неоднозначного определения сингонии кристалла по порошковым съемкам с малым числом рефлексов и при невысокой точности определения межплоскостных расстояний, мы сделали попытку определить симметрию кристалла и координаты атомов, используя данные о строении цепи ПТГФ и кристаллохимические представления.

Обработка экспериментальных данных по методам Ито и Липсона привела нас к значениям параметров 7,22, 8,75 и 12,25 Å в ромбических координатах*.

Так как цель ПТГФ представляет собой плоский зигзаг, то, приписав параметру кристалла 12,25 Å (направление a), получим установку кристалла, когда ось цепи будет располагаться вдоль кристаллографической оси a .

Число молекул в ячейке, определенное по формуле

$$N = V\rho / 10^{24}Mq$$

и округленное до ближайшего целого числа оказалось равным 4, где V — объем кристалла, Å³; M — молекулярный вес части цепи, лежащей в ячейке (144); ρ — плотность кристалла, г/см³; q — 1,67 · 10⁻²⁴ г (вес атома Н).

Для полимеров с простым строением и высокой гибкостью цепи, каким является ПТГФ, можно думать, что коэффициент упаковки будет стремиться к верхнему пределу плотнейшей упаковки кристалла. Объемы химических групп, входящих в молекулу, были рассчитаны в соответствии с работой [12]. Рассчитанные объемы химических групп приведены ниже.

Химическая группа	(CH ₂) _I	(CH ₂) _{II}	O
Объем, Å ³	16,6	13,12	2,65

Плотность кристалла вычисляли экстраполяцией по зависимости плотности поликристаллического образца от степени кристалличности до 100% и она равнялась 1,17 г/см³. Степень кристалличности определяли по отношению интенсивностей пиков и аморфного гало.

Коэффициент упаковки, равный 0,78, подтверждает выбранную нами укладку четырех молекул (период идентичности) в кристаллической ячейке ПТГФ вдоль оси a .

Так как расстояние между атомами соседних молекул не может быть меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сближающихся атомов, то, как показало рассмотрение возможных вариантов расположения плоскости

Таблица 1
Координаты независимых атомов
кристалла ПТГФ при пространственной
группе симметрии $P_{2,1,2,1}$

АТОМ	X	Y	Z
O	0	0	-0,047
	0,500	0	+0,047
C	0,0950	0	+0,051
	0,197	0	-0,051
	0,300	0	+0,051
	0,402	0	-0,051
	0,592	0	-0,051
	0,694	0	+0,051
	0,796	0	-0,051
	0,899	0	+0,051

* Сравнение полученных и литературных [1, 2] данных показало, что между ними имеются значительные различия, что и привело авторов к необходимости идентификации своих результатов.

зигзагов, последние наиболее удовлетворительно укладываются по параметру 8,75 Å при условии расположения вдоль этого параметра трех молекул. Таким образом, мы получаем фиксированные положения плоскостей зигзагов в плоскости *ab* и возможность придать параметру 7,22 Å направление оси *c* и проиндцировать рефлексы при установке: $a = 12,25$, $b = 8,76$ и $c = 7,22$ Å.

Пользуясь законом общих погасаний [13] и ограничениями, накладываемыми принципом плотнейшей упаковки, был выведен ряд возможных симметрий кристалла. Укладка молекул в эти возможные симметрии в соответствии с тем, что период идентичности направлен вдоль оси *a* и плоскость зигзага лежит в плоскости *ab*, а также в соответствии с постулатом эквивалентности и параллельности укладки цепей мы пришли к выводу, что исследуемый нами ПТГФ в неориентированном состоянии кристаллизуется в ромбической решетке с пространственной группой симметрии $P_{2,2,2_1}$.

Координаты независимых атомов в соответствии с группой симметрии $P_{2,2,2_1}$ представлены в табл. 1. Координаты остальных атомов могут быть получены из операций симметрии.

На основе указанных в табл. 1 координат атомов были рассчитаны структурные факторы. Амплитуды атомного рассеяния рентгеновских лучей взяты из работы [14]. В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов.

Из табл. 2 видно, что кристаллической решетке ПТГФ можно, вероятно, приписать пространственную группу симметрии $P_{2,2,2_1}$. Дифракционный класс решетки $V_h = D_{2h} = mmm$.

Наблюдающееся различие между экспериментальными и теоретическими значениями $F(hkl)$ с увеличением угла отражения, по-видимому, обусловлено дефектами структуры полимера.

Модель кристаллической ячейки ПТГФ при группе симметрии $P_{2,2,2_1}$: 1 — углерод; 2 — водород; 3 — кислород

$F(hkl)$ — фактор, рассчитанный для других симметрий решетки, предложенных нами, не дал удовлетворительного согласия с экспериментальными данными.

Таким образом, есть основания считать, что ПТГФ кристаллизуется в ромбической кристаллической решетке с параметрами $c = 7,22 \pm 0,05$; $b = 8,75 \pm 0,1$ и $a = 12,25 \pm 0,1$ Å, относящейся к пространственной группе симметрии $P_{2,2,2_1}$.

Строение кристалла ПТГФ представлено на рисунке.

Как видно из рисунка, ближайшее расстояние между углеродными валентно не связанными атомами равняется 3,61 Å, что хорошо согласуется с суммой ван-дер-ваальсовских радиусов двух атомов С, равной 3,60 Å.

Расстояние между углеродными атомами в плоскости *ab* равняется 4,39 Å, что также несколько больше суммы их ван-дер-ваальсовских радиусов.

Из расстояний между атомами ясно, что данная решетка действительно принадлежит к предельно плотным.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и структурные амплитуды кристалла ПТГФ при группе симметрии $P_{2,2,2,1}$

$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{Н}}$	hkl	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{Н}}$	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{Н}}$	hkl	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{Н}}$
4,38	4,38	002	-635	603	1,31	1,31	344	-067	84
3,57	3,57	202	+661	601	1,28	1,28	326	-153	135
2,38	2,38	303	-330	286	1,25		506	+ 9	
2,19	2,21	004	+200	172	1,26		804	+10	
2,09	2,09	600	+231	275	1,26	1,26	045	+12	153
			+ 45		1,26		506	+46	
1,98	1,99	521	+196	156	1,27		921	-44	
1,84	1,82	224	-129		1,18		526	-40	
1,78		552	+122	291	1,19	1,19	606	-13	64
1,61	1,62	305	-122	127	1,19		824	-15	
1,57	1,57	025	-204	154	1,16		10,20	- 6	
1,46	1,47	006	+ 92	97	1,17	1,17	725	-51	155
1,39	1,39	044	-067	84	1,17		840	+71	
1,35	1,36	026	-159	126	1,17		923	-38	

П р и м е ч а н и е. При расчете таблицы был принят коэффициент B , равный $4,3 \text{ \AA}^2$.

Плотность рассчитанного нами кристалла равна $1,22 \text{ g/cm}^3$.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Л. А. Атовмяна, Н. И. Головину и Р. К. Клицкую за помощь в расчете структурных амплитуд.

Выходы

1. Показано, что ПТГФ в неориентированном состоянии кристаллизуется в ромбической решетке ($P_{2,2,2,1}$) с параметрами $a = 12,25 \pm 0,1$ (период идентичности), $b = 8,75 \pm 0,1$; $c = 7,22 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

2. Определены координаты атомов в кристаллической решетке.

Институт химической физики

АН СССР

Поступила в редакцию

17 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- M. Cesari, G. Pereggi, A. Mazzesi, Makromolek. Chem., **83**, 196, 1965.
- K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahashi, Makromolek. Chem., **83**, 113, 1965.
- C. Bunn, Trans. Faraday Soc., **35**, 482, 1939.
- C. Bunn, в кн. A. Renvrew, Ph. Morgan, Polyten, Publ. 2, New York — London, 1960.
- R. Pierce, I. Tordella, W. Bryant, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 282, 1952.
- P. Teare, J. Polymer Sci., **24**, 496, 1957.
- J. Hengstenberg, Ann. Phys., **84**, 245, 1927.
- E. Sauter, Z. phys. Chem., **B18**, 417, 1932.
- Л. Азаров, М. Бургер, Метод порошка в рентгенографии, Изд-во иностр. лит., 1961.
- Инструкция по подготовке данных для счета задач рентгеноструктурного анализа на ЭВМ, Черноголовка, ФИХФ, 1961.
- K. Imada, H. Tadokoro, A. Umehara, S. Murahashi, J. Chem. Phys., **42**, 207, 1965.
- А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
- Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, 1961.
- International Tables for X-ray crystallography, Birmingham, 1952.

CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYTETRAHYDROFURANE

E. F. Vainshtein, M. Ya. Kushnerev, A. A. Popov, S. G. Entelis

Summary

In nonoriented state polytetrahydrofuran crystallizes in rhombic lattice with spacious symmetry group $P_{2,2,2,1}$. Lattice parameters are $a = 12.25 \pm 0.1$ (identity period), $b = 8.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Coordinates of C and O atoms in crystalline lattice have been determined.