

УДК 539.2:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА  
3,3,3-ТРИФТОР-1,2-ЭПОКСИПРОПАНА

*И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Н. В. Птицына,  
М. Я. Кушнерев*

Закономерности формирования микроструктуры полиэпоксидов нельзя считать окончательно установленными. При анионной полимеризации окиси пропилена образуются аморфные в обычных условиях полимеры, которые принято считать полностью атактическими [1]. Полимеризация на координационных катализаторах приводит к кристаллизующимся изотактическим полиэпоксидам, имеющим сложное молекулярно-весовое и структурное распределение [2].

Количественное описание структуры полимеров  $\alpha$ -окисей требует развития соответствующих методов, а также расширения круга исследуемых полимеров. В этой связи мы предприняли исследование анионной и координационно-анионной полимеризации 3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропана (ТФПО), являющегося аналогом окиси пропилена, но с более полярным заместителем. В данной работе изучены кристаллическая структура и ИК-спектры полимеров ТФПО.

Экспериментальная часть

ТФПО получали по методике [3] из трифторацетона (т. кип. 39,2° / 748 мм;  $n_D^{20}$  1,2997;  $d_4^{20}$  1,3068 г/см<sup>3</sup>). Перед полимеризацией мономер сушили над  $\text{CaH}_2$  и хранили в вакууме. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах в инертной атмосфере. Частично кристаллические образцы полимера ТФПО были синтезированы на гидроксиалюксиде железа, полученным при гидролизе так называемого комплекса безводного  $\text{FeCl}_3$  и окиси пропилена (ОП) [4]. Полимеризацию проводили при 80°. Полимер выделяли растворением реакционной массы в ацетоне, подкисленном для разрушения катализатора, и охлаждением до 0°. Выпавшую кристаллическую фракцию промывали и сушили в вакууме.

При анионной полимеризации, инициированной калийнафталином в тетрагидрофуране и метилатом калия в массе при комнатной температуре, были получены жидкие полимеры, что, вероятно, связано с реакциями передачи. Концентрация инициатора составляла  $\sim 10^{-2}$  моль/л. Полимеры исследовали без дополнительной очистки. В образцах, полученных на метилате калия, единственной примесью являлся  $\text{KOH}$ , образующийся при разрушении полимералюксигидрата.

Пленки полимера готовили горячим прессованием. Плотность кристаллической фракции, определенная методом гидродинамического взвешивания [5], составляла  $1,61 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>.

Дебаеграммы неориентированных образцов полимеров, снятые на рентгенографе УРС-55 (диаметр камеры 57,3 мм) с медным и хромовым антикатодами, были абсолютно идентичными. Радиусы дебаевских колец измеряли на визуальном компараторе с точностью шкалы 0,05 мм. Всего было зарегистрировано 12 максимумов, однако точно удалось определить положение только 11 из них. Структурные множители рассчитывали на электронно-вычислительной машине по стандартной программе с использованием выбранных координат атомов и группы симметрии.

ИК-спектры полимеров измеряли на спектрофотометрах UR-10 и «Hitachi» EPIS2 в области 400—4000 см<sup>-1</sup>. Ориентированные образцы получали двукратным растяжением полимерной пленки толщиной 15—20 мк при комнатной температуре. Аморфные полимеры и расплавы наносили на окошко из KBr, которое помещали в нагреваемую кювету.

## Результаты и их обсуждение

Обработка рентгенограмм показала, что кристаллическая решетка ПТФПО относится к псевдотетрагональному (ромбическому) типу решетки Браве. Расположение молекулярных полимерных цепей в элементарной ячейке отвечает пространственной группе симметрии  $P_{2,2,2}$ . Величины межплоскостных расстояний и соответствующие им индексы приведены в

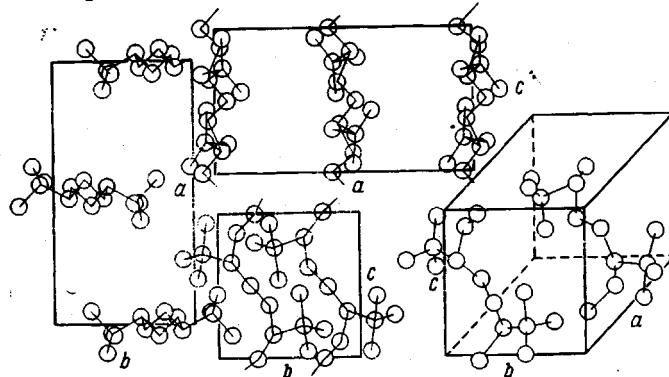


Рис. 1. Элементарная кристаллическая ячейка ПТФПО

табл. 1. Как видно, наблюдается систематическое структурное погасание рефлексов с индексами типа  $h00$ ,  $0k0$  и  $00l$  с нечетными  $h$ ,  $k$  и  $l$ , что соответствует выбранному типу симметрии.

Вычислены параметры и определено число звеньев  $q$  в элементарной ячейке:  $a = 11,42 \pm 0,01$  Å;  $b = 6,26 \pm 0,01$  Å;  $c = 6,26 \pm 0,01$  Å;  $q = 4$ . Хотя равенство параметров  $b$  и  $c$  формально соответствует тетрагональной

Таблица 1  
Межплоскостные расстояния и структурные множители

$d_{\text{экспер}}$	Интенсивность	$d_{\text{вычисл}}$	$F_{\text{теор}}$	$hkl$
5,71	ср	5,71	151,0	200
4,24	ср. сл	4,22	-23,0	210 201
4,12	сл	4,12	10,2	111
3,46	сл	3,49	-16,4	211
3,13	ср. сл	3,13	36,0	020 002
2,83	ср	2,85	58,0	021 012 400
2,51	ср. сл	2,51	-34,0	221 212
2,29	ср. сл	2,26	-30,0	321 312
2,04	сл	2,03	27,0	511
1,92	о. сл	1,91	6,0	322
1,75	сл	1,75	24,0	331 313 422

\* сл — слабая,ср — средняя, о. сл.— очень слабая,ср. сл.— средне-слабая.

элементарной ячейке, отсутствие специфичных для тетрагонального типа элементов симметрии, например осей  $C_4$  или  $S_4$ \*, свидетельствует о том, что решетка ромбическая.

\* Для полимера с данным химическим строением возможна структура спирали  $m_n$  с  $m \geq 2$ . Иными словами, в элементарную кристаллографическую ячейку можно уложить полимерную цепь, содержащую не менее двух повторяющихся звеньев вида  $\left\{ \begin{array}{c} O \\ | \\ C \\ \backslash \quad / \\ C \end{array} \right\}$ . Следовательно, так как  $q = 4$ , число цепей, содержащихся в элементарной ячейке,  $N \leq 2$ . Отсутствие осей четвертого порядка в этом случае следует геометрически и является очевидным.

Проекции фрагмента кристаллической решетки на три координатные плоскости даны на рис. 1. Размещение молекул ПТФПО в элементарной ячейке производили геометрически с использованием стандартных значений длин связей и углов. При определении координат атомов F предполагали, что  $r_{C-F} = 1,33 \text{ \AA}$  и угол FCF — тетраэдрический [6]. Как видно из рис. 1, в элементарную ячейку входят две цепочки по два звена в каждой. Группа симметрии  $P_{2,2,2_1}$  предполагает, что молекула ПТФПО имеет изотактическую структуру, т. е. состоит из последовательности звеньев с одинаковой конфигурацией асимметрического атома углерода: ...ddd... или ...lll..., причем боковые группы  $CF_3$  такой цепи поочередно располагаются с разных сторон от поверхности зигзага, и ее симметрия описывается фактор-группой, изоморфной точечной группе  $C_2$ . Синдиотактические макромолекулы (точечная группа  $C_s$ ), образование которых при полимеризации  $\alpha$ -окисей маловероятно, невозможно расположить в ячейке данной симметрии.

В табл. 2 даны координаты основных групп и атомов молекулы ПТФПО. Положения остальных групп могут быть получены операциями симметрии, входящими в группу  $P_{2,2,2_1}$ . Например, координаты атомов второй цепи получаются из координат первой цепи преобразованием:  $x' = \frac{1}{2} + x$ ;

$$y' = 1 - y, z' = 1 - z.$$

Из известных значений координат групп и атомов были вычислены структурные множители  $F_{\text{теор}}$  для всех комбинаций  $hkl$ , где  $0 \leq h, k, l \leq 5$ . Оказалось, что помимо упомянутого выше правила запрета, характерного для группы  $P_{2,2,2_1}$ , наблюдается систематическое погасание рефлексов  $h0l$  с нечетными  $h$  ( $F_{\text{теор}} = 0$ ). Следует подчеркнуть, что группа симметрии  $P_{2,2,2_1}$  соответствует случаю, когда в одной и той же элементарной ячейке упакованы только молекулы с одинаковой конфигурацией асимметрического атома углерода. Если же в одной ячейке располагаются поочередно цепочки ...ddd... и ...lll..., то симметрия такой решетки описывается группой  $P_{na2}$ . Необходимым условием существования этих двух крайних вариантов упаковки, а следовательно, двух типов симметрий решетки, является строгая неравноценность молекулярной структуры в двух взаимно

Таблица 2

Независимые координаты атомов (в долях параметров)

Атомы и группы атомов	$x$	$y$	$z$
$C_1$	0,0255	0,3909	0,1677
O	-0,0255	0,3626	0,3744
$C_2$	0,0486	0,2276	0,4998
$C_3$	-0,0378	0,5982	0,2347
$F_1$	0,0490	0,7388	0,1997
$F_2$	-0,0315	0,5775	0,4457
$F_3$	-0,1031	0,6289	0,0613

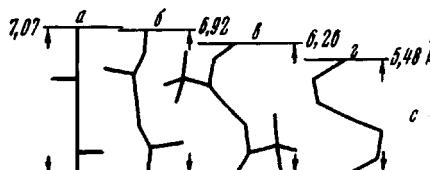
противоположных направлениях, совпадающих с осью цепочки. Если же имеет место структурная неразличимость ddd- и llл-цепочек, которая сводится к неразличимости между атомом O и группой  $CH_2$ , то, в принципе, в решетку любой симметрии —  $P_{2,2,2_1}$  или  $P_{na2}$  — могут упаковаться «пачки», состоящие либо сплошь из ddd(llл)-последовательностей, либо из правильно чередующихся последовательностей: d-молекула, l-молекула, d-молекула... и т. д., либо, что наиболее вероятно, из случайно набранных последовательностей. Установить, какой из вариантов упаковки является истинным, можно, например, с помощью исследования кристаллической

структур оптически активного полимера. В настоящей работе такое исследование не проводили.

Величины  $F_{\text{теор}}$ , приведенные в табл. 1, сопоставлены с наблюдаемыми рефлексами, которым приписаны соответствующие индексы. Оказалось, что все рефлексы, для которых  $F_{\text{теор}}$  больше 3,0, наблюдаются на рентгенограмме, причем наиболее интенсивным линиям соответствуют наибольшие значения  $F_{\text{теор}}$ , что в известной мере подтверждает выбранную кристаллическую структуру полимера.

Рис. 2. Изменение периода идентичности в ряду полиэпоксидов в связи с S-образностью цепочки:

*a* — ПЭХГ; *b* — ПОП; *c* — ПТФПО;  
*d* — ПФГЭ (цепочка изображена условно, так как координаты атомов неизвестны)



Из предполагаемой упаковки молекул — четыре мономерных звена в элементарной ячейке — вычислена плотность полностью кристаллического образца. Полученное значение  $d_{\text{кр}} = 1,67 \text{ г}/\text{см}^3$  вполне согласуется с экспериментальной плотностью, равной  $1,61 \text{ г}/\text{см}^3$ . Различие этих величин может быть обусловлено либо невысокой степенью кристалличности полимера, являющейся, видимо, следствием стерических затруднений при упаковке, либо ошибками при определении  $d$ .

Интересно сопоставить данные рентгеноструктурных исследований полимеров с общей формулой  $[-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{O}-]_x$ . В табл. 3 показаны типы решеток, симметрия и параметры элементарных ячеек четырех полимеров такого рода: полипропиленоксида (ПОП), полиэпихлоргидрина (ПЭХГ), ПТФПО и полифенилглицидного эфира (ПФГЭ). Для сравнения приведены также температуры плавления и плотности полимеров.

Как видно, имеется некоторая симбатность между размером заместителя и приведенными характеристиками полимера. Исключение составляет только ПЭХГ.

Таблица 3  
Кристаллическая структура и некоторые свойства полимеров  
 $[-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{O}-]_x$   
(Решетка Браве—орторомбическая)

R	Параметры, Å			Пространственная группа симметрии	Тактичность и точечная группа симметрии	Число звеньев в элементарной ячейке	Т. плав., °С	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Литература
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>						
$-\text{CH}_3$	10,40	4,64	6,92	$P_{212121}$	Изотактич. $C_2$	4	72	1,454	1,03 [7]
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	12,14	4,90	7,07	$P_{212121}$	То же	4	121	1,461	1,41 [8]
$-\text{CF}_3$	11,42	6,26	6,26	$P_{212121}$	» »	4	119	1,660	1,61 Настоящая работа [9]
$-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	17,00	8,20	5,48	—	—	4	195 200	0,826 0,81	[9]

Периоды идентичности макромолекул ПОП, ПТФПО и ПФГЭ существенно отличаются от величины  $c_{zz} = 7,1 \text{ Å}$ , вычисленной для плоского зигзага  $[-\text{C}-\text{C}-\text{O}-]_x$  и нормальных значений длин связей и валентных углов ( $r(\text{C}-\text{C}) = 1,54 \text{ Å}$ ;  $r(\text{C}-\text{O}) = 1,43 \text{ Å}$ ;  $\angle \text{CO} = \angle \text{CCO} = 109^\circ 28'$ ). Наблюдаемое уменьшение периода идентичности в сравнении с идеальным плоским зигзагом можно объяснить так называемой S-образностью макромолекул данных полимеров, возрастающей в ряду ПОП, ПТФПО, ПФГЭ. Этот факт является, вероятно, результатом взаимного влияния полярных боковых групп соседних молекул. Хотя координаты атомов молекулы ПФГЭ

ие определены, можно представить себе, что из-за уменьшения параметра  $c$  (увеличение размера или полярности  $R$ )  $S$ -образность молекулы ПФГЭ еще более усиляется, если в этом случае не происходит закручивания молекулы в спираль. Изменение  $S$ -образности цепочки в ряду различных заместителей приведено на рис. 2.

В ИК-спектре кристаллического ПТФПО обнаружено 28 полос. На рис. 3 приведены поляризованные спектры ориентированной пленки с па-

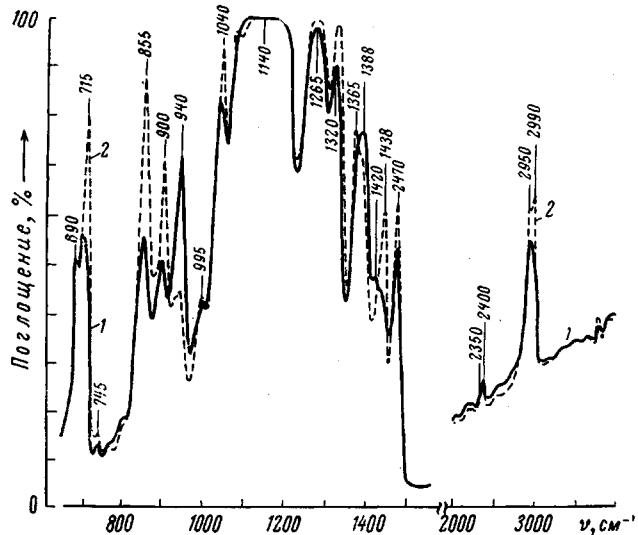


Рис. 3. ИК-спектр ориентированного кристаллического ПТФПО при направлении электрического вектора параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси ориентации

ралльным (||) и перпендикулярным (⊥) относительно оси ориентации направлением электрического вектора падающего ИК-излучения.

Известно, что отнесение полос ИК-спектра или спектра комбинационного рассеяния (КР) по характеристичности, сделанное без полного теоретического расчета нормальных колебаний молекулы, является весьма ориентировочным [10]. В настоящей работе мы не ставили перед собой задачи детального анализа характеристических частот. С достаточной степенью

Таблица 4

Характеры неприводимых представлений и правила отбора для молекулы ПТФПО

$C_2$	Элементы симметрии		$N$	Поляризация	
	$E$	$C_2$		ИК	КР
A	1	1	30-2 ( $T_z, R_z$ )		П
B	1	-1	30-2 ( $T_x, T_y$ )	⊥	Д

П р и м е ч а н и е. Ось  $z$  — ось молекулы;  $T$  и  $R$  — числовые трансляции и вращения; П и Д — поляризованные и де-поляризованные КР-полосы соответственно.

определенности можно лишь отметить, что полосы 2870, 2910, 2960 и  $2978 \text{ см}^{-1}$  относятся к различным валентным колебаниям метиновых и метиленовых групп и имеют аналоги в спектре ПОП [10], полосы в интервалах 1230—1500 и 800—1000  $\text{см}^{-1}$  — к деформационным колебаниям этих же групп, а интенсивная полоса около 1100—1200  $\text{см}^{-1}$  является результатом

наложения различных колебаний простых эфирных группировок:  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ .

Остановимся несколько подробнее на анализе нормальных колебаний кристаллического полимера. В качестве приближения мы использовали модель цепочки, представляющую собой бесконечный изолированный псевдоплоский зигзаг. Такая цепочка имеет симметрию, описываемую фактор-группой, изоморфной точечной группе  $C_2$ . В табл. 4 даны характеры представлений, числа нормальных колебаний, их типы симметрии и правила отбора, полученные в результате фактор-группового анализа.

Как видно, в ИК-спектре, так же как и в спектре комбинационного рассеяния, активны 56 нормальных колебаний, половина из которых являются полностью симметричными колебаниями, демонстрирующими параллельный ИК-дихроизм. Это так называемые колебания «в фазе» ( $\delta = 0$ ), в процессе которых происходит синхронное изменение эквивалентных внутренних координат двух соседних звеньев цепи. Полосы с перпендикулярным дихроизмом соответствуют колебаниям «в противофазе» (тип В,  $\delta = \pi$ ).

Вопрос об исчезновении большого числа полос в спектре в сравнении с ожидаемым требует более детального анализа вплоть до полного теоретического расчета нормальных колебаний. Можно, однако, отметить, что это явление характерно для всех изученных полиэпоксидов: ПОП — 28 полос, ПЭХГ — 25 полос вместо 56.

Сопоставление ИК-спектров ряда полимеров (рис. 4) предпринято в надежде обнаружить различия, обусловленные микроструктурой полимерной цепи. Согласно имеющимся представлениям [11], координационная полимеризация, в частности на системе  $\text{FeCl}_3 - \text{OP} - \text{H}_2\text{O}$ , приводит к полимерам, содержащим длинные изотактические последовательности, и концентрация дефектных звеньев в них мала. При гомогенной анионной полимеризации все присоединения почти равновероятны и можно наблюдать проявления разных структур.

Анализ полученных данных показывает, что такие различия наблюдаются, причем они не могут быть отнесены к примесям (за исключением изменений, наблюдаемых вблизи  $490$ ,  $620$  и  $805 \text{ cm}^{-1}$  и являющихся результатом поглощения примесных нафталиновых ядер). Наиболее четкие проявления наблюдаются в областях  $660 - 690$  и  $900 - 1020 \text{ cm}^{-1}$ . Отметим, что в спектрах аналогичных образцов ПОП таких отличий не наблюдается.

Для выяснения истинных причин наблюдаемых эффектов предполагается использовать в дальнейшем теоретический анализ колебаний молекул с различным распределением длин стереопоследовательностей [12], ИК-спектроскопию в низкочастотной области, ЯМР наряду с более широкой вариацией условий синтеза полимеров.

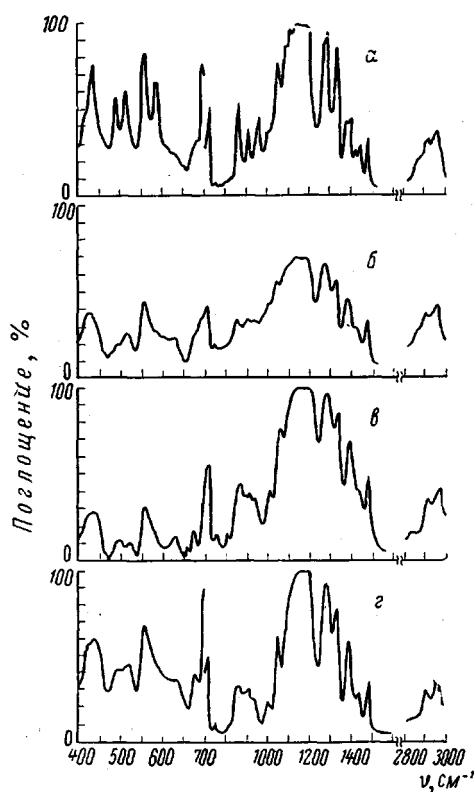


Рис. 4. ИК-спектры ПТФО, полученного на разных катализаторах:

*a* — кристаллический на  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{OP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; *b* — расплав кристаллического полимера; *c* — аморфный на калий-нафталине; *d* — аморфный на метилате калия

Авторы благодарят С. Г. Энтелиса за интерес к работе, а также  
З. Г. Алиева и Ю. А. Соколову за помощь при вычислении структурных  
множителей.

### Выходы

1. Определены тип кристаллической решетки, симметрия и параметры элементарной ячейки полимера 3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропана.
2. Измерены ИК-спектры в области 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  полимеров 3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропана, полученных на различных катализаторах.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Price, M. Osgan, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4787, 1956.
2. E. Powell, Polymer, 8, 211, 1967; C. C. Price, J. Polymer Sci., 5, A-1, 175, 1967.
3. E. T. McVee, T. M. Burton, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3022, 1952.
4. К. С. Казанский, Г. И. Банзырев, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1964.
5. Е. С. Хорошая, П. И. Ковригина, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
6. H. I. Bernstein, G. Herzberg, J. Chem. Phys., 16, 30, 1948.
7. E. Stanley, M. Litt, J. Polymer Sci., 43, 453, 1960.
8. J. R. Richards, Dissertation Abstr., 22, 1029, 1961.
9. A. Takahashi, S. Kambara, Makromolek. Chem., 72, 92, 1964.
10. A. Kawasaki, I. Furukawa, Polymer, 1, 315, 1960; Э. Ф. Вайнштейн,  
И. В. Кумпаненко, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А11, 2624, 1969.
11. S. I. Aggarwal, Advances Chem. Ser., 52, 88, 1960.
12. J. Koenig, Spectrochim. Acta, 22, 1223, 1966.

---

### STRUCTURE OF THE POLYMER OF 3, 3, 3-TRIFLUORO-1, 2-EPOXYPROPANE

*I. V. Kumpansenko, K. S. Kazanskit, N. V. Ptitsyna,  
M. Ya. Kushnerev*

#### Summary

Structure of stereoregular 3,3,3-trifluoro-1,2-epoxypropane has been studied by means of X-ray studies. The crystalline lattice of the polymer is of orthorombic type with parameters  $a = 11.42 \pm 0.01$ ,  $b = 6.26 \pm 0.01$  and  $c = 6.26 \pm 0.01$  Å. The polymer chain is isotactic onedimensional crystall which spacious symmetry group is isomorphous to point group  $C_2$ . Regular deviations from the plane zigzag with size of the substituent in poly-epoxides ( $-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-$ )<sub>n</sub> have been considered. Differences in infrared spectra (400—4000  $\text{cm}^{-1}$ ) of the polymers obtained with anionic and coordination-anionic catalysts have been discovered.

---