

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 4

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИДИОКСОЛАНА
И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

Б. В. Озерковский

Получены новые структурные модификации полидиоксолана (ПДО) и полиоксиметилена (ПОМ) путем полимеризации диоксолана и триоксана в полимеризате метилметакрилата под действием SnCl_4 в качестве катализатора. С помощью ИК-спектров и рентгенограмм показано, что ПДО может существовать в трех структурных модификациях. Новая форма ПОМ в ИК-области имеет следующие полосы поглощения: 938, плечо 970, 980, 1028, 1125, 2920 cm^{-1} .

В работах [1, 2] изучена молекулярная структура полидиоксолана (ПДО), полученного катионной полимеризацией 1,3-диоксолана в жидкой фазе под действием эфирата BF_3 . Авторы приходят к выводу, что молекула ПДО в кристаллическом состоянии имеет форму спирали с периодом идентичности цепи 36,6 Å (ПДО₁) [2].

Известно, что полиоксиметилен (ПОМ) существует в двух кристаллических модификациях — гексагональной и орторомбической. Молекулы ПОМ в гексагональной форме образуют спирали типа 9, с $G \dots G$ -конформацией звеньев [3—5]. Полимерные цепи орторомбического ПОМ имеют форму спирали 2, [6]. В литературе приведены рентгенограммы и ИК-спектры этих модификаций.

Настоящая работа посвящена исследованию новых структурных модификаций ПДО и ПОМ. Получение новых форм этих полимеров основывалось на том, что параметры спирали полимерной цепи должны зависеть от условий обработки полимера (температуры, растворителя, условий кристаллизации и др.) [7, 8]. Кроме того, конформация макромолекул наиболее существенно изменяется при изменении условий полимеризации [9].

Экспериментальная часть

ПДО₁ получали полимеризацией 1,3-диоксолана в блоке под действием эфирата BF_3 и в бензole под действием SnCl_4 , $M \sim 2 \cdot 10^4$. Для получения ПДО_{II} полимеризацию 1,3-диоксолана (2,7 моль/л) проводили в метилметакрилате (ММА), содержащем SnCl_4 ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в качестве катализатора при комнатной температуре. Образующийся ПДО_{II} выделялся на стенках реакционной колбы в виде прозрачных капель. Полимер сушили на воздухе при комнатной температуре, $M \sim 1,5 \cdot 10^4$.

Полимеризацию триоксана проводили в полимеризате MMA при 20°. Концентрация триоксана 1,1 и 2,5 моль/л. Полимеризат MMA нужной степени превращения получали в присутствии SnCl_4 ($2 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на свету. ПОМ образуется в растворе в виде «ниток». Выделенный полимер сушили на воздухе. По определению характеристической вязкости в ДМФА при 150° $M \approx 10^5$.

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UR-20, используя образцы в виде пленок (ПДО) или в таблетках с КBr (ПОМ и некоторые модификации ПДО). Рентгенограммы получали на установке УРС-60 в камере РКУ-114 и в камере РКОП «А» с использованием фильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Исходные вещества. Диоксолан обрабатывали гранулированным KOH, сушили над металлическим натрием, кипятили над натрием и перегоняли на ректификационной колонке, т. кип. 75,6°.

Триоксан перекристаллизовывали из воды, затем растворяли в эфире. Раствор обрабатывали твердым KOH и металлическим натрием. Эфир отгоняли, после чего перегоняли триоксан на ректификационной колонке над металлическим натрием, т. кип. 114,5°.

Хлорное олово безводное марки ч. использовали без предварительной очистки.

Результаты и их обсуждение

Полидиоксолан. В результате проведенных исследований обнаружено, что ПДО, кроме предложенного в [2] строения, может существовать еще в двух структурных модификациях ПДО_{II} и ПДО_{III}. Изменение строения молекул и кристаллической структуры ПДО происходит при изменении условий полимеризации. Модификация ПДО_{II} образуется при полимеризации 1,3-диоксолана в полимеризате MMA, содержащем SnCl₄ в качестве

Таблица 1

ИК-спектры кристаллических модификаций ПДО

| ПДО _I | | ПДО _{II} | | ПДО _{III} | | ПДО _I | | ПДО _{II} | | ПДО _{III} | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| v, см ⁻¹ | I |
| 2962 | c | 2962 | ср | 2966 | ср | 1195 | ср | 1195 | оч. сл | 1168 | сл |
| 2943 | c | | | 2933 | сл | 1173 | оч. с | 1169 | оч. с | 1138 | оч. с |
| 2931 | c | | | 2918 | сл | 1120 | оч. с | 1124 | оч. с | | |
| 2912 | c | 2905 | ср | 2891 | сл | | | 1091 | оч. с | 1105 | сл |
| 2886 | c | | | | | 1050 | оч. с | 1074 | оч. с | 1055 | оч. с |
| 2828 | ср | | | | | | | | | 1045 | оч. с |
| 2808 | ср | 2886 | оч. сл | | | 1035 | оч. с | | | 1037 | оч. с |
| 2786 | ср | 2781 | оч. сл | | | | | 1027 | оч. с | | |
| 2756 | оч. сл | | | | | | | 1008 | оч. с | | |
| 2722 | оч. сл | | | | | | | | | 900 | сл |
| 1476 | ср | 1463 | ср | | | 995 | оч. с | 980 | оч. с | 1003 | ср |
| 1459 | ср | | | 1453 | ср | 930 | ср | 915 | оч. сл | 918 | ср |
| 1451 | ср | | | 1424 | сл | | | | | 900 | сл |
| 1425 | ср | | | | | | | 880 | сл | 882 | ср |
| 1414 | ср | 1419 | сл | | | 847 | c | 855 | ср | 855 | сл |
| 1402 | ср | 1401 | сл | 1398 | сл | 838 | c | 828 | сл | 818 | сл |
| | | 1369 | сл | 1371 | сл | | | 640 | оч. сл | 645 | ср |
| 1353 | c | | | | | 620 | сл | 614 | оч. сл | | |
| 1327 | сл | | | 1330 | сл | | | 554 | оч. сл | | |
| 1322 | сл | 1315 | оч. сл | | | | | 527 | сл | 527 | сл |
| 1297 | c | 1295 | ср | 1292 | сл | 531 | сл | 487 | сл | | |
| 1279 | ср | | | 1275 | оч. сл | 509 | сл | | | | |
| 1251 | c | 1253 | ср | 1238 | ср | 470 | оч. сл | | | 457 | оч. сл |
| | | | | 1225 | сл | | | | | | |

катализатора. При 36—40° ПДО_{II} переходит в ПДО_{III}. Следует отметить, что полимеризация 1,3-диоксолана в бензole под действием SnCl₄ приводит к обычному ПДО_I. Это указывает, что существенным для получения ПДО_{II} является, по-видимому, вязкая среда полимеризата MMA.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены спектры полученных модификаций ПДО. Наиболее чувствительной к конформационным переходам полимерной цепи ПДО является область спектра от 800 до 1500 см⁻¹, в которой, как известно, лежат частоты колебаний ν_{C-O} и ν_{C-C} скелета (900—1140 см⁻¹), ножничных колебаний групп CH₂ (1440—1500 см⁻¹) и всех типов внешних деформационных колебаний групп CH₂ (~1200—1430 и ~800—920 см⁻¹). В нашем случае при переходе от ПДО_I к ПДО_{II} и ПДО_{III} наблюдаются следующие изменения в спектре в области 800—1500 см⁻¹. В ИК-спектре ПДО_{II} появляются интенсивные полосы 980, 1008, 1027,

1074, 1091 и отсутствуют полосы 995, 1035, 1050, 1140, 1358 см^{-1} . В ИК-спектре ПДО_{III} появляются полосы 965, 1045, 1238, 1371 см^{-1} и отсутствует поглощение в области 930, 1120, 1195, 1251, 1358 см^{-1} .

Сравнительное изучение спектров полимеров в кристаллическом состоянии и в расплаве дает возможность выделить полосы, которые расщеплены из-за эффектов межмолекулярного взаимодействия [10].

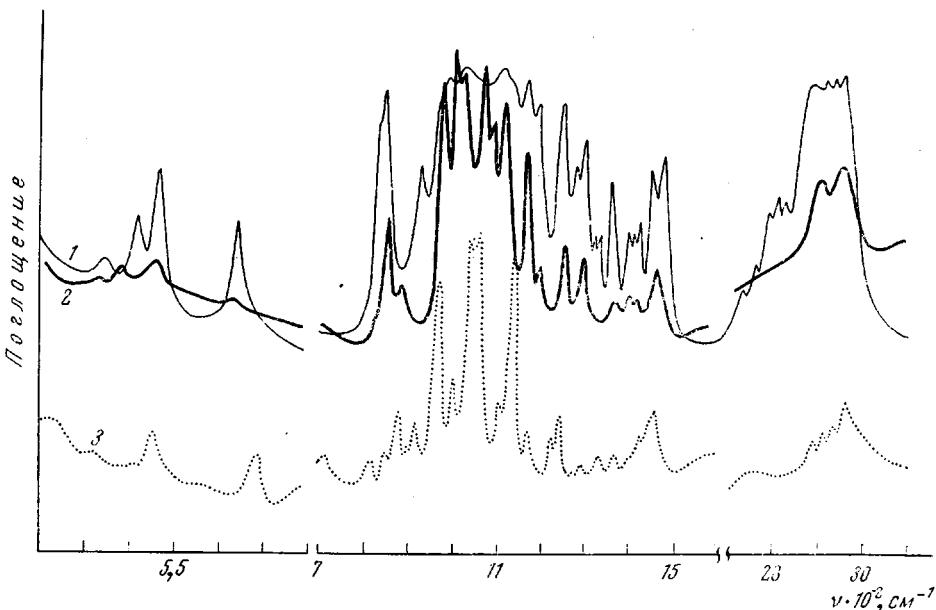


Рис. 1. ИК-спектры ПДО_I (1), ПДО_{II} (2) и ПДО_{III} (3)

Анализ полученных спектров позволяет думать, что столь сильные изменения в спектрах ПДО_I, ПДО_{II} и ПДО_{III} вызваны различной конформацией цепей в кристаллических областях полимеров. Из сравнения спектров (рис. 1) видно, что ИК-спектр ПДО_I содержит в основном все полосы, которые характерны для ПДО_{II} и ПДО_{III}. Поэтому можно предположить, что полимерные цепи ПДО_I включают участки, которые имеют конформации, характерные как для ПДО_{II}, так и для ПДО_{III}.

Таблица 2
Результаты расчета дифрактограмм ПДО

| ПДО _I | | ПДО _{II} | | ПДО _I | | ПДО _{II} | |
|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| 2θ (CuK_α) | I | 2θ (CuK_α) | I | 2θ (CuK_α) | I | 2θ (CuK_α) | I |
| 22,3 | оч. с | 11,4 | с | 65,8 | оч. сл | 39,6 | ср |
| 26 | с | 13,2 | ср | 68,5 | оч. сл | 41,1 | сл |
| 30,4 | ср | 14,2 | ср | 73,3 | оч. сл | 41,8 | ср |
| 34,1 | с | 15,7 | с | | | 43,7 | |
| 35,7 | ср | 16,9 | с | | | 46 | сл |
| 38,3 | ср | 20,8 | ср | | | 46,5 | ср |
| 41 | ср | 21,6 | оч. с | | | 47,3 | сл |
| 43,3 | сл | 28,9 | ср | | | 50,9 | ср |
| 46,2 | ср | 30,3 | оч. с | | | 52,2 | оч. сл |
| 50,7 | с | 32,4 | сл | | | 53,3 | оч. сл |
| 55,4 | сл | 34,1 | ср | | | 54 | сл |
| 57,6 | сл | 35,8 | оч. с | | | 54,2 | сл |
| 62,5 | оч. сл | 38,9 | сл | | | 58,4 | оч. сл |

Из рис. 2 хорошо видно совпадение частот колебаний для полимера ПДО_I в растворе и для кристаллического образца ПДО_{III}. Небольшие расщепления полос ПДО_{III} вызваны, по-видимому, межмолекулярным взаимодействием цепей в кристаллических областях полимера. Следовательно, эти данные свидетельствуют о том, что в растворе полимерные цепи ПДО_I принимают конформацию цепей ПДО_{III}.

Из рентгенограмм ПДО_I и ПДО_{II} были определены значения углов 2θ и интенсивности соответствующих рефлексов (табл. 2). Не представилось возможным, однако, пока получить удовлетворительную рентгенограмму ПДО_{III}, и поэтому в данной работе эта новая форма ПДО охарактеризована только спектроскопически. Существенные различия рентгеновских дифракционных картин образцов ПДО_I и ПДО_{II} дают основания полагать, что параметры решеток этих двух образцов различны.

Полиоксиметилен. Известно, что при полимеризации триоксана на катализаторах катионного типа в обычных растворителях (бензол, циклогексан, нитробензол и др.) образуется высококристаллический ПОМ, цепи которого представляют собой спираль 9₅. Орторомбический ПОМ при полимеризации триоксана в ММА не образуется, и поэтому ниже приводится сравнительное изучение новой структурной модификации ПОМ и гексагональной формы ПОМ.

Из приведенных на рис. 3 спектров видно, что при полимеризации триоксана на SnCl₄ в чистом ММА образуется ПОМ, спектр которого совпадает со спектром гексагонального ПОМ. ИК-спектр ПОМ, полученного в 5%-ном полимеризате, претерпевает заметные изменения в области, чувствительной к конформационным изменениям полимерной цепи. Интенсивность полос 457, 903, 1238 см⁻¹ ослабевает, появляется дополнительное поглощение в области 980, 1125 см⁻¹. Наибольшие изменения в спектре ПОМ происходят при полимеризации триоксана в 15%-ном полимеризате. Полосы 457, 631, 903 см⁻¹ отсутствуют, полоса 1238 очень слабая, интенсивность полос 980, 1125 см⁻¹ становится сильной.

Оказалось, что ИК-спектры ПОМ зависят от содержания SnCl₄ в полимеризате и от исходной концентрации триоксана (рис. 4). Из представленных спектров видно, что полосы поглощения 457, 631, 903, 1238 см⁻¹ в первом случае оказываются более интенсивными, чем во втором.

Следует отметить, что столь необычный спектр ПОМ, полученный в 15%-ном полимеризате ММА, способствовал поиску условий существования ПОМ с такой же конформацией цепи. Был приготовлен 1%-ный раствор ПОМ марки «дельрин» в ДМФА при 150°. Последующее медленное охлаждение раствора приводит к кристаллизации полимера. ИК-спектр ПОМ в растворе ДМФА или тетрахлорэтана при 20° имеет сильные дополнительные полосы в области 1015 и 1150 см⁻¹, полоса 903 см⁻¹ отсутствует (рис. 5). Общий вид спектра ПОМ, полученного в полимеризате ММА, очень похож на спектр ПОМ 1%-ного раствора в ДМФА (учитывая некоторое смещение полос 1015→980 см⁻¹ и 1150→1125 см⁻¹).

Эти экспериментальные данные дают основание для следующего вывода. Во-первых, вязкая полимерная матрица ПММА оказывает влияние па

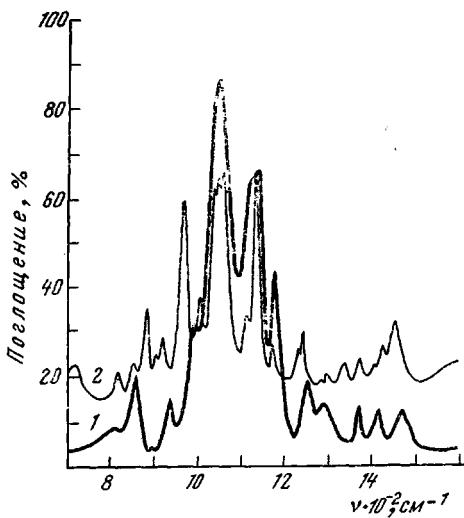


Рис. 2. ИК-спектры 1%-ного раствора ПДО_I в ССl₄ (1) и ПДО_{III} (2)

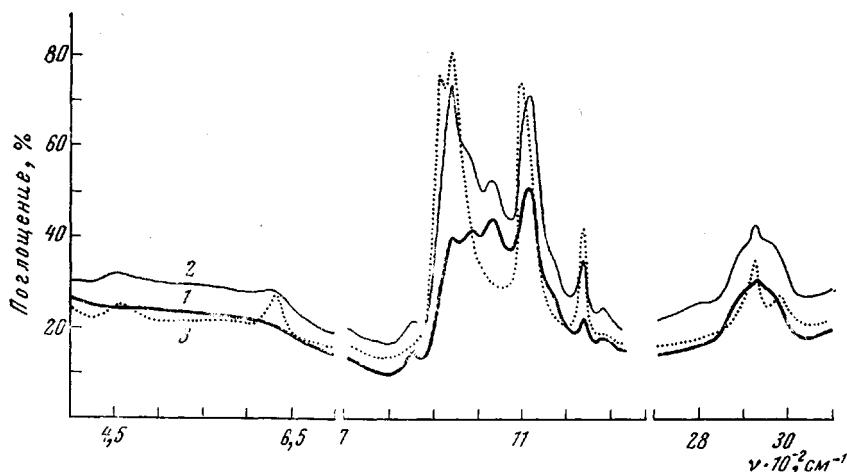


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПОМ, полученных полимеризацией триоксана на SnCl_4 в полимеризате MMA при 15% (1) и 5% превращения (2), а также в чистом MMA (3) (таблетки с KBr)

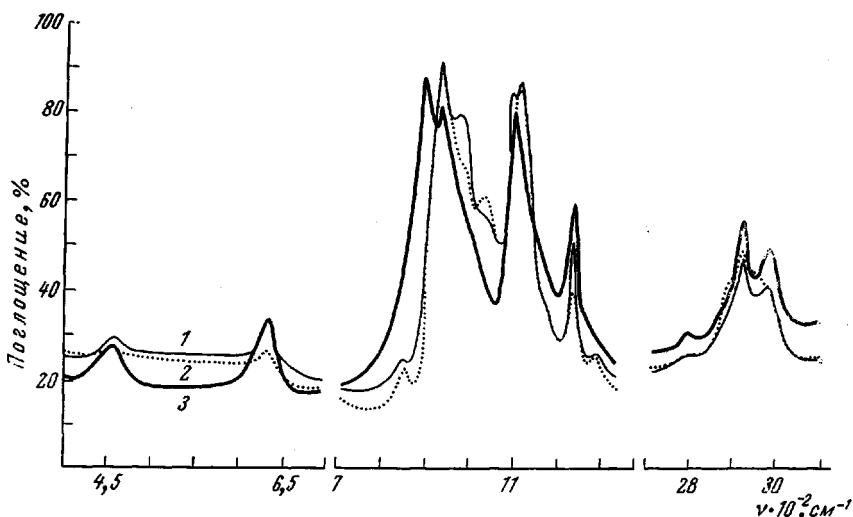


Рис. 4. ИК-спектры образцов ПОМ, полученных в полимеризате MMA при концентрациях триоксана 2,5 моль/л SnCl_4 — $4 \cdot 10^{-2}$ (1); триоксана 1,1 моль/л, SnCl_4 — $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2); гексагональный ПОМ (3)

конформацию цепи ПОМ, что в свою очередь сказывается на ИК-спектре. Во-вторых, все изменения находятся в области 400 — 1500 cm^{-1} , и ИК-спектры полимера занимают промежуточное положение между спектром гексагонального ПОМ и ПОМ, полученным при полимеризации триоксана в 15%-ном полимеризате.

Необходимо теперь выяснить, каким колебаниям полимерной цепи гексагонального ПОМ соответствуют поглощения в области 400 — 1500 cm^{-1} . Расчеты нормальных колебаний спиральной цепи ПОМ 9, с G...G-конформацией звеньев хорошо согласуются с экспериментом [7, 11]. В области колебаний скелета наблюдаются полосы 457 , 631 , 903 , 938 , 1097 , 1238 cm^{-1} . На рис. 4 помещен спектр обычного ПОМ, который согласуется с опубликованным в литературе.

Полосы 457 и 631 cm^{-1} обусловлены деформационными колебаниями скелета полимерной цепи, имеющей форму спирали. В этих колебаниях в основном принимают участие валентные углы и углы внутреннего враше-

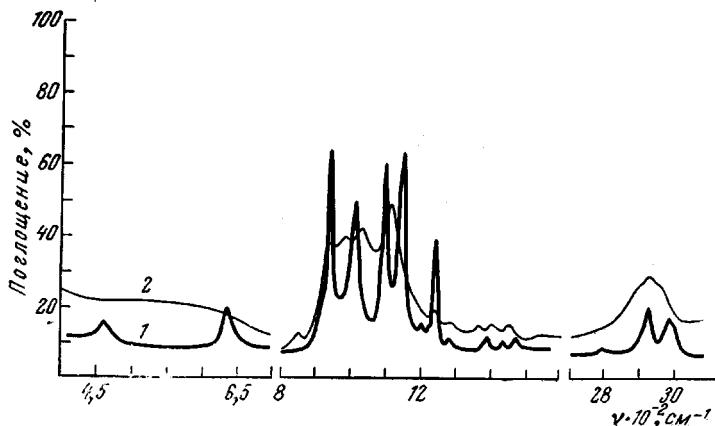


Рис. 5. ИК-спектры 1%-ного раствора ПОМ в ДМФА (1) и ПОМ из полимеризата ММА (2)

ния. При теоретическом анализе скелетные деформационные колебания связывают с нормальными колебаниями бесконечной полимерной цепи. Следовательно, для появления этих полос в спектре необходимы достаточно протяженные участки макромолекул ПОМ, имеющие спиральную конформацию.

Полосы 938 и 1097 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям групп С—О. В работах [3, 9] показано, что полоса 903 см^{-1} обусловлена взаимодействием маятниковых колебаний групп CH_2 и скелетных колебаний цепи ПОМ. Высокая интенсивность этой полосы связана со спиральной конформацией цепи. Полоса 1238 см^{-1} обусловлена взаимодействием маятниковых колебаний групп CH_2 и деформационных колебаний в спиральной цепи ПОМ. Считают, что ее интенсивность может являться мерой спиральности цепи.

Таким образом, теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полосы в области $400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ связаны с конформацией цепи гексагонального ПОМ.

Как отмечалось выше, именно в этой области мы наблюдаем наиболее сильные отличия спектра полимера, полученного в полимеризате ММА (рис. 3). Литературные и наши данные позволяют думать, что в этих условиях полимеризации изменяется конформация цепи ПОМ.

Гексагональный ПОМ в области валентных колебаний групп СН имеет полосы поглощения $2790, 2920, 2978 \text{ см}^{-1}$. В спектре ПОМ, полученном в полимеризате, наблюдается одна широкая полоса с максимумом поглощения около 2920 см^{-1} .

Из полученных рентгенограмм видно, что молекулы ПОМ, полученные полимеризацией триоксана в полимеризате ММА под действием SnCl_4 , образуют высококристаллический продукт (рис. 6, см. вклейку к стр. 706). Рефлексы на этой рентгенограмме несколько отличаются от рентгенограмм гексагонального и орторомбического ПОМ, опубликованных в литературе. ИК-спектры и рентгенограмма указывают на новую структурную модификацию ПОМ.

Изменение строения полимерных цепей оказывает влияние на морфологию ПОМ. Полимеризация триоксана в полимеризате ММА под действием SnCl_4 приводит к фибрillлярной надмолекулярной структуре — спиралевидной форме ПОМ.

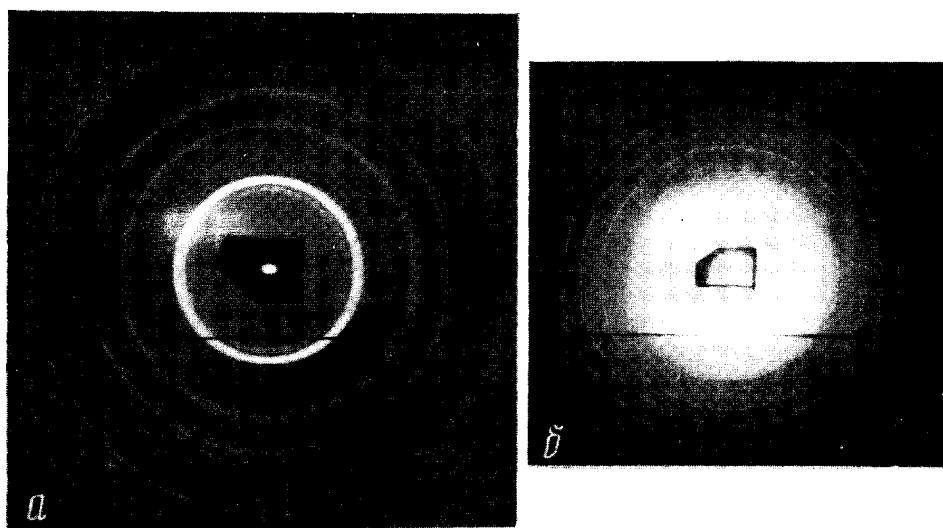


Рис. 6. Рентгенограммы гексагонального ПОМ (а) и ПОМ, полученного в 15%-ном полимеризате ММА (б)

К статье Г. П. Андриановой и др.

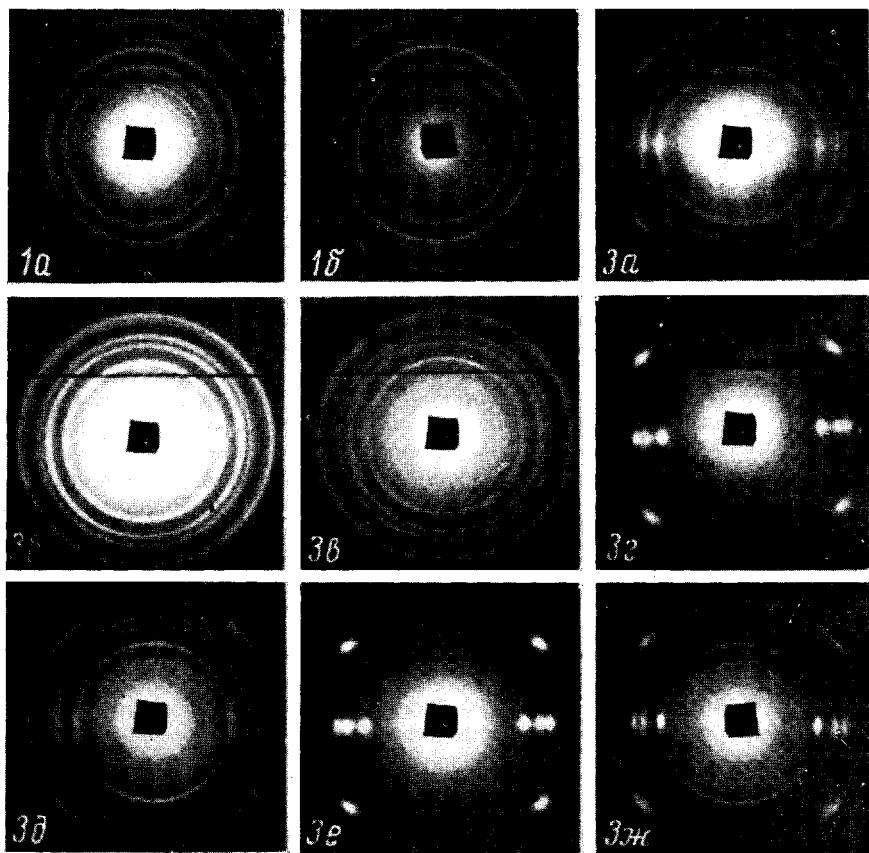


Рис. 1. Рентгенограммы исходных образцов ПП без добавки (а) и с добавкой 22% ПЭС (б)

Рис. 3. Рентгенограммы образцов ПП, растянутых при 20 (а-в); 90 (г, д) и 140° (е, ж) на 100 (а, б) и 300% (в-ж). Содержание ПЭС-5 в пленках 0 (а, г, е) и 22% (б, в, д, ж)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Л. М. Волкова, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., *Б9*, 723, 1967.
2. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., *А9*, 2609, 1967.
3. H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, I. Nitta, J. Polymer Sci., *44*, 266, 1960.
4. G. A. Carazzolo, J. Polymer Sci., *A1*, 1573, 1963.
5. H. Tadokoro, M. Kabayashi, Y. Kavaguchi, S. Murahashi, J. Chem. Phys., *38*, 703, 1963.
6. G. A. Carazzolo, M. Mammì, J. Polymer Sci., *A1*, 965, 1963.
7. V. Zamboni, G. Zerbi, J. Polymer Sci., *A2*, 153, 1964.
8. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., *8*, 583, 1966.
9. A. Novak, E. Whally, Trans. Faraday Soc., *55*, 1485, 1959.
10. А. С. Давыдов, Теория поглощения света молекулярными кристаллами, Изд-во АН СССР, 1951.
11. L. Mortillaro, G. Galiazzo, S. Bezzi, Chimica e industria, *46*, 139, 1964.