

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах

В настоящее время внимание исследователей привлекает вопрос о механизме полимеризации в твердой фазе, которая происходит под действием ионизирующего излучения, а в ряде случаев под действием УФ-света или даже самопроизвольно (ацетальдегид) [11].

Эти процессы, как показал Мага с сотрудниками [1], протекают с большой интенсивностью при низких температурах и даже приводят к взрыву (в случае формальдегида). Как было установлено для ряда веществ [2,3], при переходе через точку плавления эффективность процесса резко падает. В некоторых случаях, например при полимеризации акриламида [4], наблюдались обратные зависимости. Исходя из этих фактов, были сделаны различные предположения о механизме полимеризации в твердой фазе. Адлером и др. [5, 6, 7] рентгеновским и другими методами было показано, что полимеризация происходит в твердой фазе, причем кристаллический мономер переходит в аморфный. Молекулы мономера как бы «отскакивают» от кристаллической решетки и присоединяются к полимерным радикалам. Таким образом, при полимеризации происходит фазовый переход с нарушением кристаллической решетки мономера. На возможность полимеризации в кристаллической фазе указывают также исследования Каргина, Кабанова, Зубова и др. [8], которыми было установлено, что процесс полимеризации в некоторых случаях происходит при переходе из аморфного состояния в кристаллическое. Основываясь на таких фактах, Семенов [9] высказал точку зрения, согласно которой кристаллическая решетка обуславливает особый механизм полимеризации в твердой фазе. Этот механизм состоит в одновременном соединении группы молекул в результате передачи между ними энергии возбуждения.

Мы исследовали полимеризацию ацетальдегида в твердой фазе под действием рентгеновского излучения. В этом сообщении излагаются некоторые данные, которые могут представить интерес с изложенной точки зрения.

Методика эксперимента

Исследование проводили с ацетальдегидом марки ч. д. а., перегнанным в токе азота с применением ректификационной колонны высотой 1,5 м. Собирали фракцию с т. кип. 20,1—20,4°/760 мм и n_D^6 1,3400. Перегнанный ацетальдегид хранили в ампулах по 10 мл в каждой, заполненных азотом. Перед облучением образцы обезгаживали и откачивали до остаточного давления 10^{-4} мм. Замораживание производили при конденсации парообразного ацетальдегида, перегоняемого в ячейку через капилляр со скоростью 6 г/час. В некоторых опытах время замораживания составляло 20—25 мин. Аморфный ацетальдегид получали при быстром замораживании (~ 1 мил.) жидким азотом. Облучение проводили при температуре жидкого азота, а также в криостате при некоторых других температурах. Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка «БХВ», работающая в режиме ~ 60 кв и 100 ма. Для определения поглощенной энергии применяли ферросульфатную дозиметрию. Размораживание образца было стандартизовано и производилось в течение 30 сек.

Продукт полимеризации растворяли в ацетоне, содержащем 1% ингибитора (β -нафтиламин), и осаждали водой. Осажденный ацетальдегид выдерживали в вакууме (10^{-3} мм) до постоянного веса.

Молекулярный вес определяли вискозиметрически в метилэтилкетоне при $17,8^\circ$ и рассчитывали по формуле $[\eta] = 5,36 \cdot 10^{-4} M_{0,65}$ [9].

Экспериментальные данные

Была исследована зависимость степени конверсии и молекулярного веса от величины интегральной дозы. Полученные данные представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

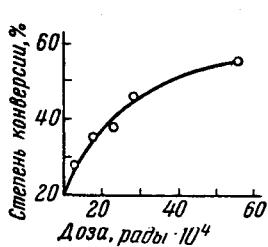


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени конверсии ацетальдегида от интегральной фазы облучения

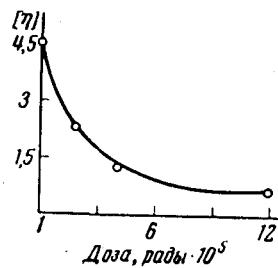


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от времени экспозиции при деструкции полиацетальдегида

Интенсивность $9,1 \cdot 10^6$ рад/мин

Таблица 1

Влияние интегральной дозы на степень конверсии ацетальдегида и молекулярный вес полимера
(Замораживание конденсацией в глубоком вакууме 70 мин.; размораживание 0,5 мин.)

Опыт, №	Доза, рады	Степень конверсии, %	Характеристическая вязкость полимера, $[\eta]$	Опыт, №	Доза, рады	Степень конверсии, %	Характеристическая вязкость полимера, $[\eta]$
1	—	21–24	4,9–5,2	4	$1,64 \cdot 10^5$	38,2	3,0
2	$3,37 \cdot 10^4$	28,2	3,24	5	$2,16 \cdot 10^5$	45,7	3,24
3	$9,60 \cdot 10^5$	35,2	3,20	6	$5,85 \cdot 10^5$	55,3	2,0

На рис. 1 видно, что выше 50% степень конверсии при увеличении интегральной дозы не возрастает; молекулярный вес с увеличением интегральной дозы падает. Это указывает на наличие процесса деструкции образовавшегося полимера, который происходит наряду с полимеризацией.

Влияние фазового состояния на полимеризацию. Для выяснения вопроса о влиянии фазового состояния на процесс полимеризации были проведены опыты, в которых мономер (с целью получения его в различных фазовых состояниях) замораживали в разных условиях. При быстром замораживании (~1 мин.) получали прозрачный аморфный мономер. Для получения мономера разной степени кристалличности производили медленное замораживание жидкости, а также замораживание паров, перегоняемых через капилляр. Кроме того, производили облучение жидкого мономера при различных температурах. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, в жидкой и аморфной фазах полимеризации практически не происходит. Чем выше степень кристалличности, тем больше степень конверсии мономера и выше молекулярный вес образующегося полимера. Из этих данных следует, что полимеризация

Таблица 2

Влияние фазового состояния на степень превращения ацетальдегида и молекулярный вес полимера

Фазовое состояние	Температура опыта, °С	Время замораживания, мин.	Доза, рады	Степень конверсии, %	Характеристическая вязкость, [η]
Жидкость	0	—	9,6·10 ⁵	0	—
	45	—	9,6·10 ⁵	0	—
	—120—122	—	9,6·10 ⁵	0	—
	—196	1	9,6·10 ⁵	6,4	—
Твердое тело	—196	25	2,88·10 ⁵	34	2,0—2,5
	—196	60	2,88·10 ⁵	49	3,0—3,2

ацетальдегида под действием рентгеновского излучения протекает в кристаллической фазе.

Полимеризация в твердом теле в принципе может происходить либо по радикальному механизму, аналогично полимеризации в жидкой фазе, как это было предположено Моравцем и др. [4—6], либо процесс полимеризации происходит в кристаллической решетке не за счет миграции радикала, а по какому-либо другому механизму, например вроде механизма, предложенного Семеновым [9]. В первом случае акцепторы радикалов должны были бы влиять на процесс полимеризации отрицательно и должна была быть разница между действием веществ, являющихся акцепторами радикалов, и веществ, аналогичных по конфигурации, но не могущих захватывать радикалы. Во втором случае не должно было быть различия между действием веществ, являющихся и не являющихся акцепторами радикалов. Следует ожидать, что такого рода добавки (независимо от их химической природы) приводят к образованию дефектов в кристаллической решетке, на которых обрывалась бы полимерная цепь в том случае, если процесс идет по механизму «коллективного взаимодействия».

Мы определили выход и молекулярный вес полимера при введении в ацетальдегид различных количеств добавок, в качестве которых применяли циклогексан, циклогексен, дифенилпикрилгидразил (ДПГ) и воду. Результаты опытов с добавками приведены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние добавок некоторых веществ на степень конверсии мономера и молекулярный вес полимера
(Доза 2,88·10⁵ рад, интенсивность 4,9—5,75·10⁸ рад/мин)

Добавляемые вещества	Количество вещества на 6,5 г ацетальдегида, г	Количество молекул мономера на 1 молекулу добавки	Степень конверсии в относительных единицах	Характеристическая вязкость
—	—	—	100	3,2
Циклогексан	0,01	1300	77,5	3,05
Циклогексен	0,01	1300	77,5	2,55
Дифенилпикрилгидразил	0,01	4750	68,5	2,70
Вода	0,01	403	83,5	2,76
Ацетон	3	1	0,02	—
То же	1,5	3	0,06	—

Как видно из этих данных, все добавки приводят к резкому уменьшению степени конверсии. Совершенно одинаковое действие оказывают циклогексан и циклогексен. ДПГ приводит к несколько большему уменьше-

нию степени конверсии, а вода — к несколько меньшему. Поскольку все эти вещества оказывают примерно одинаковое влияние на степень конверсии ацетальдегида, оно должно быть приписано нарушениям кристаллической решетки, которое эти вещества вызывают. Если наблюденный эффект связан с нарушениями кристаллической решетки, то он должен быть тем больше, чем большие геометрические размеры молекул. Таким образом, учитывая одинаковое действие циклогексана, циклогексена, а также близкое действие ДПГ и воды, можно сделать вывод, что захват радикалов циклогексеном и ДПГ не существенно сказывается на процессе полимеризации. В то же время наличие двойной связи не проявляется заметно при действии добавок. Наблюденные эффекты, по-видимому, обусловлены образованием дефектов в кристаллической решетке мономера, вызываемых введением этих добавок. Действие добавок показывает, что полимеризация происходит в твердой фазе, а не при размораживании, так как в последнем случае не наблюдалось бы одинакового и столь сильного действия различных веществ; в этом случае обрыв цепи могли обуславливать лишь вещества, способные вступать в реакцию с радикалами или другими образованиями, обуславливающими развитие цепей.

Полученные данные указывают на особенности полимеризации в твердой фазе, обусловленные свойствами кристаллической решетки.

По величине поглощенной энергии излучения можно приблизительно оценить число пар ионов, образующихся в системе, и сравнить полученную величину со средним числом молекулярных цепей, рассчитанных из данных о молекулярных весах. Предположим, что образование пары ионов приводит к возникновению реакционной цепи. При этом энергия, поглощенная в каждом акте ионизации или образования пары радикалов, составляет 30 эв. При суммарной поглощенной энергии 10^{19} эв/см³ число реакционных цепей в 1 см³ вещества составит $3,3 \cdot 10^{17}$. Исходя из данных серии опытов 3 (табл. 1) ($\bar{M} = 600\,000$, $\bar{P}_n = 13\,300$, степень конверсии 35,2%, исходное количество мономера 7,8 г), получим:

суммарное количество молекул в 1 см³ мономера

$$n = \frac{7,8 \cdot 35,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{10 \cdot 45,08} = 3,66 \cdot 10^{21};$$

среднее количество молекулярных цепей

$$n/P = \frac{3,66 \cdot 10^{21}}{1,33 \cdot 10^4} = 2,7 \cdot 10^{17}.$$

Таким образом, расчет показывает, что среднее число молекулярных цепей по порядку величины соответствует числу пар ионов (данные других серий опытов дают аналогичные результаты). Следовательно, можно сделать вывод, что практически почти каждое образование ионной пары является источником образования реакционной цепи. Поскольку при низких температурах в твердой фазе реакции радикалов с молекулами затруднены, можно думать, что в данном случае механизм полимеризации кристаллического ацетальдегида отличен от радикального механизма, тем более что реакция полимеризации ацетальдегида идет без теплового эффекта. Это следует из термодинамических данных, а также из наших термографических измерений.

Проведенное определение зависимости степени конверсии от температуры показало, что изменение температуры от -195° до -132° существенно не влияет на скорость реакции, мерой которой может служить степень конверсии за одинаковое время экспозиции. Некоторые данные приведены в табл. 4.

Небольшое повышение степени конверсии, по-видимому, обусловлено увеличением подвижности молекул, что должно благоприятствовать образованию молекулярной цепи; однако при переходе через точку плавле-

ния степень конверсии резко уменьшается. Энергия активации, оцененная из этих данных, составляет 0,45 ккал/моль. Эта величина не может быть приписана взаимодействию радикалов с молекулами. Таким образом, температурная зависимость степени полимеризации также не дает

Таблица 4

Влияние температуры на степень конверсии ацетальдегида
(Интегральная доза $1,47 \cdot 10^{10}$ эв/см²)

Температура, °C	Степень конверсии, %	Характеристическая вязкость, [η]	Температура, °C	Степень конверсии, %	Характеристическая вязкость, [η]
-122	0	—	-162	23,5	1,98
-130	31,5	1,88	-177	21,7	2,05
-132	30,6	2,00	-195	20,6	2,10
-135	31,6	2,16			

указаний на радикальный механизм полимеризации ацетальдегида в твердой фазе. Нами не было обнаружено также пост-эффекта при -196°. Таким образом, совокупность полученных данных дает основание заключить, что полимеризация ацетальдегида происходит в твердой фазе и по механизму распространения по кристаллической решетке.

Выводы

1. Исследована полимеризация ацетальдегида в аморфной и кристаллической фазах под действием рентгеновского излучения.
2. Установлено, что в жидкой и аморфной фазах реакция практически не идет. Полимеризация протекает эффективней с увеличением степени кристалличности.
3. Введение небольших количеств добавок понижает степень конверсии. Влияние добавок не зависит от химической природы вводимых веществ и, по-видимому, обусловлено нарушением кристаллической решетки мономера.
4. Установлено, что с повышением температуры вплоть до точки плавления мономера скорость полимеризации возрастает; это может быть следствием увеличения подвижности молекул в кристаллической решетке. Пост-эффекта не обнаружено.
5. Полученные данные дают основание считать, что полимеризация твердого ацетальдегида происходит не по радикальному механизму, а связана с распространением процесса по кристаллической решетке мономера.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Мага, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г. Химия и технология полимеров, № 7—8, 102, 1960.
2. A. J. Reistano, B. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. J. Dienes, D. J. Metz, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2939, 1956.
3. E. J. Lawton, W. T. Grubbs, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
4. Г. Моравец, Химия и технология полимеров, № 10, 23, 1959.
5. G. Adler, D. Ballantine, B. Bayzaï, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., секция II, стр. 396.
6. G. Adler, J. Chem. Phys., 31, 848, 1959.
7. B. Bayzaï, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo. J. Polymer Sci., 44, 117, 1960.
8. В. А. Кargin, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959; 1, 1422, 1959; 1, 1859, 1959.

9. Н. Н. Семенов, Симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, июнь, 1960 г. Химия и технология полимеров, № 7—8, 196, 1960.
10. F. A. Bovey, R. C. Wands, J. Polymer Sci., 14, 113, 1954.
11. M. Letort, P. Marthiis, Compt. rend., 241, 651, 1955; 242, 371, 1956

X-RAY INDUCED POLYMERIZATION OF ACETALDEHYDE IN THE CONDENSED PHASE

V. S. Pshezhetskii, V. A. Kargin, N. A. Bakh

S u m m a r y

The x-ray induced polymerization of acetaldehyde in the amorphous and crystalline phases has been investigated. It has been found that there is practically no reaction in the liquid and amorphous phases. The process increases in effectiveness with increase in the degree of crystallinity.

The degree of conversion is lowered on the addition of small quantities of agents. The effect of the agents is independent of their chemical nature and is evidently due to impairment of the crystal lattice of the monomer. The polymerization rate increases with increasing temperature up to the melting point of the monomer. This may be the outcome of an increase in mobility of the molecules in the lattice. No post-effect has been revealed. The findings give grounds for the assertion that polymerization of solid acetaldehyde proceeds not by a radical mechanism but is associated with charge or excitation energy transfer along the crystal lattice of the monomer.
