

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ**

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

В предыдущем сообщении [1] указывалось, что ацетальдегид, будучи закристаллизован и подвергнут облучению рентгеновскими лучами (доза 10^{19} — 10^{20} эв/см³), легко полимеризуется с образованием каучукоподобного полимера высокого молекулярного веса (50 000—1 000 000). Образующийся полимер подвергается деструкции на воздухе и при воздействии на него рентгеновских лучей. Установлено, что полимеризация имеет место только тогда, когда мономер закристаллизован. В аморфной фазе полимеризация не происходит, а в жидкой фазе реакция идет в интервале от —80 до —100° с очень небольшим выходом, причем образуется полимер низкого молекулярного веса.

Найдено, что чем больше степень кристалличности, тем больше степень конверсии и молекулярный вес полимера. Дефекты кристаллической решетки, возникающие при введении веществ различной химической природы и отличающиеся размерами молекул, также снижают степень конверсии и молекулярный вес полиацетальдегида. Последнее дает основание предположить, что полимеризация протекает по решетке внутри кристаллитов при температуре ниже точки плавления мономера ($-123,5^{\circ}$) и что обрыв реакционных цепей происходит на дефектах кристаллической решетки. На протекание полимеризации в твердой фазе указывает температурная зависимость степени конверсии, из которой видно, что выход полимера почти постоянен при низких температурах и возрастает при температурах, близких к температуре плавления ацетальдегида. Энергия активации, оцененная из этих данных, равна 0,45 ккал/моль. Эта величина говорит о том, что вероятным механизмом полимеризации можно считать быструю передачу по решетке заряда или энергии возбуждения.

Данная работа касается выяснения некоторых закономерностей полимеризации ацетальдегида в твердой фазе под действием γ -излучения, связанных с выяснением роли кристаллической решетки в процессе полимеризации. Проводили исследование полимеризации ацетальдегида в монокристалле, а также термографические измерения.

Методика эксперимента

Выращивание монокристалла производили медленным погружением ампулы с капилляром на конце в дьюаровский сосуд с жидким азотом.

Термографические измерения проводили в медном блоке, погруженном в сосуд Дьюара. Скорость размораживания поддерживали постоянной ($1,4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Датчиком температуры служила термопара медь — константан. В качестве излучения использовали γ -лучи источника Co^{60} мощностью 20 000 кюри. Подготовку исходного ацетальдегида и исследование полимера проводили так, как это описано в первом сообщении [1].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полимеризацию ацетальдегида в монокристалле проводили с целью выяснения роли добавок некоторых веществ, вводимых в кристаллическую решетку ацетальдегида и препятствующих полимеризации. Инги-

бирющая роль добавки при полимеризации ацетальдегида может быть двоякой. Во-первых, молекула добавки может находиться внутри кристаллита, создавать в нем дефект и тем самым препятствовать передаче цепей полимеризации по решетке. В случае, когда молекула добавки находится вне кристаллита, она препятствует передаче цепи полимеризации

Таблица 1
Влияние добавок некоторых веществ на степень конверсии
мономера и молекулярный вес полимера
(Доза $1,68 \cdot 10^{10}$ эв/см³, время кристаллизации 6 час.)

Вещество	Количество вещества на 3 г мономера, г	Количество молекул мономера на 1 молекулу добавки	Конверсия, %	[η]
—	—	—	10,5 56,5 42,3	4,7 4,2 3,8
Ацетон	0,046	863	46,3	
Метилциклогексан	0,0279	2380		3,95

между кристаллитами (в случае кристаллов малых размеров). В случае монокристалла или кристалла, состоящего из больших кристаллитов, передача реакционной цепи между кристаллитами не имеет места и поэтому роль добавок сводится к созданию дефектов внутри кристаллитов.

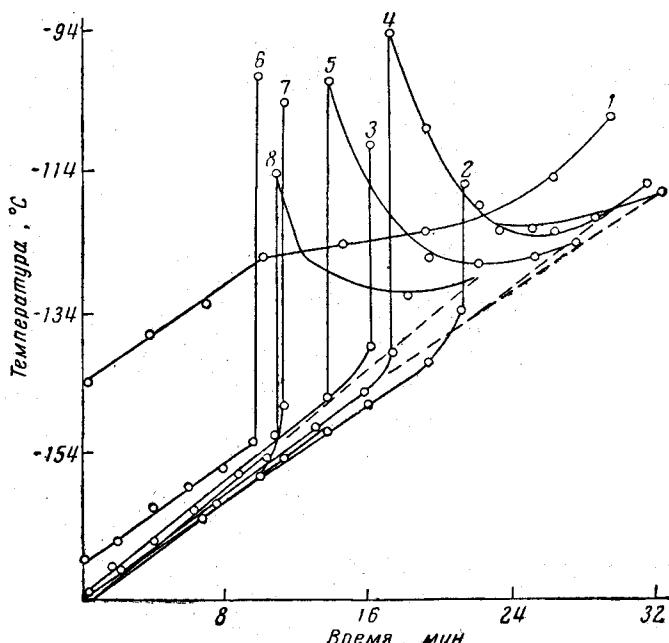


Рис. 1. Термографические кривые полимеризации ацетальдегида (доза в эв/см³):

1 — необлученный ацетальдегид; 2 — $1,40 \cdot 10^{10}$; 3 — $2,52 \cdot 10^{10}$;
4 — $3,63 \cdot 10^{10}$; 5 — $5,04 \cdot 10^{10}$; 6 — $8,4 \cdot 10^{10}$; 7 и 8 — $2,43 \cdot 10^{10}$.

В табл. 1 приведены некоторые данные, показывающие влияние добавок на полимеризацию ацетальдегида в монокристалле.

Как видно из приведенных данных, действие небольших количеств добавок в случае монокристалла аналогично действию добавок при поли-

меризации ацетальдегида в поликристалле [1] и сводится к уменьшению степени конверсии и молекулярного веса. Различие состоит только в абсолютных значениях степени конверсии (40% по сравнению с 25% для поликристалла) и характеристической вязкости (4 по сравнению с 3 в случае поликристалла). Из этого следует, что независимо от степени кристалличности ацетальдегида действие добавок сводится к нарушению кристаллической решетки, образованию дефектов в решетке, на которых происходит обрыв реакционной цепи.

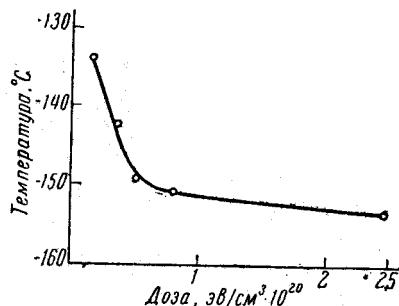


Рис. 2. Зависимость температуры скачка от дозы излучения

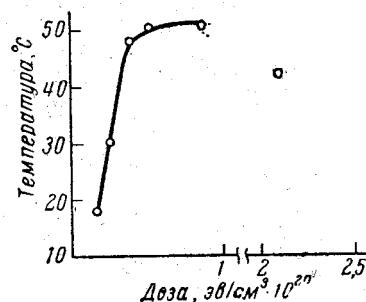


Рис. 3. Зависимость величины скачка температуры от дозы излучения

Для того чтобы выяснить, происходит ли полимеризация ацетальдегида непосредственно при облучении или в момент плавления кристаллической решетки, были проведены термографические измерения. На рис. 1 в координатах температура — время размораживания приведена серия термографических кривых, полученных при медленном размораживании кристаллического ацетальдегида (скорость размораживания 1,4°C/мин.), облученного при -196° . Как видно из рисунка, для облученных образцов (кривые 2—8) при определенной температуре, лежащей ниже температуры плавления ацетальдегида, происходит резкий скачок температуры, в то время как кривая необлученного ацетальдегида характеризуется площадкой плавления при температуре плавления (кривая 1). Температура, при которой происходит скачок, не одинакова для всех образцов, облученных разными дозами, а сдвигается в сторону более низких температур при больших дозах. Эти данные приведены на рис. 2. Непостоянство температур, при которой происходит тепловой скачок при размораживании облученного ацетальдегида, замечено также Шашати [2]. Как видно из рис. 1, величина пика скачка также больше при больших дозах. Эта зависимость приведена на рис. 3.

Выделение тепла при размораживании может происходить по двум причинам: оно может быть обусловлено тепловым эффектом полимеризации или являться теплотой рекомбинации радикалов, не связанных с полимеризацией, накапливающихся во время облучения и рекомбинирующих при размораживании.

Для выяснения этого вопроса проведена серия опытов по термографии с добавками. В термографируемые образцы вводили добавки ацетона от 0,5 до 18 вес. %. Это должно было бы препятствовать полимеризации ацетальдегида, но не влиять на рекомбинацию радикалов. При введении ацетона величина пика теплового скачка уменьшалась и он исчезал, когда количество добавки достигало 18%. Эти данные, а также данные о степени конверсии в зависимости от количества введенных примесей приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, параллельное уменьшение степени конверсии и величины пика термографии, происходящее при введении ацетона в кристаллическую решетку ацетальдегида, свидетельствует о том, что

быстрое выделение тепла объясняется теплотой полимеризации ацетальдегида и не обусловлено рекомбинацией радикалов.

Полученные термографические данные позволяют проследить за скоростью процессов, происходящих в твердом теле.

Если считать, что охлаждающее действие металлического блока, в который помещен термографируемый образец, за время полимеризации (~ 1 сек.) существенно не изменяет форму термографического пика, то из угла наклона этого пика можно вычислить среднюю скорость процесса полимеризации, а также среднее время акта присоединения молекулы мономера к растущей цепи. Данные этого расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

Ацетальдегид; средняя скорость полимеризации и среднее время акта присоединения молекулы мономера^{1,2}

Количество полимера, моли	Молекулярный вес, M_w	Время реакции t , сек.	Скорость полимеризации, м/сек	Время акта присоединения в каждой цепи τ , сек.
0,02385	$3,0 \cdot 10^5$	2,6	0,009	$8,6 \cdot 10^{-6}$
0,0144	$3,5 \cdot 10^5$	1,2	0,012	$3,3 \cdot 10^{-6}$
0,00794	$3,0 \cdot 10^5$	0,5	0,018	$1,6 \cdot 10^{-6}$

¹ Термография проводилась при скорости развертки 3600 м/час.

² Время реакции значительно превышает время движения каретки потенциометра.

Величины скорости полимеризации ацетальдегида говорят о том, что полимеризация ацетальдегида не подчиняется законам теплового взрыва, как это было установлено для формальдегида. Средний акт присоединения молекулы мономера совершается за время порядка 10^{-6} сек. Эта величина слишком велика, чтобы считать, что рост цепи полимера происходит без изменения положения молекул в кристаллической решетке. Напротив, оно свидетельствует о том, что для осуществления процесса полимеризации необходимы какие-то степени свободы движения молекул мономера.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что полимеризация ацетальдегида происходит в твердой фазе в интервале от -134 до -153° , в зависимости от дозы облучения. Сдвиг по температуре объясняется тем, что при больших дозах накапливается больше активных центров полимеризации. Скорость процесса очень мала при низких температурах вследствие отсутствия подвижности у молекул. При повышении температуры до -140 — -150° молекулы становятся подвижнее, скорость реакции возрастает, а выделившаяся теплота способствует возрастанию скорости процесса. При температуре, вполне определенной для каждой дозы, происходит лавинообразное распространение реакции, что сопровождается быстрым выделением тепла. Естественно, что чем больше доза, т. е. чем больше число активных центров полимеризации, тем интенсивнее происходит процесс и, следовательно, вся полимеризация может произойти при более низких температурах.

Падение молекулярного веса с увеличением дозы, представленное на рис. 5, может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, деструктирующим действием γ -излучения. Во-вторых, увеличением скорости обрыва реакционных цепей. Однако, поскольку из термограмм следует, что процесс полимеризации происходит не в момент облучения, а при разогревании, следует предположить, что в нашем случае деструкции ацетальдегида под действием γ -излучения не происходит и падение молекулярного веса обусловлено второй причиной. При увеличении дозы излучения в кристалле создается большее число активных центров и, следовательно, увеличивается вероятность обрыва цепи. Однако накопление

активных центров ограничено из-за происходящей их рекомбинации в момент облучения и поэтому скорость падения молекулярного веса постепенно уменьшается с увеличением дозы. Эти же причины обусловливают характер зависимостей, изображенных на рис. 2 и 3.

Сделанные в статье выводы не являются универсальными безотносительно к характеру полимеризуемой системы. Ацетальдегид, по-видимому, является собой особенно благоприятную систему для такого рода процессов в том смысле, что расположение молекул в кристаллической решетке мало отличается от расположения их в полимере. Это следует из

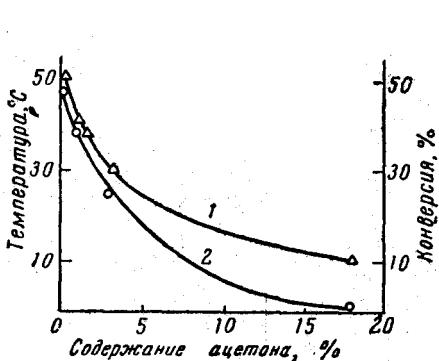


Рис. 4

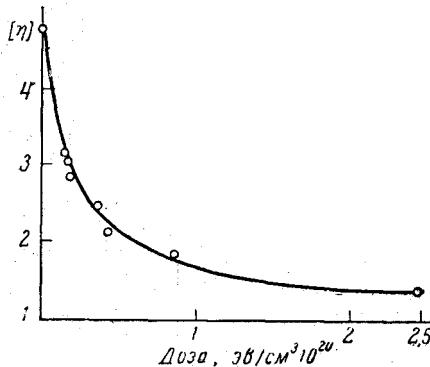


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость величины температурного скачка и конверсии (в %) от количества введенного ацетона (из данных термографии с добавками):

1 — конверсия; 2 — величина пика скачка

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости полученного ацетальдегида от дозы излучения

того, что при полимеризации не происходит значительной усадки вещества. Это предположение подтверждается также тем фактом, что температурная область полимеризации ацетальдегида находится в довольно широких пределах, а не заключается в интервале температуры фазового перехода, как это было найдено для ряда мономеров. В данном случае факт распространения полимеризации по решетке можно считать доказанным.

Мы очень благодарны сотрудникам Института им. Л. Я. Карпова, В. И. Тупикову и В. К. Меленчуку за товарищескую помощь в работе.

Выходы

Приведенные результаты подтверждают сделанный в первом сообщении вывод о том, что полимеризация ацетальдегида под действием ионизирующего излучения в твердой фазе развивается по кристаллической решетке мономера, причем происходит не в момент облучения при -196° , а при нагревании до температур порядка -153 — -134° , что на 10 — 30° ниже температуры плавления. При этих температурах молекулы ацетальдегида приобретают подвижность, достаточную для образования конфигурации полимерной молекулы. Характер термографических кривых указывает на то, что процесс полимеризации в кристаллической решетке распространяется очень быстро.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 3, 925, 1961.
2. С. Чачату, С. г., 251, 387, 1960.

γ -RAY INDUCED SOLID STATE POLYMERIZATION OF ACETALDEHYDE*V. S. Pshezhetskii, V. A. Kargin, N. A. Bakh***Summary**

The polymerization of acetaldehyde in the solid phase induced by γ -irradiation has been investigated. The effect of addition agents on the polymerization of acetaldehyde as a monocrystal has been evaluated. It has been found that independent of the degree of crystallinity of acetaldehyde the action of the addition agents is the result of their impairing the crystal lattice, giving rise to defects that hinder the propagation of the polymerization chain and facilitate its termination. Thermographic investigation of the polymerization process has shown that the reaction takes place at 10–30° below the melting point, depending upon the radiation dose. The reaction rate has been calculated and found to be ~ 0.015 mole/sec, which corresponds to a time of $\sim 10^{-6}$ sec for a single act of addition of a monomer molecule to each chain. It has been shown that polymerization of acetaldehyde takes place after a certain degree of molecular mobility has been reached.