

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 8

УДК 66.095.26+678.7

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИОКСАНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ,
ИНИЦИИРОВАННАЯ РЕНТГЕНОВСКИМ- И γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

*В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, А. Т. Капанчан,
Л. Ф. Рыбникова*

Как было показано в наших работах [1—3], радиационная полимеризация альдегидов протекает в кристаллическом состоянии по радикальному механизму с большой скоростью. Представляло интерес исследовать процесс полимеризации триоксана, в результате которой образуется полиформальдегид.

Существенно было исследовать роль кристаллической решетки в процессе полимеризации триоксана в сравнении с альдегидами. Благодаря различию в строении этих соединений, их расположение в кристаллической решетке также должно различаться. Представляло интерес также попытаться выяснить природу активных центров радиационной полимеризации триоксана, а также механизм роста и обрыва полимерных цепей в твердой фазе. Как показали Окамура и сотр. [4, 5], при полимеризации триоксана в твердой фазе образуется полиформальдегид более совершенной структуры, чем полиформальдегид, полученный другими методами.

Нами была исследована пост-полимеризация, а также полимеризация в момент облучения. Исследование проводили в вакууме и на воздухе. Полимеризацию инициировали рентгеновским ($I = 3 \cdot 10^2$ рад/сек) и γ -излучениями ($I = 5 \cdot 10^2$ рад/сек).

Исследовали полимеризацию как моно-, так и поликристалла. Моно-кристалл получали из расплава в печке, в которой создавали градиент температуры. Поликристаллические образцы получали охлаждением расплавленного мономера в течение 2 мин. По данным рентгенографии, размер образующихся в таких условиях кристаллов не превышал 0,2—0,5 м.м. Заданные концентрации примесей вводили в расплав мономера и затем кристаллизовали со скоростью, при которой образуются поликристаллические образцы. Выделение полимера проводили растворением непрореагировавшего триоксана в ацетоне при комнатной температуре. Молекулярный вес определяли вискозиметрически при 418° К в растворе в диметилформамиде, куда добавляли 1% дифениламина для стабилизации полимера. Молекулярный вес вычисляли по формуле [6] $[\eta] = 4,44 \cdot 10^{-8} M^{0,66}$.

Роль кристаллической решетки. Для выяснения роли кристаллической решетки в процессе полимеризации триоксана мы так же, как и ранее [1], применили метод введения примесей. Полученные данные приведены в табл. 1—4 и на рис. 1 и 2.

Как видно из табл. 1—3, ароматические соединения и альдегиды ингибируют полимеризацию триоксана в момент облучения, а также пост-полимеризацию. Наблюдается уменьшение конверсии и молекулярного веса, происходящее пропорционально кубическому корню из концентрации

примеси (рис. 1 и 2). Это согласуется с картиной распространения полимеризации по кристаллической решетке, так как в этом случае обрыв полимерных цепей должен быть обратно пропорционален среднему расстоянию между молекулами примеси, которое пропорционально кубическому корню из концентрации примеси. Как видно из табл. 4, такие соединения, как CCl_4 , циклогексан, диоксан, а также декалин (табл. 2),

Таблица 1
Пост-полимеризация
(Температура облучения 77°K ,
доза $5 \cdot 10^5$ рад)

Количество примеси, мол. %	Фенол *		Анилин **	
	конверсия, %	[η]	конверсия, %	[η]
Нет	29,5	0,8	39,0	0,86
0,1	—	—	33,0	0,6
0,2	21,0	0,47	—	—
0,3	—	—	29,0	0,55
0,5	20,5	0,33	—	—
0,6	—	—	20,6	0,59
1,0	14,6	0,41	15,0	0,45
1,2	10,2	0,25	—	—
1,5	12,0	0,26	—	—
2,0	7,2	0,28	10,0	—
5,0	2,4	—	3,2	—

* Температура полимеризации 323°K .

** Температура полимеризации $329,5^{\circ}\text{K}$.

введенные в триоксали в таких же количествах, как ароматические соединения и альдегиды, не влияют на полимеризацию. Эти данные показывают, что нарушения кристаллической решетки, которые вызываются примесями, не оказывают влияния на процесс полимеризации триоксана. По-видимому, механизм ингибиования полимеризации заключается в присоединении молекул примеси к растущим полимерным цепям и в обрыве последних. Такими соединениями являются ароматические соединения и альдегиды.

Таблица 2
Полимеризация под облучением
(Температура полимеризации 323°K ,
доза $1,2 \cdot 10^6$ рад)

Примесь	Количество примеси, мол. %	Конверсия, %	[η]	M
Нет	Нет	23,4	0,15	$6,9 \cdot 10^3$
Бензол	0,7	12,2	0,04	$9 \cdot 10^2$
Фенол	0,7	11,9	0,08	$2,2 \cdot 10^3$
Нафталин	0,7	12,4	0,08	$2,2 \cdot 10^3$
β-Нафтиламин	0,7	11,5	—	—
Фенантрен	0,7	11,8	0,06	$1,7 \cdot 10^3$
Антрацен	0,7	3,3	0,11	$4,1 \cdot 10^3$
Декалин	0,7	23,0	0,3	$1,9 \cdot 10^4$

Таблица 3
Пост-полимеризация
(Температура полимеризации 329°K , доза $5 \cdot 10^5$ рад)

Количество примеси, мол. %	Масляный альдегид		Паральдегид		Бензальдегид	
	конверсия, %	[η]	конверсия, %	[η]	конверсия, %	[η]
Нет	39,0	0,86	39,5	0,81	39,8	0,90
0,1	38,0	—	33,5	0,66	30,6	—
0,2	—	—	—	—	—	—
0,3	35,5	0,74	28,0	0,52	27,8	0,70
0,5	36,0	0,54	—	—	—	—
0,6	—	—	23,8	0,60	24,7	0,80
1,0	22,0	—	16,4	—	—	—
2,0	18,0	0,42	10,9	0,50	—	0,53
3,0	12,0	0,40	6,7	0,50	9,0	—
5,0	—	—	—	—	3,5	0,50
10,0	33,0	—	—	—	1,7	—

Таким образом, изучение влияния добавок различных классов соединений показало, что, в отличие от альдегидов, где любое нарушение кристаллической решетки приводит к ингибиованию процесса полимеризации, в триоксане явление ингибиования наблюдается только в том случае, когда нарушение ориентации молекул, вызываемое вводимой примесью, сопровождается взаимодействием молекулы примеси с растущей цепью

полимера. Причина такого отличия, по-видимому, заключается в различном строении и конфигурации молекул альдегидов и триоксана. Молекула триоксана представляет собой шестичленный симметричный цикл, в котором все шесть связей С—О одинаковы. При таком строении молекул нарушение решетки примесью будет приводить к изменению направления полимеризации. Условие для этого создает циклическая молекула, разрыв которой может происходить по любой из связей С—О. Направление кар-

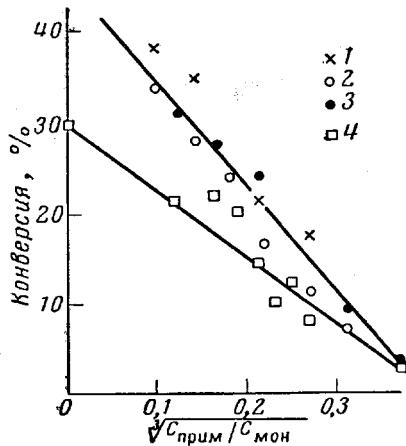


Рис. 1

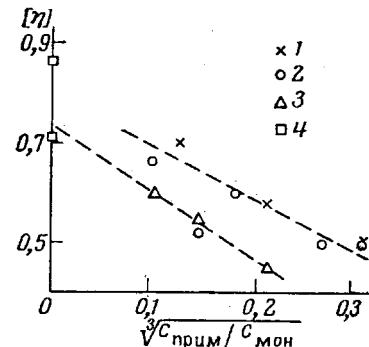


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от $\sqrt{\frac{c_{\text{прим}}}{c_{\text{мон}}}}$

γ -Излучение, температура облучения 77° К; доза 0,5 Мрад, температура полимеризации 329° К; 1 — бензальдегид, 2 — паральдегид, 3 — масляный альдегид, температура полимеризации 323° К; 4 — фенол

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ от $\sqrt{\frac{c_{\text{прим}}}{c_{\text{мон}}}}$

γ -Излучение, температура облучения 77° К доза 0,5 Мрад; 1 — бензальдегид, 2 — паральдегид, 3 — анилин, 4 — значение вязкости $[\eta]$ триоксана в отсутствие примеси

бонильных связей, по которым происходит полимеризация альдегидов в кристалле, по-видимому, строго фиксировано вследствие диполь-дипольного взаимодействия соседних молекул. Нарушение этой ориентации молекулами примеси не позволяет, например, в случае ацетальдегида изменить направление полимеризации, что приводит к обрыву реакционных цепей.

Таблица 4

Пост-полимеризация

(Температура полимеризации 329° К, доза $5 \cdot 10^5$ рад)

Количество примеси, мол. %	Циклогексан		Диоксан		Четыреххлористый углерод	
	конверсия, %	$[\eta]$	конверсия, %	$[\eta]$	конверсия, %	$[\eta]$
Нет	24—28	0,8—0,9	24—28	0,8—0,9	24—28	9,8—0,9
0,1	25,6	0,80	30,2	0,69	24,3	—
0,3	—	0,79	30,5	—	27,0	—
0,6	24,4	0,80	34,0	—	35,0	—
1,0	28,0	0,90	31,2	0,69	28,7	—
2,0	—	—	—	—	26,8	—
3,0	28,7	0,77	20,6	0,70	24,5	—
5,0	30,5	—	—	—	—	—

Временная и температурная зависимости. На рис. 3 и 4 приведены кривые, характеризующие зависимость степени превращения от времени выдерживания после облучения и интегральной дозы излучения; облучение проводили при 223° К. Зависимость степени превращения от

интегральной дозы облучения (рис. 3) показывает, что при дозе 1 $Mrad$ конверсия мономера приближается к предельному значению. Достижение предельного превращения (приблизительно 50% от исходного мономера) совпадает с величинами предельного превращения некоторых других мономеров. Это обусловлено общей особенностью, присущей процессам полимеризации в твердой фазе, состоящей в том, что образование полимера приводит к нарушению кристаллической решетки мономера. В случае мономеров, ориентация которых в кристаллической решетке способствует развитию полимерных цепей, образующиеся нарушения препятствуют полимеризации. Пост-полимеризация триоксана начинается при температуре выше 313° К (рис. 4); скорость процесса возрастает при повышении температуры. Сопоставление кривых показывает, что прирост скорости в интервале 318—323° К значительно больше, чем в интервале 323—329° К. Это указывает на то, что температурная зависимость скорости реакции обусловлена не только энергией активации самой реакции полимеризации, но и другими причинами. В частности, для осуществления полимеризации необходима некоторая подвижность молекул мономера, которая становится достаточной при температуре полимеризации выше 318° К. Таким образом, характер полученных зависимостей степени превращения от температуры не позволяет определить истинное значение энергии активации процесса полимеризации триоксана.

Из кинетических кривых можно оценить среднее время между последующими актами присоединения молекулы мономера к реакционной цепи (обозначим это время τ). Данные расчета приведены в табл. 5.

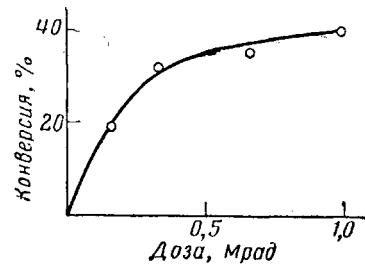


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от дозы облучения, температура облучения 223° К, температура полимеризации 323° К, 3 часа

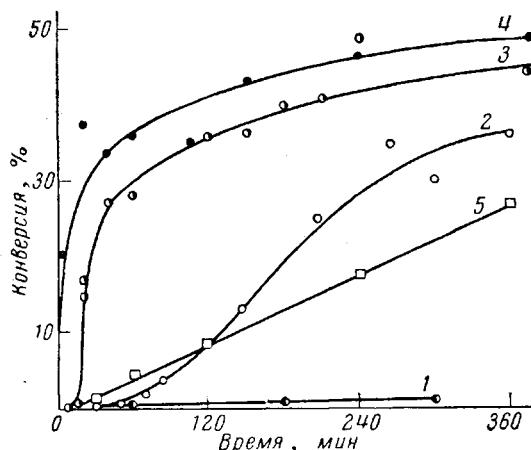


Рис. 4. Пост-полимеризация. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации.

Рентгеновское излучение; температура облучения 223° К; доза 1 $Mrad$, температура полимеризации (°К): 1 — 313; 2 — 318; 3 — 323; 4 — 329,5; 5 — полимеризация в момент облучения; температура облучения 316° К ($I = 1,7 \cdot 10^2$ рад/сек)

Вычисленная величина τ значительно меньше этой величины для процессов радикальной полимеризации в жидкой фазе, но на два порядка превышает значение τ для полимеризации ацетальдегида в твердой фазе

[3]. Это сопоставление свидетельствует о том, что кристаллизация триоксана создает условия, в которых могут осуществляться процессы полимеризации, протекающие с большой скоростью.

Активные центры. Исходя из аналогии с альдегидами, можно предположить, что радиационная полимеризация триоксана может иницииро-

Таблица 5
Среднее время между актами присоединения

Температура полимеризации, °К	Время превращения 10% мономера, сек.	Коэффициент полимеризации, Р	Число реакционных цепей, R	Число молекуллярных цепей, Z	τ , сек.
318	$3,2 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^2$	10^{13}	$8,7 \cdot 10^{17}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
323	$2,1 \cdot 10^2$	$9,5 \cdot 10^2$	10^{13}	$1,2 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

ватьсяся радикалами. В работе [7] методом ЭПР были исследованы процессы образования и рекомбинации радикалов в кристаллическом триоксане при действии γ - и УФ-излучений, нагревания и других факторов. Как показано в этой работе, концентрация радикалов, созданная в триоксане γ -излучением при 77° К, при разогревании проходит через максимум при 190—210° К. Авторы приписывают этот факт диссоциации молекул триоксана и образованию бирадикала. Диссоциация, по-видимому, происхо-

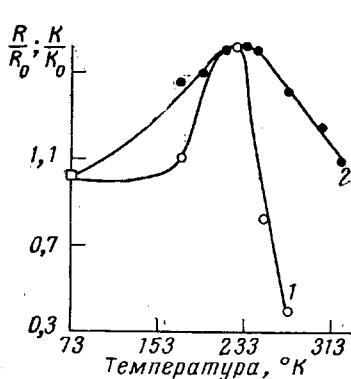


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость концентрации радикалов (1) и выхода полимера (2) от температуры облучения.

Рентгеновское излучение, доза 0,5 Мрад; полимеризация 3 часа, 323° К; температура измерения концентрации радикалов 273° К. K_0 и R_0 — конверсия и концентрация радикалов, соответственно, полученные при облучении при 77° К

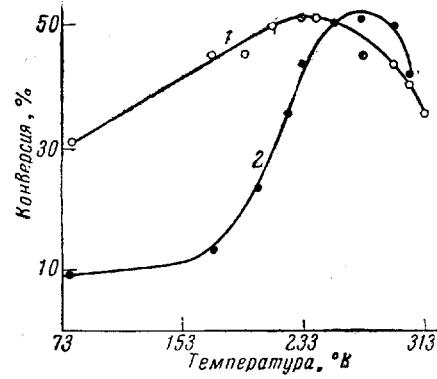


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость выхода полимера от температуры облучения.

Рентгеновское излучение, доза 0,5 Мрад: время полимеризации 3 часа при 329,5° К
1 — поликристалл, 2 — монокристалл

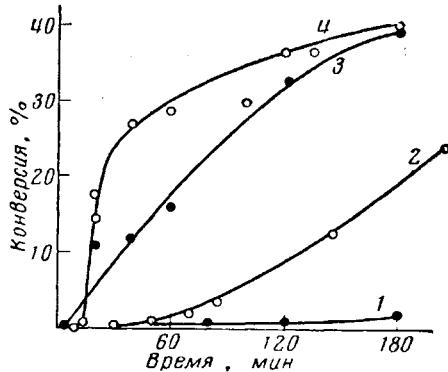
дит за счет энергии рекомбинации электронов с положительными ионами. На разрыв циклических молекул также указывает появление радикала СНО, которое наблюдается при действии на триоксан, предварительно облученный УФ-светом при температурах, при которых наблюдается максимум концентрации радикалов. При облучении УФ-лучами при более низких температурах образования радикала СНО не происходит. Как показано в работе [7], концентрация радикалов проходит через максимум, если облучение (γ -излучением) проводить при разных температурах.

Мы сопоставили зависимость концентрации радикалов от температуры облучения и выход полимера в зависимости от температуры облучения. Эти зависимости приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, увеличение

выхода полимера (кривая 2) происходит при тех же температурах облучения, при которых наблюдается максимум на кривой концентрации радикалов (кривая 1). Максимальные значения этих величин также совпадают. Исходя из этого совпадения, можно считать, что радиационная полимеризация триоксана инициируется радикалами. На рис. 6 приведена зависимость для монокристалла и поликристалла, аналогичная зависимости, приведенной на рис. 5 (кривая 2). Как видно из рисунка, процессы

Рис. 7. Влияние кислорода на пост-полимеризацию триоксана.

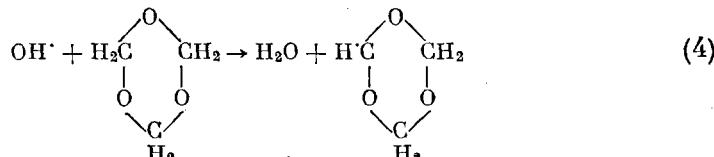
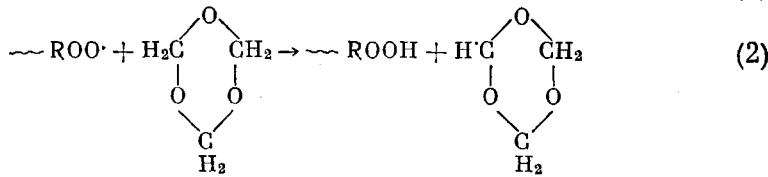
Рентгеновское излучение, доза 1 Мрад:
1 — 313° К, вакуум, 2 — 313° К, на воздухе,
3 — 323° К, вакуум, 4 — 323° К, на воздухе



рекомбинации радикалов в монокристалле происходят в более узком интервале температур.

В области температур, в которой происходит полимеризация (313—330° К), концентрация радикалов не превышает 10^{13} радикалов/г [7]. При такой малой концентрации активных центров эффективная скорость полимеризации должна быть невелика. Действительно, как видно из рис. 4 (кривые 2, 3), в течение некоторого времени термостатирования вообще нельзя обнаружить продукты реакции. Этот интервал времени при повышении температуры уменьшается: при 318° К он равен 50 мин., а при 323° К — уже 12—15 мин.

В присутствии кислорода скорость процесса резко возрастает (кривые 2 и 4, рис. 7). В вакууме же скорость реакции значительно ниже (кривые 1 и 3). Это указывает на то, что в первом случае в процессе полимеризации происходит образование новых активных центров. Реакция кислорода с радикалами растущей цепи, по-видимому, проходит согласно следующим уравнениям:



Как следует из приведенной схемы, при реакции кислорода с радикалом триоксана происходит разветвленная цепная реакция с образованием трех активных центров полимеризации вместо одного.

Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), различие в процессах полимеризации в вакууме и на воздухе уменьшается при достижении степеней превращения, близких к предельным. Причина заключается в том, что в этих условиях скорость реакции определяется уже не количеством реакционных цепей, а теми нарушениями в решетке мономера, которые произошли в процессе образования полимера. То, что концентрация реакционных цепей не превышает 10^{13} радикалов/г, в то время как степень превращения достигает 0,5, вытекает также из сопоставления некоторых данных пост-полимеризации с данными полимеризации в момент облучения.

На рис. 4 (кривая 5) приведена зависимость степени превращения от дозы для полимеризации в момент облучения при 316°K ($I = 1,7 \cdot$

Таблица 6

(Рентгеновское излучение, температура облучения 223°K , доза 1 Мрад)

Температура полимеризации $^{\circ}\text{K}$	Характеристическая вязкость $[\eta]$ при времени полимеризации, мин.									
	20	40	60	100	120	150	180	210	240	
318,0	0,72	--	0,75	--	--	0,80	--	0,75	--	
323,0	0,66	0,61	0,57	0,66	0,84	0,57	0,70	0,56	0,74	
329,5	0,70	--	0,70	--	0,75	0,65	--	--	--	

10^2 рад/сек). Сопоставление с пост-полимеризацией при 318°K (кривая 2) показывает, что скорость полимеризации и в том и в другом случае имеет близкие значения, несмотря на то, что в течение первых полутора часов интегральная доза облучения в случае пост-полимеризации ($D = 1$ Мрад) больше, чем в случае полимеризации под облучением. В конце процесса, наоборот, доза облучения при полимеризации под облучением в несколько раз превышает дозу при пост-полимеризации. Приведенные данные свидетельствуют о том, что скорость пост-полимеризации и полимеризации под облучением мало зависят от дозы облучения. Это означает, что стационарная концентрация активных центров полимеризации однаакова в том и в другом случае.

При полимеризации под облучением происходит интенсивная рекомбинация радикалов, приводящая к обрыву реакционных цепей. Поэтому молекулярный вес образующегося полимера не превышает 10^4 ($[\eta] = 0,1 - 0,2$), что в 10 раз меньше молекулярного веса полимера, образующегося при пост-полимеризации (табл. 6), т. е. в условиях, когда мала концентрация реакционных цепей и обрыв их происходит значительно реже. Как видно из таблицы, молекулярный вес полимера не зависит от температуры и времени полимеризации. На основании этих данных следует предположить, что в процессе полимеризации триоксана происходит обрыв молекулярных цепей, а кинетические цепи сохраняются, т. е. происходит реакция передачи цепи молекулами мономера. Можно считать, что реакция передачи цепи происходит при отрыве атома водорода от молекулы триоксана и образования радикала триоксана, который будет давать начало новой молекулярной цепи.

Выводы

1. Изучена пост-полимеризация, а также полимеризация в момент облучения триоксана в кристаллическом состоянии, инициированная рентгеновским- и γ -излучением.

2. Установлено различное действие веществ, введенных в кристаллическую решетку, на процесс полимеризации. Соединения, взаимодействующие с полимерными цепями, ингибируют полимеризацию пропорционально кубическому корню из концентрации примеси, а соединения, не реагирующие с полимерными цепями, не препятствуют росту последних.

3. Найдено, что полимеризация начинается выше 313° К и идет с возрастающей скоростью при повышении температуры. Вероятный механизм полимеризации — радикальный.

4. Установлено, что в присутствии кислорода полимеризация идет с большей скоростью, чем в вакууме. В процессе полимеризации происходит передача цепи молекулами мономера.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, И. А. Бах, Высокомолек. соед., 3, 925, 1961; 4, 728, 1962.
2. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Сб.: Гетероцепные высокомолек. соед., Изд. Наука, 1964, стр. 129.
3. В. С. Пшежецкий, В. И. Тупиков, Сб.: Гетероцепные высокомолек. соед., Изд. Наука, 1964, стр. 220.
4. S. Okamura, K. Hayashi, I. Kitaniishi, J. Polymer Sci., 58, 928, 1962.
5. S. Okamura, K. Hayashi, S. Mori, Isotopes and Radiation, Japan, 4, 70, 1961.
6. И. М. Бельговский, П. С. Сахоненко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 1418, 1962.
7. В. И. Тупиков, Диссертация, М., 1964.

POLYMERIZATION OF SOLID TRIOXANE INITIATED BY X- AND γ -IRRADIATION

*V. S. Pshezhetskii, V. A. Kargin, A. T. Kapanchan,
L. F. Rybnykova*

Summary

The post-radiation polymerization of trioxane, and polymerization at the time of its irradiation have been investigated. The former reaction has been found to begin at 313° K, whereas the latter begins some 2 or 3 degrees below this temperature, which in both cases is associated with movement of the molecules. The rate of reaction considerably increases with temperature. The molecular weight of the polymer formed by polymerization at the moment of irradiation does not exceed 10^4 and is $1/10$ that of the polymer formed in the post-irradiation process, due to the considerably higher rate of chain termination in the former case. It has been found that the degree of conversion of the monomer as function of irradiation temperature passes through a maximum in the region of $200-230^{\circ}$ K, coinciding with the maximum in the radical concentration. The relative value of the maxima is the same in both cases. It has been concluded that radiation polymerization of trioxane as in the case of aldehydes is initiated by radicals. Chain transfer in trioxane polymerization is carried out by the monomer molecules. The effect of small amounts of various substances on the polymerization of trioxane has been investigated. In contrast to acetaldehyde only those compounds are inhibitors that can add to the polymer chains, namely aromatic compounds and aldehydes. The possible causes of such selective inhibited polymerization have been discussed. Oxygen has been found to have a sensitizing effect on the polymerization of trioxane and a possible mechanism of this action has been considered.