

УДК 66.095.26+678.55

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев*

В работах последних лет было показано, что для целого ряда мономеров, трудно или вообще не полимеризующихся в жидкой фазе, возможно получение полимера при проведении полимеризации в твердой фазе [1, 2]. Особый интерес вызывает своеобразный процесс твердофазной полимеризации триоксана и некоторых других циклических мономеров, в результате которого непосредственно в самом процессе полимеризации получается полимер с высокоупорядоченной ориентированной структурой [3, 4]. Для характеристики образующегося полимера и выяснения механизма твердофазной полимеризации успешно применяется рентгенографический метод [4, 5]; есть работы, в которых для этих целей использовали метод УФ- и ИК-спектроскопии [2].

В предыдущих работах [6—8] мы изучали методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) структуру полиоксиметилена (ПОМ), образующегося при твердофазной полимеризации триоксана, и молекулярное движение в поликристаллическом и монокристаллическом триоксане. Предварительные опыты показали [9], что методом ЯМР можно проследить за ходом процесса образования полимера непосредственно в матрице твердого мономера. В настоящем сообщении мы приводим результаты более подробного изучения направленной полимеризации триоксана в твердой фазе.

Экспериментальная часть

Методика приготовления монокристаллического образца триоксана и его полимеризации была такой же, как в предыдущих работах [8, 10]. Облучение производилось γ -лучами на источнике Co^{60} при комнатной температуре, интегральная доза облучения составляла 0,45 Мрад, мощность дозы — 100 рад/сек. Пост-полимеризация облученных образцов триоксана проводилась при 55°. Съемка спектров ЯМР производилась на спектрометре Центральной лаборатории автоматики [11] на частоте 20 Мгц при 40° для нескольких положений образцов в магнитном поле. Температура съемки была выбрана на основании изучения молекулярного движения в триоксане [8]: комнатная температура неудобна, потому что как раз в этой области у триоксана наблюдается переход и небольшие отклонения температуры вызывают значительные изменения в молекулярном движении; вблизи же 40° молекулярное движение в триоксане почти не зависит от изменения температуры. Кроме того, при 40° молекулы триоксана совершают гармонические колебания вокруг оси *C* кристалла со значительной амплитудой [8], а в кристаллическом ПОМ молекулярное движение при этих температурах заторможено [12], и можно ожидать наибольшей чувствительности спектров ЯМР к образованию полимера в матрице твердого мономера.

Перед съемкой спектров образцы выдерживали в течение двух недель при комнатной температуре. Однако, как показывают результаты работы [13], они еще со-

* 4-е сообщение из серии «Ядерный магнитный резонанс в ориентированных полимерах».

храняют способность к пост-полимеризации при 50—55°. Но при 40° скорость процесса очень мала [10, 13, 14] и образец практически не меняется за время записи спектров ЯМР.

Были проведены также опыты, в которых пост-полимеризация облученного триоксана шла непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра при 55° при непрерывной регистрации спектров ЯМР. При большой скорости прохождения резонансной области можно считать, что за время записи спектра (5—6 мин. в начале опыта и 10—12 мин. в конце) образец изменяется мало; наибольшая ошибка, естественно, имеет место в начале опыта.

Полученные результаты и их обсуждение

Изменение спектра ЯМР при полимеризации триоксана в твердой фазе обусловлено в основном двумя обстоятельствами: 1) изменением угла, образуемого межъядерным вектором $\mathbf{r}_{\text{H}-\text{H}}$ в CH_2 -группах с осью C кристалла, и 2) затормаживанием колебаний молекул при образовании полимерной цепи.

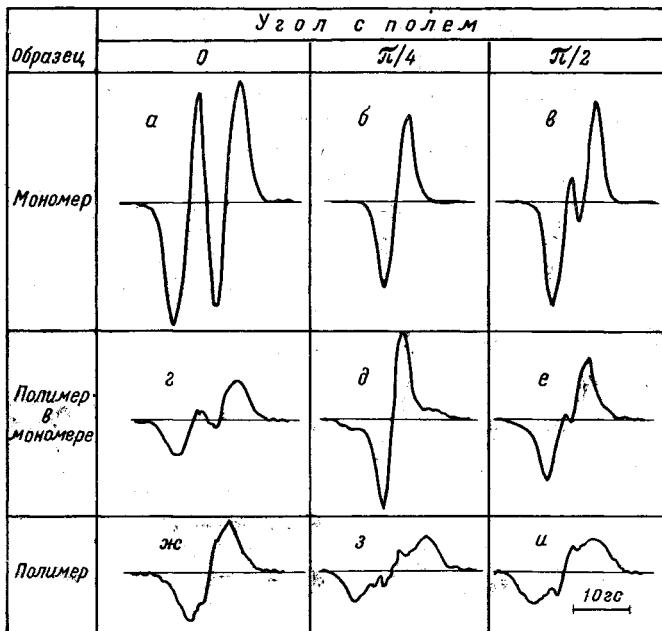


Рис. 1. Форма линий ЯМР при 40° для трех положений образца в магнитном поле:

a, b, c — монокристалл триоксана; *g, d, e* — триоксан после облучения и прогрева в течение 80 мин. при 55°; *ж, з, и* — полиоксиметилен, отмытый от остатка мономера

Изменение формы линии ЯМР в ходе твердофазной полимеризации триоксана представлено на рис. 1. Форма линии ЯМР триоксана при 40° (рис. 1, *a—c*) определяется в основном взаимодействием протонов внутри CH_2 -групп, так как остальные взаимодействия усредняются вследствие интенсивного молекулярного движения [8]. Вектор $\mathbf{r}_{\text{H}-\text{H}}$ в CH_2 -группах образует угол $\sim 35^\circ$ с осью C кристалла, в результате чего получается дублет, если ось C параллельна или перпендикулярна магнитному полю $\bar{\mathbf{H}}_0$, и синглет — при $\mathbf{r}_{\text{H}-\text{H}} \parallel \bar{\mathbf{H}}_0 = 45^\circ$.

В ПОМ угол $\mathbf{r}_{\text{H}-\text{H}}$ в CH_2 -группах с осью C равен $\sim 54^\circ$ и имеет место сильное взаимодействие между CH_2 -группами в цепи и между цепями. В результате получается простая широкая линия ЯМР, на которую налагается узкая компонента низкомолекулярных продуктов полимеризации (рис. 1, *ж—и*). Мономер с включениями образовавшегося полимера дает

линию ЯМР, форма которой представляет собой суперпозицию линий мономера и полимера (рис. 1, г—е).

Была сделана попытка выяснения причин появления узкой компоненты линии ЯМР при полимеризации триоксана. В монокристалле триоксана узкая компонента не наблюдается ни при одном положении образца в магнитном поле. Нет ее и в облученном образце. Она появляется лишь при прогреве облученного образца и растет по мере увеличения времени прогрева (рис. 2). Кривая роста узкой компоненты имеет такой же характер, как и кривая зависимости степени превращения (выхода полимера) от продолжительности пост-полимеризации [3, 14]. Примечательно, что узкая компонента (ширина ее определяется амплитудой модуляции) сохраняется при охлаждении до -110° .

Очевидно, узкая компонента принадлежит низкомолекулярным продуктам, образование которых сопутствует превращению циклических молекул триоксана в цепи ПОМ. Не исключено, однако, что вклад в узкую компоненту линии дают подвижные молекулы в дефектах кристаллической решетки триоксана, число которых растет по мере образования полимера внутри кристалла мономера.

На рис. 3 показано изменение характера угловой зависимости второго момента линии ЯМР в ходе полимеризации. Для исходного монокристалла триоксана (кривая 1) характерен минимум при $\theta' \approx 45^{\circ}$. Эта кривая совпадает с теоретически рассчитанной при предположении, что молекулы триоксана совершают гармонические колебания вокруг оси *C* кристалла [8]. Для ПОМ, отмытого от остатка мономера (кривая 5), характерна угловая зависимость второго момента с максимумом вблизи $\theta' \approx 45^{\circ}$. Такой же характер имеет угловая зависимость второго момента для ПОМ при -196° [6, 7], когда она удовлетворительно совпадает с теоретически рассчитанной для модели структуры из кристаллов-двойников [4] при отсутствии молекулярных движений. Кривые 2, 3, 4 отвечают различной степени превращения и носят промежуточный характер. Очевидно, по угловой зависимости второго момента возможна оценка степени превращения.

Метод ЯМР дает возможность проследить за ходом пост-полимеризации, проходящей при 55° непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра при непрерывной регистрации спектров. Наибольшая разница во втором моменте у исходного монокристалла триоксана и отмытого от остатка мономера ПОМ (кривые 1 и 5 на рис. 3) наблюдается, когда ось *C* образца составляет угол 45° с полем. Поэтому мы проводили пост-полимеризацию облученного триоксана в датчике спектрометра при 55° , ориентировав кристалл под углом 45° к полю. Изменение формы линии ЯМР в этом процессе иллюстрируется рис. 4. Оно аналогично изменениям, обсуждавшимся ранее (рис. 1); лишь узкая компонента выражена более четко, так как температура съемки спектров выше.

Изменение второго момента для этого же образца дано на рис. 5, а. Такой же вид имеет кривая изменения ΔH_2^2 в опыте с поликристаллическим образцом, проведенном при тех же условиях (рис. 5, б). Эти кривые имеют такой же характер, как кривые накопления низкомолекулярных продуктов (рис. 2) и кривые зависимости степени превращения от продолжительности пост-полимеризации [3, 14]. Таким образом, метод ЯМР дает возможность проследить за изменением степени превращения непосред-

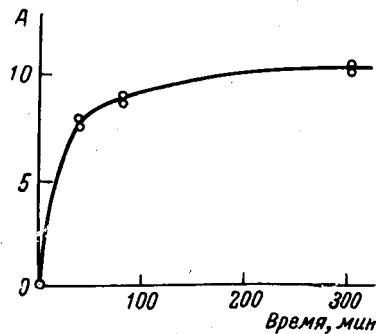


Рис. 2. Зависимость амплитуды узкой компоненты (*A*) линии от времени прогрева облученного триоксана при 55° (амплитуда выражена в условных единицах)

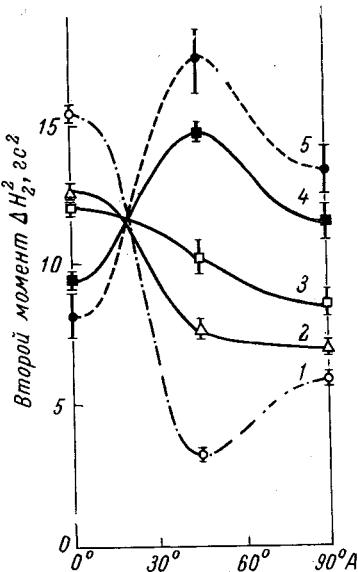


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость второго момента линии ЯМР от угла θ' между осью образца и магнитным полем:

1 — триоксан; 2, 3, 4 — триоксан, облученный и прогретый при 55° в течение 10, 160 и 320 мин; 5 — полиоксиметилен, отмытый от мономера.

A — угол θ' между осью C кристалла и магнитным полем

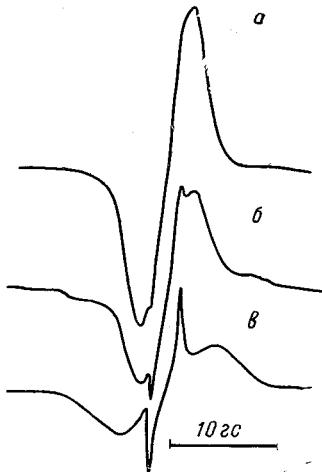


Рис. 4

Рис. 4. Изменение формы линии ЯМР при полимеризации триоксана в датчике ЯМР-спектрометра

Угол между осью C образца и магнитным полем 45° , температура 55° , время от начала опыта: а — 6, б — 133, в — 302 мин.

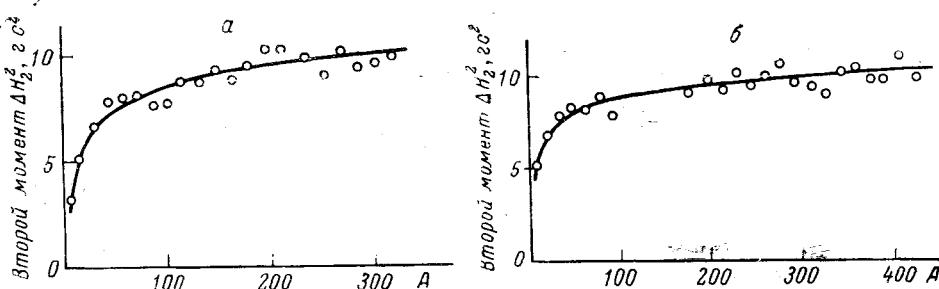


Рис. 5. Изменение второго момента линии ЯМР при полимеризации триоксана в датчике ЯМР-спектрометра:

а — монокристаллический образец, ось C под углом 45° к полю; б — поликристаллический образец. A — Время прогрева при 55°

ственнико в самом процессе пост-полимеризации. Очевидно, можно также определять степень превращения, не извлекая непрореагировавший мономер селективным растворителем, т. е. непосредственно в ходе процесса.

Выводы

1. Изучено изменение спектра ЯМР при радиационной полимеризации триоксана в твердой фазе.

2. При пост-полимеризации облученного образца триоксана при 55° наблюдается резкое изменение формы и второго момента линии ЯМР. Существенно меняется также характер зависимости второго момента от положения образца в магнитном поле.

3. В ходе полимеризации происходит накопление низкомолекулярных продуктов, дающих узкую компоненту линии ЯМР.

4. Проведены опыты по пост-полимеризации облученного образца непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра при непрерывной записи спектров. Это позволяет проследить за изменением степени превращения непосредственно в ходе процесса полимеризации.

Научно-исследовательский
институт пластических
масс

Поступила в редакцию
27 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 602, 1964.
2. А. Шапиро, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 52.
3. Р. Хаси, С. Окамура, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 89.
4. G. Sagazzolo, S. Leghissa, M. Mammì, Makromolek. Chem., 60, 171, 1963.
5. S. Bezzati, Materie plast. ed elast. 1963, № 5, 472.
6. М. Б. Нейман, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Nature, 202, 693, 1964.
7. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолаев, М. С. Акутин, Ж. структ. химии, 6, 192, 1965.
8. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолаев, Ж. структ. химии, 6, 531, 1965.
9. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев, Высокомолек. соед., 6, 2107, 1964.
10. М. С. Акутин, Н. С. Тихомирова, А. Д. Ермолаев, Пласт. массы, 1963, № 12, 12.
11. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
12. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, Высокомолек. соед., 6, 1651, 1964.
13. K. Hayashi, H. Ochi, S. Okamura, J. Polymer Sci., A2, 2929, 1964.
14. В. С. Пшежепкий, В. А. Карагин, А. Т. Капачан, Л. Ф. Рыбникова, Высокомолек. соед., 6, 1442, 1964.

STUDYING OF RADIATION INDUCED SOLID STATE POLYMERIZATION OF TRIOXANE

Ya. G. Urman I. Ya. Slonim A. D. Ermolaev

Summary

It was studied the changes of NMR spectra at radiation induced trioxane polymerization in solid state. Conversion of trioxane into polyoxymethylene is accompanied by the changes of the second moment of the NMR spectrum and of its dependance on the sample orientation in the magnetic field. In the course of the polymerization there was observed the accumulation of low molecular products giving narrow component in NMR spectrum.