

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 11

УДК 66.095.26:678.84:678.01:53

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСАХ ПРИ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА

*Г. М. Трофимова, А. Л. Альберт, Г. А. Карюхина,
И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян*

В первом сообщении [1] мы описали случай неизотропной полимеризации в твердой фазе на примере радиационной пост-полимеризации триоксана и предложили механизм, объясняющий основные экспериментальные данные. В данном сообщении рассмотрены результаты, полученные при изучении молекулярных весов политриоксана и сделаны некоторые выводы, подтверждающие реальность предложенного [1] механизма пост-полимеризации триоксана.

Экспериментальная часть

Изменение молекулярных весов в зависимости от различных условий эксперимента исследовали на образцах триоксана различной степени дефектности. Методики облучения, дозиметрии, термостатирования при пост-полимеризации и весь процесс обработки полимера описаны ранее [1]. Вязкости образцов полимеров определяли в растворе в диметилформамиде при 150°. Образцы растворяли за 10—15 мин. При большей продолжительности растворения происходит частичная деструкция полимера и значения молекулярных весов получаются заниженными. Молекулярные веса рассчитывали по формуле: $[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,66}$ [2].

Результаты и их обсуждение

В сообщении [1] было показано, что степень дефектности кристалла влияет на основные кинетические закономерности пост-полимеризации триоксана. Так как полимерная цепь растет до дефекта, где она может либо на время потерять свою активность, либо погибнуть, то увеличение дефектности кристалла должно повлиять и на величины молекулярных весов. Поэтому было интересно сопоставить молекулярные веса образцов политриоксана, полученных из монокристалла и из поликристалла. На рис. 1 приведены зависимости молекулярных весов политриоксана, полученного из монокристалла, от температуры при различных дозах предварительного облучения. При пост-полимеризации, описываемой кинетическими кривыми, не идущими в пуль, для всех температур при дозах 0,06 и 1,3 Мрад сначала наблюдается некоторый рост молекулярных весов, затем при постоянном увеличении степени превращения рост молекулярных весов прекращается, достигая предельного значения. Соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 2. Независимость молекулярных весов от степени превращения при дозе 1,3 Мрад наблюдается через 20—30 мин. после начала процесса, а дозе 0,06 Мрад — через час. Предельные значения молекулярных весов для образцов полимеров, полученных при меньших дозах предварительного облучения, в два раза выше, чем предельные значения молекулярных весов образцов полимеров, полученных при боль-

ших дозах облучения. На рис. 1 приведены также молекулярные веса политриоксана, полученного на стадиях процесса, описываемых прямолинейными участками S -образных кривых при дозе 1,3—2,2 Мрад.

Молекулярные веса этих образцов также не изменяются с ростом степени превращения и значительно уменьшаются с увеличением дозы пред-

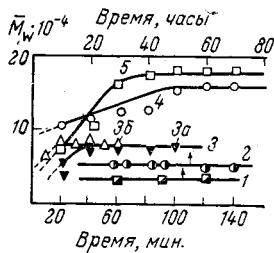


Рис. 1

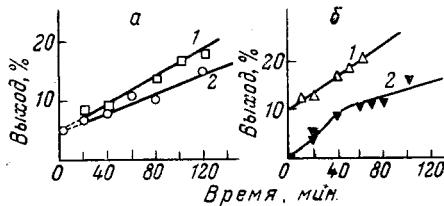


Рис. 2

Рис. 1. Изменение молекулярных весов политриоксана, полученного из монокристалла, в зависимости от дозы предварительного облучения

Температура облучения 22°, мощность дозы 0,5 (1) и 0,13 (2) Мрад/мин; температура пост-полимеризации: 45° (2, 3а, 4), 50° (5) и 55° (1, 3б)

Рис. 2. Кинетические кривые пост-полимеризации монокристалла триоксана

Температура облучения 22°, мощность дозы 0,13 Мрад/мин; доза 0,06 (а) и 0,13 (б) Мрад; температура пост-полимеризации: 45° (2а, 2б), 50° (1а) и 55° (1б)

варительного облучения. Факт постоянства молекулярных весов может быть объяснен либо медленным инициированием, т. е. образованием цепей в течение всего процесса пост-полимеризации, либо наличием в облученной системе передатчика, в качестве которого могут выступать различные продукты радиолиза. Изменение числа полимерных цепей в системе облученного монокристалла триоксана (рис. 3) показывает, что количество полимерных цепочек в процессе пост-полимеризации все время увеличивается. При этом молекулярные веса, достигнув предельной величины, не изменяются, что может быть связано лишь с реакцией передачи.

Передатчик начинает оказывать влияние на рост полимерной цепочки уже на первых этапах пост-полимеризации, так как предельные значения молекулярных весов достигаются достаточно быстро (рис. 1). Количество образующегося во время облучения передатчика соизмеримо с количеством неотжигаемых дефектов, имеющихся в монокристалле. Из рис. 1 видно, что при различных температурах молекулярные веса сначала немного растут, а затем не изменяются, причем степень превращения продолжает увеличиваться. Это может быть при $\alpha \sim \beta$, где α — вероятность встречи активного центра с дефектом, β — вероятность встречи активного центра с передатчиком.

В противном случае, либо предельные значения молекулярных весов были бы гораздо выше, чем значения в «скачке» (при $\alpha \gg \beta$), либо наблюдалась бы пазависимость молекулярных весов от степени превращения с самого начала пост-полимеризации (при $\beta \gg \alpha$).

Рис. 3. Зависимость количества полимерных цепей от степени превращения при пост-полимеризации монокристалла триоксана:

1 — соответствует кривой 1, рис. 2, б; 2 — кривой 2, рис. 2, б

молекулярных весов в зависимости молекулярных весов от степени превращения с самого начала пост-полимеризации (при $\beta \gg \alpha$).

На рис. 4 показано изменение молекулярных весов во время пост-полимеризации для образцов полимера, полученного из поликристалла, а также приведены соответствующие кинетические кривые пост-полимеризации при двух дозах предварительного облучения. В отличие от политриоксана, полученного из монокристалла, молекулярные веса увеличиваются вместе

с ростом выхода полимера, не зависят от дозы предварительного облучения и в «скачке» равны для всех температур и доз. Число полимерных цепей (рис. 4, в) при полимеризации поликристаллического триоксана остается постоянным при увеличении выхода полимера.

Аналогичный рост молекулярных весов наблюдается и для пост-полимеризации, характеризующейся автоускорением во время индукционного

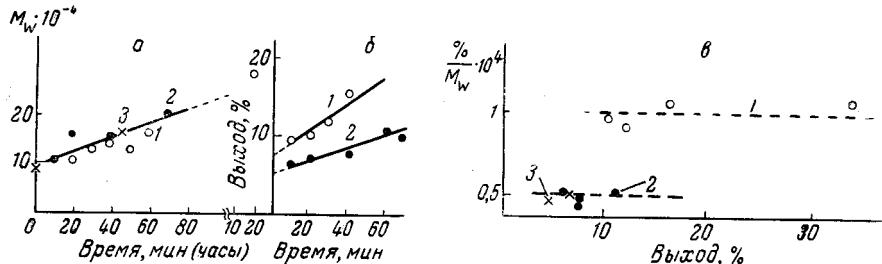


Рис. 4. Изменение во времени молекулярных весов политриоксана (а) соответствующих кинетических кривых (б), а также изменение числа полимерных цепей (в) при пост-полимеризации поликристаллического триоксана

Температура облучения 22°, температура пост-полимеризации 55° (1, 2) и 45° (3); мощность дозы 0,13 Мрад/мин; доза облучения: 0,22 (1), 0,13 (2, 3) Мрад

периода. Индукционные периоды объясняются отжигом образующихся во время облучения дефектов. Естественно, что молекулярные веса во время индукционного периода растут с увеличением степени превращения, при выходе же процесса на стационарный участок начинает действовать передатчик и рост полимерных цепей прекращается.

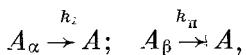
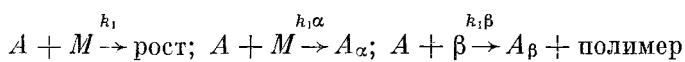
При 60°, т. е. вблизи точки плавления монокристалла триоксана (т. пл. 64°) наблюдаются самые высокие значения молекулярных весов (таблица).

Значения характеристических вязкостей политриоксана, полученного при различных температурах

(Мощность дозы — 0,13 Мрад/мин, доза — 0,13 Мрад.)

Темпера- тура, °С	Время, мин.	[η]	Темпера- тура, °С	Время, мин.	[η]	Темпера- тура, °С	Время, мин.	[η]
45	40	0,77	55	10	0,7	60	10	1,03
	50	0,78		20	0,8		20	0,98
	80	0,74		40	0,75		50	1,05
	100	0,79		50	0,77		60	1,1
				60	0,76			

Полную схему с учетом акта передачи можно записать следующим образом:



где A — активный центр, ведущий пост-полимеризацию; M — мономер; A_α — активный центр, находящийся рядом с дефектом; A_β — активный центр, находящийся рядом с передатчиком; все эти величины выражены в любых единицах концентрации; β — вероятность встречи активного центра с передатчиком (эта величина безразмерная); k_1 — константа скорости роста полимерной цепи в каком-либо одном направлении; k_2 — константа скорости роста полимерной цепи в любом другом направлении; k_{11} — константа скорости передачи цепи. Все константы мономолекулярные. Разбе-

рем случай, когда в кристалле мономера имеются неотжигаемые дефекты и передатчик. Исходя из предложенной схемы, составим систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -k_1(a + \beta)A + k_2A_\alpha + k_{\text{II}}A_\beta, \\ \frac{dA_\alpha}{dt} &= k_1aA - k_2A_\alpha, \\ \frac{dA_\beta}{dt} &= k_1\beta A - k_{\text{II}}A_\beta.\end{aligned}\quad (1)$$

Решение системы при условии $k_1a, k_1\beta \gg k_{\text{II}}, k_2$ для изменения A во времени даст выражение:

$$A = A_0 \frac{k_2 k_{\text{II}}}{k_1(k_{\text{II}}a + k_2\beta)} + A_0 e^{-k_1(a+\beta)t} + A_0 \frac{(k_2 - k_{\text{II}})^2 \cdot a\beta}{k_1(a+\beta)^2(k_{\text{II}}a + k_2\beta)} \cdot e^{-\frac{k_{\text{II}}\alpha + k_2\beta}{a+\beta}t} \quad (1')$$

Считая $d\Pi / dt = k_1A$, подставляем в него выражение (1') и интегрируем

$$\begin{aligned}\Pi &= A_0 \frac{k_2 k_{\text{II}}}{k_{\text{II}}a + k_2\beta} t + \frac{A_0}{a + \beta} [1 - e^{-k_1(a+\beta)t}] + \\ &+ A_0 \frac{(k_2 - k_{\text{II}})^2 a\beta}{(a + \beta)(k_{\text{II}}a + k_2\beta)^2} \left[1 - e^{-\frac{\alpha k_{\text{II}} + \beta k_2}{a + \beta}t} \right].\end{aligned}\quad (2)$$

Далее, полагая $k_{\text{II}} \gg k_2$, $a \sim \beta$ и $t_{\text{эксп}} > \frac{1}{k_1(a + \beta)}$; $\frac{a + \beta}{ak_{\text{II}}}$, упрощаем выражение (2)

$$\Pi \simeq \frac{A_0}{a} + \frac{A_0}{a} k_2 t. \quad (3)$$

Рассмотрим несколько подробнее принятые допущения.

1. $k_{\text{II}} > k_2$. В противном случае, при $k_2 > k_{\text{II}}$ на кинетической кривой должен был бы наблюдаться перегиб в тот момент, когда происходит достижение предельных значений молекулярных весов. Такой перегиб может отсутствовать при условии $k_2 = k_{\text{II}}$, но тогда нужно предполагать равенство энергий активации соответствующих процессов.

2. $t_{\text{эксп}} > \frac{1}{k_1(a + \beta)} \cdot \frac{a + \beta}{ak_{\text{II}} + \beta k_2}$. При $t_{\text{эксп}} \leqslant \frac{1}{k_1(a + \beta)}$; $\frac{a + \beta}{ak_{\text{II}} + \beta k_2}$

на кинетических кривых степени превращения от времени должны бы наблюдаваться три различных наклона.

Выражение (3) совпадает с уравнением (2) работы [1] для кинетической кривой на начальной стадии пост-полимеризации триоксана. Исходя из предложенной схемы, рассмотрим, как должны изменяться молекулярные веса по ходу процесса. Новые полимерные цепи возникают при акте передачи цепи и мгновенно вырастают до дефекта, так как $t_{\text{эксп}} > \frac{1}{k_1(a + \beta)}$.

Поэтому общее число «живых» и «мертвых» полимерных молекул

$$N = A_0 + \int_0^t k_{\text{II}} A_\beta dt. \quad (4)$$

Решение системы дифференциальных уравнений (1) для изменения A_β во времени дает выражение:

$$A_\beta = A_0 \frac{k_2 \beta}{k_n a + k_2 \beta} - A_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-k_1(\alpha+\beta)t} + \\ + A_0 \frac{(k_n - k_2) \alpha \beta}{(\alpha + \beta)(k_n a + k_2 \beta)} e^{-\frac{k_n \alpha + k_2 \beta}{\alpha + \beta} t}. \quad (5)$$

Подставляем уравнение (5) в уравнение (4), интегрируем и, сделав допущения $k_n \gg k_2$ и

$$t_{\text{эксп}} > \frac{1}{k_1(\alpha + \beta)}; \quad \frac{\alpha + \beta}{\alpha k_n}, \text{ получаем:} \\ N = A_0 \frac{\alpha + \beta}{\alpha} + A_0 k_2 \frac{\beta}{\alpha} t. \quad (6)$$

Отсюда, используя выражения (3) и (6), находим, что

$$\overline{DP} = \frac{1 + k_2 t}{\alpha + \beta + k_2 \beta t}; \\ (\overline{DP})_{t \rightarrow 0} = \frac{1}{\alpha + \beta}, \quad (7)$$

$$(\overline{DP})_{t \rightarrow \infty} = \frac{1}{\beta}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) и рис. 1 можно оценить величины α и β . Взяв из рис. 1 значения предельных величин молекулярных весов, можно оценить величины β в облученном монокристалле для различных доз предварительного облучения. При дозе, равной $0,06 \text{ Mrad}$, $\beta = 1,2 \cdot 10^{-3}$, при дозе $0,13 \text{ Mrad}$ $\beta = 2,6 \cdot 10^{-3}$. Величину $\alpha + \beta$ и, следовательно, α можно найти из величины молекулярного веса в скачке; отсюда $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$. При расчете α и β мы предполагаем, что $M_w / M_n = 2$, так как распределение дефектов и передатчика — случайное.

Рост молекулярных весов в политриоксане, полученном из поликристалла, по ходу пост-полимеризации может быть объяснен тем, что при облучении поликристалла продукты радиолиза образуются преимущественно на различных дефектах, трещинах. Диффузия их из поликристалла во время пост-полимеризации или облучения облегчена по сравнению с диффузией из монокристалла. Таким образом, происходит выкристаллизование передатчика в отдельную фазу. В этом случае $(\overline{DP}) = \frac{P}{A_0} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} k_2 t$, т. е. молекулярный вес в скачке для политриоксана из поликристалла должен зависеть лишь от величины α или от способа приготовления поликристалла. Оценка величины α дает значение $2 \cdot 10^{-3}$, т. е. большее, чем для монокристалла. Аналогичное явление выкристаллизования передатчика в отдельную фазу происходит, по-видимому, и при пост-полимеризации монокристалла при 60° . Этим можно объяснить большее величины молекулярных весов. Правда, в этом случае наблюдается очень незначительный рост молекулярных весов, так как за это время незначительно возрастает и выход полимера.

Выводы

1. Показано, что при 45° и выше молекулярные веса политриоксана, полученного из монокристалла, сначала немного растут, а затем достигают предельного значения при одновременном увеличении выхода полимера.

Предельное значение молекулярного веса зависит от дозы предварительного облучения.

2. При температурах ниже 45°C , когда кинетика пост-полимеризации триоксана, полученного из монокристалла, описывается кривыми S-образной формы, увеличение молекулярных весов происходит лишь во время индукционного периода.

3. При полимеризации триоксана, полученного из поликристалла, рост молекулярного веса наблюдается в течение всего процесса пост-полимеризации.

4. Экспериментальные результаты хорошо объясняются схемой анизотропной полимеризации при учете акта передачи.

5. Из экспериментальных результатов произведена оценка величин, характеризующих вероятность встречи активного центра с дефектом (α) и с передатчиком (β).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Трофимова, Ал. Ал. Берлин, Г. А. Карухина, С. С. Кузьмина, В. И. Гольдманский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А9, 2322, 1967.
- И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.

MOLECULAR WEIGHTS AT POST-POLYMERIZATION OF TRIOXANE

*G. M. Trofimova, Al. Al. Berlin, G. A. Karukhina,
I. M. Barkalov, V. I. Gol'danskii, N. S. Enikolopyan*

Summary

The dependences of molecular weight of polytrioxane obtained under the conditions described have been studied. At temperature 45°C and higher and doses of preirradiation 0,06—0,22 mrad the molecular weights firstly grow with conversion and then at permanent increase of conversion for the monocrystal samples the molecular weights approach limit value depending on the dose of preirradiation. Below 45°C the molecular weight increases only during induction period. The constancy of the molecular weights is explained with the scheme of anizotropic polymerization with due account for chain transfer. In case of trioxane polycrystals the molecular weight grows during all post-polymerization process.