

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1967

УДК 66.095.26 : 678.84

К ВОПРОСУ О ЯВЛЕНИИ ЗАПРЕДЕЛИВАНИЯ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТИСИЛОКСАНА

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

Одной из характерных особенностей твердофазной полимеризации, не нападших еще однозначного объяснения, является «запределивание» выхода полимера во времени. Такие мономеры, как триоксан [1], 3,3-бис-хлорметилоксациклогексан [1], β -пропиолактон [1], акрилонитрил [2] и ряд других, имеют ярко выраженный предельный характер кинетических кривых при их радиационной полимеризации. Большинство авторов склонны объяснить явление запределивания разрушением кристаллической решетки мономера образовавшимся полимером [3]. Такое объяснение вполне реально для мономеров, у которых предельный выход достигается на больших глубинах превращения, например для триоксана и других, но трудно себе представить, что предельный выход полимера в 5% (в случае радиационной полимеризации акрилонитрила [2] или гексаметилциклотрисилоксана [4]) может так необратимо разрушить кристаллическую решетку мономера, что дальнейшая полимеризация при данных условиях становится невозможной.

Для случая радиационной полимеризации акрилонитрила было предложено, что запределивание связано с выработкой имеющихся в твердой фазе «заготовок», по которым идет полимеризация, а повышение предела с температурой, в рамках этих представлений, объясняется температурным отжигом разрушаемых во время облучения заготовок [5].

Недавно Паписов, Кабанов и Каргин [6] дали объяснение низкого предельного выхода при радиационной твердофазной полимеризации с точки зрения полимеризационно-деполимеризационной стационарности. По их гипотезе полимеризация идет в горячих областях, в результате чего образуется нестабильная макромолекула. Любой квант, попавший в нестабильную макромолекулу, может ее разрушить, так что предельный выход — это стационарная концентрация нестабильных полимерных цепочек.

Настоящая работа посвящена изучению природы запределивания выхода полимера при радиационной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС), для которого было показано, что в температурной области от -196 до -10° имеется ярко выраженный предел выхода полимера во времени, уменьшающийся с ростом температуры.

Экспериментальная часть

Для удаления примесей ГМЦТС несколько раз перекристаллизовывали из абсолютного бензола. Хроматографический анализ не показывал наличия каких-либо побочных пиков, принадлежавших примесям. Такая очистка была предпринята с целью

снятия возражений, что запредельивание может быть объяснено влиянием примесей, как было показано для 3,3-бис-хлорметилциклооксабутана [7].

В работе [4] было показано, что при радиационной полимеризации ГМЦТС в области температур от -196° до -10° кинетические кривые выхода полимера от дозы облучения имеют ярко выраженный предел, величина которого уменьшается с ростом температуры облучения (рис. 1). В широком интервале интенсивностей предельное

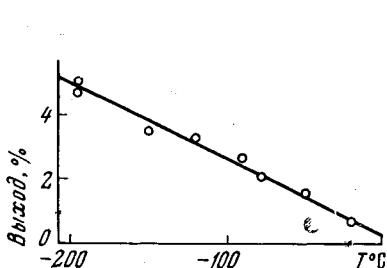


Рис. 1

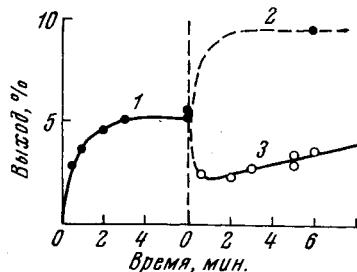


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельного выхода поли-ГМЦТС от температуры облучения
Рис. 2. Зависимость предельного выхода поли-ГМЦТС (температура облучения -196°) от условий повторного облучения:

1 — кинетическая кривая полимеризации ГМЦТС при -196° , $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$; 2 — образцы мономера облучены при -196° , $D = 7,5 \text{ Мрад}$, разморожены до комнатной температуры и снова облучены $D = 7,5 \text{ Мрад}$ при -196° ; 3 — мономер облучен при -196° , $D = 7,5 \text{ Мрад}$, затем без размораживания облучен $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$ при -78° .

значение выхода полимера не зависит от мощности дозы излучения. В настоящей работе было показано, что размораживание облученного мономера выше температуры фазового перехода ($\sim -10^{\circ}$), и повторное его облучение при -196° приводит

к повышению предельного выхода, причем рост степени превращения происходит пропорционально числу размораживаний и последующих облучений. Если же мономер, облученный при -196° в области доз, где кинетическая кривая уже вышла на предел, равный 5%, под-

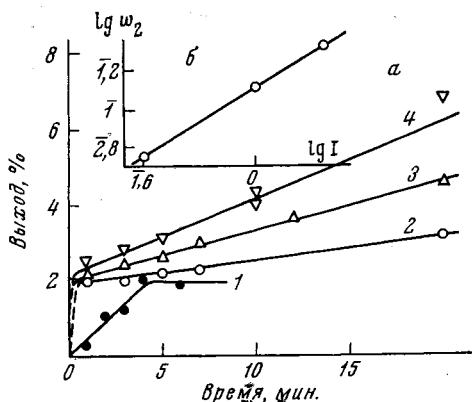


Рис. 3



Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода поли-ГМЦТС от интенсивности облучения:
а — I (Мрад/мин): 1 — 0,05; 2 — 0,4; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 6 — логарифмическая зависимость w_2 от I

Рис. 4. Зависимость деструкции поли-ГМЦТС от температуры облучения (1, 2) и кинетическая кривая (3) полимеризации ГМЦТС при -78°

Условия облучения: образцы ГМЦТС сначала облучены при -196° $D = 7,5 \text{ Мрад}$, $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$, затем при -78° (1) и -45° (2) при $I = 0,05 \text{ Мрад/мин}$; 3 — $I = 0,05 \text{ Мрад/мин}$

вернуть вторичному облучению при более высокой температуре, например, при -78° без размораживания образца выше этой температуры, то оказывается, что выход уменьшается (рис. 2). Таким образом, нам удалось показать, что при радиационной полимеризации ГМЦТС в области низких температур происходит не только полимеризация, но и деструкция полученного полимера. В данной работе кинетические зависимости снимались в области высоких мощностей доз; общие дозы были также практически на порядок более высокие, чем в работе [4]*. В отличие от предыдущей

* Точная дозиметрия установила, что дозы, указанные в [4], завышены в 40 раз.

работы в этом диапазоне доз происходит рост степени превращения, но с очень незначительной скоростью (рис. 3). Кривая 1 на рис. 4 показывает кинетику понижения выхода при повторном облучении при -78° и $I = 0,05 \text{ Мрад/мин}$ (первый раз мономер облучали при -196° дозой $7,5 \text{ Мрад}$). С повышением температуры вторичного облучения до -45° скорость деструкции увеличивается в 1,3 раза (кривая 2). Скорость деструкции полимера зависит от мощности дозы. При интенсивности $\sim 1,5 \text{ Мрад/мин}$ полимер деструктирует практически мгновенно, так как через 0,5 мин. вторичного облучения при -78° мы получили выход, равный предельному значению, характерному для этой температуры. Зависимость $\lg w_2$ (величин вторых наклонов этих кривых) от $\lg I$ (рис. 3, б) дала значение 1,2, как и для начальных скоростей полимеризации ГМЦТС (первых наклонов). В целях проверки некоторых положений, которые будут развиты ниже, был поставлен также следующий опыт (рис. 5). Образцы ГМЦТС облучали при -78° разными дозами при $I = 0,05 \text{ Мрад/мин}$. Без размораживания образцы охлаждали до -196° и облучали дозой, равной $7,5 \text{ Мрад}$, при которой существует предельный выход при -196° . В этом случае мы получили предел, характерный для -196° большими дозами при $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$, а затем без размораживания охлаждали до -196° и облучали дозами в $7,5 \text{ Мрад}$, то в этом случае кинетическая кривая полимеризации (верхняя кривая) шла с тем же наклоном, что и при -78° , но была поднята над ней на величину разности предельных выходов при -196 и -78° .

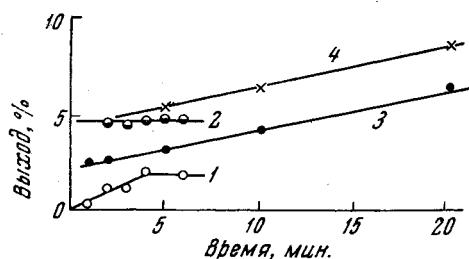


Рис. 5. Зависимость величины предельного выхода полимера при повторном облучении от условий первичного облучения

Условия облучения мономера: 1 — $I = 0,05 \text{ Мрад/мин}$, при -78° ; 2 — каждый образец, соответствующий точке на кривой 1, повторно облучен без размораживания при -196° , $I = 0,05 \text{ Мрад/мин}$, $D = 7,5 \text{ Мрад}$; 3 — $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$ при -78° ; 4 — каждый образец, соответствующий точке на кривой 3, повторно облучен без размораживания при -196° , $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$, $D = 7,5 \text{ Мрад}$

для -196° . Когда же образцы облучали при -78° большими дозами при $I = 1,5 \text{ Мрад/мин}$, а затем без размораживания охлаждали до -196° и облучали дозами в $7,5 \text{ Мрад}$, то в этом случае кинетическая кривая полимеризации (верхняя кривая) шла с тем же наклоном, что и при -78° , но была поднята над ней на величину разности предельных выходов при -196 и -78° .

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 2—5, видно, что кинетические кривые полимеризации при -78° , полученные при больших мощностях доз, имеют четкий второй наклон. В нашей работе [4] мы получили, что при радиационной полимеризации ГМЦТС различаются две температурные области: низкотемпературная, от -196° до точки фазового перехода $\sim -10^\circ$, и высокотемпературная, от -10° и до точки плавления. Отличие заключается в разных формах кинетических кривых, растворимости полученных полимеров в бензоле и энергиях активации. В низкотемпературной области кривые степени превращения от дозы носят предельный характер, молекулярные веса полученных полимеров не превышают 5000, и полимеры хорошо растворимы. В высокотемпературной области выходы растут до высоких степеней превращения, и полимеры получаются структурированные. Вся совокупность экспериментальных результатов настоящей работы и [4] позволяет нам сделать вывод, что при низких температурах протекают оба процесса, т. е. общий выход полимера представляет из себя сумму яполимеров этих процессов.

Первый процесс (наиболее интересный) протекает с начальными скоростями, не зависящими от температуры [4]. Довольно быстро наступает запределивание выхода полимера, причем на небольших глубинах превращения, при -196° предельный выход равен 5 %. Как видно из рис. 2, если облученные при -196° образцы, без размораживания выше фазового перехода, облучить при -78° дозами, при которых достигается предельная конверсия, то происходит понижение выхода до предельного значения, характерного для -78° (ср. рис. 1 и 2). Этот интересный факт говорит о том, что во время облучения происходят и полимеризация, и деструкция, хотя известно, что полисилоксан под облучением структурируется [8]. Предельный характер кривых можно объяснить с точки зрения

гипотезы Паписова, Кабанова, Каргина о полимеризационно-деполимеризационной стационарности [6]. При -196° в результате двух конкурирующих процессов полимеризации и деструкции устанавливается определенная стационарная концентрация нестабильных макромолекул. При повторном облучении при несколько более высокой температуре (-78°) проходит деструкция, причем скорость ее увеличивается с температурой. Уменьшение предельного выхода с температурой, видимо, можно приписать увеличению скорости деструкции, тем более, что в температурном изменении скорости деструкции и предела наблюдается корреляция. Если же позволить облученным образцам разморозиться до комнатной температуры, то произойдет стабилизация полимерных молекул, выделение их в отдельную фазу. Повторное облучение их при низкой температуре даст повышение выхода и частичное структурирование. Действительно, мы наблюдали, что в этом случае выход растет пропорционально числу размозаживаний.

В нашем случае предел не зависит от мощности дозы излучения. Этот факт объяснить довольно трудно, так как для этого надо предположить, что скорость деструкции зависит от интенсивности облучения в степени 1,2.

Второй процесс протекает с меньшими скоростями, зависящими от температуры облучения, так что при -196° в диапазоне 10 $Mrad$ увеличение выхода происходит лишь на 0,7%, т. е. фактически лежит в пределе ошибок. Сделанный в самом начале обсуждения вывод о том, что в низкотемпературной области протекают два известных уже нам процесса, был сделан на основании следующих расчетов. Из данных рис. 3 скорость w_2 (второй наклон) была пересчитана к $I = 0,05 Mrad/\text{мин}$. Полученная скорость хорошо ложится на график температурной зависимости начальной скорости полимеризации ГМЦТС на рис. 1 в [4], полученный для высокотемпературной области. Заметим также, что w_2 и скорость полимеризации в высокотемпературной области одинаково зависят от мощности дозы ($w_2 \sim I^{1,2}$) (рис. 3). Такое совпадение может говорить, по-видимому, в пользу того, что второй процесс в низкотемпературной области является тем же самым процессом, который имел место в высокотемпературной области с $E_{\text{акт}} = 8,5 \text{ ккал/моль}$. Каждый из этих двух процессов характеризуется своим полимером. Полимер, полученный во втором процессе, отличается от полимера, полученного в первом процессе. Он не деструктирует под облучением. Так, облучение при -78° различными дозами при $I = 0,05 Mrad/\text{мин}$ и последующее облучение $D = 7,5 Mrad$ при -196° приводят к предельному выходу, характерному для -196° , т. е. полученный при -78° полимер (первый процесс) деструктировал при вторичном облучении при -196° . Если же при -78° облучить образцы ГМЦТС большими дозами при $I = 1,5 Mrad/\text{мин}$, а затем той же дозой, равной 7,5 $Mrad$, при -196° , получаем кинетическую кривую, поднятую над кинетической кривой при -78° на разность предельных выходов при -196 и -78° , т. е. в этом случае полимер, полученный во втором процессе, не деструктировал и дал надбавку над «предельной» кривой при -196° (рис. 5). Действительно, растворение полученного полимера в бензоле прошло лишь частично, что говорит о наличии двух полимеров: растворимого, полученного в результате первого процесса, и нерастворимого, полученного в результате второго процесса, причем химически, как показали ИК-спектры, полимеры полностью идентичны.

Существование двух видов полимера, по-видимому, объясняется гомогенностью процесса, характеризуемого предельной кинетикой, и гетерогенностью второго процесса. Недеструктирующий полимер может образоваться тогда, когда он выделяется в отдельную фазу. При этом под облучением протекает структурирование полимера, находящегося в отдельной фазе [8]. Доказательством такого предположения является переход растворимого полимера, получающегося при однократном облучении $D =$

$= 7,5$ Мрад при -196° , в частично нерастворимый, получающийся при многократном размораживании этой системы выше фазового перехода с последующим многократным ее облучением.

Выходы

1. При радиационной твердофазной полимеризации гексаметилцикло-трисилоксана при низких температурах одновременно протекают процессы полимеризации и деструкции.

2. Низкотемпературная радиационная полимеризация гексаметилцикло-трисилоксана в твердой фазе может протекать по гомогенному и гетерогенному механизмам.

3. Гомогенный процесс характеризуется: а) наличием предельных выходов полимера во времени; б) полимером, деструктирующим при облучении; в) отсутствием энергии активации на начальной стадии.

4. Гетерогенный процесс характеризуется: а) ростом выхода полимера во времени в широком диапазоне доз; б) энергией активации начальной стадии, равной 8,5 ккал/моль; в) получением структурированного полимера, не деструктирующего при облучении.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okamura, K. Hayashi, J. Chim. Phys., 59, 429, 1962.
2. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Высокомолек. соед., 6, 92, 1964.
3. K. Hayashi, Y. Kitaniishi, M. Nishii, S. Okamura, Makromolek. Chem., 11, 237, 1961.
4. Г. М. Трофимова, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 882, 1965.
5. И. М. Баркалов, Диссертация, Москва, 1963.
6. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 162, 136, 1965.
7. I. Kagiya, M. Izui, K. Tukui, J. Polymer Sci., B2, 93, 1964.
8. Р. А. Андрианов, Кремнийорганические полимерные соединения, Госэнергоиздат, 1946.

TO THE QUESTION OF PHENOMENON OF LIMIT YIELD AT RADIATION SOLID STATE POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLCYCLOTRISILAXANE

G. M. Trofimova, Al. Al. Berlin, G. A. Karykhina, I. M. Barkalov,
V. I. Gol'danskii, N. S. Ehikolopyan

Summary

It has been studied the phenomenon of «limit yield» at radiation polymerization on the example of hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTS) which is characterized with low limit yeilds in the interval -196 – 40°C . If the irradiated at -196°C monomer with limit amount of the polymer is irradiated at the other temperature without melting the limit yeilds is decreased to the value characteristic to the given temperature. The experimental results well explain the limit yeilds if one bases on the hypothesis about polymerization depolymerization equilibrium put forward by Papissov, Kabanov and Kargin.