

УДК 541.64:539.21:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. П. Рощупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров

Известно, что полимеры обладают большим разнообразием надмолекулярных структур [1], которые могут претерпевать значительную эволюцию в процессах получения, переработки и эксплуатации полимеров. Характерной чертой этих процессов является взаимосвязь структурных и кинетических факторов [2, 3]. Проявление такой взаимосвязи представляет собой специфическую область исследования, которую целесообразно назвать структурной кинетикой [4].

Цель настоящей работы — получение конкретных данных о взаимосвязи надмолекулярной структуры полиоксиметилена (ПОМ) с процессами его получения и кристаллизации. Известные способы полимеризации формальдегида и триоксана приводят к получению кристаллического полимера. При этом имеются указания на тесную взаимосвязь процессов полимеризации и кристаллизации. Так, в работе [5] показано, что кристаллизация цепей ПОМ происходит в процессе их роста. Это показывает, что для контроля процессов получения ПОМ необходимы сведения о том, как условия полимеризации сказываются на характере образующихся надмолекулярных структур и как последние в свою очередь влияют на процесс образования макромолекул. Переработка ПОМ в изделия включает, с одной стороны, его плавление и связанное с этим частичное или полное разрушение надмолекулярных структур, образовавшихся при полимеризации, а с другой — кристаллизацию полученных расплавов и образование новых структур. Для направленного варьирования свойств полимерных материалов необходимы данные о влиянии температурно-временных режимов обеих стадий переработки на строение полимера.

Экспериментальная часть

Исследование структуры и кристаллизации расплавов ПОМ проводили на образцах полимера марки «Дельрин». Методика измерений описана в работе [3]. Изотермы кристаллизации строили в координатах «изменение оптической плотности полосы поглощения 630 см^{-1} — время». Таким образом эти изотермы отражают изменение степени кристалличности в относительных единицах.

Исследование влияния условий полимеризации на структуру полиоксиметилена проводили на образцах, полученных полимеризацией триоксана в бензole и нитробензоле под действием эфирата BF_3 при 50° . Концентрации мономера — 3; инициатора — $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Методика съемки спектров ЯМР описана в работе [6]. Степень кристалличности определяли рентгенографическим методом [7].

Результаты и их обсуждение

Структура и кристаллизация расплавов ПОМ. В работе [3] был предложен спектроскопический метод диагностики структуры расплавов полимеров, основанный на исследовании ИК-полос поглощения скелетных де-

формационных колебаний полимерных молекул. Метод основан на высокой конформационной чувствительности частот этих колебаний, позволяющей по различиям в частоте, интенсивности и ширине соответствующих полос в ИК-спектрах кристалла и расплава судить об изменении конформационной энтропии полимерных цепей при фазовом переходе. Этот метод позволил установить, в частности, что причиной более высокой кристаллизационной способности полиэтиленоксида по сравнению с политетраметиленоксидом является высокая внутримолекулярная упорядоченность расплавов полиэтиленоксида [3].

В настоящей работе о структуре расплавов ПОМ судили путем сравнения полосы поглощения 630 см^{-1} в расплаве и кристалле (рис. 1). Эта

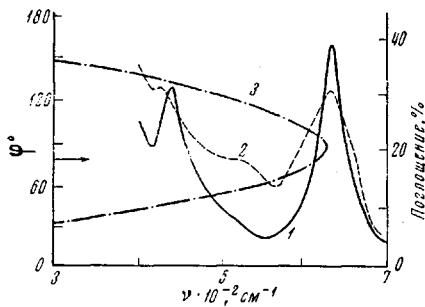


Рис. 1

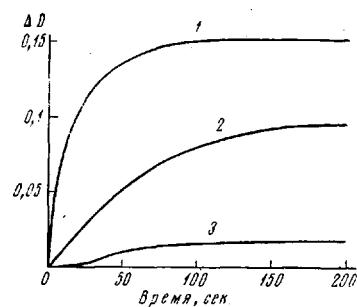


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПОМ в области скелетных деформационных колебаний:
1 — кристалл, 2 — расплав, 3 — расчетная зависимость частоты скелетного деформационного колебания 630 см^{-1} от угла внутреннего вращения ϕ по [9]. Стрелкой отмечено $\phi = 77^\circ$, наблюданное в кристаллическом ПОМ [8]

Рис. 2. Изотермы кристаллизации ПОМ при 160° (1), 165° (2) и 170° (3)

полоса обусловлена скелетным деформационным колебанием цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$, в котором принимают участие валентные углы α и углы внутреннего вращения ϕ [8]. Высокая конформационная чувствительность этой полосы подтверждается теоретическим расчетом Мицдзы [9], показавшим сильную зависимость частоты этого колебания от углов внутреннего вращения цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$ (рис. 1). Из экспериментальных и расчетных данных рис. 1 видно, что несмотря на высокую конформационную чувствительность полосы 630 см^{-1} , фазовое состояние ПОМ не оказывается на частоте максимума и незначительно влияет на ширину полосы. Это указывает на то, что в расплаве молекулы ПОМ имеют преимущественно ту же спиральную конформацию, что и в кристалле. По-видимому, плавление этого полимера является главным образом азимутальным. Небольшая величина энтропии ΔS такого фазового перехода является одной из причин высокой температуры плавления ПОМ (т. пл. 180°), так как т. пл. равна $\Delta H/\Delta S^*$.

Рассмотрим кристаллизацию ПОМ с учетом полученных данных о структуре расплавов. Из изотерм кристаллизации, приведенных на рис. 2, видно, что кристаллизация начинается без индукционного периода. Это указывает на то, что кристаллизация протекает на гетерогенных центрах зародышеобразования. Очевидно, этими центрами являются высокоупорядоченные области расплавов полиоксиметилен. Незначительные различия в структуре жидкой и кристаллической фаз обусловливают чрезвычайно быструю кристаллизацию полимера. При этом предельные глубины

* Причиной резкого отличия т. пл. ПОМ от других полиалкиленоксидов $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n \sim 70^\circ$; $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \sim 60^\circ$; $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \sim 40^\circ$ является также и более высокая теплота плавления ΔH . Об относительной величине ΔH можно судить по частотам крутильных колебаний ν_{kp} , так как возбуждение этих колебаний должно вызывать азимутальное плавление. Действительно, в полиметиленоксиде $\omega_{kp} = 210 \text{ см}^{-1}$, что на $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ выше, чем в других полиалкиленоксиках [6].

кристаллизации ПОМ зависят от температуры кристаллизации (рис. 2). Ранее подобные зависимости наблюдали при кристаллизации полиэтиленоксида и политетраметиленоксида [3]. Зависимость предельной глубины кристаллизации от температуры кристаллизации может быть обусловлена влиянием образующихся кристаллитов как на термодинамические (энтропию перехода ΔS), так и на кинетические (скорости сегментального движения) параметры процесса. Действительно, исследование политетраметиленоксида методом диэлектрической релаксации показало [10], что число и размер кристаллитов существенно влияют на энтропию и частоты сегментального движения некристаллических областей. Эти данные прямо указывают на то, что запредельование кристаллизации является следствием эволюции свойств некристаллического материала по ходу процесса, превращающей температуру кристаллизации в равновесную (если доминирующим фактором является уменьшение ΔS) или в псевдоравновесную (если доминирующим является снижение сегментальной подвижности). Здесь особо следует отметить тесную взаимосвязь структурных и кинетических факторов, проявляющуюся в том, что число и размер кристаллитов, определяющие на глубоких стадиях кинетику и термодинамику кристаллизации, в свою очередь, определяются кинетическими факторами — соотношением скоростей образования и роста зародышей кристаллизации.

Таким образом, кинетика кристаллизации ПОМ от начала до конца определяется надмолекулярным строением полимера: отсутствие индукционного периода и высокие скорости кристаллизации обусловлены высокой упорядоченностью расплава, а замедление и остановка кристаллизации — влиянием кристаллитов на структуру некристаллических областей.

ИК-спектры и надмолекулярная структура ПОМ. Для установления связи между колебательными спектрами и надмолекулярной организацией полимеров решающее значение имеет чувствительность частот и интенсивностей полос к длине участков полимерных цепей регулярного пространственного строения. Она, в частности, создает предпосылку для установления корреляций между параметрами спектра и длиной складки l в кристаллизующихся полимерах, так как связь колебаний мономерных единиц вдоль цепи нарушается в петлях n (рис. 3). Здесь можно рассчитывать на успех при наличии полос поглощения, чувствительных к взаимодействию удаленных мономерных звеньев, поскольку у большинства полимеров $l \approx 100 \text{ \AA}$ [11].

В ПОМ такой полосой, по-видимому, является полоса 903 см^{-1} . Известно [12], что ее оптическая плотность линейно связана со средней степенью полимеризации \bar{P} вплоть до $\bar{P} \approx 80$. Учитывая этот факт и то, что период идентичности спирали ПОМ, включающий девять мономерных единиц, составляет $17,3 \text{ \AA}$ [8], можно ожидать, что интенсивность полосы 903 см^{-1} окажется чувствительной к длине складки вплоть до $l \approx 155 \text{ \AA}$. Размеры реально образующихся складок в ПОМ практически не превышают этой величины, составляя $90\text{--}110 \text{ \AA}$ при кристаллизации из раствора и достигая 156 \AA при кристаллизации в блоке [13].

Экспериментальное подтверждение чувствительности полосы 903 см^{-1} к длине складки дает сравнение спектра ПОМ, закристаллизованного при 160° , со спектром полимера, закристаллизованного при быстром охлаждении расплава до комнатной температуры. Сильное переохлаждение должно приводить к уменьшению длины складки [11] и ослаблению полосы 903 см^{-1} , что и наблюдается на опыте (рис. 4).

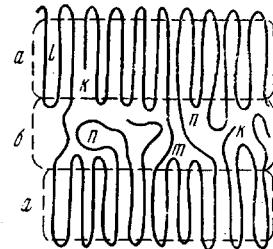


Рис. 3. Элементы надмолекулярной организации кристаллического полимера:

a — кристаллиты, *b* — некристаллические области; *k* — концы цепей, *l* — длина складки (толщина ламелли), *m* — проходные участки цепей, *n* — петли

Дополнительным фактором, влияющим на интенсивность полосы 903 см^{-1} , могут быть дефекты в складках в виде локальных распрямлений спиралей, на существование которых указал Кейдзи [11]. Такие дефекты, уменьшая длину регулярных спиральных участков, будут, как и петли, нарушать взаимодействие колебаний мономерных единиц вдоль цепи. Поскольку число подобных дефектов в кристаллитах растет с температурой, не исключено, что наблюдавшееся в работе [14] уменьшение интенсивности полосы 903 см^{-1} отчасти обусловлено уменьшением длины регулярных спиральных участков.

Наряду с кристаллитами неотъемлемыми элементами надмолекулярной организации кристаллизующихся полимеров являются некристаллические области, образованные петлями, проходными участками и концами цепей (рис. 3). Данные о связи ИК-спектров со строением этих областей ограничены работой [14], в которой сделан вывод, что полосы 985, 1130 и

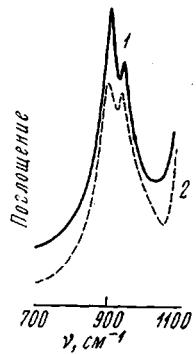


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры ПОМ, закристаллизованного из расплава при 160°C (1) и при быстром охлаждении до 20°C (2)

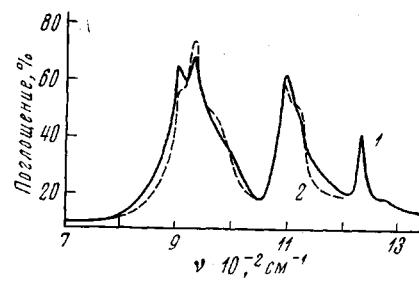


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры ПОМ, полученного полимеризацией триоксана в бензоле (1) и в нитробензоле (2)

2850 см^{-1} обусловлены колебаниями цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$ в конформации «плоский зигзаг». По нашему мнению, одной из причин распрямления спиралей в некристаллических областях может быть конкуренция кристаллов за участки проходных цепей.

Влияние условий полимеризации на надмолекулярную структуру ПОМ. Спектры ПОМ, полученного полимеризацией триоксана в различных растворителях, отличаются числом, относительной интенсивностью и контуром полос (рис. 5). Эти различия в спектрах не связаны с различиями в степени кристалличности, так как последняя в пределах точности рентгенографического метода одинакова у обоих образцов и составляет $\sim 85\%$; они могут быть истолкованы только как результат качественных различий элементов надмолекулярной организации в этих полимерах.

В спектрах полимера, полученного в нитробензоле, отсутствует большое низкочастотное крыло, наблюдаемое у полосы 900 см^{-1} у полимера, полученного в бензоле, а максимум полосы сдвинут к 904 см^{-1} . Эти различия могут быть обусловлены* более узким распределением по длинам регулярных участков цепей (складок) и иным средним размером складок в полимере из нитробензола. На различия средней длины складок в этих полимерах указывает и различная относительная интенсивность полос 900 и 904 см^{-1} .

* См., например, теоретический и экспериментальный анализ спектров полипропилена [15].

В области $950-1050 \text{ см}^{-1}$ у полимера из бензола наблюдается поглощение, обусловленное наложением серии полос. У полимера, полученного в нитробензоле, число полос здесь меньше. Так как кристаллический ПОМ не имеет полос поглощения в этой области [8], наблюдаемое поглощение следует отнести к некристаллическим областям. Меньшее число полос в интервале $950-1050 \text{ см}^{-1}$ у полимера, полученного в нитробензоле, указывает, что в этих условиях образуется более однородная структура некристаллических областей, с более узким распределением размера петель, длины и степени напряжения проходных цепей, чем у полимера, полученного в бензоле.

Наконец, в спектре ПОМ из нитробензола, практически отсутствуют полосы 1130 и 1185 см^{-1} , ярковыраженные у полимера из бензола. Это также указывает на большую однородность некристаллических областей

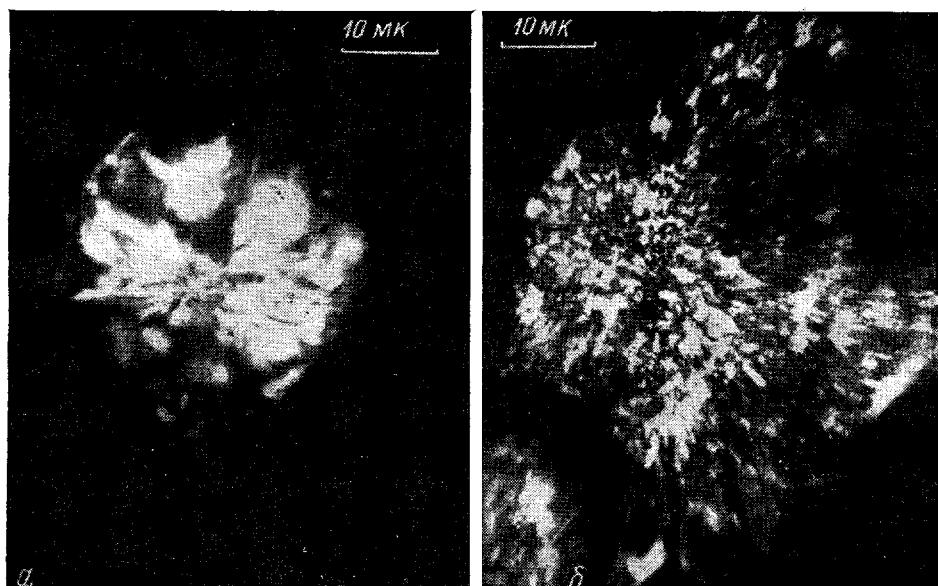


Рис. 6. Агрегаты кристаллов ПОМ при полимеризации в нитробензоле (a) и в бензоле (b)

и незначительные отличия конформации цепей в этих областях от конформации в кристаллитах в полимере, полученном в нитробензоле.

Таким образом, при полимеризации триоксана в бензоле и нитробензоле получаются полиоксиметилены, близкие по степени кристалличности, но резко отличающиеся полидисперсностью элементов надмолекулярной организации — складок, петель, проходных цепей.

Существенные различия наблюдаются и во вторичной надмолекулярной организации ПОМ при полимеризации триоксана в нитробензоле и бензоле (рис. 6). В первом случае вторичная структура представляет плотные высокоупорядоченные агрегаты первичных кристаллов, сходные по характеру двулучепреломления со сферолитами, во втором — рыхлые неупорядоченные агрегаты кристаллов. Эти различия во вторичной структуре надмолекулярных образований, по-видимому, связаны со структурными различиями первичных кристаллов, проявляющимися в ИК-спектрах, например с влиянием различий конформаций на поверхности на степень фиксации ориентационного порядка при агрегации первичных кристаллов.

Какова связь надмолекулярной организации ПОМ с особенностями полимеризации триоксана в нитробензоле и бензоле? Известно, что поли-

меризация в нитробензоле характеризуется более высокой скоростью и нелинейностью зависимости «конверсия — время полимеризации» [16]. Одной из причин более высокой скорости при определенной тождественности актов роста и кристаллизации макромолекул может быть более совершенная структура образующихся в нитробензоле первичных кристаллов. Последующее образование плотных упорядоченных агрегатов приводит к замуровыванию активных центров и «запределиванию» полимеризации. Таким образом, рассмотрение связи структурных и кинетических факторов в реакциях полимеризации требует учета специфической роли различных уровней надмолекулярной организации. В связи с этим для управления процессами полимеризации представляются перспективными приемы селективного воздействия на процессы структурирования, например путем диспергирования вторичных надмолекулярных структур ультразвуком.

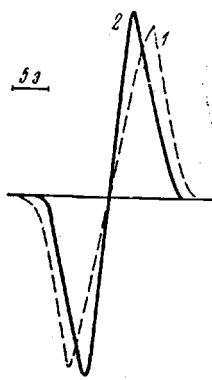


Рис. 7. Спектры ЯМР ПОМ, полученного полимеризацией триоксана в бензоле при -190° (1) и 0° (2)

образцов ПОМ, полученных кристаллизацией из расплавов), то в спектре ПОМ из бензола в интервале $100\text{--}320^{\circ}\text{K}$ наблюдается лишь одна линия (рис. 7) *. Из этих данных были вычислены частоты корреляции v_k при разных температурах и построен график $\lg v_k - 1/T$ (рис. 8). Из графика видно, что в исследованном полимере есть два типа молекулярного движения: низкотемпературное, с энергией активации $1,5 \text{ ккал/моль}$ и высокотемпературное, с энергией активации 8 ккал/моль .

Практическое значение имеет вопрос о том, в какой мере надмолекулярная структура ПОМ, возникшая при полимеризации, оказывает влияние на структуру, возникающую в результате последующей термической переработки. С целью получения сведений об этом, образцы ПОМ, полученные полимеризацией триоксана в бензоле и нитробензоле, были подвергнуты одинаковой обработке, которая включала в себя: нагрев до 200° со скоростью 5 град/мин ; выдержку расплава при 200° в течение 10 мин.; кристаллизацию расплава при внешней температуре 20° . ИК-спектры полимеров, подвергнутых обработке, приведены на рис. 1. Из сравнения рис. 5 и 9 видно, что наряду с нивелированием ряда различий в спектрах (и, очевидно, в структуре), между образцами после переработки возникают существенные различия в относительной интенсивности полос 900 и 904 см^{-1} . В настоящее время недостаточно данных для решения вопроса, связаны ли соответствующие структурные различия исключительно со структурной памятью или также и с различиями в деструктивных процессах, которые приводят к селективному «травлению» элементов надмолекулярной организации. Это однако не мешает сделать общий вывод, что надмолекулярная структура ПОМ, возникающая при полимеризации, ока-

* Этот результат был впервые доложен нами на первом Всесоюзном симпозиуме по ЯМР и ЯКР в Таллине, 1967.

зывает влияние на структуру полимеров, возникающую после их технологической переработки.

Структурно-кинетический подход к получению композиций полимеров на основе ПОМ. Если при катионной полимеризации триоксана в качестве растворителей применять мономеры, способные к радикальной полимеризации (например акрилаты), то, проводя параллельно полимеризацию триоксана и растворителя на разных активных центрах, можно непосредственно в ходе полимеризации мономеров получать полимерные композиции, в которых наполнителем является кристаллический ПОМ, а связующим — стеклообразный (полиметилметакрилат) или каучукоподобный (полибутилакрилат) полимер, полученный полимеризацией растворителя.

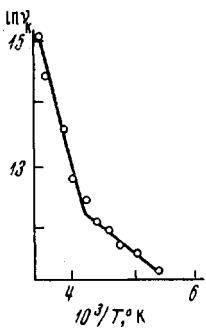


Рис. 8

Рис. 8. Температурная зависимость частоты корреляции для ПОМ, полученного полимеризацией триоксана в бензоле

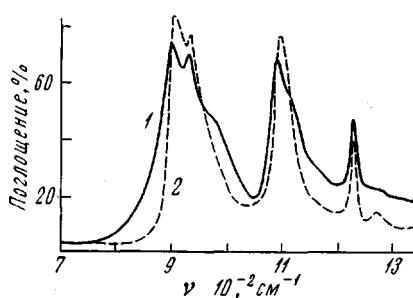


Рис. 9

Рис. 9. ИК-спектры ПОМ, полученного полимеризацией триоксана в бензоле (1) и нитробензоле (2) после термической обработки в одинаковых условиях

Такой способ получения композиций имеет два преимущества: получение полимерных компонентов, их совмещение и, в случае необходимости, формовка изделия осуществляются в одну стадию; возможность использования принципов структурно-кинетического подхода для получения композиций с нужными свойствами посредством автономного управления скоростями полимеризации компонентов и кристаллизации ПОМ с целью варьирования числа, размеров, формы и надмолекулярной организации частиц ПОМ.

Результаты исследования полимерных композиций, полученных предложенным методом из ряда бинарных мономерных систем «циклический эфир — акрилат», будут предметом отдельного сообщения.

Выводы

1. Изучена взаимосвязь структурных и кинетических факторов в процессах получения и кристаллизации полиоксиметилена (ПОМ).

Условия полимеризации триоксана (растворитель, температура, соотношение скоростей полимеризации мономера и кристаллизации полимера) определяют надмолекулярную структуру, специфику молекулярного движения и скорость термоокислительной деструкции получаемого ПОМ. Различия в структуре полимеров, полученных в бензоле и нитробензоле, обнаружены и после их термической переработки в одинаковых условиях, включающей плавление.

2. Параметры ИК-спектров поглощения ПОМ чувствительны к надмолекулярной организации и дают информацию об упорядоченности расплава (полоса 630 см^{-1}), складывании цепей (полоса 900 см^{-1}) и состоя-

нии цепей в некристаллических областях (полосы в области 950—1050 и 1100—1300 cm^{-1}).

3. Предложен структурно-кинетический подход к получению композиций полимеров, включающих ПОМ и полиакрилаты, при котором получение и совмещение полимерных компонентов осуществляется в одну стадию путем одновременной катионной полимеризации триоксана и радикальной полимеризации используемого в качестве растворителя акрилового мономера.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
биосинтеза белковых веществ
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **A10**, 2650, 1968.
3. В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **A11**, 1356, 1969.
4. Б. В. Озерковский, В. П. Рощупкин, Высокомолек. соед., **A12**, 784, 1970.
5. Л. М. Волкова, В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Г. В. Королев, Н. С. Ениколопян, Совещание по вопросу о состоянии и перспективах научно-исследовательских и опытно-промышленных работ в области производства, переработки и применения полимеров формальдегида, Черноголовка, 1968.
6. В. П. Рощупкин, Р. Б. Любовский, В. В. Кочервинский, О. С. Рощупкина, Высокомолек. соед., **A11**, 2505, 1969.
7. В. В. Кочервинский, В. П. Рощупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **A10**, 2335, 1968.
8. Н. Тадокого, Т. Yasumoto, S. Mura hachi, I. Nitta, J. Polymer Sci., **44**, 266, 1960.
9. T. Miyazawa, J. Chem. Phys. **35**, 693, 1961.
10. В. П. Рощупкин, В. В. Кочервинский, Высокомолек. соед., **B13**, 194, 1971.
11. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
12. T. Kitazawa, T. Matsumoto, Y. Ywazu, H. Tadokogo, Kobunschi Kadaku, **19**, 148, 1962.
13. M. Jaffe, B. Wunderlich, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **216/217**, 203, 1967.
14. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **8**, 583, 1966.
15. Г. Зерби, М. Гуссони, Ф. Чиампелли, Сб. Физика полимеров, изд-во «Мир», 1969 стр. 47.
16. V. Jaacks, W. Kegn, Makromolek. Chem., **62**, 1, 1963.

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE STRUCTURAL KINETICS OF SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION OF POLYOXYMETHYLENE

V. P. Roshchupkin, N. S. Andreev, T. K. Goncharov

Summary

It is shown that the IR-spectra of polyoxymethylene are sensitive to supramolecular organization and afford information on the degree of ordering of the melt (the 630 cm^{-1} band), on the chain folding (the 900 cm^{-1} band) and on the state of the chains in noncrystalline regions. On the basis of these data it is possible to establish the relationship between some structural and kinetic factors of synthesis and crystallization of polyoxymethylene. The supramolecular structural units of polyoxymethylene formed during polymerization are sensitive to the process conditions. A certain difference in the structure of polymers obtained in different solvents is retained after heat treatment including melting and crystallization. The absence of an induction period and the high crystallization rates of polyoxymethylene are due to a high degree of ordering of the melts.

О П Е Ч А Т К А

В статье В. П. Рощупкина и др. «Исследование структурной кинетики процессов получения и кристаллизации полиоксиметилена методом ИК-спектроскопии», А14, 477, 1972, перепутаны местами рис. 5 и 9 (на месте рис. 5 размещен рис. 9).