

УДК 539.2 : 541.64

**О ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА**

***В. П. Рощупкин, Ю. Н. Смирнов, Т. К. Гончаров,
В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян***

Обнаружено, что конформационная структура цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$, фиксируемая при кристаллизации полиоксиметилена в ходе синтеза, зависит от условий полимеризации триоксана (природы катализатора, наличия передатчиков цепи и сомономера, растворителя, температуры) и определяется физическим состоянием активных центров растущих макромолекул, локализованных на поверхности кристаллитов, или в растворе. Физическое состояние активных центров определяет взаимосвязь между структурой полимера и ее эволюцией по ходу полимеризации и кинетикой процесса.

При гетерогенной полимеризации соотношение скоростей роста w_p и кристаллизации w_k макромолекул может оказывать существенное влияние на структуру образующегося полимера. Особое место занимает случай, когда $w_k > w_p$ и активный центр макромолекулы находится на (или вблизи) поверхности кристаллита, т. е. можно говорить о сопряженности актов роста и кристаллизации цепи. Этот случай, по-видимому, часто реализуется при синтезе быстрокристаллизующегося полиоксиметилена (ПОМ), что делает процессы его получения удобной моделью для исследования взаимосвязи кинетики процессов полимеризации и структурообразования.

В ряде работ уже отмечали чувствительность структуры ПОМ к условиям его получения [1–4]. В настоящее время представляется необходимым широкое исследование возможностей использования структурных, кинетических и термодинамических факторов полимеризационного процесса для селективного воздействия на различные уровни надмолекулярной организации с целью формирования непосредственно в ходе синтеза полимера комплекса желаемых свойств. С этой целью в данной работе исследовано влияние природы противоиона, сомономера и агентов передачи цепи на конформационную, кристаллическую и надмолекулярную структуру ПОМ, возникающую в ходе полимеризации триоксана и формальдегида.

Экспериментальная часть

Полимеризацию триоксана проводили в растворе бензола на катализаторах $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+ \text{SbCl}_6^-$, $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{SbCl}_6^-$, $\text{CH}_3\text{CO}^+ \text{SbF}_6^-$, $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{SbF}_6^-$ по методике, описанной в работе [5].

ИК-спектры ПОМ снимали на спектрофотометре UR-20 в области 800 – 1300 см^{-1} , где находятся полосы поглощения скелетных колебаний цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$, чувствительные к изменению конформаций этой цепи [4, 6]. С целью сохранения нативной структуры полимеров, формирующейся в ходе синтеза, образцы для съемки спектров готовили осторожным диспергированием в вазелиновом масле.

Рентгенограммы ПОМ получали на установке УРС-50 на медном излучении с никелевым фильтром.

Микрофотографии снимали с помощью оптического микроскопа МБН-15 в проходящем поляризованном свете.

К статье Л. В. Бабарэ и др.

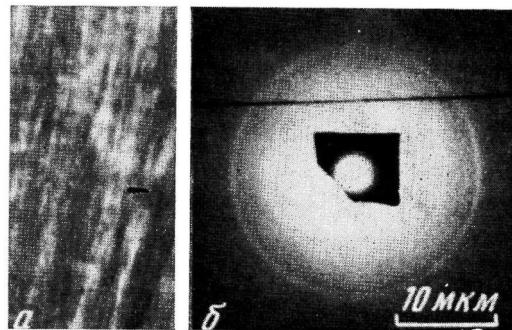


Рис. 1. Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) ПОМ полученного полимеризацией монокристалла ТО под действием многократного ударного сжатия

К статье В. П. Рощупкина и др., к стр. 1152

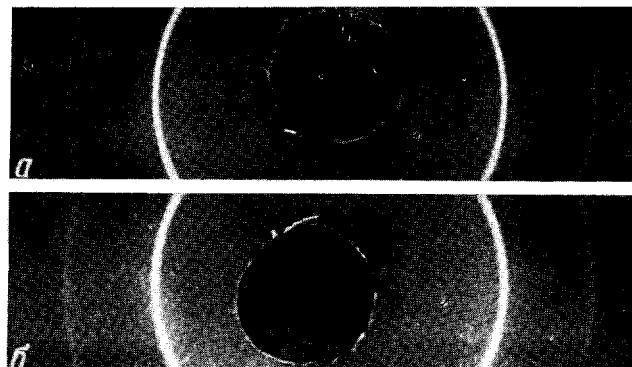


Рис. 2. Рентгенограммы ПОМ, полученного на катализаторе $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbCl}_6^-$ (а) и $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ (б)

Результаты и их обсуждение

Влияние природы катализатора на конформационную структуру ПОМ. Спектры двух образцов ПОМ, полученных при полимеризации триоксана в идентичных условиях, но на различных катализаторах, приведены на рис. 1. Эти спектры существенно отличаются числом, относительной интенсивностью и контуром полос. Различия в спектрах не связаны с различиями в кристаллической структуре и степени кристалличности ПОМ, так как рентгенограммы обоих образцов практически одинаковы (рис. 2) (см. вклейку к стр. 970), а указывают на значительное влияние природы катализатора на конформации цепей обраzuющегося полимера.

При оценке совместного влияния процессов роста и кристаллизации макромолекул на конформации цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$ будем исходить, как и в работе [7], из отличий спектров образцов ПОМ, закристаллизовавшихся в ходе синтеза, от спектров этих же образцов после перекристаллизации.

Спектр образца, полученного на $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbCl}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$, практически не изменяется после перекристаллизации полимера в ДМФА (рис. 1), при которой, согласно данным работы [8], образуются высокоупорядоченные структуры типа ламеллярных кристаллитов и эдриотов. Это свидетельствует о том, что в данном случае процессы роста и кристаллизации цепи были разделены во времени и пространстве и катализатор не оказывал никакого влияния на формирование конформационной структуры ПОМ. Четкое разрешение и относительно малая ширина полос поглощения, относящихся к колебаниям цепей как в кристаллических ($938, 1095, 1238 \text{ см}^{-1}$) [9], так и в некристаллических ($1000, 1138 \text{ см}^{-1}$) областях, указывает на конформационную однородность цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$ внутри кристаллитов и в петлях на поверхностях складывания.

Спектр полимера, полученного на $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$, напротив, состоит из перекрывающихся прогрессий многих полос, характерных для образцов с широким набором конформаций и степеней натяжения полимерных цепей. Такие размытые спектры, не свойственные образцам ПОМ, закристаллизованным из растворов «мертвых» макромолекул, указывают на то, что в ходе кристаллизации «живых» макромолекул возможна фиксация метастабильных конформаций, исследование которых может дать дополнительные сведения о процессе полимеризации. Прямым подтверждением участия актов роста цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$ в формировании их конформационного строения в случае катализатора $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ или $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ служит то, что перекристаллизация полученного полимера приводит к конформационному строению, типичному для кристаллизации из растворов «мертвых» макромолекул (рис. 1).

Необходимым условием влияния роста цепи на ее конформацию, фиксируемую в кристалле, является локализация активного центра у поверхности растущего полимерного кристалла, что имеет место при $w_k \approx w_p$. Это влияние на конформационную структуру полимера, в принципе, может осуществляться двумя путями: 1) прямым вкладом энергии взаимодействия активного центра с кристаллитом в формирование кон-

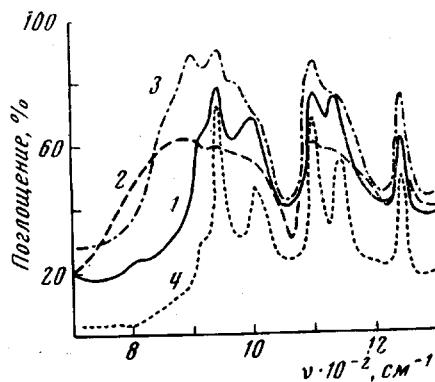


Рис. 1. ИК-спектры ПОМ, полученного при полимеризации триоксана в бензоле при 50° на различных катализаторах:

1 — $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbCl}_6^-$ или $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$, 2 — $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$, 3 — $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$, 4 — ПОМ полученный на катализаторе $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ или $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ и перекристаллизован из раствора в диметилформамиде

формации цепи и 2) косвенно, через специфику морфологии, состоящую в том, что при локализации активного центра на поверхности кристалла устраняются причины образования складчатых кристаллитов со специфическими конформациями цепей на поверхностях складывания, и должны образовываться кристаллиты с вытянутыми цепями. Спектр ПОМ, полученного на катализаторе $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ или $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$, существенно отличается от спектра ламеллярных кристаллитов как в области полос, обусловленных колебаниями цепей внутри кристаллитов ($938, 1095 \text{ cm}^{-1}$), так и в области полос, обусловленных колебаниями цепей на поверхностях складывания ($1000, 1138 \text{ cm}^{-1}$). В то же время он сходен со спектром кристаллов ПОМ с вытянутыми цепями, образующихся при твердофазной полимеризации монокристаллов триоксана [7]. Это позволяет заключить, что при использовании в качестве катализаторов полимеризации триоксана $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ генерирование конформационной структуры ПОМ осуществляется обоими путями.

Дополнительным аргументом в пользу того, что влияние активного центра на конформацию полимерной цепи осуществляется при пространственной суперпозиции фронтов полимеризации и кристаллизации, могут служить данные о структуре ПОМ, полученного полимеризацией в аналогичных условиях формальдегида. Известно, что при использовании в качестве катализатора SnCl_4 скорость полимеризации формальдегида значительно выше скорости полимеризации триоксана [11]. Это дает основание предполагать, что при полимеризации формальдегида на $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ будет осуществлен переход к условиям $w_p \gg w_k$ и значительные участки макромолекул с активными центрами будут находиться в растворе, вследствие чего структура ПОМ будет сходна с той, которая возникает при кристаллизации из раствора «мертвых» макромолекул. Сравнение спектров соответствующих образцов ПОМ показывает, что это действительно так.

При сравнении влияния природы противоионов на соотношение скоростей полимеризации и кристаллизации, и, тем самым, на локализацию активного центра, следует учитывать, что оно не ограничивается только величиной w_p , а касается также и w_k . Действительно, хотя скорость полимеризации на противоионе SbF_6^- выше, чем на SbCl_6^- , влияние противоиона на конформационное строение наблюдается в первом случае, тогда как во втором его нет. По-видимому, причина этого в том, что противоион SbCl_6^- ингибирует кристаллизацию «живых» макромолекул, вследствие чего активный центр не может локализоваться на поверхности кристаллитов и эффективно влиять на конформации цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$, фиксируемые при кристаллизации. Уменьшение w_k в случае растущих цепей с противоионом SbCl_6^- по сравнению с SbF_6^- может быть обусловлено уменьшением скорости образования зародышей кристаллизации за счет увеличения стерического и электростатического отталкивания более крупных противоионов SbCl_6^- . Это отталкивание должно также препятствовать локализации противоионов SbCl_6^- на поверхности кристаллитов и приводить к увеличению вынужденной растворимости активных концов макромолекул.

Низкий молекулярный вес цепочек в этом случае, обусловленный передачей цепи через противоион [10], также должен уменьшать скорость зародышеобразования.

Влияние передатчиков цепи и сомономера на формирование конформационного строения макромолекул ПОМ и его эволюцию по ходу полимеризации; связь кинетики процесса с морфологической локализацией активных центров. При полимеризации триоксана на $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ в присутствии передатчиков цепи — олигоформалей типа $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ — на ранних стадиях процесса формируется конформация макромолекул, аналогичная той, которая возникает при кристаллизации «мертвых»

макромолекул ПОМ. Это следует из тождественности спектров соответствующих образцов на рис. 1 и 3. По-видимому, на ранних стадиях вследствие интенсивной передачи цепи активные центры в основном находятся в жидкой фазе, и в процессе кристаллизации участвуют преимущественно «смертельные» макромолекулы.

При больших глубинах полимеризации конформации усложняются, что видно из уширения основных и появления дополнительных полос поглощения (рис. 3). Это, видимо, обусловлено тем, что при больших глубинах передатчик цепи, переводящий активные центры в раствор,

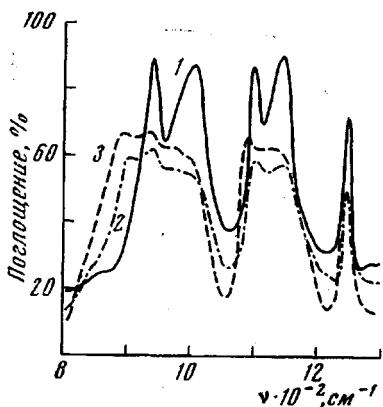


Рис. 3

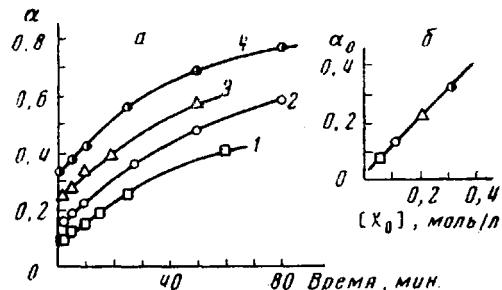


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры ПОМ, полученного полимеризацией триоксана в бензоле (4 моль/л) при 50° на катализаторе $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в присутствии передатчика $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л), в зависимости от продолжительности полимеризации: 1 – 3, 2 – 12 и 3 – 150 мин.

Рис. 4. а – Зависимость конверсии α от продолжительности полимеризации триоксана в бензоле при 50° на катализаторе $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ при различных концентрациях передатчика $[X_0]$: 1 – $5 \cdot 10^{-2}$; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3 моль/л; $[M_0] = 3$ моль/л; [катализатор] = $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б – зависимость конверсии на участке максимальной скорости полимеризации триоксана α_0 в бензоле при 50° от $[X_0]$

уже в значительной мере израсходован, и происходит накопление активных центров, локализованных на поверхности кристаллитов, контролирующих процесс роста кристаллов и формирование конформаций цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

С высказанными предположениями о состоянии активных центров роста цепи и их влиянии на формирование конформаций макромолекул образующегося полимера хорошо согласуются и наблюдаемые кинетические закономерности. Как в отсутствие, так и при наличии специально вводимых агентов передачи цепи, кинетическая кривая расходования мономера имеет три ярко выраженных участка: вначале процесс развивается с высокой скоростью, затем скорость полимеризации резко падает и, наконец, достигается некая предельная конверсия (рис. 4, а).

Конверсия на участке максимальной скорости в присутствии агентов передачи цепи пропорциональна их концентрации и времени появления кристаллического осадка полимера (рис. 4, б). Это указывает на то, что быстрое расходование триоксана и олигоформалей на этом участке, по-видимому, обусловлено гомофазным характером полимеризационной системы. Низкая скорость расходования передатчика и отсутствие его влияния на скорость полимеризации на втором участке кинетической кривой, по-видимому, обусловлены переходом полимеризационной системы в гетерофазное состояние.

Микроскопическое исследование показало, что на ранних стадиях надмолекулярная организация ПОМ представляет собой отдельные кристаллы, в то время как на глубоких стадиях доминируют крупные и плотные кристаллические агрегаты. Образование таких агрегатов (рис. 5), очевидно, является причиной резкого уменьшения скорости полимеризации при неполном расходовании мономера вследствие иммобилизации (гибели) активных центров внутри агрегатов.

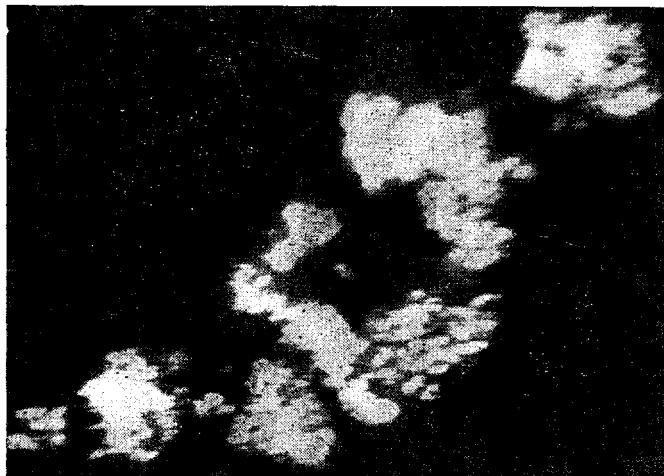


Рис. 5. Агрегаты кристаллов ПОМ, образующиеся на глубоких стадиях полимеризации триоксана в бензоле на катализаторе $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$

Таким образом, рассмотренные выше данные дают основание считать, что при полимеризации триоксана в присутствии передатчика оба явления — изменение конформации макромолекул ПОМ и кинетики процесса — тесно взаимосвязаны и имеют общую причину: изменение физического состояния активного растущего центра в процессе полимеризации.

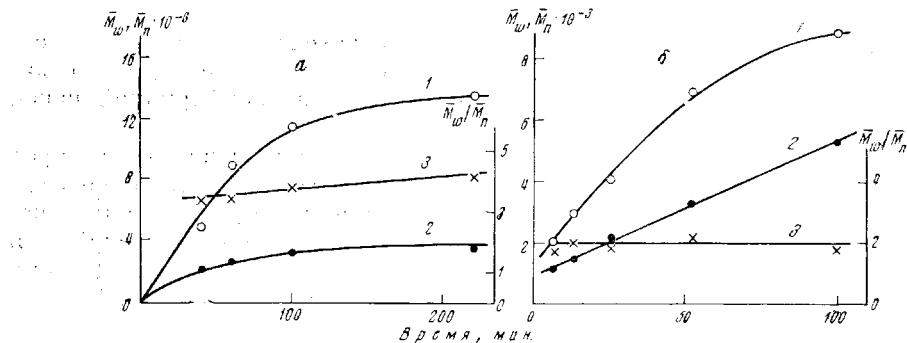


Рис. 6. Изменение средневесового (1) и среднечисленного (2) молекулярных весов и их отношения (3) в ходе полимеризации триоксана в бензоле при 50° под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$: а — без передатчика, б — с передатчиком $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$

Если процессы структурирования ПОМ, как было показано выше, весьма чувствительны к наличию в системе реакций передачи цепи, включая передачу цепи с разрывом, то скорость этих реакций и их эффективность в формировании МВР, в свою очередь, в значительной мере

определяются структурными особенностями образующегося полимера. Так, при полимеризации триоксана на активных растущих центрах с противоионом SbF_6^- , локализованных на поверхности кристаллитов, МВР образующегося полимера существенно отличается от наиболее вероятного $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$. Это отклонение растет с глубиной полимеризации (рис. 6, а) и обусловлено элиминированием реакций обменного взаимодействия полимерных цепей вследствие их полного вхождения в кристаллическую решетку. В то же время в случае добавок олигоформалей, приводящих к образованию низкомолекулярных плохо кристаллизующихся полимеров, наиболее вероятное МВР устанавливается в самом начале процесса и не меняется с глубиной полимеризации (рис. 6, б).

Присутствие в полимеризационной системе в качестве сомономера 1,3-диоксолана влияет на конформационное строение ПОМ аналогично присутствию агентов передачи цепи (ср. ИК-спектры на рис. 3 и 7): структура полимера, образовавшегося на ранних стадиях, не обнаруживает влияния активного центра, тогда как у полимера, образовавшегося на глубоких стадиях, это влияние весьма значительно.

Эта структурная эволюция, очевидно, связана с изменением по ходу процесса относительного содержания диоксолановых звеньев в молекулах сополимера, вследствие чего изменяется и их растворимость. В начале процесса, когда концентрация сомономера велика, происходит обогащение сополимера диоксолановыми звеньями [11], что приводит к увеличению его растворимости. При этом накопление «живых» концов макромолекул в жидкой фазе исключает влияние активных центров с противоионом SbF_6^- на конформационные изменения в ПОМ.

По мере израсходования диоксолана и перехода процесса к режиму гомополимеризации триоксана растворимость «живых» макромолекул резко уменьшается, что приводит к появлению активных центров, локализованных на поверхности кристаллитов. Следствием этого является изменение конформационного строения макромолекул ПОМ.

Как и следовало ожидать, в присутствии больших количеств диоксолана (0,5 моль/л) изменений конформационного строения полимера по ходу полимеризации не обнаруживается, что указывает на хорошую растворимость активных концов макромолекул вследствие включения в них диоксолановых звеньев на всех стадиях процесса. Увеличение температуры сополимеризации влияет на конформацию ПОМ аналогично увеличению концентрации диоксолана.

Рассматривая особенности кинетики процессов получения и структуры образующегося ПОМ, мы связывали их, в первую очередь, с различиями в физическом состоянии активных центров. Однако при анализе деталей следует иметь в виду, что в условиях локализации активных центров на поверхности кристаллитов, когда химические акты роста, передачи или обрыва цепи сопряжены с процессом кристаллизации, в кинетике получения и структуре ПОМ могут проявляться особенности, связанные со структурой конкретных активных центров, молекул сомономера и передатчика. Например, относительная скорость процессов передачи цепи на низкомолекулярные соединения или присоединения сомономера

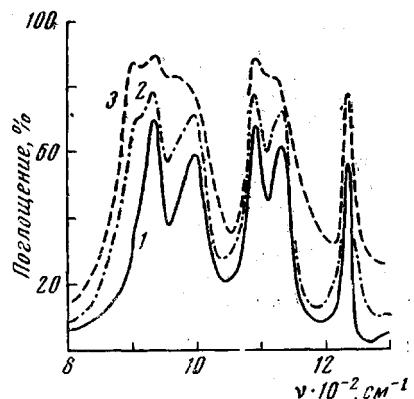


Рис. 7. ИК-спектры сополимера, полученного сополимеризацией триоксана (2 моль/л) и диоксолана (0,1 моль/л) в бензole при 50° в зависимости от продолжительности реакции: 1 – 3, 2 – 6 и 3 – 150 мин.

по сравнению с реакцией роста цепи будет определяться термодинамическими различиями, обусловленными изоморфностью присоединяемых реагентов кристаллической решетке полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Wunderlich*, International Symposium on Makromolecular Chemistry, Budapest, 1969, p. 11.
 2. *Г. А. Кирюхина, А.Л. Берлин, Г. М. Трофимова, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, 195, 1147, 1970.
 3. *В. Б. Стрюков, А. В. Дубовицкий, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, 190, 642, 1970.
 4. *В. П. Рошупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров*, Высокомолек. соед.. A14, 477, 1972.
 5. *Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян*, Пласт. массы, 1971, № 2, 8.
 6. *Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., 8, 583, 1966.
 7. *Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров, А. Н. Дремин, В. П. Рошупкин*, Высокомолек. соед., A16, 969, 1974.
 8. *M. Jaffe, B. Wunderlich*, Kolloid-Z und Z. fur Polymere, 216-217, 203, 1967.
 9. *H. Tadokoro, M. Kobayashi, Y. Kovaguchi, S. Murahashi*, J. Chem. Phys., 38, 703, 1963.
 10. *Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., A16, 283, 1974.
 11. *W. Jaacks*, J. Amer. Chem. Soc., 91, 371, 1969.
-