

УДК 541.64:539.107

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТРИОКСАНА НА КОНФОРМАЦИЮ ЦЕПЕЙ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров, А. Н. Дремин,  
В. П. Рощупкин

Показано, что в зависимости от способа и условий твердофазной полимеризации триоксана возникают значительные различия конформаций полиоксиметиленовых цепей. Методом ИК-спектроскопии обнаружена метастабильная конформация цепи с частотами колебаний 850, 920, 970, 1030, 1130, 1150, 1165  $\text{см}^{-1}$ , возникающая в некоторых случаях твердофазной полимеризации триоксана и переходящая при обработке ультразвуком и перекристаллизации в известную *гош-гош*-конформацию. Условия ударного сжатия монокристаллов триоксана оказывают значительное влияние на конформации образующихся цепей полиоксиметиlena. Это влияние, по-видимому, обусловлено специфическими изменениями молекуллярной подвижности и деформацией вещества под действием ударной волны и указывает, что полимеризация проходит в основном за времена ударного сжатия.

Высокая чувствительность ИК-спектров к морфологии полиоксиметиlena (ПОМ) позволила обнаружить в структуре полимеров различия, обусловленные влиянием условий жидкофазной полимеризации триоксана (ТО), и получить сведения о связи структурных и кинетических факторов полимеризационного процесса [1].

Цель настоящей работы — выяснение вопроса о том, влияют ли методы инициирования и условия протекания твердофазной полимеризации ТО на формирование конформаций полимерных цепей и, если такая зависимость существует, использование ее для изучения некоторых специфических сторон механизма твердофазной полимеризации ТО в условиях ударного сжатия.

Исследовали и сопоставляли следующие образцы: заполимеризованный при 20° в парах  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  монокристалл ТО, представляющий собой «ус», диаметром у основания 1 мм и длиной 25 мм; ПОМ, образовавшийся при многократном плавлении кристаллического ТО (64°) без инициатора, и полимерные продукты, полученные при различных условиях ударного сжатия монокристаллического ТО. Ударные волны генерировались зарядом взрывчатого вещества, или разогнанным продуктами взрыва миллиметровым алюминиевым ударником. В опытах варьировали степень и продолжительность ударного сжатия, ориентацию кристаллографических осей монокристаллов ТО относительно плоского фронта ударных волн\*, температуру и способ нагружения до определенного давления.

Надмолекулярная и кристаллическая структура всех исследованных образцов сходна и представляет собой высококристаллические фибрillярные образования. Микрофотография и рентгенограммы полимеров, полу-

\* В большинстве опытов ось с (ось роста монокристаллов ТО) располагалась перпендикулярно фронту генерируемых ударных волн; случаи иной ориентации особо оговорены в тексте.

ченных полимеризацией монокристаллов ТО, инициированной ударной волной (рис. 1), и  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  идентичны. Преимущественная ориентация фибрилл ПОМ совпадает с направлением оси с исходных монокристаллов ТО при всех применявшимся методах инициирования и не зависит от ориентации этой оси по отношению к фронту ударной волны.

При большом сходстве надмолекулярной и кристаллической структур образцы ПОМ, полученные разными методами, обнаруживают существенные различия в конформациях полимерных цепей. К такому выводу приводит сравнение ИК-спектров \*, приведенных на рис. 2. Как известно

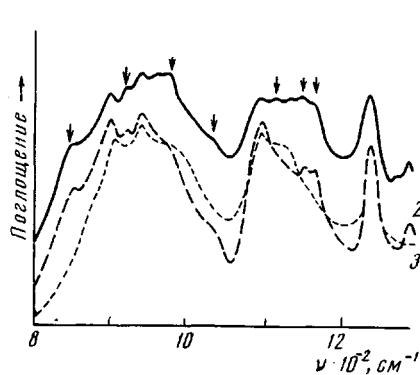


Рис. 2

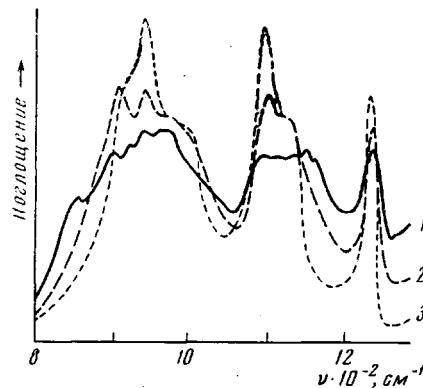


Рис. 3

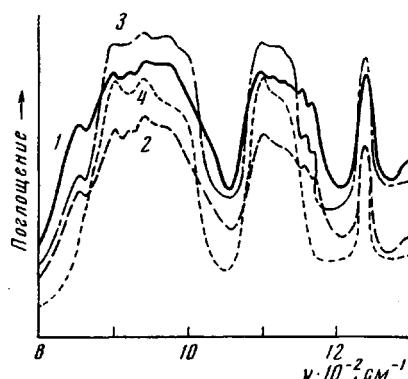


Рис. 4

Рис. 2. ИК-спектры ПОМ, полученного полимеризацией монокристалла ТО под действием многократного ударного сжатия (1), эфирата  $\text{BF}_3$  (2) и при плавлении ТО (3)

Рис. 3. ИК-спектры ПОМ, полученного полимеризацией монокристаллического ТО под действием многократного ударного сжатия (1), обработанного затем ультразвуком (2) и переосажденного в феноле (3)

Рис. 4. ИК-спектры ПОМ, полученного действием однократного ударного сжатия на монокристаллы ТО с углом оси с относительно плоского фронта ударной волны, равным 60° (2), 45° (3) и 0° (4)

[1—3], в области 800—1250 см<sup>-1</sup> расположены полосы поглощения скелетных колебаний, частоты которых чувствительны к изменению углов внутреннего вращения цепи  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Наблюдаемые различия в относительной интенсивности ряда полос указывают на зависимость конформаций образующихся цепей от условий полимеризации.

Из рис. 2 видно, что ИК-спектры исследованных полимеров характеризуются уширением полос поглощения в области 903, 938, 1097 и 1238 см<sup>-1</sup>, которые, согласно [4], относятся к скелетным колебаниям цепи  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  в форме спирали 9/5 с гош-конформацией звеньев и с углом внутреннего вращения 77° и появлением в спектрах 1 и 2 ряда ранее не наблюдавшихся в спектрах ПОМ дополнительных полос поглощения в области 850, 920, 970, 1030, 1130, 1150, 1165 см<sup>-1</sup> (отмечены стрелками).

\* Для съемки ИК-спектров использовали суспензии полимеров в вазелиновом масле (спектрофотометр UR-20).

*К статье Л. В. Бабарэ и др.*

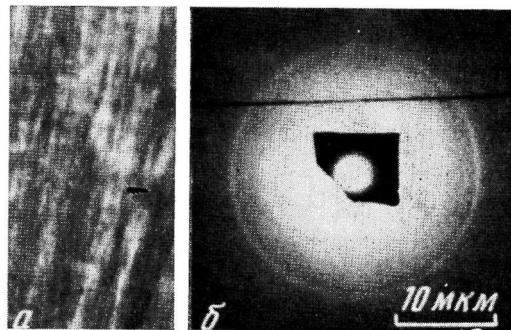


Рис. 1. Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) ПОМ полученного полимеризацией монокристалла ТО под действием многократного ударного сжатия

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

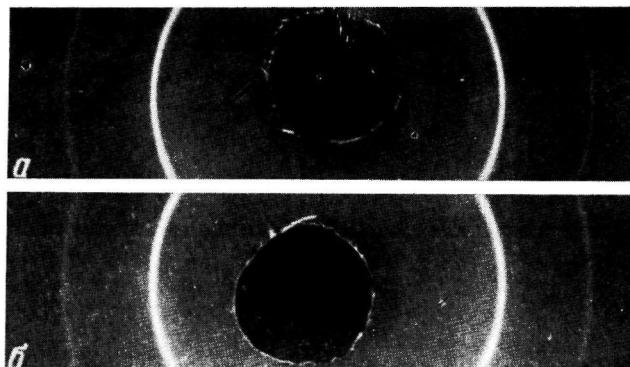


Рис. 2. Рентгенограммы ПОМ, полученного на катализаторе  $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbCl}_6^-$  (а) и  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  (б)

Дополнительные полосы имеют значительную интенсивность и не могут быть приписаны наличию в исследованных образцах аморфных областей, так как рентгенографические данные (рис. 1) указывают на высокую степень кристалличности этих полимеров. Соответствующие частоты отсутствуют и в теоретическом колебательном спектре цепи  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  в форме спирали 9/5, вычисленном Тадакоро с сотр. [4]. По-видимому, эти полосы обусловлены колебаниями цепи  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  в иной конформации, возникающей при твердофазной полимеризации наряду с известной конформацией. Уширение полос, вероятно, обусловлено некоторым разбросом величин углов внутреннего вращения около равновесных значений, приводящим к расширению набора коэффициентов кинематического и силового взаимодействия атомных групп.

Обнаруженная новая конформация цепей ПОМ является метастабильной. Это подтверждается изменениями в ИК-спектрах после обработки образцов в вазелиновом масле на ультразвуковом низкочастотном диспергаторе УЗДН-1. Ослабление дополнительного поглощения и относительное увеличение интенсивности полосы при  $903 \text{ см}^{-1}$ , согласно [3], указывает на увеличение общей длины регулярных спиральных участков макромолекул в обработанных образцах. «Отжиг» метастабильной конформации наблюдается также при перекристаллизации из раствора в феноле. Наконец, эта конформация практически отсутствует в ПОМ, образовавшемся при плавлении кристаллического ТО (рис. 3).

К различиям конформаций в спектрах 7 и 3 может приводить стереоконтроль над ростом цепи, осуществляемый активным центром и кристаллической решеткой мономера совместно [5].

Относительное содержание метастабильной конформации цепей в образцах, полученных полимеризацией монокристаллического ТО под действием ударных волн, заметно отличается от других образцов (рис. 2) и зависит от условий ударного сжатия.

Различия в ИК-спектрах наблюдаются, если ударное сжатие до одного и того же давления проводить по-разному: одной проходящей ударной волной, или многократным прохождением более слабых ударных волн, отраженных от дна и крышки ампулы сохранения. Условия сохранения в этих двух случаях описаны в [6]. При многократном воздействии ударных волн возникают гораздо более интенсивные полосы в области 850, 920, 970, 1030, 1130, 1150,  $1165 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение содержания метастабильной конформации можно отнести за счет дополнительной специфической молекулярной подвижности при многократном прохождении ударных волн, когда становится возможным отжиг дефектов, выход активного конца цепи из ловушки и дальнейшей ее рост. Это предположение хорошо соглашается с тем, что при многократном воздействии длины образующихся полимерных цепей гораздо выше, чем при однократном [7].

Если сдвиговые деформации в образце затруднены, процент метастабильной конформации резко падает. Это наблюдается при уменьшении толщины образца от 4 до 0,3 мм, когда динамически жесткие стенки ампулы не дают возможности деформироваться тонкому слою вещества, зажатому между ними.

Изменение времени однократного ударного сжатия при том же давлении также отражается на ИК-спектрах полученного ПОМ. Более продолжительное нахождение образца под давлением (до прихода волны разгрузки) приводит к уменьшению процента метастабильной конформации цепей.

Конформация образующейся полимерной цепи оказалась очень чувствительной к ориентации кристаллографических осей монокристалла ТО относительно фронта ударной волны при однократном ударном сжатии. Для исследования были взяты четыре монокристаллических образца с различным расположением осей с относительно фронта ударного сжатия. Их располагали радиально в одной ампуле сохранения, что исключало откло-

нения по давлениям и различное влияние волны разгрузки, возможные в отдельных опытах. Оказалось, что с увеличением угла между осью  $c$  и направлением фронта ударной волны от 0 до  $90^\circ$  относительная интенсивность полос при 850, 920, 970, 1030, 1130, 1150, 1165  $\text{см}^{-1}$  сначала возрастает, достигая максимума при  $60^\circ$ , а затем убывает (рис. 4). К таким различиям в конформации цепей могут приводить различные причины. Это может быть и анизотропия упругих свойств монокристалла ТО при ударном сжатии\* и изменение возможностей сдвига по плоскостям скольжения в скатом монокристалле. Интересно отметить, что ИК-спектры образцов ПОМ, полученных при изменении давления от 33 до 50 кбар (однократное сжатие), идентичны. То же отмечается и в условиях многократного воздействия при изменении давления от 40 до 70 кбар. Изменение температуры исходного образца от 55 до  $-170^\circ$  при однократном и многократном сжатии не приводит к изменению ИК-спектров.

Приведенные примеры зависимости конформаций образующихся полимерных цепей от условий ударного сжатия дают возможность с большей уверенностью считать, что процесс полимеризации протекает в основном за времена ударного сжатия, а не в волне разгрузки и не является постэффектом.

Действительно, отличие конформаций цепей ПОМ, полученного из двух одинаковых образцов ТО, один из которых подвергнут однократному ударному сжатию, а другой многократному (достижением одного и того же давления), не связано с возникновением новой кристаллической фазы мономера. На фазовые переходы, как известно, наибольшее влияние оказывают давление и температура. Однако изменение давления ударного сжатия в указанном выше диапазоне и температуры исходного образца не влияет на конформацию образующейся цепи.

Если предположить, что при многократном воздействии отраженных ударных волн возникает какое-то необычное состояние кристалла, определяющее образование иной конформации после ударного воздействия, то невозможно объяснить различия в конформациях цепей, появляющиеся после однократного прохождения ударной волны при различном направлении роста полимерной цепи относительно фронта ударной волны. Так как постановка опыта такова, что давление и волна разгрузки для всех образцов одни и те же, различия конформаций можно отнести только к влиянию ударной волны на анизотропный процесс роста цепи. Отклонения конформаций цепей ПОМ в зависимости от условий ударного сжатия можно отнести за счет различного влияния проходящих по монокристаллу ударных волн на подвижность молекул, а также необходимо учесть возможность деформации самих молекул [8, 9] и фиксации такого метастабильного состояния при образовании полимерных цепей. Хотя в настоящее время трудно назвать точно причину или сумму причин появления метастабильной конформации, но обнаруженнное в данной работе сильное влияние различных факторов на возникновение той или иной конформации полимерной цепи может оказаться полезным для выяснения некоторых особенностей механизма полимеризации даже в таких трудных для исследования условиях, как ударное сжатие.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XII 1971

\* Что может приводить к изменению относительной вероятности роста цепей ПОМ вдоль различных осей монокристалла ТО; анализ показывает, что такие цепи имеют различные конформации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Рощупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров, Высокомолек. соед., A14, 477, 1972.
  2. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 35, 693, 1961.
  3. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 583, 1966.
  4. H. Tadakoro, M. Kobayashi, V. Kavaguchi, S. Murahashi, J. Chem. Phys., 38, 703, 1963.
  5. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 327, 1967.
  6. С. В. Першин, Г. И. Канель, ВИНИТИ, Деп. 1446-70, 1970.
  7. Л. В. Бабарэ, III Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву, Ленинград, 1971, стр. 228.
  8. M. Bradbury, S. Hamman, M. Linton, Austral. J. Chem., 23, 511, 1970.
  9. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. В. Яковлев, Физика горения и взрыва, 5, 528, 1969.
-