

4. Г. П. Белов, А. П. Лиситцкая, Т. И. Соловьева, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
  5. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A16, 457, 1974.
  6. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
  7. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, v. 6, N. Y., 1967.
  8. В. Д. Федотов, Ю. К. Овчинников, Н. А. Абдрашитова, Н. Н. Кузьмин, Высокомолек. соед., A19, 327, 1977.
  9. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41, 1961.
  10. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Щирец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., A16, 1681, 1974.
- 

УДК 541(64+15):547.441

## РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО ГЛИОКСАЛЯ

*Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Рощупкин В. П.*

В отличие от своего ближайшего аналога формальдегида механизм полимеризации глиоксала изучен весьма слабо [1]. Это связано с тем, что в зависимости от условий полимеризации диальдегидов реакция может протекать по нескольким механизмам [2]. В случае глиоксала картина может усложняться еще и специфическим изменением реакционной способности альдегидных групп в ходе полимеризации, обусловленным последовательным раскрытием двойных связей в молекуле  $O=C-C=O$ . При

этом для первого этапа, в ходе которого образуются цепи  $\left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{HC=O} \end{array} \right)_n$ ,

можно ожидать некоторой аналогии с полимеризацией формальдегида. Для последующей полимеризации боковых альдегидных групп, в ходе которой будет образовываться полимер сетчатой структуры, следует ожидать аналогии с полимеризацией ацетальдегида (с характерной для этого мономера реакционной способностью и теплотой полимеризации).

Цель работы — исследование кинетики и механизма низкотемпературной полимеризации твердого безводного глиоксала.

Чистый мономер глиоксала готовили разложением сырого полиглиоксала в присутствии  $P_2O_5$  при  $200-250^\circ$  [3]. Разложение проводили в вакууме, и образующийся мономерный глиоксал конденсировали в ловушке при  $-196^\circ$ . Далее температуру ловушки поднимали до  $-100-70^\circ$ , длительное время вакуумировали ее для удаления возможных примесей. Затем температуру поднимали еще до  $0^\circ$ , и глиоксаль переконденсировали в вакууме в калориметрические кюветы при  $-196^\circ$ .

Для анализа фазового состояния твердого мономера и исследования кинетики его радиационной полимеризации использовали хорошо зарекомендовавшую себя калориметрическую методику [4]. Образцы для съемки ИК-спектров готовили осторожным диспергированием полимера в вазелиновом масле и фтор-керосине. Спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin — Elmer 325.

Как показал калориметрический анализ, в температурном интервале  $-180-+15^\circ$  в твердом глиоксале отсутствуют какие-либо фазовые переходы. Плавление глиоксала наблюдается при  $15^\circ$ , теплота плавления  $\sim 3,0$  ккал/моль.

Малейшие следы влаги приводят к самопроизвольной полимеризации вблизи плавления мономера, что четко регистрируется на калориметрической кривой размораживания. Поэтому чистоту образцов мономера перед исследованием контролировали калориметрически по отсутствию спонтанной полимеризации.

На рис. 1 представлена типичная зависимость скорости тепловыделения (скорости полимеризации) в твердом глиоксале в поле  $\gamma$ -излучения. Видно,

что скорость полимеризации медленно достигает стационарного значения, а при выключении инициирующего излучения скорость процесса спадает с характеристическим временем  $\tau_0 = 1/k_0 = 1300$  сек. (совпадает с характеристическим временем достижения стационарного значения при включении  $\gamma$ -излучения).

Было проведено измерение теплоты полимеризации глиоксала в температурном интервале  $-80$ — $+10^\circ$ . Для этого в каждом эксперименте определяли интегральное тепловыделение (в поле  $\gamma$ -излучения и при размораживании до  $10^\circ$  за счет постэффекта), затем непрореагировавший моном

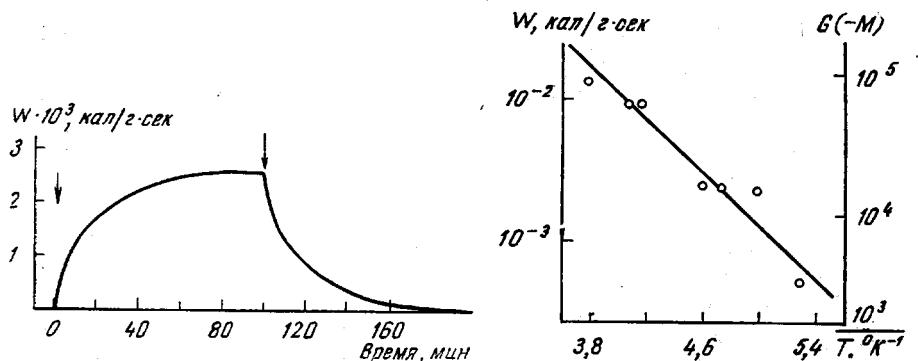


Рис. 1

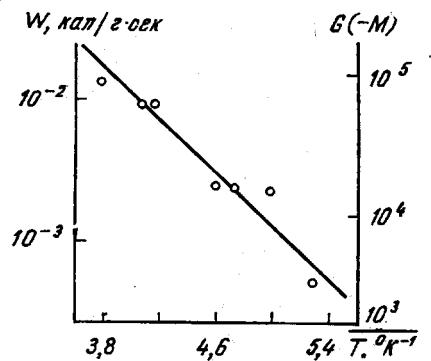


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрическая кривая полимеризации глиоксала в поле  $\gamma$ -излучения, при  $-70^\circ$ , мощность дозы  $30$  рад/сек; стрелками указаны моменты включения и выключения  $\gamma$ -излучения

Рис. 2. Температурная зависимость скорости  $W$  и радиационного выхода  $G(-M)$  полимеризации глиоксала

мер удаляли длительным вакуумированием образца при  $0^\circ$  и определяли выход полимера. Теплота полимеризации глиоксала, полученная из серии таких экспериментов, для интервала температур  $-80$ — $+10^\circ$  составляла  $5 \pm 1$  ккал/моль (теплота полимеризации формальдегида  $\sim 8,5$  ккал/моль [5], ацетальдегида  $\sim 3$  ккал/моль [6]).

Из серии экспериментов, аналогичных представленному на рис. 1, но проведенных при различных температурах, получена зависимость величины стационарной скорости полимеризации  $W$  от температуры. Эта зависимость представлена на рис. 2. Здесь же приведена температурная зависимость радиационного выхода  $G(-M)$  полимеризации глиоксала.

Для твердофазной полимеризации глиоксала характерно «застывание» \* полимерных цепей, поэтому, используя выражение [5]

$$W = gI \frac{k_p}{k_0} [M], \quad (1)$$

где  $k_0 = 1/\tau_0$  — эффективная константа скорости обрыва цепей,  $k_p$  — константа роста скорости цепей,  $g$  — радиационный выход активных центров полимеризации,  $I$  — мощность  $\gamma$ -излучения,  $[M]$  — концентрация мономера, можно оценить величину константы скорости роста полимерных цепей.

Экспериментально было установлено, что  $k_0 = 1/\tau_0$  в температурном интервале  $-80$ — $-10^\circ$  практически не зависит от температуры и составляет  $1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$  ( $\pm 30\%$ ). Следовательно, температурная зависимость  $W$ , представленная на рис. 2, отражает зависимость  $k_p$  от температуры. Принимая  $g=1$ , как это было сделано в случае формальдегида, и используя выражение (1), получаем значение константы  $k_p$  для температурного ди-

\* Так же как в случае твердофазной полимеризации формальдегида, остановившийся в изотермических условиях процесс возобновляется при повышении температуры.

пазона  $-80--10^\circ$

$$k_p \approx 1 \cdot 10^{-17} \exp(-4000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}$$

Величина  $k_p$  для твердофазной радиационной полимеризации формальдегида составляет  $k_p = 1 \cdot 10^{-11} \exp(-2000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}$  [5]. В отличие от формальдегида, полимеризация кристаллического глиоксала протекает существенно менее эффективно, так что уже при  $-100^\circ$  скорость его полимеризации становится меньше предела чувствительности калориметрической установки. Однако постполимеризацию глиоксала удается наблюдать и при

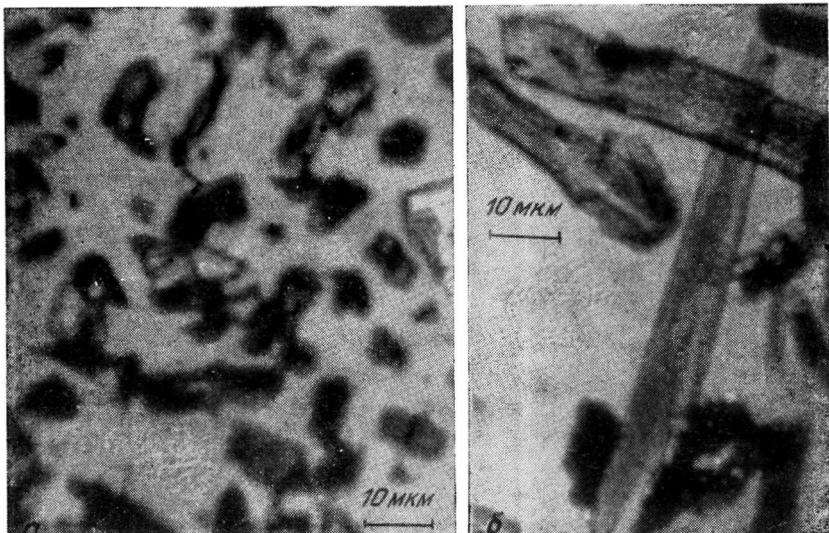


Рис. 3. Полимер глиоксала, полученный при низких (а) и высоких (б) температурах

более низких температурах. При размораживании в калориметре образца глиоксала, облученного при  $-196^\circ$  дозой 1,0  $M\text{рад}$ , тепловыделение, связанное с постполимеризацией, регистрируется уже при  $-180^\circ$ .

Интересно, что полимер полученный при постполимеризации (т. е. в диапазоне температур  $-180--10^\circ$ ) желтого цвета, в то время как полимер, полученный при  $-80-0^\circ$  представляет собой белый порошок.

Оказалось, что надмолекулярная и молекулярная структура образующегося полимера существенно зависят от температуры, при которой проходит полимеризация глиоксала. Частицы полимера, полученного при низких температурах ( $-180--110^\circ$ ), имеют плоскую полигональную форму (рис. 3, а) и обладают двулучепреломлением. Это указывает на ориентированный рост цепей при низких температурах. При высоких температурах ( $-80-0^\circ$ ) полимер образуется преимущественно в виде частиц игольчатой формы (рис. 3, б), не проявляющих двулучепреломления. Оба морфологических типа полимера не являются истинными кристаллами, так как на их рентгенограммах наблюдаются только размытые галло при значениях угла  $2\theta=21^\circ$ , характерные для аморфных полимеров. По-видимому, образование пространственной сетки при полимеризации препятствует кристаллизации полимера.

Различия в молекулярной структуре полимеров, образующихся при разных температурах, следуют из сравнения их ИК-спектров на рис. 4. При анализе этих различий целесообразно опираться на хорошо изученные спектры полиоксиметилена  $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$ .

Спектр низкотемпературного полимера в области  $800-1400 \text{ см}^{-1}$ , где проявляются полосы скелетных колебаний цепи, имеет большое сходство

со спектром полиоксиметилена, полученного радиационной полимеризацией кристаллического формальдегида [7]. Наряду с этим в спектре полиглиоксала присутствует интенсивная полоса альдегидной группы  $1740 \text{ см}^{-1}$ . Это позволяет предположить, что при низких температурах полимеризация глиоксала идет по тому же механизму, что и полимеризация формальдегида. При этом значительное количество боковых альдегидных групп в цепях  $(-\text{CH}-\text{O}-)_n$  не вступает в реакцию из-за стерических препятствий



и ограничений молекулярной подвижности.

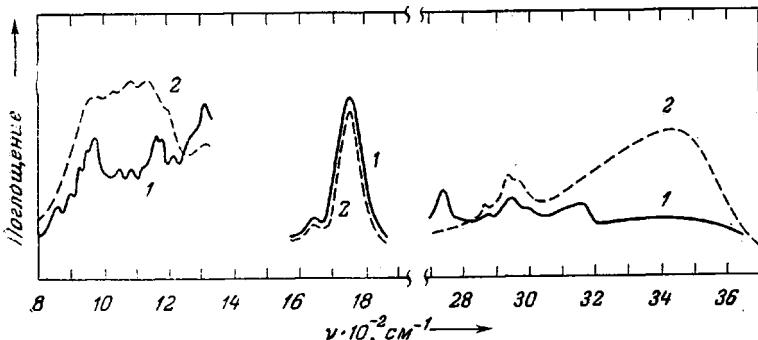


Рис. 4. ИК-спектры полимера глиоксала, полученного при низких (1) и высоких (2) температурах

Спектр высокотемпературного полиглиоксала в рассматриваемой области характеризуется значительной шириной и сильным перекрыванием полос поглощения. Он сходен со спектрами образцов полиоксиметилена, имеющих значительную конформационную неоднородность цепей  $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$  [8]. По-видимому, большая подвижность молекул глиоксала и растущих цепей при высоких температурах приводит к расширению набора поворотных изомеров в полимере. При этом, как и в предыдущем случае, образующаяся сетка жестко фиксирует конформационную структуру, характерную для температуры, при которой осуществляется полимеризация.

В спектре полимера, полученного при высоких температурах, присутствует полоса поглощения гидроксильных групп в области  $3200-3400 \text{ см}^{-1}$ . Согласно литературным данным [2], наличие в полимере гидроксильных групп может указывать на полимеризацию диальдегидов по механизму альдольной конденсации с образованием цепей  $\left( \begin{array}{c} | \\ \text{HCO} \quad \text{OH} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array} \right)_n$ . Если та-

кой процесс имеет место при полимеризации твердого глиоксала, то возникает вопрос о влиянии температуры на его интенсивность. Как отмечалось выше, в исследованном интервале температур глиоксал не имеет фазовых переходов и, следовательно, изменение типа кристаллической решетки не может являться причиной появления дополнительного механизма полимеризации. Вероятно, дело здесь в обычном для твердых тел увеличении свободного объема с ростом температуры и в разной величине объемных эффектов активации реакции роста цепи по разным механизмам. Поскольку альдольная конденсация характеризуется большим объемным эффектом активации (по сравнению с реакцией образования полиакетальной цепи), то при высоких температурах становится возможным проявление этой реакции, на что указывает присутствие в полимере гидроксильных групп.

Таким образом, полимеризация твердого глиоксала сопровождается формированием молекулярной и надмолекулярной структуры сетчатого полимера, конкретный вид которой зависит от температуры полимериза-

ции. Структура образующегося полимера в свою очередь может оказывать влияние на кинетику и термодинамику процесса полимеризации как за счет изменения реакционной способности альдегидных групп, так и за счет уменьшения концентрации кинетически активных групп вследствие их иммобилизации в сетчатом полимере. Вполне вероятно, что этими факторами частично обусловлены более низкие по сравнению с формальдегидом константа роста цепи и теплота полимеризации глиоксала.

Авторы выражают благодарность Ю. Б. Калмыкову за получение микрографий и дифрактограмм полиглиоксала.

Отделение института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.
2. Энциклопедия полимеров. т. I, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 691.
3. С. Harris, Р. Тетте, Beg., 40, 165, 1907.
4. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
5. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A14, 2115, 1972.
6. D. P. Kiryukhin, J. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, Европ. Polushag J., 10, 309, 1974.
7. В. П. Рошупкин, Т. К. Гончаров, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 222, 396, 1975.
8. Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров, А. Н. Дремин, В. П. Рошупкин, Высокомолек. соед., A16, 969, 1974; В. П. Рошупкин, Ю. Н. Смирнов, Т. К. Гончаров, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 1152, 1974.

УДК 541(64+127)

### ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артеменко С. А.,  
Берлин Ал. Ал.

При анализе кинетики реакций в густосшитых сетчатых полимерах следует иметь в виду; во-первых, возможные диффузионные трудности, особенно после перехода системы через точку стеклования; во-вторых, фактически полное отсутствие трансляционной диффузии макромолекул и реакционных групп, «пришитых» к корпусу полимера (топологические трудности).

Теоретический анализ реакций образования сетчатых полимеров с помощью статистической модели [1], а также аналитическое решение кинетических уравнений бимолекулярных реакций в отсутствие трансляционной диффузии [2] приводят к следующим выводам.

1. При стехиометрическом соотношении компонентов в системе присутствуют до 7% непрореагировавших реакционных групп (предельная степень конверсии составляет 93%). Полная конверсия достигается при 20%-ном избытке одного из компонентов.

2. При стехиометрическом соотношении реагентов и небольших отклонениях от него происходит падение константы скорости по ходу реакции, особенно на глубоких стадиях. При большом избытке одного из реагентов, когда в окрестности реакционной группы одного типа находится значительное число групп другого типа, константа скорости остается практически постоянной.

Данные по определению конверсии эпоксидных групп на больших глубинах превращения (~80%) для густосшитых сетчатых полимеров отсутствуют.

Для экспериментальной проверки полученных выводов мы провели исследование кинетики полиприсоединения диэпоксидов к ароматическим