

УДК 541(64+15)

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИЗА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

*Бурлак Л.Ф., Деев Ю.С., Левит Г.В.,  
Пшеницына В.П., Серенков В.И., Словохотова Н.А.,  
Сухов Ф.Ф., Тихомиров В.С.*

Описываются результаты исследования радиолиза полиформальдегида различными физико-химическими методами, на основании которых объясняется чрезвычайно низкая радиационная стойкость этого полимера. Установлено, что при облучении полиформальдегида при 25 и 150° происходит цепной процесс деполимеризации, а выделившийся формальдегид под действием облучения полимеризуется либо в объеме образца (при комнатной температуре), либо вне его (при 150°).

Известно, что полиформальдегид (ПФ), обладая ценным комплексом эксплуатационных свойств, имеет весьма низкую радиационную стойкость. Образцы, облученные дозой 5 Мрад, практически полностью теряют прочность [1, 2]. Причины этого не выяснены, не установлены и основные радиационно-химические превращения, протекающие при облучении этого материала, несмотря на то, что в литературе имеются данные по изменению молекулярной массы и термостабильности ПФ в результате облучения [3, 4], а также структуре некоторых парамагнитных продуктов, образующихся при этом [5, 6].

Цель настоящей работы — исследование процессов происходящих при радиолизе в ПФ. Постановка этой работы полезна еще и потому, что ПФ является простейшим представителем полиэфиров и на его примере можно выяснить общие закономерности радиолиза этого класса полимеров.

В качестве объекта исследования использовали «Хостоформ С» (сополимер триоксана с двумя процентами окиси этилена) в виде гранул с  $M = 72\,000$ . Источником излучения служила кобальтовая установка типа К=60 000, дозиметрия поля излучения которой проводилась ферросульфатным методом. Облучение при повышенной (150°) температуре проводили в жидкостном термостате с точностью поддержания температуры  $\pm 3^\circ$ .

Молекулярные массы определяли вискозиметрически в ДМФ при 150°, используя зависимость, установленную в работе [7]:  $[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} (M_n)^{0,68}$ . Продукты радиолиза исследовали масс-спектрометрически на приборе МХ 1303 при температурах образцов 20 и 150°.

Дериватографические исследования проводили на приборе ОД-102 («МОМ», Венгрия) в диапазоне температур 20–500° при скорости подъема температуры 2 град/мин.

ИК-спектры получали на приборе UR-10 («Цейс», ГДР). Использовали низкотемпературную ИК-спектроскопию по методике, подробно описанной в работе [8].

Изменение молекулярной массы полимера в зависимости от поглощенной дозы для температур облучения 25 и 150° приведено на рис. 1. При дозе 10 Мрад молекулярная масса снижается, примерно, на десятичный порядок. Радиационно-химический выход деструкции составляет 8 разрывов на 100 эв. Характер приведенной зависимости позволяет считать, что разрывы статистически распределяются по длине макромолекул. Характерно, что в случае облучения дозами, превышающими 5 Мрад при 150°, молекулярная масса уменьшается меньше, чем в случае облучения при 25°.

Основные результаты масс-спектрометрического исследования газообразных продуктов радиолиза состоят в следующем. Количество газов, выделяющихся из образцов при комнатной температуре, пропорционально дозе во всем исследованном диапазоне. Для максимальной дозы ( $50 \text{ Mrad}$ ) выход газов составил  $10 \text{ cm}^3/\text{г}$ . Относительная интенсивность основных пиков масс-спектра приведена ниже (доза  $50 \text{ Mrad}$ , температура облучения и температура образца при анализе  $25^\circ$ ).

$m/e$	2	15	16	28	29	30	44	45	46
Относительная интенсивность, %	4,4	12	16,2	16,8	2,4	0,4	40	2	1,33

Кроме приведенных ионов, в масс-спектрах присутствуют ионы воды и продуктов ее фрагментации. Однако нам представляется, что большая

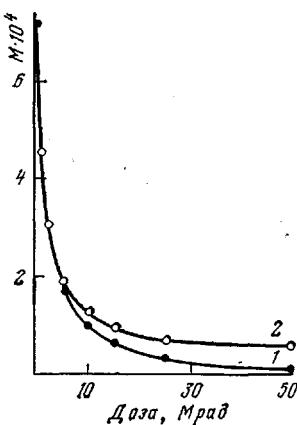


Рис. 1

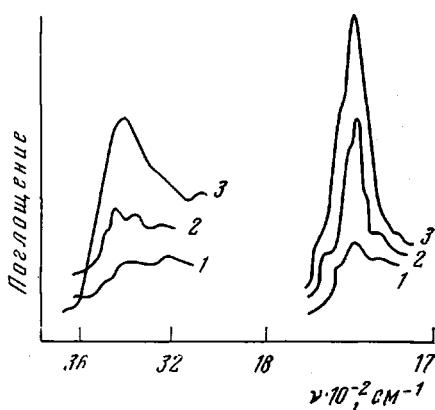


Рис. 2

Рис. 1. Изменение молекулярной массы в результате облучения при  $25^\circ$  (1) и  $150^\circ$  (2)

Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исходных образцов (1) и облученных при  $25^\circ$  дозой  $10$  (2) и  $50 \text{ Mrad}$  (3)

приборная погрешность определения воды не позволяет даже качественно рассматривать изменение ее содержания в зависимости от условий облучения.

Приведенные данные показывают, что основным продуктом радиолиза, выделяющимся из ПФ при комнатной температуре, является углекислый газ ( $m/e=44$ ). Примерно вдвое меньше выделяется окись углерода ( $m/e=28$ ) и метана ( $m/e=16$ ). В заметных количествах выделяется также водород ( $m/e=2$ ). Весьма показательно, что формальдегида в газовой фазе почти нет ( $m/e=30$ ). Если же проводить масс-спектрометрический анализ при прогревании образца и всех газовых коммуникаций прибора до  $150^\circ$ , то основным газообразным компонентом становится формальдегид. Его содержание в 3 раза превосходит содержание углекислого газа и окиси углерода.

Если облучение проводить при температуре  $150^\circ$ , то состав газообразных продуктов практически не отличается от приведенного выше. Однако абсолютные величины пиков всех ионов в несколько раз выше. Масс-спектры продуктов, выделяющихся из образцов, облученных при  $150^\circ$ , снятые с прогревом, практически не отличаются от спектров, полученных при комнатной температуре.

В случае облучения при  $150^\circ$  на стенках запаянных ампул, в которых находились образцы, наблюдалось образование белого порошка, количество которого при дозе  $50 \text{ Mrad}$  достигало 40% от исходного веса ПФ. В ре-

зультате прогревания этого вещества до 150° в масс-спектрах было обнаружено выделение большого количества формальдегида. ИК-спектроскопическое исследование этого продукта показало, что это — гомополимер формальдегида. В его спектре в отличие от исходного сополимера отсутствовали полосы поглощения этиленовых последовательностей, ацетильных и этоксильных концевых групп. Молекулярная масса этого продукта была определена для доз облучения 10 и 50 Mrad и составила 3000 и 1500 соответственно.

ИК-спектроскопический анализ исходных и облученных материалов, проведенный при комнатной температуре, позволил обнаружить увеличение содержания концевых гидроксильных групп (рис. 2) (полоса поглощения в области 3450  $\text{cm}^{-1}$ ), которое соответствовало падению молекуляр-

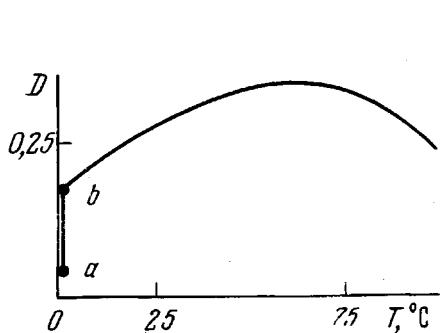


Рис. 3

Рис. 3. Изменение поглощения в области 1730  $\text{cm}^{-1}$  при выдерживании при 0° и последующем разогреве образца, облученного дозой 10 Mrad при 0°. Участок  $a-b$  — термостатирование в течение 5 мин.

Рис. 4. Зависимость потери в весе от температуры исходного образца (1), облученного дозой 10 Mrad при 150° (2), 25° (3), и продукта, образующегося на стеклах ампул в случае облучения при 150° (4)

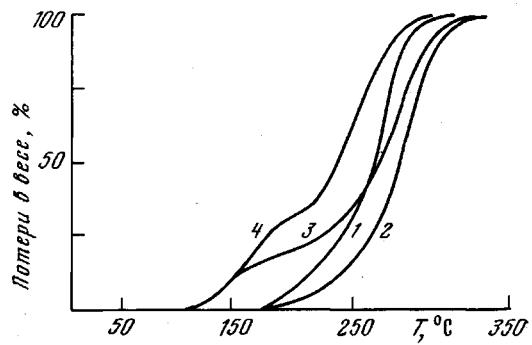


Рис. 4

ной массы сополимера в процессе облучения. Скорость образования гидроксильных групп возрастала при увеличении температуры облучения. По мере облучения в образцах появлялось и увеличивалось с дозой поглощение в области 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Специально проведенное исследование образцов сополимера в виде пленок, сорбировавших формальдегид, позволило отнести это поглощение к карбонильной группе формальдегида. Для выяснения механизма образования формальдегида были исследованы пострадиационные температурно-временные зависимости оптической плотности полосы в области 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные результаты представлены на рис. 3. Точка  $a$  — значение оптической плотности при частоте 1730  $\text{cm}^{-1}$  к моменту прекращения облучения при 0°. При выдерживании образца ~5 мин. при 0° оптическая плотность возрастала с 0,19 до 0,23 (точка  $b$ ), затем в процессе повышения температуры за 2–3 мин. возрастала до значения 0,28 при температуре ~70°. При дальнейшем нагревании оптическая плотность плавно снижалась. Можно полагать, что это происходило за счет десорбции формальдегида из образца.

Термогравиметрически также обнаруживаются изменения свойств материала в результате облучения. На рис. 4 приведены экспериментальные результаты, иллюстрирующие наблюдаемые явления. Исходный материал начинал разлагаться при 180° и при 320° разложение заканчивалось. Образцы, облученные при 150°, начинали разлагаться при такой же температуре (180°), но их процесс разложения шел тем медленнее, чем больше доза и заканчивался для образцов, облученных дозой 50 Mrad, при температуре 340°. Термогравиметрические кривые образцов, облученных

при комнатной температуре, имеют сложную форму. Разложение начиналось при  $110^\circ$ , но при  $150^\circ$  происходило снижение скорости разложения. После  $200^\circ$  скорость вновь начинала возрастать и заканчивалася процесс разложения при температуре  $340^\circ$ . Весьма характерно, что продукт, образующийся на стенах реакционных ампул, в случае облучения материала при температуре  $150^\circ$ , также начинал разлагаться при температуре  $110^\circ$ .

Приведенные экспериментальные данные позволяют представить химические процессы, происходящие при облучении ПФ, а также объяснить причину его аномально низкой радиационной стойкости.

Из данных по изменению молекулярной массы следует, что ПФ интенсивно деструктирует под действием излучений. Радиационно-химический выход этого процесса составляет 8 разрывов на  $100 \text{ эВ}$  поглощенной энергии. Если учесть, что энергия разрыва основных скелетных связей составляет  $84 \text{ ккал/моль}$  [9], или  $3,65 \text{ эВ}$  на одну связь, то легко найти, что более 30% поглощенной энергии излучения расходуется на деструкцию макромолекул. Эта величина существенно превосходит аналогичный показатель для большинства полимеров.

Другой, не менее характерной особенностью ПФ является образование при облучении значительных количеств мономера (формальдегида), способного полимеризоваться под действием радиации. В случае облучения при  $25^\circ$  часть формальдегида вероятно полимеризуется в объеме исходного материала. Когда облучение проводится при  $150^\circ$ , большая часть мономера успевает десорбироваться из объема полимера, и полимеризация протекает в газовой фазе (или на стенах сосуда). Высокая скорость полимеризации первоначально выделившегося формальдегида обусловлена присутствием в продуктах радиолиза углекислого газа, ускоряющего данный процесс [10]. Хорошо известно [6], что гомополимер формальдегида обладает низкой термостойкостью и при температуре  $100^\circ$  начинает разлагаться до мономера. Возможно, поэтому при прогревании до  $150^\circ$  в масс-спектрометре из образцов, которые были облучены при комнатной температуре, выделяется формальдегид, так же, как и из продукта со стенок ампул, в которых облучался ПФ при температуре  $150^\circ$ . Наличием в образцах, облученных при  $25^\circ$  низкомолекулярного продукта радиационной полимеризации формальдегида, видимо, и объясняется относительно меньшее по сравнению с образцом, облученным при  $150^\circ$ , изменение молекулярной массы в результате облучения. О наличии гомополимера-формальдегида в образцах, облученных при комнатной температуре, свидетельствует факт совпадения температуры начала разложения и скорости разложения этих образцов и продукта со стенок ампул, облученных при  $150^\circ$ .

Необходимо отметить, что радиационно-химический выход формальдегида весьма велик и составляет 320 молекул на  $100 \text{ эВ}$  для случая облучения при  $150^\circ$ . Совершенно очевидно, что такой выход может быть только при цепном механизме деполимеризации. Полученные результаты показывают, что пострадиационная деполимеризация происходит даже при  $0^\circ$ . Инициируют этот процесс активные продукты, образующиеся по месту первичного разрыва макромолекулы. Очевидно, что деполимеризация происходит так же, как и при нагревании. Это означает, что цепной процесс выделения мономера обрывается, дойдя до последовательных этиленовых групп. Это должно приводить к увеличению содержания концевых термостабильных групп, что и наблюдается термогравиметрическим методом по снижению скорости разложения с ростом поглощенной дозы.

Цепным процессом деполимеризации легко объяснить и резкое падение физико-механических свойств ПФ при облучении.

В заключение следует отметить, что обнаруженное явление цепной деполимеризации ПФ не является характерной особенностью всего класса полиэфиров, а присуще только полиоксиметилену.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
14 VIII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Тихомирова, Н. И. Большаякова, З. С. Угянский, В. И. Серенков, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 349.
2. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций, под ред. Н. А. Сидорова, В. К. Князева, «Советское радио», 1976, стр. 127.
3. S. Torikai, J. Polymer Sci., 2, 239, 1964.
4. S. Tarikai, Chem. High. Polymer, 21, 31, 1964.
5. K. Jamaguchi, J. Phys. Soc. Japan, 21, 348, 1966.
6. H. Hauser, H. -K. Roth, Plaste und Kautschuk, 16, 489, 1969.
7. И. М. Бельковский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
8. Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Д. М. Марголин, В. Д. Терехов, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
9. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, «Химия», 1971, стр. 478.
10. M. Iokawa, I. Otsuka, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2825, 1967.

---

## THE STUDY OF POLYFORMALDEHYDE RADIOLYSIS

Burlak L. F., Dejev Yu. S., Levit G. V., Pshenytsyna V. P.,  
Serenkov V. I., Slovokhotova N. A., Sukhov F. F., Tikhomirov V. S.

### Summary

The results of the investigation of polyformaldehyde radiolysis by different physicochemical methods are described, on the basis of which this polymer extremely low radiation stability is explained. It has been found that under irradiation of polyformaldehyde at 25 and 150° there is depolymerization process, and formaldehyde obtained under the action of irradiation is polymerized either in the specimen volume (at room temperature), or outside it (at 150°).

---