

УДК 541.64:539.893

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ НЕГИДРОСТАТИЧНОСТИ

Рошупкин В. П., Бабарэ Л. В.

Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние высоких давлений на кристаллы полиоксиметилена со сложенными и выпрямленными цепями. В последних при гидростатическом давлении ~75 кбар обнаружен фазовый переход гексагональной модификации полиоксиметилена в орторомбическую. Отклонение от гидростатичности и появление в полимере касательных напряжений приводит к существенному изменению конформаций цепей. На кристаллы со сложенными цепями гидростатическое давление практически не влияет. Однако под действием деформации сдвига под давлением они превращаются в кристаллы с выпрямленными цепями. Предполагается, что это превращение обусловлено механохимическим процессом разрыва напряженных петель и реакцией передачи цепи на поверхностях складывания смежных ламелярных кристаллитов.

Складывание макромолекул при кристаллизации полимеров является главным препятствием к достижению высоких физико-механических свойств полимерных материалов. Поэтому поиск физических факторов, приводящих к распрямлению полимерных цепей, представляет актуальную научную и практическую задачу. В связи с этим возникает необходимость всестороннего изучения модификации структуры полимерных кристаллов различной морфологии под действием всевозможных механических нагрузок.

Настоящая работа посвящена изучению возможностей модификации надмолекулярной и конформационной структуры полимеров под действием высоких давлений различной степени негидростатичности на примере кристаллического ПОМ. Выбор объекта исследования определялся высокой лабильностью кристаллической и конформационной структуры ПОМ и возможностью регистрировать любые ее изменения методом ИК-спектроскопии [1–6]¹.

Изучению механохимических и структурно-физических превращений органических соединений под действием высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига посвящено довольно много работ. Основными фактами, влияющими на глубину таких превращений, являются напряжение сдвига и его величина, прикладываемые к образцу под высоким давлением [7–11]. Однако даже и в условиях гидростатического сжатия возможно появление касательных напряжений и микросдвигов за счет анизотропии механических свойств кристаллов.

Если сравнить кристаллы с выпрямленными (КВЦ) и со сложенными (КСЦ) полимерными цепями, такая анизотропия должна быть выражена значительно сильнее в случае КВЦ, поскольку их свойства в направлении, совпадающем с осью макромолекулы практически определяются химическими связями, а в поперечном направлении – слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. В КСЦ образование поверхностей складывания должно уменьшать степень анизотропии свойств. Это, естественно, приво-

¹ В работе [4] изучали конформационные изменения ПОМ, вызванные относительно низким давлением в 10 кбар. Однако морфология исходных кристаллов полимера не была охарактеризована, что исключало возможность достоверных заключений о механизме их модификации.

дит к существенным различиям в поведении КСЦ и КВЦ под действием механических нагрузок.

Сжатие образцов полимера проводили в камере высокого давления типа «Торид». Образец помещали в тefлоновый стакан с внутренним диаметром 4,5 и высотой 8 мм, который в свою очередь размещали в рабочем объеме контейнера из литографского камня. Градуировку камеры по давлению осуществляли по первым точкам – фазовым переходам висмута при 25, 27 и 77 кбар. Максимальная степень гидростатичности давления обеспечивалась, при погружении полимера в смесь метилового и этилового спиртов состава 4 : 1. Наибольшие касательные напряжения и сдвиговые деформации в образце возникали, когда тefлоновый стакан заполняли только полимером.

Нитевидные КВЦ получали спонтанной полимеризацией кристаллического триоксана при комнатной температуре и атмосферном давлении. Согласно работе [12], в таких кристаллах цепи $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ выпрямлены и имеют гексагональную упаковку. КСЦ получали при кристаллизации ПОМ в процессе полимеризации триоксана в растворе в бензоле.

ИК-спектры КВЦ и КСЦ регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 700–1200 cm^{-1} , где расположены полосы поглощения колебаний цепей $(\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, чувствительные к изменению кристаллической и конформационной структуры ПОМ. Образцы для съемки спектров готовили осторожным диспергированием полимера в вазелиновом масле, поскольку нативная структура ПОМ разрушается при использовании стандартной методики подготовки образцов путем перетирания полимера с порошком КBr и прессования таблеток.

Кристаллы ПОМ с выпрямленными цепями. На рис. 1 представлен ИК-спектр исходных нитевидных кристаллов ПОМ (спектр 1), который содержит четыре интенсивных полосы при 900, 940, 1100 и 1240 cm^{-1} и совпадает с описанными в литературе спектрами КВЦ гексагональной формы ПОМ [6]. Высокая интенсивность полосы 900 cm^{-1} свидетельствует о значительном содержании в образце длинных спиральных участков макромолекул с гош-гош-конформацией звеньев [1, 2]. В спектре полимера, подвернутого гидростатическому сжатию в смеси спиртов давлением 75 кбар в течение 10 мин (спектр 2), появляются дополнительные полосы при 1290, 1220 и 1120 cm^{-1} (отмечены стрелками). Эти полосы, согласно работе [13], относятся к колебаниям цепей $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ в кристаллической решетке орторомбического типа. Нижняя граница давления, при котором методом ИК-спектроскопии удается зарегистрировать следы новой фазы, составляет 30 кбар.

Дополнительные полосы поглощения, характерные для орторомбической формы ПОМ в образцах, подвернутых гидростатическому сжатию, исчезают после отжига в течение 3 ч при 80°. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными о том, что орторомбическая форма ПОМ, имеющая плотность $d=1,52 \text{ г}/\text{см}^3$, при нормальном давлении метастабильна и при температуре выше 60° переходит в гексагональную форму с плотностью $d=1,49 \text{ г}/\text{см}^3$ [12].

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что при высоком давлении гексагональная форма ПОМ становится неустойчивой и переходит в более плотную орторомбическую форму. В литературе до настоящего времени описан только один способ получения орторомбической модификации ПОМ – путем полимеризации водных растворов формальдегида [12]. Во всех других случаях наблюдали образование гексагональной формы.

Обнаруженный фазовый переход, по-видимому, является переходом первого рода мартенситного типа. В пользу этого свидетельствует то, что орторомбическая решетка ПОМ может быть получена незначительнымискажением исходной гексагональной упаковки, эквивалентным деформации сдвига. Это видно из рис. 2, a, на котором воспроизведены проекции обеих решеток на плоскость, перпендикулярную осям макромолекул, и значения межплоскостных расстояний по работе [12].

Очевидно, при гидростатическом сжатии КВЦ происходит спонтанная деформация сдвига кристаллической решетки полимера вследствие анизотропии механических свойств. О причине ее возникновения сказано выше. Естественно, что при этом понижается полная энергия сжатого кристалла. Согласно работе [12], цепи $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ и в гексагональной, и в орторомбической решетке имеют спиральную форму с гош-гош-кон-

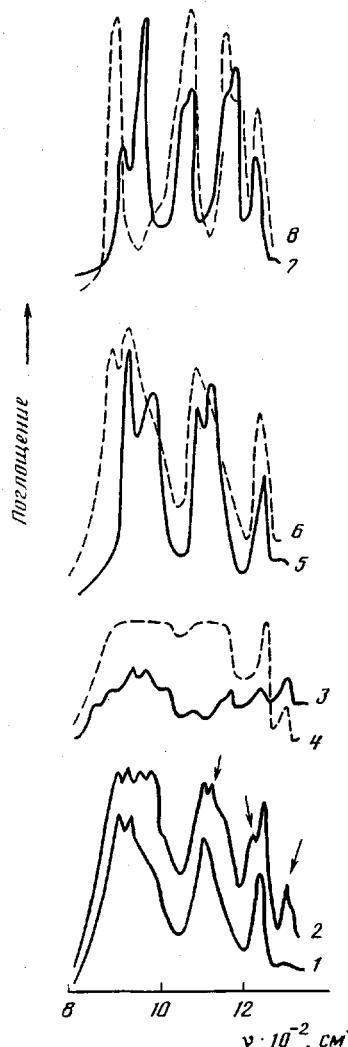
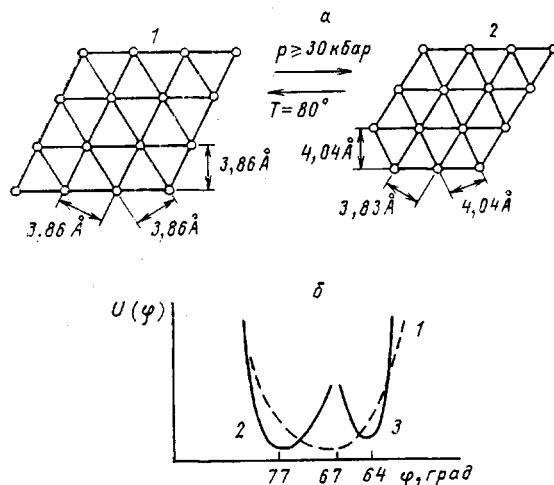


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – исходные КВЦ полиоксиметилена; 2 – КВЦ после гидростатического сжатия в смеси спиртов давлением 75 кбар; 3 – КВЦ после сжатия полимера давлением 75 кбар; 4 – КВЦ после сжатия до 100 кбар в сочетании с сильными сдвиговыми напряжениями; 5 – исходные КСЦ; 6 – КВЦ, полученные путем сжатия КСЦ до давления 75 кбар в сочетании с деформацией сдвига; 7 – триоксан; 8 – тетраоксан

Рис. 2. Проекции кристаллических решеток гексагонального (1) и орторомбического (2) ПОМ на плоскость ab по работе [12] (а), а также зависимость энергии макромолекулы ПОМ от угла внутреннего вращения φ в изолированном состоянии (1), в гексагональной (2) и орторомбической (3) кристаллических решетках (схематически) (б)



формацией мономерных звеньев и углами внутреннего вращения 77 и 64° соответственно. Проекции связей С–О на ось спирали составляют соответственно 0,96 и 0,89 Å. Вызванное этим сжатием увеличение внутримолекулярной свободной энергии, по-видимому, компенсируется изменением в энергии межмолекулярного взаимодействия путем перехода от гексагональной упаковки цепей к более плотной орторомбической.

Следует отметить, что разница в углах внутреннего вращения $\Phi_{\text{гекса}} - \Phi_{\text{орт.}} = 13^\circ$ близка к значениям амплитуд крутильных колебаний цепи. Поэтому увеличение амплитуд этих колебаний с ростом температуры является динамическим фактором, вызывающим обратный переход орторомбической формы в гексагональную. Термодинамическим стимулом для указанного перехода служит рост энтропии вследствие повышения симметрии кристаллической решетки.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных соединений фазовый переход в ПОМ сопровождается синхронным изменением параметров как кристаллической (тип решетки), так и молекулярной (угол внутреннего вращения) структуры. Это обусловлено тем, что в изолированной цепи $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$, согласно теоретическим расчетам [14], минимум энергии при $\varphi = 67^\circ$ является довольно размытым (рис. 2, б, кривая 1), и различия в межмолекулярном взаимодействии, обусловленные типом упаковки цепей, приводят к появлению «микрорельефа» на кривой зависимости $U(\varphi)$ (кривая 2, 3).

Склонность макромолекул ($-\text{CH}_2\text{O}-$)_n к конформационному полиморфизму, вызванная широким минимумом на кривой $U(\varphi)$, позволяла надеяться на фиксацию необычных конформаций цепей в образцах ПОМ, подвергнутых действию высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига. Эксперимент оправдал эти надежды.

На рис. 1 (кривая 3) представлен ИК-спектр КВЦ полиоксиметилена после сжатия рыхлой массы нитевидных кристаллов до давления 75 кбар, без помещения их в смесь спиртов. Этот спектр резко отличается от спектров гексагональной и орторомбической модификаций ПОМ (кривые 1, 2). Подобный спектр не описан и в обширной литературе, посвященной изучению конформационной структуры ПОМ [1–6]. Это свидетельствует о том, что в применяющихся условиях цепи ($-\text{CH}_2\text{O}-$)_n переходят в необычную конформацию. Заметим, что всякий конформационный переход в полимерной цепи сопряжен с изменением расстояния между концами соответствующего кинетического сегмента, т. е. с деформацией цепи. Следовательно, сжатие образцов КВЦ полиоксиметилена без применения спиртовой смеси вызывает сильную деформацию полимерных цепей и соответственно деформацию исходной кристаллической решетки. Это означает, что в данном случае возникают довольно высокие напряжения сдвига, достаточные для преодоления межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей [15].

Еще более разительной модификации конформационной структуры ПОМ удалось добиться, сжимая полимер между пuhanсонами из сверхтвердого материала (кубический нитрид бора), что в выбранной постановке эксперимента приводит к сильному увеличению сдвиговых напряжений. При этом из смеси КВЦ, сжатых до 100 кбар, была получена монолитная прозрачная пленка (рис. 1, спектр 4). В спектре отсутствуют узкие одиночные полосы; вместо них появляются широкие области поглощения, образованные множеством перекрывающихся полос. Поскольку в рассматриваемой области спектра проявляются колебания, частоты которых чувствительны к изменению угла внутреннего вращения, можно заключить, что в результате сжатия ПОМ между наковальнями из сверхтвердого материала появляется весьма широкий набор поворотных изомеров цепей ($-\text{CH}_2\text{O}-$)_n. Вероятно, это вызвано вынужденным пластическим течением и аморфизацией полимерного образца в условиях данного эксперимента.

Если каплю расплава ПОМ нанести на холодную поверхность и сразу же провести по ней шпателем, ИК-спектр застывшей при этом пленки полностью аналогичен спектру 4 на рис. 1. Это указывает на то, что при действии сильных сдвиговых напряжений на кристаллический полимер, находящийся под высоким давлением при температуре ниже $T_{\text{пл}}$, релаксация напряженного состояния посредством сдвига переводит полимер в квазирасплавленное состояние.

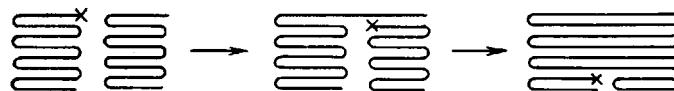
Кристаллы ПОМ со сложенными цепями. На рис. 1 приведен спектр исходных КСЦ (спектр 5), отличающийся от спектра КВЦ (ср. со спектром 1) отсутствием полосы 900 см^{-1} и наличием дополнительных полос при 1000 и 1140 см^{-1} . Отсутствие полосы 900 см^{-1} свидетельствует о том, что толщина складчатого кристалла невелика [2, 16], а высокая интенсивность полос 1000 и 1140 см^{-1} — о том, что значительная доля элементарных звеньев локализована в петлях на поверхностях складывания кристаллитов [6, 17]. Размер петель можно оценить, сравнивая дополнительные полосы с близкими к ним по частотам полосами в спектрах модельных циклических соединений — триоксана (CH_2O_3) и тетраоксана (CH_2O_4), представленными на рис. 2. Видно, что спектр триоксана, содержащий полосы 965 и 1160 см^{-1} , более родствен спектру КСЦ, нежели спектр тетраоксана. Это позволяет заключить, что петли в КСЦ содержат не более трех звеньев $-\text{CH}_2-\text{O}-$. Различия в частотах характеристических колебаний петель и триоксанового цикла можно отнести за счет напряжений в петлях, обусловленных жесткой фиксацией концов петли в кристаллите.

Поведение КСЦ полиоксиметилена под действием высоких давлений существенно отличается от поведения КВЦ. Так, после воздействия на образец КСЦ гидростатического давления в 75 кбар его спектр остается

неизменным, что указывает на отсутствие фазового перехода гексагональной формы в орторомбическую. Значит, короткие петли на поверхностях КСЦ стабилизируют гексагональную упаковку цепей по сравнению с КВЦ. По-видимому, петли ограничивают подвижность цепей внутри КСЦ, необходимую для реализации фазового перехода в условиях сжатия кристалла.

Однако если высокие давления (даже меньшей величины) сочетать с деформацией сдвига, КСЦ превращаются в КВЦ. Это следует из существенного изменения спектра КСЦ, модифицированных совместным воздействием деформации сдвига и высокого давления (спектр 6 рис. 1): в нем исчезают полосы 1000 и 1140 см^{-1} , относящиеся к петлям, и появляется интенсивная полоса 900 см^{-1} , характерная для колебаний длинных распрямленных участков цепей ($-\text{CH}_2\text{O}-$)_n. В целом спектр модифицированных КСЦ имеет полное сходство со спектром нитевидных КВЦ, полученных при спонтанной полимеризации кристаллического триоксана (ср. спектры 1 и 6 на рис. 1). Следовательно, для превращения КСЦ в КВЦ необходим подвод механической энергии к полимеру в форме сдвиговых деформаций.

Каков механизм перехода КСЦ в КВЦ в поле механических сил? Простое механическое распрямление цепей маловероятно. Литературные данные свидетельствуют о том, что при механической вытяжке ПОМ количество складок уменьшается незначительно [16]. Вероятнее механохимическое эlimинирование петель и сращивание смежных КСЦ за счет передачи цепи с разрывом



В простейшем виде сценарий механохимического превращения КСЦ в КВЦ можно представить так. Сдвиговые напряжения инициируют разрыв напряженных петель на поверхностях КСЦ. При этом появляются активные центры (на схеме отмечены звездочками). Взаимодействие активного центра с петлей соседнего КСЦ по механизму передачи цепи с разрывом [12] приводит к появлению проходной (распрямленной) цепи и переносу активного центра на соседнюю петлю. Затем процесс повторяется в обратном направлении. Многократное повторение процесса между поверхностями складывания соседних КСЦ полиоксиметилена может, в принципе, привести к полной замене петель проходными цепями, т. е. превратить КСЦ в КВЦ.

Выше отмечено, что размер петель в КСЦ полиоксиметилена близок к размеру циклических молекул триоксана. Поэтому представлялось естественным проверить предположение о возможности раскрытия петель под действием негидростатического сжатия, изучая аналогичное воздействие на кристаллический триоксан. Оказалось, что под действием негидростатического сжатия ~75 кбар осуществляется полимеризация кристаллического триоксана. Это свидетельствует о том, что в указанных условиях происходит раскрытие цикла триоксана с образованием активного центра и подтверждает предложенный механизм превращения КСЦ в КВЦ.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что с помощью высоких давлений можно существенно модифицировать надмолекулярную, кристаллическую и конформационную структуру ПОМ. При этом конкретный результат зависит как от степени негидростатичности давления, так и от морфологии исходных кристаллов полимера.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Н. Дремину за обсуждение статьи и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 4. С. 583.
2. Рошупкин В. П., Андреев Н. С., Гончаров Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 477.
3. Бабарэ Л. В., Гончаров Т. К., Дремин А. Н., Рошупкин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 969.
4. Terlemezyan L., Michailov M., Schmidt P., Schneider B. // Macromol. Chem. 1978. V. 179. Р. 807.
5. Shmotura M., Iguchi M. // Polymer. 1982. V. 23. Р. 509.
6. Рошупкин В. П., Барсегян А. Ж. // Уч. зап. Ереван. ун-та. 1982. № 1. С. 106.
7. Жаров А. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
8. Апарников Г. Л. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1984. Вып. 2. № 5. С. 3.
9. Капустян В. М., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 3. С. 627.
10. Матвеев М. Г., Жаров А. А., Жулин В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 8. С. 719.
11. Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 3. С. 643.
12. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. С. 181.
13. Zamboni V., Zerbi G. // J. Polymer Sci. C. 1964. V. 7. Р. 153.
14. Вороновицкий М. М., Дащевский В. Г., Умарова И. О., Шаргунов Е. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 753.
15. Жорин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1816.
16. Шостак Т. С. // Физическая химия полимерных композиций. Киев, 1974. С. 133.
17. Рошупкин В. П., Смирнов Ю. Н., Гончаров Т. К., Волков В. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1152.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.V.1986

MODIFICATION OF THE POLYOXYMETHYLENE STRUCTURE UNDER THE ACTION OF HIGH PRESSURES FOR VARIOUS DEGREES OF HYDROSTATICITY

Roshchupkin V. P., Babaré L. V.

S u m m a r y

The effect of high pressures on polyoxymethylene crystals consisting of folded and extended chains has been studied by IR-spectroscopy method. In POM with extended chains at ~75 kB hydrostatic pressure the phase transition from hexagonal into orthorhombic modification is observed. Deviation from hydrostaticity and appearance of tangent stresses in the polymer results in essential change of chains conformations. The hydrostatic pressure practically does not affect the crystals with folded chains, however under the shear strain under pressure they are transformed into the crystals with extended chains. This transformation is assumed to be a result of the mechanochemical rupture of stressed loops and of the reaction of chain transfer on surfaces of folding of adjacent lamellar crystallites.