

В. П. РОЩУПКИН, Т. К. ГОНЧАРОВ, Д. П. КИРЮХИН, И. М. БАРКАЛОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

НОВАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННАЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В работах (1-3) было показано, что процессы получения полиоксиметилена (ПОМ) из триоксана не сводятся только к химическому превращению молекул мономера в макромолекулы, а сопровождаются формированием разнообразной конформационной и надмолекулярной структуры полимера, конкретный вид которой определяется условиями полимеризации.

Высокая лабильность структуры ПОМ и редко встречающаяся у полимеров возможность получения из разных мономеров (триоксана, формальдегида (ФА) и др.) делают процессы его получения интересной моделью для изучения влияния условий полимеризации на структуру образующегося полимера. При этом особый интерес представляет низкотемпературная полимеризация ФА. В этом случае из-за возможного перехода кристаллический мономер \rightarrow кристаллический полимер, а также из-за сильной заторможенности молекулярной подвижности при низких температурах можно ожидать фиксации специфических конформаций растущих цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и надмолекулярных структур и тем самым получения дополнительной информации о механизме процесса. В этой связи было проведено исследование структурной организации ПОМ, полученного при радиационной полимеризации твердого ФА (4).

На рис. 1 представлена микрофотография образца ПОМ, полученного радиационной полимеризацией ФА при -196°C . Видно, что надмолекулярная структура полимера представляет собой довольно крупные монокристаллические домены. Образование подобного морфологического типа ПОМ до сих пор не наблюдали ни при кристаллизации этого полимера из растворов или расплавов (5, 6), ни при кристаллизации в процессе синтеза (1-3, 7).

Размораживание сегментальной подвижности цепей ПОМ, измеренной методом диэлектрической релаксации (8), начинается с $\sim -80^\circ$. Известно также, что существенная перестройка надмолекулярной структуры полимеров возможна лишь вблизи температуры плавления (для ПОМ $\sim +180^\circ$). Следовательно, кристаллические домены видимые на фотографии рис. 1А, не могут быть результатом вторичного структурообразования, поскольку при -196° сегментальное движение полностью заторможено. Эти домены не могли образоваться и в процессе выделения полимера, поскольку исследованные образцы ПОМ были получены при полной конверсии ФА в полимер (4). Таким образом, мы приходим к выводу, что представленные на рис. 1А кристаллы ПОМ образовались непосредственно в процессе полимеризации.

Рентгенограмма этого образца ПОМ (рис. 1В) указывает на гексагональную упаковку цепей в кристаллической решетке полимера. Такая упаковка растущих макромолекул наиболее оптимальна для осуществления полимеризации по механизму кооперативного перехода кристалл мономера \rightarrow кристалл полимера, так как она обеспечивает согласованный рост каждой цепи с ростом максимально возможного числа соседних цепей — шести. Можно также предположить, что гексагональная упаковка цепей

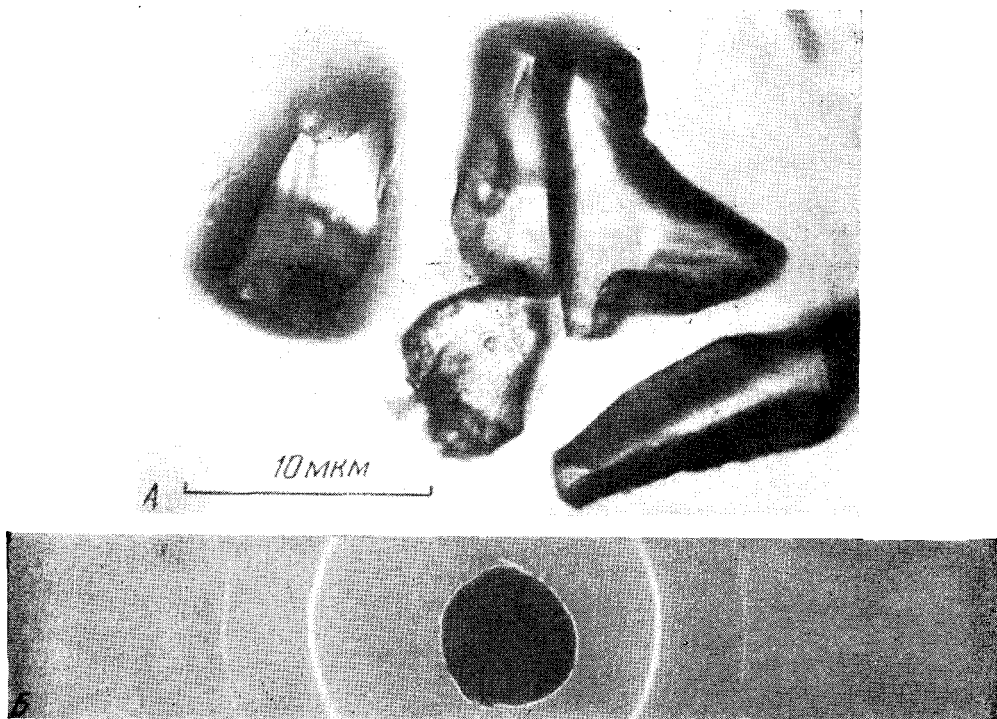


Рис. 1. Кристаллы ПОМ, полученного радиационной полимеризацией твердого ФА при -196° . Микрофотография шлифа полимерного блока (А) и его рентгенограмма (В)

ПОМ соответствует наиболее «выгодным» направлениям их роста в кристалле ФА. Возможно, это предположение удастся подтвердить после получения данных о структуре кристаллической решетки ФА, которые пока, к сожалению, отсутствуют.

Необычной оказалась конформация цепей ПОМ, полученного полимеризацией твердого ФА при низких температурах. Это следует из сравнения и.-к. спектра исследованного нами образца полимера * со спектрами двух описанных в литературе модификаций ПОМ в области $800-1300\text{ см}^{-1}$, где находятся полосы колебаний, чувствительные к изменению углов внутреннего вращения цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$ (рис. 2). Обе известные модификации, называемые по типу кристаллической решетки гексагональной (I) и орторомбической (II), характеризуются последовательностями гош-гош-конформаций мономерных звеньев с углами внутреннего вращения 77° (I) и 63° (II) ⁽⁹⁾. Из данных рис. 2 видно, что такие различия в углах внутреннего вращения цепей ПОМ не приводят к существенным различиям в и.-к. спектрах. В то же время спектр образца ПОМ, исследованного нами, имеет существенные отличия: наряду с полосами поглощения, частоты которых близки к частотам колебаний в спектрах известных модификаций I и II, он содержит значительное количество дополнительных полос поглощения. Это указывает на то, что часть мономерных

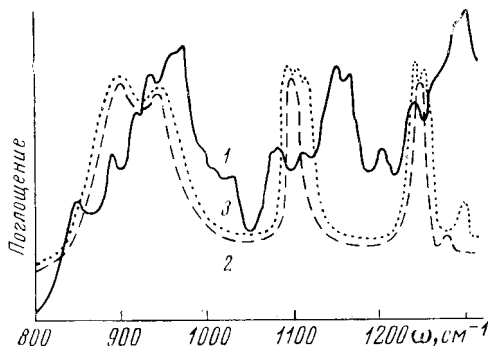


Рис. 2. И.-к. спектры ПОМ: 1 — полимер получен радиационной полимеризацией ФА при -196° ; 2 — модификация I по ⁽⁹⁾; 3 — модификация II по ⁽⁹⁾

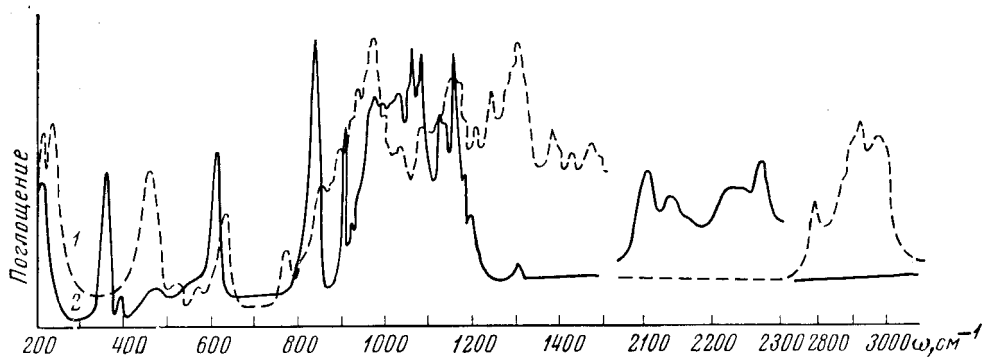


Рис. 3. И.-к. спектры новой модификации ПОМ: 1 — $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$; 2 — $(-\text{CD}_2\text{O}-)_n$

звеньев полимерных цепей в этом образце находится в иной конформации. Это может быть только развернутая транс-конформация, так как свернутая цис-конформация запрещена из-за стерических препятствий. Можно предположить поэтому, что цепи новой структурной модификации ПОМ характеризуются последовательностями гош-транс-конформаций мономерных звеньев. Такое предположение хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов энергии различных конформаций цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ⁽¹⁰⁾, которые показали, что наряду с минимумом энергии, отве-

* С целью сохранения нативной структуры полимера образцы для съемки спектров готовили осторожным диспергированием полимера в вазелиновом масле и фтор-керосине. Спектры регистрировали на спектрофотометре «Perkin — Elmer», 325.

чающим гош-гош-конформации, существует также более мелкий (менее устойчивый) минимум гош-транс-конформации.

Новая структурная модификация ПОМ оказалась метастабильной. Судя по изменению и.-к. спектров, она переходит в известную модификацию I при перекристаллизации из расплавов и растворов, а также под действием давления. Существенно также, что при радиационной полимеризации ФА в жидком состоянии образуется стабильная модификация ПОМ I. Эти факты позволяют сделать вывод, что образование и фиксация новой метастабильной модификации ПОМ при радиационной полимеризации ФА при -196° обусловлены суперпозицией двух процессов: роста цепей ПОМ в специфической конформации в кристаллическом ФА и одновременного образования кристаллической решетки полимера.

Полные и.-к. спектры новой модификации ПОМ и его полностью дейтерированной формы, полученной по методике (¹¹), приведены на рис. 3.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
4 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Роцуцкий, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров, *Высокомолек. соед.*, т. А14, 477 (1972). ² В. П. Роцуцкий, Ю. Н. Смирнов и др., *Высокомолек. соед.*, т. А16, 1152 (1974). ³ Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров и др., *Высокомолек. соед.* т. А 16, 969 (1974). ⁴ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., *Высокомолек. соед.*, т. А14, 2115 (1972). ⁵ В. А. Каргин, *ДАН*, т. 145, 1047 (1962). ⁶ Ф. Х. Джейл, *Полимерные монокристаллы*, «Химия», 1968. ⁷ Г. А. Кирюхина, Ал. Ал. Берлин и др., *ДАН*, т. 195, 1146 (1970). ⁸ В. В. Кочервинский, В. П. Роцуцкий и др., *Высокомолек. соед.*, т. А10, 2335 (1968). ⁹ V. Zamboni, G. Zerbi, *J. Polymer Sci.*, v. C-7, 153 (1964). ¹⁰ М. М. Вороновицкий, В. Г. Дашевский, И. О. Умарова, *Высокомолек. соед.*, т. А15, 753 (1973). ¹¹ В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, *Хим. высоких энергий*, т. 8, 279 (1974).