

固 态 輻 射 聚 合 的 研 究

I. 三聚甲醛的 γ -綫輻射聚合*

陈 捷 張广学** 王富元*** 徐紀平****

(中国科学院应用化学研究所)

近年来已經找到了制备具有良好热稳定性及分子量高的聚甲醛的方法^[1,2],但由于微量水分对产物的性质影响极大,因而聚合过程較难控制,这样給聚甲醛的研究和生产带来了較大的困难。近来,以 Lewis 酸为催化剂从三聚甲醛制备高分子量及热稳定的聚甲醛^[3]的工作,为聚甲醛的生产开辟了新的途径。三聚甲醛在液态下不能进行輻射聚合。最近岡村等报导了三聚甲醛的固态輻射聚合的初步結果^[4],制得的聚合物为具有光泽的纖維状物,有較好的取向性,并且从結晶的单体經輻射聚合后可获得結晶的聚合物,这是固态聚合获得結晶高聚物的第一个例子。因此三聚甲醛的固态輻射聚合的研究無論在实际应用方面或在理論研究方面均有一定的意义。

我們用二万克鐳当量的 Co^{60} γ 輻射源研究了剂量、剂量率和温度对三聚甲醛固态輻射聚合的轉化率的影响,测定了产物的特性粘数,并初步测定了热裂解速率常数。

实 驗 部 分

三聚甲醛为从 60—65% 的甲醛水溶液,加少量酸性催化剂后蒸餾^[5]制得。将三聚甲醛結晶分別用乙醚和干燥乙醚重結晶二次之后用氧化銀及氫氧化鈉处理,再在真空下升华三次,获得大的稜状結晶,若将此稜状結晶溶于干燥乙醚进行再結晶即得針状結晶。我們在研究中应用两种形状的結晶:稜状結晶——长为 40—80 毫米,厚約为 0.6—3 毫米;針状結晶——长为 30—50 毫米,厚約 0.3—0.6 毫米。

聚合实验所用的单体量为 2—3 克,在手套箱中加入聚合管。聚合管为长约 100 毫米、直径 12 毫米的玻璃管。将装好单体的聚合管在真空($<10^{-4}$ 托)下封管,将封管放入調至所需温度的鋁块恆温器的孔穴中,用 Co^{60} γ 輻射源进行輻照。我們所采用的聚合温度为 $56 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。輻照后,聚合物用乙醚和甲醇洗去未聚合的单体,在 50°C 的真空烘箱中干燥至恆重以測定聚合轉化率。

聚合物的粘度用含 2% α -蒎烯的对氯苯酚为溶剂在 $60 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 时测定,浓度为 10 克/升。

用 Stanton 式热天平测定了聚合物的热裂解速率常数。根据热天平自动记录的曲綫計算^[6]出在不同時間未分解聚合物的重量(%),聚甲醛的热裂解属于一級反应,即以未

* 1964年5月15日收到,曾在1963年11月全国第一次輻射化学会议上宣读。

** 长春化学学院1963年应届毕业生。

*** 西北工业大学1963年应届毕业生。

**** 参加本工作的还有李丽芬和田鶴琴同志。

分解聚合物的重量(%)的对数与时间作图为一一直线, 从此直线可测得热裂解反应速率常数 K_{22} 值。实验所采用的样品重量为 70 毫克, 温度为 $222 \pm 1^\circ\text{C}$, 在不流通空气气氛中进行测定。

在有正庚烷和吡啶存在时将聚合物用醋酸酐进行酯化^[7], 酯化的聚合物在 50°C 的真空气烘箱中干燥 6 小时后供测定热裂解速率常数用。

结果及讨论

在预备试验中发现, 单体结晶的完整与否对聚合转化率有显著的影响, 如果制备晶体条件控制得不好, 则实验结果很难重复, 不同的结晶在同样的辐照条件下的聚合转化率相差很大。根据预备试验的结果, 严格控制了制备晶体的条件, 选择四批较好的稜状和针状结晶供条件试验使用, 在相同实验条件下其重复性为 $\pm 5\%$ 。

图 1 和图 2 分别为稜状和针状结晶在不同剂量率下 (4.1, 22, 60 及 89 拉特/秒) 的聚合转化率与辐照时间的关系。从图看出, 当累积剂量至少在 2×10^5 拉特之前, 聚合转化率与剂量呈线性关系 (此时转化率在 65% 以上), 随后转化率出现一极限值 (除剂量 4.1 拉特的针状和稜状结晶分别为 74% 和 85% 以外, 一般均在 90% 以上)。极限值出现的时间随剂量率的增加 (4.1, 22, 60, 89 拉特/秒) 而提前, 此时累积总剂量在 $3-17 \times 10^5$ 拉特范围内。从岡村等^[4]所得的转化率与辐照时间关系的曲线看出, 在转化率为 35% 以前呈线性关系, 此后就迅速下降, 并未出现极限值, 这是很难理解的。在辐照剂量不很大, 并不足以引起辐射裂解的条件下, 很难想象已聚合的单体忽又裂解为单体。我们的实验结果比较合理, 并且在图 1 和图 2 上的 8 条曲线均呈同一趋势。显然, 岡村等的初期工作是过于粗糙的*。岡村等^[4]在讨论环状单

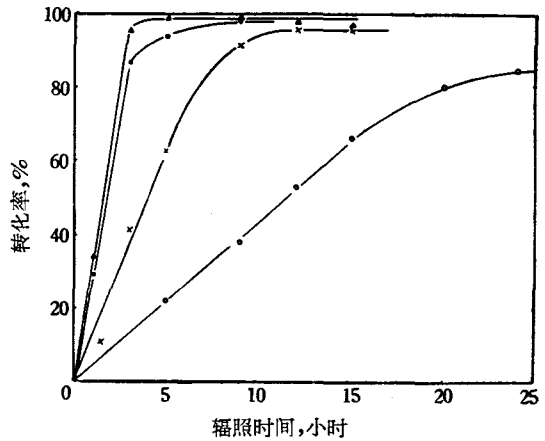


图 1 转化率与辐照时间的关系
稜状结晶; 辐照温度: 56°C ; 真空度 $< 10^{-4}$ 托
—△—: 89 拉特/秒; —●—: 60 拉特/秒;
—×—: 22 拉特/秒; —○—: 4.1 拉特/秒。

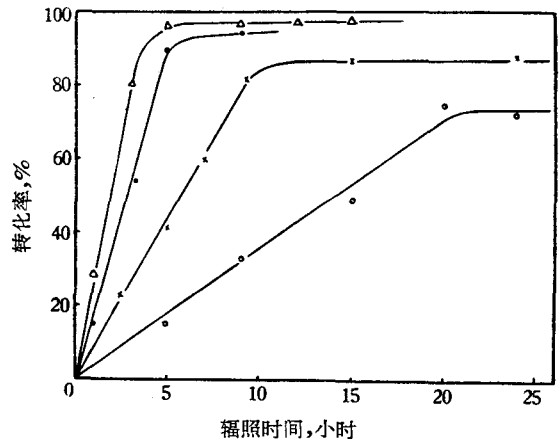


图 2 转化率与辐照时间的关系
针状结晶; 辐照温度: 56°C ; 真空度 $< 10^{-4}$ 托
—△—: 89 拉特/秒; —●—: 60 拉特/秒;
—×—: 22 拉特/秒; —○—: 4.1 拉特/秒。

* 在本工作报告后, 见最近报导: 在 28°C 对三聚甲醛进行了辐射聚合, 最高转化率达 80% 左右, 当累积剂量继续增加时转化率仍有所下降^[10]。

体的固态辐射开环聚合时指出,聚合过程中所出现的极限值,主要是由于聚合物的生成破坏了单体的结晶结构。他们引进了 z 因素的概念来解释辐射聚合时出现极限值现象,即:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - zx) \tag{1}$$

积分得:

$$-\ln(1 - zx) = Azt \tag{2}$$

式中: x ——聚合物的收率; $A = \left(\frac{K_p K_t}{K_i}\right) I$ 。对(2)式来说,当剂量率恒定时,以 $-\ln(1 - zx)$ 对时间(t)作图应为一一直线。岡村等根据(2)式处理他们的 3, 3'-双氯甲基环氧丁烷固态聚合的数据,得到很好的直线^[4],至于三聚甲醛他们没有得到极限值。用我们数据的四组(稜状和针状结晶剂量率 4.1 及 22 拉特/秒)按上式处理,均得到弧度颇大的曲线,而且愈接近极限转化率值时,对直线的偏离愈大。这说明岡村关于固态聚合转化率出现极限值的假定至少并不是具有普遍意义的*。

图 3 为聚合速率与剂量率的关系,聚合速率系从聚合转化率与辐照时间曲线的线性部分(图 1, 2)求得,将此聚合速率与相应的剂量率作图。结果表明,在所研究的剂量率范围内(4.1—89 拉特/秒)聚合速率与剂量率呈线性关系,只有在较大剂量率时稍有偏离。从图 3 同时可以看出结晶结构对聚合速率有较大的影响,大的稜状结晶的聚合速率比小的针状结晶为快。

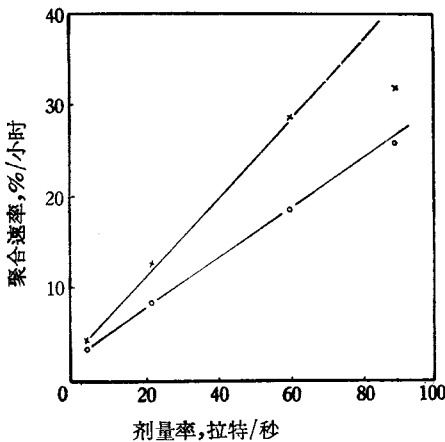


图 3 聚合速率与剂量率的关系
辐照温度: 56°C; 真空度 10^{-4} 托
—x—: 稜状结晶; —o—: 针状结晶。

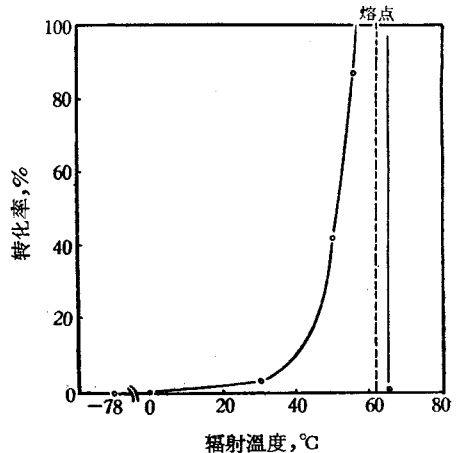


图 4 转化率与温度的关系
稜状结晶
剂量: 7.1×10^5 拉特; 剂量率: 36 拉特/秒
真空度 10^{-4} 托。

图 4 为转化率与聚合温度的关系,从图看出在 -78° 和 0° 时不聚合,在 30° 时转化率也只有 3%,随温度的升高转化率显著地增加,接近熔点时聚合速率最快,但当超过熔点(62°)时,速率突然下降,在 65° 时实际上已经聚合得很少。

这种现象可能是由于单体在熔融温度以下附近时,分子仍然保持着晶格的规整排列,

* 在本工作报告后,见最近报导: 3, 3'-双氯甲基环氧丁烷固态辐射聚合之所以在低转化率时即出现极限转化率,是由于其中所含的微量杂质所致^[11]。

但每个分子都获得了某些活动性, 因而活性中心和邻近的单体分子的反应易于进行^[8]所致。固态单体沿晶格的规整排列正好有利于聚合反应的进行^[9], 当单体熔化后, 结晶结构被破坏, 聚合反应实际上已不能进行。关于晶态结构对固态单体辐射聚合反应速率的影响问题, 目前尚无定论。

图 5 表示特性粘数与辐照时间的关系, 从图看出特性粘数随累积剂量的增加而下降, 大剂量率(89 拉特/秒)的曲线比小剂量率(4.1 拉特/秒)的曲线下降得快, 如 89 拉特/秒的特性粘数开始时下降极为显著, 当累积剂量达 2.8×10^5 拉特时, 以后曲线趋于平稳, 而 4.1 拉特/秒的两曲线下降较缓慢, 这与大剂量率的累积剂量的增加, 比小剂量率的快得多有关。另外还可以看出从不同结晶状态的单体所制得的聚合物(聚合条件相同)的特性粘数随剂量下降的趋势也不同, 稜状结晶要快些。

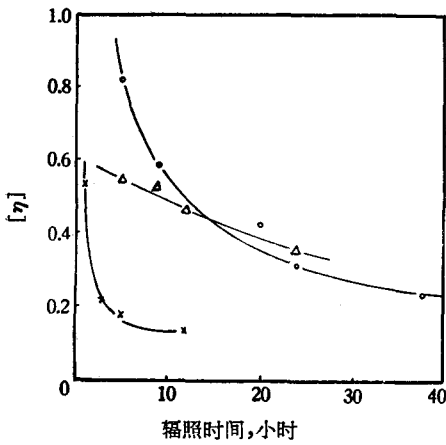


图 5 特性粘数与辐照时间的关系

辐照温度: 56°C; 真空度 $< 10^{-4}$ 托

- : 稜状结晶; 剂量率: 4.1 拉特/秒;
- △—: 针状结晶; 剂量率: 4.1 拉特/秒;
- ×—: 针状结晶; 剂量率: 89 拉特/秒。

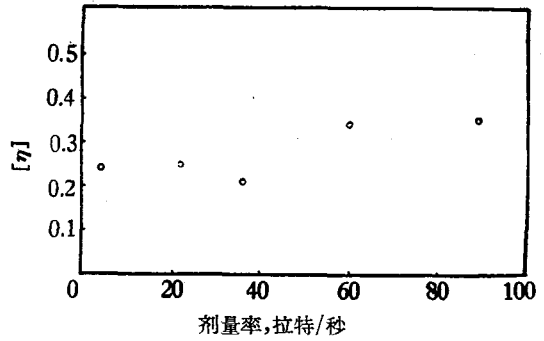


图 6 特性粘数与剂量率的关系

稜状结晶; 辐照温度: 56°C;

真空度 $< 10^{-4}$ 托; 剂量: 7.1×10^5 拉特。

图 6 表示聚合物的特性粘数与剂量率的关系, 从图看出剂量率对聚合物的特性粘数的影响不大。

针状和稜状结晶三聚甲醛的辐射聚合物经酯化后性质的改变列于表 1。酯化后的聚合物的熔点略有增加, 而热裂解速率则有所降低。

表 1 三聚甲醛辐射聚合物酯化后性质的改变

	未 酯 化 样 品			酯 化 样 品	
	熔点, °C	[η]	K_{222} , %/分	熔点, °C	K_{222} , %/分*
稜状结晶	179~181	0.82	3.4	181~182	1.9
针状结晶	182~183	0.70	3.7	182~184	3.2

剂量率: 4.1 拉特/秒; 剂量: 7.4×10^4 拉特。

* 酯化效果不够好, 这可能是由于酯化温度较低所致。

表 2 为稜状结晶的三聚甲醛在不同的辐照时间(其他条件相同)下所制得的聚合物的

性質,从表看出随辐照时间的增加聚合物的熔点和特性粘数都有所降低,热裂解速率有所增加。有关聚甲醛的热裂解速率的研究目前我們正在进行。

表2 三聚甲醛辐射聚合物的性质

辐照时间,小时	转化率,%	熔点,°C	$[\eta]$	热裂解速率,%/分
5	22.1	179~181	0.82	3.4
20	80.1	177~180	0.43	4.5
24	85.1	177~179	0.32	4.7

单体为稜状结晶;剂量率为4.1 拉特/秒。

摘 要

就自制的稜状和針状两种结晶状态的三聚甲醛进行了固态辐射聚合,制得特性粘数为0.8和 K_{zz} 值为3.4%/分(未酯化的)的聚合物,經酯化后,可压制成膜。

在不同剂量率下研究了聚合轉化率与辐照时间的关系,当累积剂量在 2×10^5 拉特之前,聚合轉化率与剂量呈綫性关系,随后轉化率出現一极限值(74%以上)。聚合物的特性粘数随剂量的增加而减小。在所研究的剂量范围内(4.1—89 拉特/秒)聚合初速率与剂量率呈綫性关系。剂量率对聚合物的特性粘数影响不大。

在 -78°C 到 65°C 温度范围内进行了温度对聚合速率影响的試驗,在 0°C 以下时不聚合,接近熔点时聚合速率最快,超过熔点(62°C)时,則几乎不聚合。单体的结晶状态及晶体的大小对聚合速率有較大的影响。

致謝: 本报告在整理过程中,承錢保功先生提供宝貴意見;热裂解速率常数由姚壯为同志測定,在此謹致謝意。

参 考 文 献

- [1] W. Kern, H. Cherdron, V. Jaaks, *Angew. Chem.* **73**, 6, 177 (1961).
- [2] U. S. Pat. 2,768,994 (1956); 2,828,286 (1958); Brit. Pat. 748,836 (1956); 日特公,昭和32年,9794.
- [3] U. S. Pat. 2,951,059 (1960); Brit. Pat. 878, 163 (1961); 日特公,昭和36年,14640.
- [4] S. Okamura, K. Hayashi, Y. Nakamura, *Isotops and radiation* **3**, 416 (1960); K. Hayashi, S. Okamura, *Makromol. Chem.* **47**, 230 (1961); S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, *J. Polymer Sci.* **58**, 166,925 (1962); Brit. Pat. 923,154 (1963).
- [5] U. S. Pat. 2,304,080 (1942).
- [6] E. S. Freeman, B. Garroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).
- [7] Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопан, *Высокомогл. соед.* **5**, 861 (1963).
- [8] Н. Н. Семенов, *Химия Техн. Полимеров* № 7/8, 196 (1960).
- [9] K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii, S. Okamura, *Makromol. Chem.* **47**, 237 (1961).
- [10] H. Hayashi, S. Okamura, *Resins-Rubbers-Plastics* No. 8, 807 (1963).
- [11] T. Kigiya, M. Izu, K. Fukui, *Polymer Letters* **B2**, 93 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИОКСАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЙ

ЧЭНЬ Цзе, ЧЖАН Гуан-Сюе, ВАН Фу-Юань и СЮЙ Цзи-Пин

(Институт прикладной химии АН Китая)

Резюме

Исследована радиационная полимеризация триоксана с помощью Co^{60} в вакууме в двух кристаллических модификациях: крупной призматической и тонкой игольчатой. Получен полиоксиметилен с $[\eta]$ 0,8 (определенной в п-хлорфеноле, содержащем 2% α -пинена при 60°C) и K_{222} 3,4%/мин (до ацетилирования).

Изучена зависимость выхода полимера от продолжительности облучения при различных мощностях дозы (4,1~89 рад/сек). В начальных стадиях (до интегральной дозы 3×10^5 рад) зависимость оказалась линейной, после чего достигается предельная величина выхода полимера (больше 74%). Характеристическая вязкость полимера уменьшается с увеличением дозы. Скорость полимеризации, определенная по наклону линейного участка на графике выход-продолжительность облучения, имеет линейную зависимость от мощности дозы.

Скорость полимеризации зависит значительно от температуры. Максимальная скорость наблюдается вблизи точки плавления мономера. С понижением температуры скорость полимеризации быстро падает. При повышении температуры полимеризации выше точки плавления триоксана полимеризация во всё не идет в жидкой фазе.

Вид и размер кристаллов мономера оказывают большое влияние на скорость полимеризации и выход полимера.