

# 辐照聚甲醛聚合机理、结构与形态的研究\*

## II. 三聚甲醛单晶辐照引发固相聚合 产物的亚微观结构

卢云锦 周恩乐 刘仁儒 黄应辉

(中国科学院吉林应用化学研究所)

三聚甲醛单晶经  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$  射线辐照, 可以得到一种结晶度很高的聚三聚甲醛。聚合后的样品仍保留三聚甲醛单晶原来的外形, 只是沿着原来三聚甲醛的  $c$  轴方向可以劈成纤维, 乳白色, 不耐折, 熔点  $178^\circ\text{C}$ 。

将辐照聚合制得的聚三聚甲醛\*\* (未经热处理) 样品用迴转法进行照相, 在摄得的迴转图上, 除出现普通聚甲醛的衍射点, 如图 1 中箭头 A 指出的层线以外, 还存在着一些新的衍射斑点, 如图 1 中的层线 B。如果用魏森堡法将它们展开, 前者具有六重对称性, 而后者只具有三重对称性。

岡村 (S. Okamura)<sup>[1]</sup> 根据迴转图中新出现的一些衍射点中的强点与三聚甲醛单体的

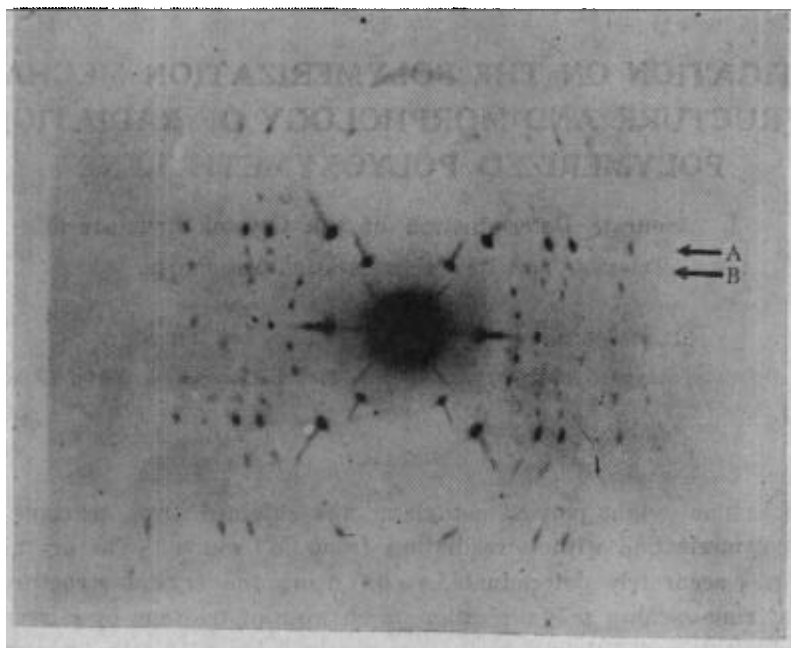


图 1 聚三聚甲醛样品绕纤维轴迴转得到的迴转图

\* 1978 年 5 月 22 日收到。

\*\* 由三聚甲醛固相聚合得到的聚甲醛称为聚三聚甲醛。

强点位置很相近,误认为是由于残留的三聚甲醛所致。G. Carazzolo<sup>[2]</sup>不同意岡村<sup>[1]</sup>的看法,认为这种聚三聚甲醛是由两种不同方向排列的微晶组成,第一种微晶的  $c$  轴与三聚甲醛晶体的  $c$  轴平行,称为  $z$  晶;第二种微晶的  $c$  轴与三聚甲醛晶体的  $c$  轴成  $76^{\circ}7'$  的夹角,称为  $w$  晶。 $w$  晶比  $z$  晶小,它们以  $z$  晶的  $c$  轴为三重轴,围绕在  $z$  晶的周围。根据这个概念,利用倒易点阵的转动方法,可以满意地解释迴转图中所有的衍射斑点与魏森堡图中两套衍射斑点所具有的对称性。一些作者<sup>[3-5]</sup>还讨论了在  $175^{\circ}$  至  $195^{\circ}\text{C}$  下热处理聚三聚甲醛的熔融及降解。

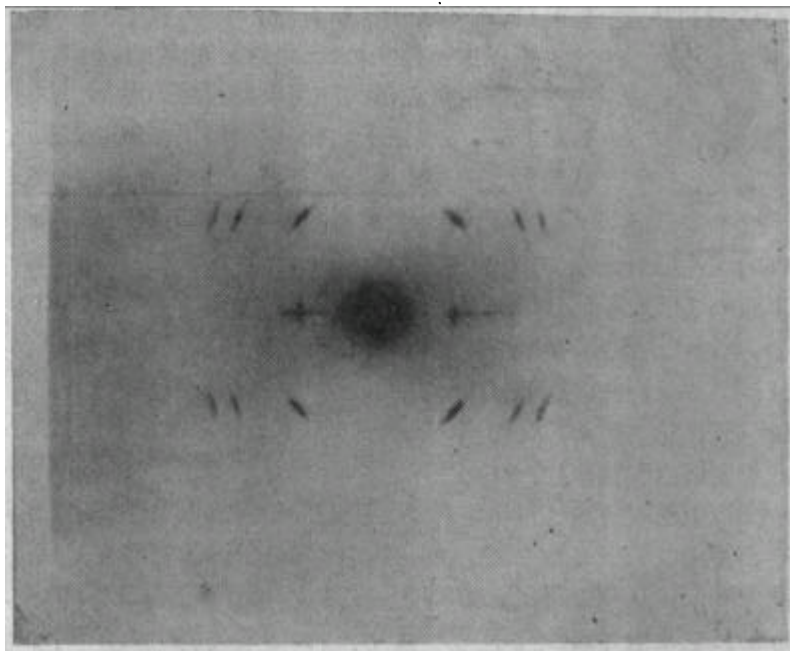


图2 在  $170^{\circ}\text{C}$  下经 30 小时热处理后的聚三聚甲醛样品绕纤维轴迴转摄得的迴转图

我们认为,由于两套衍射斑点强度相近,因此层线 B 不是由于在室温下极易升华的少量残留三聚甲醛单体所产生,而是由于聚三聚甲醛微晶的不同取向所致。图 2 中的迴转图为在  $170^{\circ}\text{C}$ 、经 30 小时热处理后摄得的照片。图中新的衍射斑点全部消失,而与普通聚甲醛迴转图相同的一套衍射斑点却无改变,只是变的弥散一些,这是由于在  $170^{\circ}\text{C}$  下,聚三聚甲醛在软化过程中,其微晶取向发生了改变。而 Carazzolo 提出的、完全从小分子概念出发的结构模型,虽然能解释一些现象,但还有毛病,难以令人信服。

我们认为,聚三聚甲醛既是由晶相的三聚甲醛开环聚合所得到,它们中间必存在着密切的联系。在  $\gamma$  射线辐照下,三聚甲醛晶体中个别分子的环被打开,结构失去原来的平衡状态,三聚甲醛的链摔开,带正电荷的碳原子即有可能与相邻的分子相接触,结果将该分子的环打开,如此一直继续下去,产生聚合反应,形成聚三聚甲醛<sup>[6]</sup>。

三聚甲醛的六个键是等价的,在  $\gamma$  射线辐照下,每个键都有被打开的可能,但由于三聚甲醛晶体分子的环与  $c$  轴垂直,上下两个分子有三个可能联系方式,而与周围的三对分子都只有一个可能。因此,开环后,随着开环的位置不同,分子链摔开可以有四种不同的方向。一种沿着三聚甲醛  $c$  轴方向,几率是六分之三,另外三种系沿着  $H$  坐标系中  $aoc$ 、

$boc$  和  $doc$  三个平面内与  $c$  轴成  $75^\circ 37'$  的方向, 几率都是六分之一。由此可以想到聚三聚甲醛有四种不同取向的晶区, 晶区的大小与三聚甲醛的镶嵌结构的大小差不多, 它们的分布是无规的, 并不像岡村所说, 在较大的  $z$  晶周围围绕着三个较小的  $w$  晶。

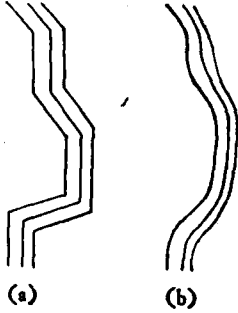


图3 微晶形状示意图

(a) 热处理前; (b) 热处理后。

比较聚甲醛与三聚甲醛分子所占的空间, 可以看到, 开环聚合时, 在分子链生长的方向, 长度要增加, 结果与相邻的镶嵌块挤得很紧密, 因此, 生长到边界, 并不是分子链终止, 而使分子链生长方向发生改变, 结果使聚三聚甲醛形成曲棍状的微晶, 如图 3(a) 所示。

根据这一模型, 聚三聚甲醛在  $170^\circ\text{C}$  热处理后, 迴转图中一些新衍射斑点消失的现象就可迎刃而解。当样品加热到  $170^\circ\text{C}$  时, 主要由于软化, 原来由规整取向的晶区组成的曲棍状微晶变成弯弯曲曲的、取向大致与纤维轴一致的微晶, 如图 3(b) 所示。因此, 迴转图中那些新衍射斑点自然消失, 而普通聚甲醛所具有的那些衍射斑点变得比较弥散。

聚三聚甲醛的晶区大小估计与三聚甲醛的镶嵌块大小同一数量级。如果我们设想的模型是正确的, 曲棍状的微晶应该用低放大倍数的电子显微镜就可直接观察到。因此, 为了进一步验证模型的正确性, 我们对聚三聚甲醛的形态进行了观察。

把聚三聚甲醛样品与聚苯乙烯印模贴在一起, 印下一层聚三聚甲醛剖面复型。然后, 将它送到真空蒸发器内喷镀碳膜。

从喷碳的印模上切下有聚三聚甲醛样品复型的部份, 放入溴乙烷中, 溶去聚苯乙烯, 并用纯苯洗涤, 捞入电子显微镜专用的铜网中, 移入电子显微镜的样品室进行拍照, 结果如图 4 中照片所示。从照片可见, 微晶确实成曲棍状, 它们由许多取向不同的晶区所组成, 晶区大小一般在  $1000-5000 \text{ \AA}$  左右。细致研究照片, 我们可以看到一些较大的晶块亦存在着屈折。显然, 这是微晶结构的宏观反映。

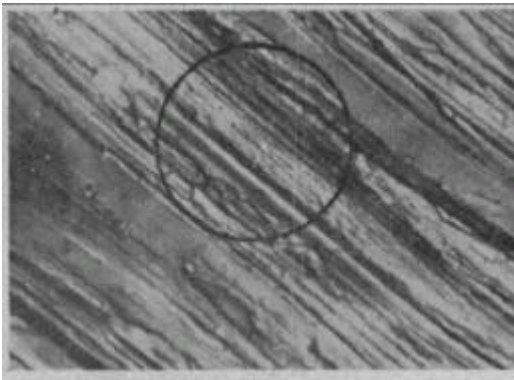


图4 聚三聚甲醛剖面复型电子显微镜照片  $8000\times$

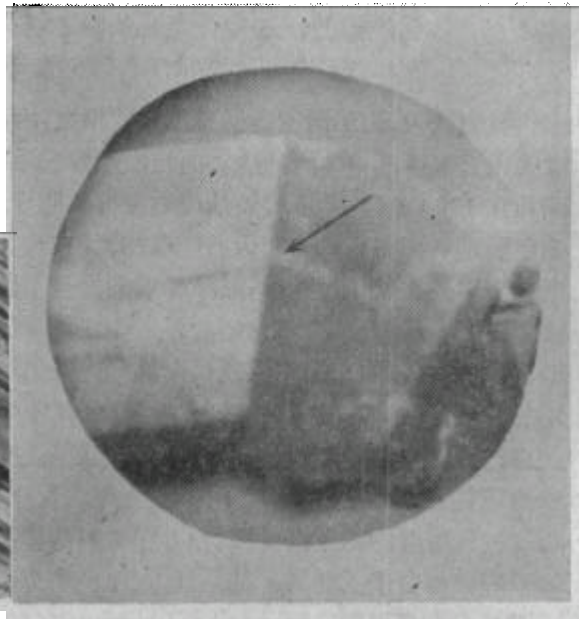


图5 聚三聚甲醛曲棍状晶块的偏光显微镜照片  $400\times$

电子显微镜观察证实了曲棍状微晶的设想以后,我们又将聚三聚甲醛样品劈开来,用显微镜进行观察,发现许多样品的内部都存在着曲棍状的晶块。图 5 即是曲棍状的晶块用显微镜放大 400 倍后摄得的照片。从照片上可以看出联接的两个面上纤维完全相联的痕迹。

因此,我们认为:聚三聚甲醛确是有四种不同取向的晶区, $c$ 轴与纤维轴一致的占六分之三,其它三种取向各占六分之一,它们联结在一起形成许多曲棍状的微晶。

由于三聚甲醛晶体中存在着大量的缺陷、位错与微气泡,聚三聚甲醛又是曲棍状的形态,这会给分子链的生长造成空间障碍。因此,在聚三聚甲醛样品中存在空隙、低聚物、无定形物质及残留的三聚甲醛单体,则是必然的。

## 摘 要

三聚甲醛单晶经  $Co^{60}$   $\gamma$  射线辐照可以得到一种结晶度很高的聚三聚甲醛。在辐照聚合制得的聚三聚甲醛的迴转图上,除出现普通聚甲醛的衍射点外,还存在着一些新的衍射斑点。

聚三聚甲醛沿着原来三聚甲醛的  $c$  轴可以劈成纤维。在迴转图中新的衍射斑点,当样品加温处理后会逐渐消失。

比较聚甲醛与三聚甲醛分子所占的空间,我们认为:聚甲醛确有四种不同取向的晶区,它们联结在一起形成许多曲棍状的微晶。

## 参 考 文 献

- [1] S. Okamura, *Chimia*, 1, 9 (1963); *Химия и Технология Полимеров*, 10 23 (1963).
- [2] G. Carazzolo, S. Leghissa, and M. Mammi, *Macromolekulare Chem.*, 60, 171 (1963).
- [3] T. Amano, E. W. Fischer, and G. Hinrichsen, *J. Macromol. Sci.*, B3, 209 (1969).
- [4] J. P. Colson and D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.*, 42, 4606 (1971).
- [5] A. W. N. Pearson and G. W. Groves, *J. Polymer Sci. Phys.*, 14, 903—911 (1976).
- [6] 卢云锦、周恩乐、刘廷惠, *高分子通讯*, 1978 (2), 110.

# INVESTIGATION ON THE POLYMERIZATION MECHANISM, STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF RADIATION- POLYMERIZED POLYOXYMETHYLENE

## II. The Submicroscopic Structure of the Products of Radiation Induced Polymerization in Solid State of Trioxane Single Crystals

Lu Yun-chin, Chou En-lo, Liu Jen-ju and Huang Jy-hui

*(Kirin Institute of Applied chemistry, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

Polyoxymethylene (polytrioxane) with very high degree of crystallinity can be obtained by  $\gamma$ -irradiation of trioxane single crystals with  $\text{Co}^{60}$  source. In the rotation diagram of polytrioxane obtained by  $\gamma$ -irradiation of trioxane there appear some new diffraction spots in addition to that for ordinary polyoxymethylene.

Polytrioxane can be splitted into fibers along the C-axis of the original trioxane crystal. The new diffraction spots showing on the rotation diagram would gradually disappear by heat treatment of the sample.

By comparing the spaces occupied by polytrioxane and trioxane molecules, we consider that there are four kinds of crystalline zones with different orientation in the polytrioxane crystals, which join together forming many crankshaft-shaped crystallites.