

УДК 66.095.26

О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ
НА ПРОЦЕССЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. Я. Кобелев

В основе излагаемых ниже рассуждений лежат представления, вытекающие из квантовой теории быстрой низкотемпературной полимеризации в конденсированных мономерных средах, развитой автором [1]. Процесс быстрой низкотемпературной полимеризации, согласно этой теории, обусловлен коллективным взаимодействием электронов (или других частиц, ответственных за этот процесс) друг с другом (идея Н. Н. Семенова [2]) и наиболее интенсивно протекает вблизи фазовых переходов (представления Каргина, Кабанова и др. [3]). Расчеты, произведенные в работе [1], приводят к выводу, что при температурах вблизи температуры фазового перехода процесс быстрой низкотемпературной полимеризации протекает безактивационно и энергии частиц, ответственных за этот процесс и находящихся в «полимеризационном» и «деполимеризационном» состояниях ($E_+(T)$ — и $E_-(T)$ соответственно) совпадают. При понижении температуры ниже температуры $T = \theta$ критической для возможности протекания такой полимеризации (см. [1]) в мономерном веществе, указанные уровни энергии (зоны) расщепляются таким образом, что при $T < \theta$ $E_+(T) < E_-(T)$, а при $T \geq \theta$ $E_+ = E_-(T)$; этот процесс можно представить следующим образом:

$$T = \theta \quad E_+(\theta) = E_-(\theta)$$

$$T < (\theta) \quad \frac{E_-(T)}{E_+(T)}$$

Расстояния между уровнями энергии при этом определяются соотношением

$$\Delta E = 2I_0N\xi(T), \quad (1)$$

где $\xi(T)$ — относительное число частиц «заготовки» в полимеризационном состоянии ($\xi = (N_1 - N_2) / (N_1 + N_2)$), I_0N — обменная энергия.

Если условия таковы, что изменившееся (благодаря $\xi > 0$) состояние электронной конфигурации «заготовки» в состоянии изменить межмономерные расстояния (увеличенная подвижность мономеров вблизи фазовых переходов способствует этому), то происходит быстрая низкотемпературная полимеризация, скорость которой лимитируется лишь скоростью перестройки межмономерных расстояний. Согласно теории, расщепление уровней термодинамической энергии системы частиц, ответственных за указанную полимеризацию, возможно лишь при выполнении условия ($I_0N > 0$)

$$I_0N / E_0 > a, \quad (2)$$

где E_0 — энергия «сферы Фермий» (изотропная зависимость E_{\pm} от импульса p) частиц, ответственных за этот процесс (модель делокализованных по заготовке частиц), или частиц, через которые осуществляется косвенное обменное взаимодействие (модель локализованных по заготовке частиц); a — постоянная, зависящая от химической природы мономеров.

Очевидно, что условие (2) при $T < \theta$ может выполняться отнюдь не для всех конденсированных мономерных веществ любой химической природы, поэтому быстрая низкотемпературная полимеризация, обусловленная коллективным взаимодействием, наблюдается не у всех мономерных веществ при их фазовых превращениях. Возникает вопрос, как добиться удовлетворения условия (2) для тех мономерных веществ, для которых оно не выполняется? Ответ на этот вопрос позволит создать условия, благоприятные для протекания такого процесса, и тем самым осуществить этот процесс в тех случаях, когда он обычно не осуществляется. Качественному исследованию этого вопроса в рамках теории быстрой низкотемпературной полимеризации [1] и посвящена настоящая работа.

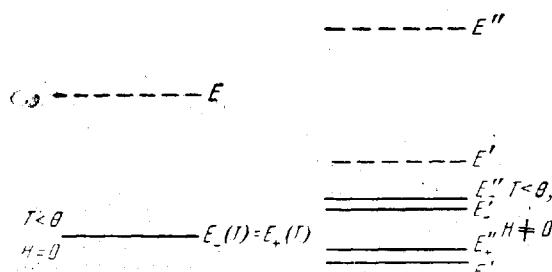
Существуют по крайней мере два пути, позволяющих добиться удовлетворения условия (2). Первый путь — увеличение перекрытия волновых функций частиц, ответственных за быструю низкотемпературную полимеризацию, т. е. увеличение I_0V за счет внесения в мономерную среду катализаторов, облегчающих косвенный обмен. Такими веществами, в частности, будут, по-видимому, вещества, достаточно легко отдающие электроны в зону проводимости «заготовки», но недостаточно активные, чтобы служить ингибиторами (например, некоторые металлы или металлические соединения).

Второй путь — воздействие на энергетические уровни внешними полями (давление, радиационные излучения, электромагнитные поля). Возможна, конечно, и комбинация первого и второго путей. В этой работе мы ограничимся качественным исследованием возможности воздействия на рассматриваемый процесс сильных магнитных полей, в том числе и импульсных полей (последнее возможно в связи с большой скоростью быстрой низкотемпературной полимеризации).

Рассмотрим с этой целью качественные изменения в расположении энергетических уровней мономерных веществ на простых моделях.

а. Модель локализованных по мономерам частиц с косвенным обменным взаимодействием* (собственный механический момент частиц, участвующих в косвенном взаимодействии и ответственных за полимеризацию, ради простоты положим равным $1/2\hbar$).

Ниже приведена схема возможного взаимного расположения уровней энергии частиц, ответственных за быструю низкотемпературную полимеризацию и косвенный обмен при сильном магнитном поле H и в отсутствие H :

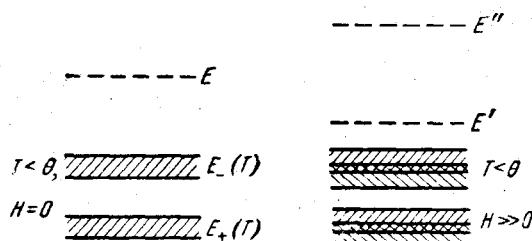


* Подчеркнем, что рассматриваемое обменное взаимодействие обусловлено перекрытием волновых функций одинаковых состояний (полимеризационного и деполимеризационного) и не связано непосредственно с обычным спином.

При $H = 0$ условие (2) не выполняется. При $H \neq 0$ уровни (аналогичные схемы можно привести и для зон энергии) энергий частиц, ответственных за косвенный обмен, поникаются вследствие магнитного расщепления. При этом энергетическая щель между уровнями (зоной) энергий этих частиц и уровнями (зонами) частиц, ответственных за рассматриваемый процесс, уменьшается, а число уровней увеличивается, что может привести к увеличению числа частиц, участвующих в косвенном взаимодействии, т. е. к увеличению I_0N и выполнению соотношения (2).

б. Модель локализованных или нелокализованных частиц с косвенным взаимодействием для «не полимеризующегося» процессом быстрой низкотемпературной полимеризации случая $I_0N < 0$.

Приводим схему возможного расположения энергетических зон (уровней) для этого случая при $H = 0$ и $H \neq 0$:



Для сильных магнитных полей расщепление зон может привести к их частичному перекрытию, что приводит к возможности протекания рассматриваемого типа полимеризации. Отметим, что, если косвенное обменное взаимодействие осуществляется через два типа носителей, то возможно изменение знака обменного взаимодействия, способствующее протеканию процесса.

в. Магнитное расщепление уровней энергии в веществах с возможной для них быстрой низкотемпературной полимеризацией может привести к увеличению I_0N , т. е. улучшению свойств полимера.

Несмотря на трудность количественных оценок для приведенных примеров (последнее требует конкретизации мономера, параметров I_0 и E_0 и параметров частиц, осуществляющих косвенный обмен), принципиальная возможность влияния на указанную полимеризацию в конденсированных фазах мономерных веществ сильных магнитных полей, вытекающая из теории [1] и изложенных выше соображений, является весьма перспективной и делает желательным широкое исследование для различных мономерных веществ процессов полимеризации в сильных магнитных полях. Последнее усугубляется тем, что рассматриваемый тип полимеризации может сопутствовать (частично) и процессам полимеризации других типов.

В заключение отметим, что сильные электрические поля, также приводящие к расщеплению энергетических уровней, могут играть роль, аналогичную магнитным полям в отношении влияния на быструю низкотемпературную полимеризацию.

Выводы

Широкое исследование поведения конденсированных мономерных веществ в сильных магнитных (и электрических) полях может привести как к открытию новых процессов полимеризации, так и к установлению методов улучшения свойств известных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Кобелев, Докл. АН СССР, **151**, 373, 1963; Вопросы квантовой теории полимеризации. Научные труды УрГУ, 1963 г.
2. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 196.
3. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **1**, 215, 1422, 1959.

THE POSSIBLE EFFECT OF STRONG MAGNETIC FIELDS ON LOW TEMPERATURE POLYMERIZATION

L. Ya. Kobelev

Summary

It has been shown that the extensive study of the behavior of condensed monomeric substances in strong magnetic and electric fields may lead to the discovery of new polymerization processes and new methods for improving the properties of known polymers.