

УДК 66.095.26

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. А. Каргин*

Полимеризацию кристаллических мономеров можно рассматривать как зарождение и рост «зародыша» новой полимерной фазы в кристаллах мономера [1]. В общем случае возникающий зародыш новой фазы окажется способным к дальнейшему росту только в том случае, если его размер превысит некоторую критическую величину, определяемую равенством объемной и поверхностной свободных энергий его образования («сверхкритический» зародыш). При меньших размерах «выигрыш» объемной свободной энергии не покрывает «проигрыша» свободной энергии, связанного с возникновением напряжения на границе раздела фаз за счет иска жения кристаллической решетки исходного вещества, и зародыш оказывается термодинамически нестабилен. Полимеризация в кристалле в общем случае неизбежно связана с перераспределением межатомных расстояний и, следовательно, с возникновением больших или меньших напряжений. Рост зародышей полимерной фазы включает инициирование и развитие кинетических цепей на границе полимер — мономер. В этой связи один из важных вопросов кинетики твердофазной полимеризации — выяснение соотношения между размерами сверхкритического зародыша, способного к дальнейшему росту, и отдельной полимерной цепи, вырастающей из активного центра молекулярных размеров.

Общее изменение свободной энергии ΔG при образовании зародыша новой фазы выражается уравнением

$$\Delta G = m\Delta G_0 + \sigma s, \quad (1)$$

где m — число превратившихся молекул, ΔG_0 — изменение объемной свободной энергии при реакции, отнесенное к одной молекуле, σ — работа образования единицы поверхности новой фазы, s — поверхность зародыша. Предположим, что зародыш полимерной фазы имеет форму цилиндра радиуса r , образованного одной или совокупностью макромолекул, плотно уложенных параллельно друг другу. При удлинении такого цилиндра в кристалле возникает напряжение, общая величина которого пропорциональна боковой поверхности цилиндра. Чем больше радиус цилиндра, т. е. чем больше число параллельно растущих цепей, тем меньше величина его удельной боковой поверхности. Однако при удлинении цилиндра данного радиуса удельная боковая поверхность не изменяется. Общая величина боковой поверхности $s = 2\pi rl$, где l — длина цилиндра.

Предположим далее, что вытянутую цепь можно аппроксимировать цилиндром радиуса r_0 . Тогда число цепей, параллельно уложенных в цилиндрическом зародыше, дается соотношением $x = ar^2 / r_0^2$, где a — коэффициент упаковки.

Отсюда

$$r = x^{1/2} r_0 / a^{1/2}, \quad (2)$$

$$s = 2\pi r l = 2\pi l r_0 x^{1/2} / a^{1/2} \quad (3)$$

При образовании цилиндра с боковой поверхностью полимеризуется

$$m = xl / l_0 \quad (4)$$

молекул мономера, где l_0 — удлинение полимерной цепи при присоединении одного звена. Подставляя (2), (3) и (4) в (1), получаем

$$\Delta G = xl\Delta G_0 / l_0 + 2\pi lr_0 x^{1/2} \sigma / a^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$ — объемная свободная энергия полимеризации. Критический зародыш, способный к дальнейшему росту, возникает при $\Delta G = 0$. Из этого условия получаем число цепей в критическом зародыше:

$$x^* = (2\pi r_0 l_0 \sigma / \Delta G_0)^2 / a. \quad (6)$$

Если $x^* > 1$, то образование в кристалле единичной вытянутой цепи термодинамически невыгодно.

Примем ΔG_0 порядка $5 \cdot 10^{-13}$ эрг/молекула (-7 ккал/моль), $l_0 r_0 = 1,5 \cdot 10^{-15}$ см². Величина σ определяется природой и состоянием кристаллов полимеризуемого мономера, температурой и, по-видимому, может меняться в пределах от 10 до 10^3 эрг/см². Если $\sigma \sim 10$, то $x^* \simeq 10^{-2}$, т. е. прорастание единичной цепи в решетке не встречает термодинамических трудностей. Если же $\sigma \sim 10^3$, то $x^* \simeq 10^2$, т. е. в растущем зародыше полимерной фазы должно содержаться не менее 100 параллельно уложенных цепей.

Таким образом, в зависимости от теплового эффекта и энергии полимеризации, в зависимости от температуры и свойств кристаллической решетки сверхкритическими зародышами в кристаллах мономера могут быть либо отдельные цепи, либо пачки цепей. Последний тип зарождения должен преобладать при низких теплотах полимеризации, при высоких значениях энергии кристаллической решетки мономера и отсутствии ко-герентности, т. е. структурного соответствия мономерной и полимерной фаз. По-видимому, именно такой тип зарождения и развития полимерной фазы наблюдали при электронномикроскопическом изучении полимеризации монокристаллов некоторых мономеров [2]. Для образования пачки растущих цепей нужно, чтобы несколько активных центров сконцентрировались в некоторой области мономерного кристалла. В качестве таких областей могут служить дислокации, поверхности раздела соседними кристаллами и другие дефекты.

Эти соображения позволяют объяснить *S*-образную форму кинетических кривых, наблюдаемую при полимеризации ряда кристаллических мономеров [3]. *S*-образность связана с медленным зарождением сверхкритических доменов полимерной фазы. Возникновение этих доменов и появление границы раздела полимер — мономер приводят к возрастанию скорости превращения, т. е. к автокатализу. Это же имеет место в большинстве твердофазных реакций низкомолекулярных веществ. Необходимо подчеркнуть, что *S*-образная форма кинетических кривых свидетельствует лишь о нестационарном характере прироста общего количества полимерной фазы в системе. Время образования отдельной цепи может оказаться весьма малым по сравнению с общей продолжительностью полимеризации. В этом случае при кинетическом рассмотрении можно использовать стационарное приближение [4].

Соображения о возможной термодинамической нестабильности отдельной цепи в кристалле мономера позволяет также выдвинуть гипотезу об одной из причин ограничения конверсии кристаллических мономеров, которая в ряде случаев наблюдается при их радиационной полимеризации.

Есть основания полагать [5], что при действии излучений высокой энергии на некоторые кристаллические мономеры в них возникают «горячие» области, в которых быстро с нулевой энергией активации образуются полимерные цепи. При непрерывном облучении устанавливается стационарная концентрация этих областей. Если в условиях реакции $x^* > 1$ (см. выше), то отдельная полимерная цепочка, выросшая в «горячей» области, окажется термодинамически нестабильной. Тогда повторное воздействие излучения на эту цепочку может привести к ее быстрому цепному распаду до мономера. Распад осуществляется при условии, что за время, прошедшее с момента образования метастабильной макромолекулы до повторного воздействия излучения, не успеет произойти «отжиг» напряжения, возникшего в результате ее прорастания и «охлаждения» горячей области.

Примем вначале, что вероятность отжига нестабильных цепей, образующихся в поле облучения, пренебрежимо мала, т. е. в ходе процесса образуются только нестабильные цепи. Скорость накопления таких цепей, содержащих v звеньев, можно представить уравнением

$$dn_v^* / dt = k_1 N_0 I \alpha_v - k_{2v} n_v^*, \quad (7)$$

где n_v^* — число цепей длиной v в единице объема в момент времени t , $k_1 N_0 I$ — скорость образования в «горячих» областях нестабильных цепей любой длины, которая пропорциональна интенсивности облучения (I) и числу молекул мономера в единице объема N_0 , α_v — вероятность образования цепи длиной v , k_{2v} — константа скорости ее цепного распада до мономера под действием радиации. Можно принять далее, что вероятность инициирования цепного распада нестабильной макромолекулы пропорциональна ее длине, т. е. $k_{2v} = k_2 v$.

Подставляя значение k_{2v} в (7) и интегрируя, получаем n_v^* как функцию времени:

$$n_v^* = (k_1 N_0 \alpha_v / k_2 v) (1 - e^{-k_2 v It}). \quad (8)$$

Общее число молекул мономера (N), вошедших в полимерные цепи к моменту времени t , будет равно

$$N = \sum_{v_0}^{\infty} n_v^* v = \frac{k_1 N_0}{k_2} \sum_{v_0}^{\infty} \alpha_v (1 - e^{-k_2 v_0 It}) \quad (9)$$

где v_0 — минимальная длина макромолекулы, которую экспериментатор воспринимает как полимер. Для вычисления этой суммы необходимо задаться некоторым распределением вероятностей α_v . Пусть, например, это распределение имеет вид $\alpha_v = a v e^{-\lambda v}$, где a — нормирующий множитель, определяемый из условия

$$\int_2^{\infty} v e^{-\lambda v} dv = \frac{1}{a}; \text{ отсюда } a = e^{2\lambda} \left(\frac{2}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Подставляя значение α_v в (9) и заменяя суммирование интегрированием, получаем:

$$q = \frac{N}{N_0} = \frac{k_1 a}{k_2} e^{-v_0 \lambda} \left[\left(\frac{v_0}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} \right) - \left(\frac{v_0}{k_2 It + \lambda} + \frac{1}{(k_2 It + \lambda)^2} \right) e^{-k_2 v_0 It} \right], \quad (11)$$

где q — глубина превращения. Из уравнения (11) следует, что при $t \rightarrow \infty$ глубина превращения стремится к предельному значению

$$q_{\infty} = (k_1 / k_2) [(v_0 \lambda + 1) / (2\lambda + 1)] e^{-\lambda(v_0 - 2)} \quad (12)$$

Понятно, что выведенные уравнения справедливы только для случая, когда q_{∞} существенно меньше единицы, т. е. когда расходом мономера можно пренебречь.

Таким образом, с течением времени в кристаллах, находящихся в поле излучения, устанавливается предельная стационарная концентрация метастабильных цепей, определяемая уравнением (12). При фазовой перестройке, плавлении или растворении кристаллов, содержащих такие цепи, происходит «отжиг» напряжений и выделение стабильного полимера.

Начальную скорость превращения можно найти из уравнения (11):

$$(dq / dt)_{t=0} = k_1 I e^{-\lambda(v_0-2)} [(v_0^2 \lambda^2 + 2v_0 \lambda + 2) / (2\lambda^2 + \lambda)] \quad (13)$$

Средняя длина цепей \bar{v} , образующихся в начальный момент времени, определяется уравнением

$$\bar{v}_n = \sum_{v_0}^{\infty} a v^2 e^{-\lambda v} \simeq a \int_{v_0}^{\infty} v^2 e^{-\lambda v} dv = e^{-\lambda(v_0-2)} [(v_0^2 \lambda^2 + 2v_0 \lambda + 2) / (2\lambda^2 + \lambda)] \quad (14)$$

Для достаточно больших \bar{v}_n можно принять, что $\bar{v}_n \simeq 2 / \lambda$. Поэтому при $v_n \gg 1$, $\lambda \ll 1$ и предельная конверсия практически не зависит от λ ; при $\bar{v}_0 = 2q_\infty$ вообще не зависит от λ (уравнение (12)). Поскольку k_1 по смыслу не зависит от температуры, то температурная зависимость предела в основном определяется температурной зависимостью k_2 . Начальная скорость зависит от k_1 и λ . На рис. 1 представлены теоретические кривые

зависимости q от t для различных значений $k_2 I$, построенные по уравнению (11).

Величины k_1 , k_2 и λ определяются природой мономера, состоянием реального мономерного кристалла; они могут зависеть от природы используемого излучения, способа облучения образца и т. п. Последнее обстоятельство очень важно, так как оно позволяет ожидать, что эти факторы будут влиять на начальную скорость и предельную конверсию. Зависимость среднечислового коэффициента полимеризации от времени дается уравнением:

$$\bar{v}_t = \left(\sum_{v_0}^{\infty} v n_v^* \right) / \sum_{v_0}^{\infty} n_v^* \quad (15)$$

Рис. 1. Теоретические кинетические кривые и зависимости \bar{v}_t / \bar{v}_n от времени, построенные по уравнениям (11), (14) и (16)

$$k_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Мрад}^{-1}, \lambda = 2 \cdot 10^{-2}, v_0 = 10, \\ I = 1 \text{ Мрад} \cdot \text{мин}^{-1}; \frac{1}{k_2} = \frac{2}{10^{-3}} \text{ Мрад}^{-1}; \\ 3 - k_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Мрад}^{-1}$$

Подставляя значение n_v^* из (8) и заменяя суммирование интегрированием, имеем:

$$n_v^* = \frac{\left(\frac{v_0}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} \right) - \left(\frac{v_0}{(k_2 It + \lambda)} + \frac{1}{(k_2 It + \lambda)^2} \right)}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{k_2 It + \lambda}} e^{-k_2 v_0 It} \quad (16)$$

При $t \rightarrow \infty$ $v_\infty = v_0 + 1 / \lambda$; если $\lambda \ll 1$, то $\bar{v}_\infty / \bar{v}_n = 1/2$, т. е. в ходе полимеризации среднечисловой коэффициент полимеризации падает, стремясь к предельному значению v_∞ , которое при выбранной форме распределения для a_v вдвое меньше \bar{v}_n — среднечислового коэффициента полимеризации полимера, образующегося в начальный момент времени. Зависимость \bar{v}_t / \bar{v}_n от t для различных значений $k_2 I$ представлена на рис. 1.

Аналогичным образом легко вывести зависимость средневесового коэффициента полимеризации от времени.

Подтверждением гипотезы об образовании и распаде метастабильных цепей в поле излучения могут служить данные, полученные при изучении кинетики полимеризации кристаллического гексаметилциклогексилоксана [6]. Облучив мономер при низкой температуре быстрыми электронами и достигнув предельной конверсии, авторы повысили температуру и снова подвергли частично заполимеризованый мономер облучению. Оказалось, что глубина превращения при этом понизилась. Полученный результат, видимо, можно объяснить цепным распадом некоторого количества нестабильных макромолекул из числа запасенных в первом «туре» облучения и усилением новой стационарной концентрации n^* .

В принципе, не исключена возможность «отжига» термодинамически неустойчивых цепей и превращения их в стабильные макромолекулы непосредственно в кристалле мономера при температуре облучения. Для упрощения расчетов примем, что средняя длина образующихся в «горячих» областях полимерных цепей не зависит от времени и равна v ; пусть n^* и n — число термодинамически неустойчивых и «отожженных» цепей соответственно, образовавшихся ко времени t . Тогда глубина превращения дается выражением:

$$q = \bar{v}(n^* + n) / N_0 = (n^* + n) / n_0 \quad (17)$$

где $n_0 = N_0 / \bar{v}$.

Скорость накопления нестабильных цепей в общем случае равна

$$dn^* / dt = k_1'I(n_0 - n^* - n) - k_2'In^* - k_3n^*, \quad (18)$$

где k_1' , k_2' и k_3 — константы скоростей образования, цепного распада и отжига нестабильных цепей соответственно. Скорость накопления стабильных макромолекул в результате отжига нестабильных

$$dn / dt = k_3n^*. \quad (19)$$

Решая систему дифференциальных уравнений (18) и (19) и подставляя решение в (17), получим

$$q = 1 - \frac{[(C + B)e^{-\frac{1}{2}(A+B)t} - (C - B)e^{-\frac{1}{2}(A-B)t}]}{2A}, \quad (20)$$

где

$$A = k_1'I + k_2'I + k_3; \quad B = \sqrt{(k_1'I + k_2'I + k_3)^2 - 4k_1'I};$$

$$C = k_1'I - k_2'I - k_3.$$

Начальная скорость превращения в этом случае равна:

$$(dq / dt)_{t=0} = k_1'I = k_1vI \quad (21)$$

и не зависит от скорости отжига. Уравнение (21) по существу аналогично ранее полученному уравнению (13).

Теоретические кинетические кривые, построенные по уравнению (20), представлены на рис. 2.

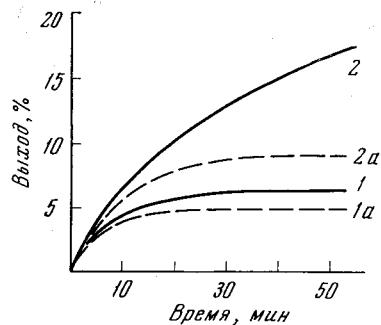


Рис. 2. Теоретические кинетические кривые, построенные по уравнению (20):

$k_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Мрад}^{-1}$, $I = 1 \text{ Мрад}^{-1}$;
 $1 = k_2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Мрад}^{-1}$, $k_3 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$;
 $1a$ — то же, что 1 , но $k_3 = 0$;
 $2 = k_2' = 1 \cdot 10^{-1} \text{ Мрад}^{-1}$, $k_3 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$;
 $2a$ — то же, что 2 , но $k_3 = 0$

В общем случае, если $x^* > 1$ (см. (6)), т. е. единичная полимерная цепь в кристалле мономера термодинамически нестабильна, при облучении могут протекать следующие процессы: 1) образование единичных нестабильных полимерных цепей в «горячих» областях кристалла; 2) распад этих цепей до мономера под действием излучения; 3) «отжиг» нестабильных цепей и превращение их в термодинамически устойчивые (по-видимому, «отожженные» цепи будут представлять собой «сверхкритические» зародыши полимерной фазы); 4) образование «сверхкритических» зародышей полимера на дефектах кристаллов и 5) рост «сверхкритических» зародышей, т. е. полимеризация на границе раздела кристаллический мономер — полимер. Совокупность этих процессов может явиться причиной

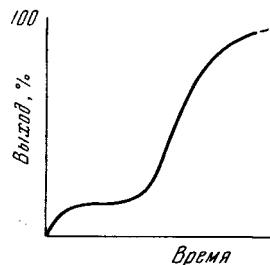


Рис. 3

Рис. 3. Возможные кинетические кривые для более сложного случая

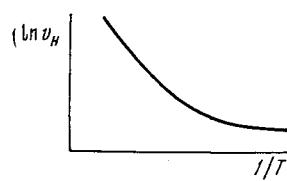


Рис. 4

Рис. 4. Теоретическая зависимость $\ln v_{\text{нач}}$ от $1/T$ в случае, когда полимеризация в горячих областях протекает одновременно с «обычной» полимеризацией

сложной кинетической картины твердофазной полимеризации. Например, можно показать, что при определенном соотношении удельных скоростей каждой из перечисленных реакций зависимость выхода полимера от времени будет иметь вид, показанный на рис. 3. Участок *a* приведенной кривой соответствует быстрому установлению стационарной концентрации термодинамически нестабильных единичных полимерных цепей. Участок *b* соответствует медленному образованию «сверхкритических» зародышей полимерной фазы либо путем их прорастания под действием излучения, либо за счет «отжига» нестабильных цепей. Наконец, участок *e* соответствует быстрой (автокаталитической) полимеризации на границе раздела кристаллический мономер — полимер.

Если прорастание единичной полимерной цепи в кристалле мономера не встречает термодинамических затруднений (т. е. $x^* \leq 1$, см. уравнение (6)), то образование макромолекул в «горячих» областях, сопутствующее обычному росту цепей, инициированному ионами или радикалами, также может привести к определенным кинетическим особенностям. В самом деле, в этом случае начальная скорость полимеризации $v_{\text{нач}} = v_1 + v_2$, где v_1 — скорость образования полимера в «горячих» областях ($E_{\text{акт}} = 0$), а v_2 — скорость «нормального» роста цепей, инициированного активными центрами, образующимися в кристалле мономера при действии излучения ($E_{\text{акт}} > 0$). Тогда

$$\ln v_{\text{нач}} = \ln (v_1 + C_2 e^{-E''_{\text{акт}}/RT}), \quad (22)$$

где v_1 и C_2 — постоянные. Если при некоторой температуре (T_1) v_1 и $C_2 e^{-E''_{\text{акт}}/RT_1}$ соизмеримы, то при $T \gg T_1$ $\ln v_{\text{нач}} \approx \ln C_2 - E''_{\text{акт}}/RT$, а при $T \ll T_1$ $\ln v_{\text{нач}} \approx \ln v_1$. Следовательно, график зависимости $\ln v_1$ от $1/T$ будет иметь вид, показанный на рис. 4. Такая зависимость начальной скорости полимеризации от температуры действительно наблюдается при ра-

ционной полимеризации ряда кристаллических циклических мономеров [7].

Таким образом, рассмотрение твердофазной полимеризации как необратимого фазового превращения и принятие гипотезы о возможности безактивационного образования единичных цепей в «горячих» областях кристаллов мономера в поле радиации позволяют объяснить ряд общих кинетических особенностей полимеризации в твердой фазе.

Выводы

1. Твердофазная полимеризация рассматривается как неравновесное фазовое превращение: кристаллический мономер — полимер. Получено выражение для размера кристаллического зародыша полимерной фазы в предположении, что он представляет собой параллельно упакованные макромолекулы. Высказано предположение, что *S*-образная форма кинетических кривых твердофазной полимеризации связана с медленным зарождением и последующим быстрым развитием полимерной фазы.

2. Высказана гипотеза, что при действии на кристаллический мономер излучений высокой энергии в нем возникают «горячие» области, в которых могут прорастать полимерные цепи, оказывающиеся термодинамически неустойчивыми при «охлаждении» этих «горячих» областей; дальнейшее воздействие радиации может вызывать цепной распад этих нестабильных молекул до мономера. В результате при облучении кристаллического мономера в нем устанавливается стационарная концентрация полимерных цепей. Выведены уравнения зависимости выхода полимера и среднечислового молекулярного веса от времени. Начальная скорость такой полимеризации не зависит от температуры.

3. Показано, что образование термодинамически неустойчивых цепей в кристалле мономера, сопровождающееся их «отжигом», а также «обычной» полимеризацией, может быть в ряде случаев причиной сложного характера кинетики твердофазной полимеризации под действием облучения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Паписов, Диссертация, 1964; В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 602, 1964; И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 162, 136, 1965.
2. C. Sella, R. Bensesson, J. Polymer Sci., 56, 163, 1962; C. Jakabha zy, H. Mogawetz, N. Morosoff, там же С4, 805, 1963; В. А. Карагин, А. Азори, Н. А. Платэ, С. И. Байдурян, Докл. АН СССР, 154, 1157, 1964.
3. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, F. Colombo, J. Polymer Sci., 44, 117, 1960; C. Chen, там же, 58, 389, 1962; C. Chen, D. Grabar, там же, С4, 849, 1963; G. Hardy, K. Nyitrai, J. Varga, G. Kovacs, N. Fedorova, там же, С4, 923, 1963.
4. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., С4, 767, 1963.
5. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. М. Терехова, Г. М. Трофимова, Высокомолек. соед., 6, 92, 1964.
6. В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Симпозиум по радиационной химии полимеров, Москва, 1964.
7. K. Hyaashi, S. Okamura, Makromolek. Chem., 47, 230, 1961; S. Nakashio, M. Kondo, H. Tsuchite, M. Amadera, Makromolek. Chem., 52, 79, 1962.

SOME ASPECTS OF KINETICS OF SOLID STATE POLYMERIZATION

V. A. Kabanov, I. M. Papisov, V. A. Kargin

Summary

Solid state polymerization is considered as unequilibrium phase transition of crystalline monomer into polymer. It is derived theoretical relation between crytical dimensions of polymeric phase and the one of a single macromolecule under the assumption that polymer nucleus is formed by compact stacking of elongated macromolecules having cylindrical shape. In some cases growth of single macromolecule in crystall of monomer could be thermodynamically unfavourable which means that the growth of «bunches» fo chains is to be expected. The process is characterized with slow nucleation and autoacceleration of the reaction of the monomer-polymer boundary. At the same time it is supposed that at irradiation of monomer crystall there rise «hot» regions where chains grow very fast. If the «crytical» nucleus has to contain more than one macromolecule so after cooling down of such «hot» regions in the monomer crystall it would remain thermodynamically unstable polymer chain which could either depolymerize at repeated irradiation or after being annealed could be transformed into stable chains. These ideas were used for explanation of polymer yield «saturation» observed at solid state polymerization of some monomers.