

УДК 66.095.26:678.744

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
АКРОЛЕИНА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ. ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

*Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин*

В работе [1] показано, что при нагревании облученного в жидким азоте акролеина выше  $-120^{\circ}$  протекает пост-полимеризация. Изучена кинетика этого процесса в интервале от  $-119$  до  $-93^{\circ}$  и установлено, что процесс протекает в две стадии, причем первая стадия характеризуется значительно большей скоростью образования полимера, чем вторая. Скорость пост-полимеризации на первой стадии определяется температурой отжига образца перед облучением и уменьшается с ростом этой температуры (рис. 1).

Кинетика процессов пост-полимеризации, характеризующихся кривыми такого же типа, рассмотрена в работе [2] на основе представлений об анизотропном росте полимерных цепей. Согласно этим представлениям, дефекты кристаллической решетки мономера препятствуют образованию полимерных молекул.

В настоящее время установлено [3, 4], что скорость отжига дефектов, содержащихся в быстро охлажденном поликристаллическом образце, экспоненциально растет с температурой отжига. Если бы дефекты кристаллической решетки в твердом акролеине препятствовали росту полимерных цепей, скорость пост-полимеризации возрастала бы с повышением температуры предварительного отжига образцов. Однако в действительности наблюдается уменьшение скорости пост-полимеризации с температурой предварительного отжига (рис. 1). Поэтому кинетическая схема пост-полимеризации, предложенная в работе [2], не может быть использована при рассмотрении кинетики пост-полимеризации акролеина.

Можно полагать, что при достаточно высоких температурах полимерные цепи образуются в объеме кристаллической решетки мономера (ср. [5]). Этот процесс, несомненно, должен сопровождаться образованием напряжений и дефектов определенного типа. Легко показать, что уже образование димера в кристалле винильного мономера связано с возникновением в кристаллической решетке дефекта — вакансии диаметром около 1,5 Å, отделяющей активный центр растущей цепи от ближайшей

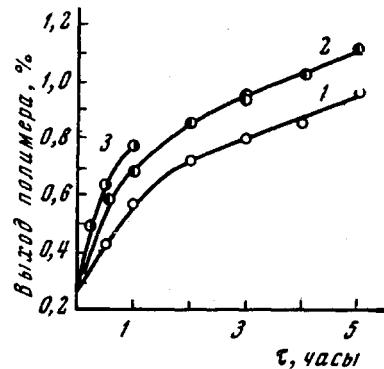


Рис. 1. Кинетические кривые пост-полимеризации при  $-93^{\circ}$  образцов акролеина, отожженных перед облучением при различных температурах:

1 —  $-130$ , 2 —  $-150$ , 3 —  $-160^{\circ}$  (методика отжига и облучения описана в работе [1]).  
 $t$  — продолжительность пост-полимеризации

к нему молекулы мономера. Для тримера соответствующая величина составляет уже, примерно, 3 Å и т. д. Заполнение этих вакансий, т. е. приближение молекул мономера к активному центру растущей цепи происходит в результате самодиффузии мономера.

Общеизвестно, что в жидкой фазе диффузионная константа скорости обычно значительно превышает константу скорости роста цепи [6]. Однако при переходе к твердофазному процессу положение меняется. В жидким состоянии коэффициент самодиффузии низкомолекулярных веществ имеет порядок  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек, а в твердом состоянии он гораздо ниже. Если исходить из известного соотношения [6]:

$$k_D \approx 10^{14} \cdot D, \quad (1)$$

где  $k_D$  — диффузионная константа скорости,  $D$  — коэффициент диффузии (или самодиффузии), то очевидно, что при  $k_p \approx 10^3$  л/моль·сек самодиффузия молекулы мономера к активному концу растущей цепи становится лимитирующей стадией реакции при  $D \leq 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек, а в случае  $k_p \approx 10^8$ – $10^9$  л/моль·сек — при  $D \leq 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек (см. работу [1]).

Коэффициент самодиффузии мономера в объеме кристаллической решетки можно оценить по уравнению

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации самодиффузии. Полагаем, что  $E = E_c$ , где  $E_c$  — энергия сублимации твердого мономера при температуре  $T$ . Энергия сублимации акролеина примерно равна 10,4 ккал/моль (рассчитана по данным работы [7]). В качестве оптимального значения  $D_0$  можно принять 1 см<sup>2</sup>/сек [8]. При этом  $D = 3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/сек при  $-100^\circ$ . Если  $D_0 = 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек [5], то  $D = 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/сек. Следовательно, лимитирующей стадией реакции пост-полимеризации твердого акролеина (как, впрочем, и любого другого ненасыщенного соединения) является самодиффузия мономера.

При вакансационном механизме самодиффузии и при условии, что концентрация вакансий равна их термодинамически равновесной концентрации, коэффициент самодиффузии определяется уравнением (2) или [5]:

$$D = D_0 \frac{N_{\text{равн}}}{N_0} \exp(-E''/RT), \quad (3)$$

где  $N_{\text{равн}}$  — число вакансий в единице объема в условиях термодинамического равновесия;  $N_0$  — число молекул в единице объема;  $E''$  — энергия активации диффузии вакансии

$$N_{\text{равн}} = N_0 \exp(-E'/RT), \quad (4)$$

где  $E'$  — энергия активации образования вакансий. Если же концентрация вакансий в образце превышает термодинамически равновесную, так что  $N \approx N_i \gg N_{\text{равн}}$ , коэффициент самодиффузии определяется уравнением:

$$D = D_0 \frac{N_i}{N_0} \exp(-E''/RT), \quad (5)$$

где  $N_i$  — число избыточных вакансий в единице объема.

Одним из способов получения кристаллов с избыточной (по отношению к термодинамически равновесной) концентрацией вакансий является закалка от высоких температур [4]. Очевидно, что в образцах акролеина, полученных замораживанием мономера в жидким азоте, должны в заметных количествах содержаться избыточные вакансии. Рост полимерной цепи в кристаллической решетке мономера также приводит, как было указано выше, к появлению избыточных вакансий. Можно полагать поэтому,

что к моменту начала пост-полимеризации в кристаллическом мономере области, в которых при температуре облучения ( $-196^{\circ}$ ) образовались полимерные цепи, характеризуются значительной концентрацией избыточных вакансий. При достаточно высоких температурах протекает отжиг этих вакансий, в ходе которого их концентрация непрерывно уменьшается, приближаясь к термодинамически равновесному значению.

Перемещение избыточных вакансий вызывает диффузионные перемещения молекул. Полное описание этого процесса с учетом зависимости коэффициента самодиффузии от времени пока не получено, однако ряд экспериментов свидетельствует о большой роли избыточных вакансий в процессах, скорость которых определяется скоростью диффузии или самодиффузии [4]. Выведем теперь кинетическое уравнение пост-полимеризации акролеина в твердом состоянии на основе представления о протекании этого процесса в диффузионной области.

**Стадия I. Быстрая пост-полимеризация за счет избыточных дефектов в кристаллическом мономере.** Рассмотрим кинетику пост-полимеризации акролеина на первой стадии на основе следующих предположений:

а) при температурах  $-100^{\circ}$  и ниже в начальный момент пост-полимеризации концентрация избыточных вакансий превышает их термодинамически равновесную концентрацию, так что  $N_{ii} \gg N_{равн}$ . В этом случае применимо уравнение (5), которое можно записать в виде

$$D_{ii} = D_0 \frac{N_{ii}}{N_0} \exp(-E''/RT), \quad (6)$$

б) одновременно с пост-полимеризацией протекает отжиг избыточных вакансий, скорость которого может быть описана [4] уравнением:

$$-\frac{dN_{ii}}{dt} = KN_{ii}, \quad (7)$$

откуда

$$N_{ii} = N_{ii}^0 \exp(-Kt). \quad (8)$$

Здесь  $N_{ii}^0$  — начальная концентрация избыточных вакансий;  $K$  — константа скорости отжига вакансий, не зависящая от  $N_{ii}$  и пропорциональная коэффициенту диффузии вакансии:

$$K = \gamma D', \quad (9)$$

где  $D' = D_0 \exp(-E'/RT)$ ;

в) концентрация растущих цепей  $[R]$  не изменяется в ходе пост-полимеризации.

Исходя из этих предположений и записывая скорость образования пост-полимера на стадии I в виде

$$\frac{dP_{ii}'}{dt} = k[R], \quad (10)$$

где  $k \approx 10^{14} D_{ii}$ , получаем для выхода пост-полимера следующее выражение:

$$P_{ii}' = K_1 [1 - \exp(-\gamma D' t)] \quad (11)$$

Здесь  $K_1 \approx 10^{14} \cdot [R] \cdot N_{ii}^0 / N_0 \gamma$ .

Таким образом, в отсутствие других механизмов перемещения молекул мономера предельный выход пост-полимера в указанных условиях будет определяться величиной  $K_1$ .

В рамках предложенной модели температурная зависимость скорости пост-полимеризации определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии избыточных вакансий  $D'$ . Следовательно, в рамках использованной модели энергия активации пост-полимеризации на первой стадии равна энергии активации диффузии вакансий  $E''$  и данные о температурной зависимости скорости пост-полимеризации позволяют определить энергию активации диффузии вакансий в кристалле мономера.

**Стадия II. Пост-полимеризация кристаллического мономера, характеризующегося термодинамически равновесной концентрацией вакансий.** Коэффициент самодиффузии в результате перемещения в кристалле термодинамически равновесных вакансий (уравнение (2))  $D = D_0 \exp(-E/RT) = D_0 \exp[-(E' + E'')/RT]$ . Используя уравнение (10), получаем:  $P_{\text{п}}'' = K_2' \exp(-E/RT) \cdot t = K_2' \exp[-(E' + E'')/RT] \cdot t$  или

$$P_{\text{п}}'' = K_2 t, \quad (12)$$

где  $K_2' \approx 10^{14} [\text{R}] D_0$  и  $K_2 \approx 10^{14} [\text{R}] D$ .

Следовательно, выход пост-полимера линейно растет со временем. Энергия активации пост-полимеризации на этой стадии равна энергии активации самодиффузии кристаллического мономера.

**Кинетическое уравнение пост-полимеризации. Некоторые общие замечания.** Суммарная скорость пост-полимеризации:

$$\frac{dP_{\text{п}}}{dt} = \frac{dP_{\text{п}}'}{dt} + \frac{dP_{\text{п}}''}{dt}, \quad (13)$$

откуда для суммарного выхода пост-полимера получаем, используя уравнения (11) и (12):

$$P_{\text{п}} = P_{\text{п}}' + P_{\text{п}}'' = K_1 [1 - \exp(-\gamma D' t)] + K_2 t \quad (14)$$

При температурах порядка  $-100^\circ$  и ниже  $P_{\text{п}}' \gg P_{\text{п}}''$  и  $P_{\text{п}} \approx P_{\text{п}}'$ , так что выход пост-полимера стремится к пределу, определяемому величиной  $K_1$ . При более высоких температурах после отжига избыточных вакансий скорость реакции уменьшается в соответствии с уменьшением коэффициента самодиффузии от величины, определяемой уравнением (6), до величины, определяемой термодинамически равновесной концентрацией вакансий.

Численные значения  $N_{\text{п}}^0$ ,  $K$  и  $\gamma$ , а также значения коэффициентов самодиффузии и  $D_0$  можно рассчитать из полученных экспериментальных данных.

Определим вначале  $D_0$ . Скорость пост-полимеризации при  $-93^\circ$  на второй стадии процесса  $dP_{\text{п}}''/dt$  равна  $0,08\%/\text{час}$  или  $4 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/\text{л}\cdot\text{сек}$  (рис. 1);

$$\frac{dP_{\text{п}}''}{dt} = 10^{14} [\text{R}] \cdot D \quad (15)$$

Можно, по-видимому, принять, что концентрация активных центров пост-полимеризации по порядку величины близка к концентрации свободных радикалов в образце при данной температуре. Тогда из данных, приведенных на рис. 2, следует, что  $[\text{R}] \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$  (доза облучения в жидком азоте около  $18 \text{ Mrad}$ ). Следовательно,  $D = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$ , откуда  $D_0 = 1,6 \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Начальная скорость пост-полимеризации при  $-100^\circ$ ,  $dP_{\text{п}}'/dt = 0,195 \text{ моль}/\text{л}\cdot\text{час} \approx 10^{-5} \text{ моль}/\text{л}\cdot\text{сек}$  (рис. 3). Из уравнения (10) находим:  $D_{\text{п}} = 3,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Так как  $E'' = 7,3 \text{ ккал}/\text{моль}$  [1] и  $D_0 = 1,6 \text{ см}^2/\text{сек}$ , из уравнения (6) получаем:  $N_{\text{п}}^0 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При этой же температуре равновесная концентрация вакансий  $N_{\text{равн}} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ;  $K_1 = 0,068 \text{ моль}/\text{л}$ , откуда  $\gamma = 5 \cdot 10^5$ .

Дислокации являются главными стоками для дефектов, расположенных в объеме кристалла [4]. Если полагать, что в кристалле имеется  $N_d$  дислокационных линий на единицу площади и каждая дислокация изображается бесконечно длинным цилиндром, поглощающим дефекты, то можно показать [4], что  $\gamma \approx N_d$ . Таким образом, можно полагать, что для акролеина плотность дислокаций составляет примерно  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , что является вполне приемлемым значением.

Можно думать, что изложенная кинетическая схема применима не только к пост-полимеризации акролеина, но и к низкотемпературной пост-

полимеризации других мономеров. В частности, ее следует использовать для объяснения закономерностей пост-полимеризации акрилонитрила, установленных в работе [9].

Несомненно, что допущения, сделанные при выводе уравнения (11), приводят к весьма упрощенной картине отжига дефектов в кристалле мономера, содержащем растущие полимерные цепи; однако они позволяют,

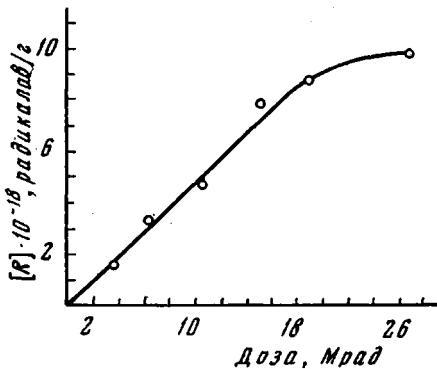


Рис. 2

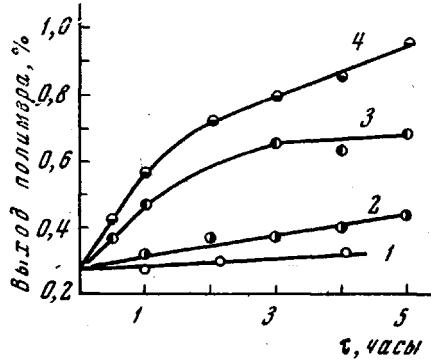


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика накопления радикалов в акролеине при  $-196^{\circ}$  (мощность дозы  $1800 \text{ rad/сек}$ )

Рис. 3. Кинетические кривые пост-полимеризации акролеина (мономер отожжен перед облучением при  $-130^{\circ}$ ) при различных температурах:  
1 —  $-119$ , 2 —  $-110$ , 3 —  $-100$ , 4 —  $-93^{\circ}$ .  $\tau$  — продолжительность пост-полимеризации

в соответствии с экспериментальными результатами, объяснить характер кинетических кривых и лимитирующую роль диффузии в реакции пост-полимеризации.

**Об энергии активации объемной самодиффузии в кристаллическом акролеине.** Полагая, что стадией, лимитирующей скорость пост-полимеризации в твердом состоянии, является диффузия молекулы мономера к активному центру растущей цепи, приходим к выводу о равенстве энергий активации пост-полимеризации на стадии II и самодиффузии в кристаллическом мономере. Следовательно, величина  $E = E' + E''$  есть энергия активации самодиффузии мономера. Определив  $E''$  по температурной зависимости скорости пост-полимеризации на стадии I, по разности находим  $E' \cdot E'' = 7,3$  и  $E = 14,0 \text{ ккал/моль}$ . Отсюда  $E' = 6,7 \text{ ккал/моль}$ .

Так как энергия сублимации акролеина  $E_c = 10,4 \text{ ккал/моль}$ ,  $E/E_c = 1,33$ . Полученное значение  $E/E_c$  можно сравнить с соответствующей величиной для акриламида. Энергия активации пост-полимеризации акриламида равна примерно  $25 \text{ ккал/моль}$  [10], а энергия его сублимации —  $18,5 \text{ ккал/моль}$  [7]. Следовательно, их отношение также равно 1,33. Данные об энергиях активации на разных стадиях пост-полимеризации других мономеров в настоящее время отсутствуют (кинетические кривые пост-полимеризации акрилонитрила, приведенные в работе [9], свидетельствуют о двухстадийности этого процесса при достаточно высоких температурах, однако значения энергии активации пост-полимеризации в этой работе не приведены), но можно думать, что их накопление в ходе дальнейших исследований приведет к созданию более подробной кинетической модели пост-полимеризации в твердой фазе и будет способствовать более полному выяснению роли самодиффузии мономера в этом процессе.

В металлах энергия активации образования вакансий приблизительно равна энергии активации их перемещения, т. е.  $E' \approx E''$  [4]. Это справедливо, по-видимому, и для молекулярных кристаллов [8]. Значение  $E'$  и  $E''$  для акролеина, полученные в настоящей работе, также примерно одинаковы. Разница между ними, равная  $0,6 \text{ ккал/моль}$ , находится, по-видимо-

му, в пределах ошибки эксперимента. Таким образом, результаты исследования кинетики пост-полимеризации в твердой фазе позволяют определить как энергию активации самодиффузии в твердом мономере, так и энергию активации образования и диффузии вакансий (при условии справедливости введенных выше предположений). Этот метод значительно проще обычно используемых для этой цели методов (ЯМР, метода мечевых атомов, калориметрии и др. [4, 8]) и позволяет определять одновременно  $E$ ,  $E'$  и  $E''$ , что невозможно в случае других методов. Однако для подтверждения возможности расчета энергий активации самодиффузии мономера, образования и диффузии вакансий в кристаллических мономерах по данным о кинетике пост-полимеризации в твердой фазе и обобщения изложенных выше представлений необходимо, конечно, провести дополнительные исследования.

Полученные в работе данные позволяют вычислить энтропию активации самодиффузии кристаллического акролеина,  $\Delta S^\neq$ . Отличие найденного экспериментально значения  $D_0$  ( $1,6 \text{ см}^2/\text{сек}$ ) от теоретического значения ( $\sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$  [8]) объясняется отличием от нуля энтропии активации самодиффузии. Исходя из указанных величин, получаем, что  $\exp(\Delta S^\neq/R) \approx 10^4$ , откуда  $\Delta S^\neq = 18 \text{ энтр. ед.}$

### Выводы

1. Рассмотрены экспериментальные результаты исследования кинетики пост-полимеризации гамма-облученного при  $-196^\circ$  акролеина. Введено представление о протекании реакции пост-полимеризации в диффузионной области. Выведено кинетическое уравнение этого процесса.

2. Вычислены коэффициент самодиффузии,  $D_0$ , энтропия активации самодиффузии, концентрация избыточных вакансий и плотность дислокаций в кристаллическом акролеине, а также энергии активации образования и диффузии вакансий в твердом мономере.

3. Предлагается использовать реакцию пост-полимеризации в твердом состоянии для определения параметров самодиффузии в кристаллическом мономере.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
30 IV 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Финкельштейн, Диссертация, 1968.
2. А. А. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколовая, Докл. АН СССР, 161, 373, 1965.
3. Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, Изд-во иностр. лит., 1962.
4. А. Дамаск, Дж. Диис, Точечные дефекты в металлах, изд-во «Мир», 1966.
5. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 174, 887, 1967.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
7. А. Bondi, J. Chem. Engng Data, 8, 371, 1963.
8. G. M. Hood, J. N. Sherwood, J. Chem. Phys., 63, 121, 1966.
9. R. Bensasson, A. Dworkin, R. Marx, J. Polymer Sci., C4, 881, 1963.
10. B. BaySal, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo, J. Polymer Sci., 44, 413, 1960.

### LOW TEMPERATURE RADIATION POLYMERIZATION OF ACROLEIN IN SOLID STATE POST-POLYMERISATION

*E. I. Finkel'shtein, A. D. Abkin*

### Summary

Kinetics of solid-state post-polymerization of acrolein  $\gamma$ -irradiated at  $-196^\circ$  have been considered. The reaction has been proposed to be diffusion-controlled and kinetic equation for post-polymerization has been derived. Self-diffusion coefficient  $D_0$ , self-diffusion enthalpy of activation, concentration of excess vacancies and activation energies of rising and diffusion of vacancies in the solid monomer have been calculated. Solid state post-polymerization is proposed to be used for determination of self-diffusion parameters in crystalline monomer.