

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 6

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.26

#### О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*E. I. Финкельштейн*

В ряде работ было показано, что энергия активации радиационной полимеризации определенных мономеров в твердом состоянии при низкой температуре близка к нулю [1—3]. Осуществление такого процесса возможно в дислокациях облучаемого кристалла, где близка к нулю энергия активации самодиффузии [4].

Полученные к настоящему времени данные [3, 5] позволяют утверждать, что полимеризация протекает в момент облучения и что соответствующая энергия активации очень мала (во всяком случае, меньше 500 ккал/моль, так как иначе время образования макромолекулы превышало бы продолжительность эксперимента, особенно при температуре жидкого гелия).

Существуют различные представления о природе растущих цепей в таких реакциях. Так, наряду с указаниями на ионный механизм низкотемпературных реакций полимеризации в твердой фазе [2], высказывается мнение о радикальной природе этих процессов [6]. В последнее время экспериментально установлен анионный механизм полимеризации акрилонитрила [7] и катионный механизм полимеризации тетрафторэтилена [3] в твердой фазе.

Отсутствие энергии активации реакций с участием катионов в газовой фазе показано экспериментально [8]. Однако значения энергии активации ионных реакций полимеризации в жидкой фазе составляют несколько ккал/моль [9—12]. Представляет интерес рассмотрение возможных причин наличия энергии активации ионных реакций в жидком состоянии и отсутствия ее в газовой и твердой фазах, тем более, что энергии активации радикальных реакций полимеризации в твердом состоянии значительны [13].

Энергии активации радикальных реакций роста цепи для различных мономеров хорошо известны [14], а энергии активации реакций присоединения радикалов к двойной углерод-углеродной связи в газовой фазе рассчитаны также теоретически различными методами [14—16]. Полученные значения близки к экспериментальным и составляют несколько ккал/моль. Нет оснований полагать, что энергия активации радикального присоединения может уменьшиться при протекании процесса в твердой фазе. Теоретическое рассмотрение изменения энергии реагирующей системы в ходе безактивационной ионной реакции присоединения не было проведено. Поэтому, наряду с рассмотрением соотношения между значениями кажущейся энергии активации в жидкой и твердой фазах, целесообразно, хотя бы в рамках простейшей модели, рассмотреть возможность и причины исчезновения потенциального барьера в ионных реакциях роста цепи. Так как в полуэмпирических вариантах метода МО не учитывается отталкивание электронов, в данной работе для оценки энергии активации использован графический метод Эванса [15].

На рис. 1 приведены результаты, полученные графическим методом для радикальной и ионной реакций. Кривая начального состояния для реакции

$$\geq C \cdot + C = C \text{ рассчитана по уравнению [17]:}$$

$$E = -A / r^6 + B \exp(-ar), \quad (1)$$

где  $r$  — межатомное расстояние;  $A = 358 \text{ ккал/моль} \cdot \text{\AA}$ ,  $B = 4,2 \cdot 10^4 \text{ ккал/моль}$  и  $a = 3,58 \text{ \AA}^{-1}$ .

Так как предполагается, что в понижении энергии активации ионной полимеризации в твердой фазе существенную роль играет ион-дипольное

взаимодействие [2], кривая начального состояния для ионной реакции рассчитана с учетом электростатического взаимодействия (ион-дипольного и поляризационного) иона с полярной молекулой (использованы дипольный момент и поляризуемость молекулы акрилонитрила ( $3,88 D$  и  $5,55 \text{ \AA}^3$ , соответственно), наиболее полярного из обычных винильных мономеров). При этом величины  $A$ ,  $B$  и  $a$  те же, что и в уравнении (1), поскольку можно полагать, что они определяются лишь природой взаимодействующих атомов [18]. Полученные кривые расположены относительно кривой конечного состояния так, что тепловой эффект реакции составляет  $22,5 \text{ ккал/моль}$  [14].

Кривые потенциальной энергии исходной системы и продукта пересекаются в области  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$ . Чтобы получить энергию в этом состоянии, необходимо для каждого случая определить энергию сопряжения и вычесть эту величину из энергии, соответствующей точке пересечения. Энергию сопряжения реакции можно определить по формуле Лондона [14]. Полученная величина равна  $13,8 \text{ ккал/моль}$ .

Для определения энергии сопряжения при  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  в случае ионной реакции предположим, что доля энергии в этом состоянии от энергии сопряжения в конечном состоянии одинакова для аллильного радикала и аллильного иона. Энергия сопряжения аллильного радикала составляет примерно  $30$ , а иона (катиона или аниона)  $60 \text{ ккал/моль}$  [19]. Поэтому энергию сопряжения для ионной реакции в состоянии с  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  принимаем равной  $27,6 \text{ ккал/моль}$ . Графический расчет показывает, что энергия активации присоединения метильного радикала к двойной связи равна  $8 \text{ ккал/моль}$ , а в соответствующей ионной реакции энергия системы при  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  на  $7,5 \text{ ккал/моль}$  меньше энергии начального состояния, т. е. реакция протекает без энергии активации. Использованный метод приводит к одинаковым энергиям системы для катионного и анионного процессов.

Полученный результат весьма схематичен, однако он позволяет предположить, что резкое возрастание энергии сопряжения в ионной реакции

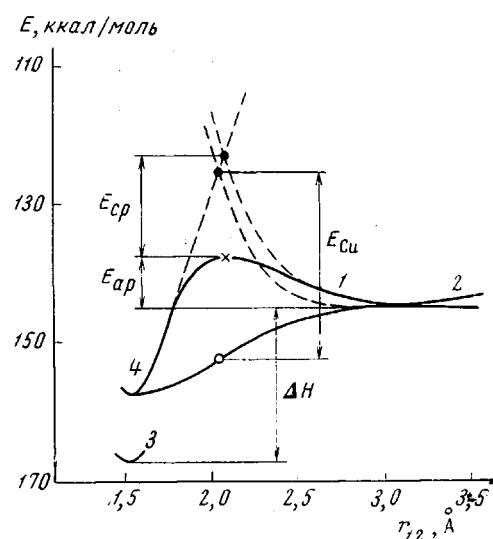


Схема графического расчета энергии активации радикальной и ионной реакций присоединения к двойной связи:

1 — потенциальная энергия начального состояния для радикальной реакции; 2 — для ионной реакции; 3 — конечное состояние; 4 — потенциальная энергия продукта в переходном состоянии;  $\times$  — переходное состояние радикальной реакции;  $\circ$  — состояние ионной реакции, соответствующее пересечению кривых потенциальной энергии начального состояния и продукта;  $E_{cp}$  — энергия сопряжения в переходном состоянии радикальной реакции;  $E_{ci}$  — энергия сопряжения в состоянии ( $\circ$ ) ионной реакции;  $E_{ar}$  — энергия активации радикального присоединения

ния в переходном состоянии радикальной реакции [14]. Полученная величина равна  $13,8 \text{ ккал/моль}$ . Для определения энергии сопряжения при  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  в случае ионной реакции предположим, что доля энергии в этом состоянии от энергии сопряжения в конечном состоянии одинакова для аллильного радикала и аллильного иона. Энергия сопряжения аллильного радикала составляет примерно  $30$ , а иона (катиона или аниона)  $60 \text{ ккал/моль}$  [19]. Поэтому энергию сопряжения для ионной реакции в состоянии с  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  принимаем равной  $27,6 \text{ ккал/моль}$ . Графический расчет показывает, что энергия активации присоединения метильного радикала к двойной связи равна  $8 \text{ ккал/моль}$ , а в соответствующей ионной реакции энергия системы при  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  на  $7,5 \text{ ккал/моль}$  меньше энергии начального состояния, т. е. реакция протекает без энергии активации. Использованный метод приводит к одинаковым энергиям системы для катионного и анионного процессов.

Полученный результат весьма схематичен, однако он позволяет предположить, что резкое возрастание энергии сопряжения в ионной реакции

по сравнению с радикальной может привести к исчезновению потенциального барьера как в катионной, так и в анионной реакциях роста цепи.

Константы скорости безактивационных реакций катионов в газовой фазе имеют порядок  $10^{10} - 10^{12}$  л/моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup> [20]. Такие константы скорости, как известно, характерны и для других реакций, не требующих энергии активации [21]. Недавно были определены также константы скорости некоторых реакций термолизованных отрицательных ионов в газовой фазе [22]. Оказалось, что эти константы столь же велики как и константы скорости соответствующих положительных ионов (порядка  $10^{10} - 10^{11}$  л·моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>). Можно полагать поэтому, что реакции присоединения с участием отрицательных ионов также являются безактивационными.

Все это приводит к выводу о том, что существование энергетических барьеров в ионных реакциях полимеризации в жидкой фазе обусловлено влиянием факторов, связанных со спецификой жидкого состояния, например участием в этих процессах ионных пар и сольватацией активных центров. При отсутствии сольватации температурная зависимость скорости безактивационных жидкофазных реакций определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии [23].

В работах [11, 12, 24] изучены реакции жидкофазной радиационной полимеризации различных мономеров по свободноионному механизму. Температурная зависимость скорости этих реакций, в общем, слаба, и суммарная энергия активации не превышает 2 ккал/моль; исключение составляет изобутилвиниловый эфир, для которого получено значение 6,6 ккал/моль [11, 24]. Исходя из отсутствия энергии активации элементарного акта роста цепи при полимеризации на свободных ионах, можно полагать, что существование температурной зависимости скорости реакций жидкофазной радиационной полимеризации на свободных ионах обусловлено эффектами сольватации и диффузии. Наблюдаемая в этом случае энергия активации не является энергией активации собственно процесса полимеризации.

Иначе обстоит дело при радиационной полимеризации в твердой фазе, где реакция, по-видимому, протекает в областях протяженных дефектов кристаллической решетки мономера [4]. Инициирующие центры, возникающие под действием излучения, представляют собой свободные ионы. Когда такой активный центр образуется в дислокации, его взаимодействие с соседней молекулой мономера с образованием димера, по-видимому, не встречает затруднений и не требует энергии активации. В результате возникающей при образовании димера деформации создаются условия для безактивационного роста полимерной цепи [4]. Действительно, под действием излучения в кристалле образуются экзитоны, мигрирующие к различным дефектам решетки [25], в том числе и к дислокациям. В этих участках энергия экзитонов, по-видимому, превращается в энергию фононов [26]. При достаточно большой вероятности протекания этого процесса самодиффузия в дислокациях будет осуществляться за счет энергии излучения \*. При этом становится возможным безактивационный рост полимерных цепей в дислокациях по ионному механизму. Наблюдаемая энергия активации равна нулю, и процесс может протекать даже при температуре жидкого гелия.

Изложенные соображения приводят к выводу о том, что характерной чертой реакции радиационной полимеризации на свободных ионах должно быть уменьшение наблюдаемой энергии активации при переходе от жидкой фазы к твердой. Вероятно также, что сам факт уменьшения энергии активации при переходе от жидкофазной радиационной полимеризации к твердофазной может служить указанием на ионную природу этой реакции.

\* После направления этой работы в печать были опубликованы статьи Бэмфорда с сотр. (C. H. Bamford, A. Bibby, G. C. Fastmond, Polymer, 9, 629, 645, 653, 1968), в которых предлагается сходный механизм для объяснения некоторых закономерностей фотополимеризации кристаллической метакриловой кислоты.

В заключение выражаю благодарность А. Д. Абкину за постановку проблемы и обсуждение результатов и А. А. Арест-Якубовичу за ценные замечания.

### Выводы

1. Графическим методом Эванса оценено изменение энергии системы в ходе ионной реакции присоединения. Предполагается, что значительное возрастание энергии сопряжения по сравнению с радикальной реакцией может привести к исчезновению потенциального барьера как в катионной, так и в анионной реакциях рассмотренного типа.

2. Предложена общая схема радиационной полимеризации в твердом состоянии при низких температурах. Согласно этой схеме, полимерные цепи образуются по ионному механизму в дислокациях облучаемого кристалла, где активационный барьер самодиффузии снимается за счет энергии излучения в результате превращения энергии экстонов в энергию колебаний кристаллической решетки. Наблюдаемая энергия активации близка к нулю, и реакция может протекать даже при температуре жидкого гелия.

3. Характерной чертой реакции радиационной полимеризации на свободных ионах должно быть уменьшение наблюдаемой энергии активации при переходе от жидкой фазы к твердой.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
22 XII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколов, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Докл. АН СССР, **147**, 395, 1962.
2. Г. Н. Герасимов, М. А. Брук, В. Ф. Громуров, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, А. В. Матвеева, И. В. Черняк, Докл. АН СССР, **174**, 386, 1967.
3. М. А. Брук, Диссертация, 1967.
4. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, **174**, 887, 1967.
5. Е. И. Финкельштейн, Э. Я. Горбатов, И. В. Черняк, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **B10**, 397, 1968.
6. И. М. Баркалов, Д. А. Гареева, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **8**, 1140, 1966.
7. M. Bodard, R. Magx, Докл. на Симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
8. P. Kebarle, A. M. Hogg, J. Chem. Phys., **42**, 668, 1965.
9. А. А. Арест-Акубович, В сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966.
10. T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 796, 1967.
11. M. A. Bonin, M. L. Calvert, W. L. Miller, F. Williams, J. Polymer Sci., **B2**, 143, 1964.
12. M. A. Bonin, W. R. Busler, F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 199, 1965.
13. М. А. Брук, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
15. M. C. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman, J. Polymer Sci., **3**, 866, 1948.
16. М. В. Базилевский, Докл. АН СССР, **172**, 881, 1967.
17. А. И. Китайгородский, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **63**, 9, 1966.
18. К. В. Мирская, Диссертация, 1966.
19. J. Halpern, J. Chem. Phys., **20**, 744, 1952; A. Popple, J. phys. Chem., **61**, 6, 1957.
20. P. W. Lampre, J. L. Franklin, F. L. Field, In Progress in Reaction Kinetics, N. Y., 1961.
21. Р. Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966.
22. F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, A. L. Schmeltekopf, J. Chem. Phys., **45**, 1844, 1966.
23. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, изд-во «Мир», 1966.
24. F. Williams, K. Hayashi, K. Ueno, K. Hayashi, S. Okamura, Trans. Faraday Soc., **63**, 1501, 1967; H. Yamada, F. Williams, K. Hayashi, Trans. Faraday Soc., **63**, 376, 1967.
25. А. С. Давыдов, Успехи физ. наук, **82**, 393, 1964.
26. Дж. Динс, Дж. Виньярд, Радиационные эффекты в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1960.