Том XIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1971 № 2

УДК 541.64

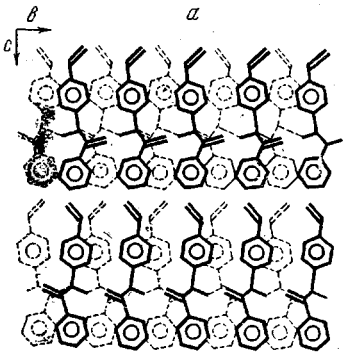
НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Д. Абкин, Г. Н. Герасимов

Благодаря обширным исследованиям твердофазной полимеризации в последнее время удалось выяснить основные особенности этого процесса. Было установлено, что во всех случаях полимерные цепи растут вблизи протяженных дефектов кристалла, где перемещение молекул, необходимое для образования полимерной цепи, сопряжено с наименьшими затратами энергии. Полимеризация в кристалле, в этом уже нет никакого сомнения, принципиально отличается от полимеризации в жидкости тем, что структура, пространственное строение и конформация полимерной цепи существенно зависят от расположения молекул в кристаллической решетке. Особенно ярким примером, свидетельствующим о влиянии решетки на реакцию роста цепи, является образование ориентированных полимерных цепей с упорядоченным расположением звеньев. Впервые анизотропный рост полимерной фазы в процессе полимеризации кристаллических ненасыщенных мономеров был обнаружен при исследовании термической твердофазной полимеризации *п*-ацетамидо- и *п*-бензамидостирола [1]. Недавно японские исследователи сообщили о возникновении полимерных монокристаллов при фотохимической циклополимеризации некоторых кристаллических дивинильных соединений [2—4]. В кристаллах *п*-диэтинилбензола рост полимерных цепей под действием УФ- или ионизирующего излучения также происходит только в определенном кристаллографическом направлении [5]. Характер развития полимерной фазы в твердом мономере, по-видимому, до некоторой степени зависит от способа инициирования. Например, в процессе радиационной полимеризации кристаллического акриламида образуется изотропный атактический полимер [6, 7], а под действием УФ-излучения в присутствии Cl_2 вырастают ориентированные макромолекулы [8]. Однако в основном строение и конформация полимерной цепи определяются температурой полимеризации. Как показывают многочисленные факты, влияние кристаллической решетки на реакцию роста цепи особенно проявляется при низких температурах, поскольку затормаживается вращение молекул [4, 9, 10]; поэтому низкотемпературная полимеризация всегда привлекала большое внимание исследователей. Полимеризация под действием излучения протекает в значительной степени за счет энергии излучения, в результате в некоторых случаях удается осуществить синтез полимера при температурах, близких к абсолютному нулю.

В данной работе обсуждаются, с учетом новых экспериментальных данных, различные гипотезы, предложенные в свое время для объяснения особенностей твердофазной полимеризации, и высказываются некоторые новые соображения о механизме этой реакции. Статья посвящена исключительно полимеризации соединений с π-электронными связями.

Гипотеза о «заготовках». Перемещение молекул кристалла в процессе роста цепи. Наиболее подробно исследовано образование ориентированных макромолекул в кристалле *п*-бензамидостирола [1]. Размещение молекул в кристаллической решетке показано на рис. 1. Как видно из этого рисунка, кристалл состоит из цепей, внутри которых молекулы соединены водородными связями N — H...O = C; группы NH располагаются в плоскости *в* — *с*. В ходе полимеризации при температурах ниже 120° (температура стеклования T_c полимера) взаимная ориентация групп NH и плоскость расположения этих групп не меняются вплоть до высоких степеней превращения (~80%). Рост макромолекул происходит, вероятнее всего, в направлении оси *в*, так что две параллельные цепи молекул мономера в кристалле соединяются между собой (рис. 1, *б*), причем молекулы практически не перемещаются в направлении роста полимерной цепи. Реакция состоит в согласованном вращении молекул мономера; в результате внутри макромолекулы сохраняется та же система водородных связей, что и в цепи молекул кристалла [1]. Как показывают данные работы [1], возникающая конформация макромолекул поли-*п*-бензамидостирола не соответствует минимуму потенциальной энергии для полимерной цепи в кристалле мономера. Такова особенность и других процессов анизотропной полимеризации в кристалле [3], которые, очевидно, являются неравновесными. Винильные группы молекул, участвующих в полимеризации *п*-бензамидостирола, смещаются относительно узлов решетки примерно на 2 Å (рис. 1). В обычных условиях перемещение молекул на такое расстояние связано с разрушением исходной решетки и протекает хаотически (например, фазовые переходы первого рода [11, 12]). Есть основания считать, что коллективное движение молекул мономера при полимеризации обусловлено обменом энергии между молекулами, образующими заготовку полимерной цепи, в частности, переходом энергии, выделяющейся при реакции, в энергию движения молекул.



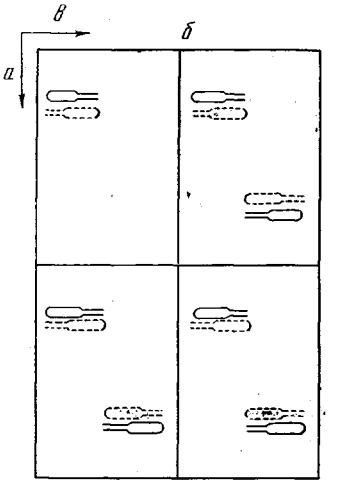


Рис. 1. Расположение молекул в кристалле *п*-бензамидостирола:

а — проекция на плоскость *в* — с; молекулы нижнего слоя, изображенные пунктиром, отстоят от молекул верхнего слоя на 4 Å; *б* — проекция на плоскость *а* — *в*; молекулы нижнего слоя, представленные пунктирными линиями, сдвинуты для наглядности относительно верхнего слоя. Расстояние между слоями — 14 Å

Неравновесный рост полимерной цепи в кристалле рассмотрен нами на примере линейной системы молекул, изображенной на рис. 2. Принципиальная особенность этой модели состоит в том, что движение молекул происходит перпендикулярно направлению роста полимерной цепи. При этом молекулы нижней цепи заготовки заполняют промежутки между

молекулами верхней цепи. В линейной заготовке перемещение молекул должно происходить в направлении роста цепи, что, вероятнее всего, приведет к разрыву заготовки и возникновению значительного барьера, препятствующего росту цепи. Предположим, что в условиях термодинамического равновесия со средой (минимум потенциальной энергии) рост цепи происходит при перемещении центра тяжести молекулы M_{n+1} в плоскости рисунка в направлении $\vec{R}^{n}_{n+1}$ (рис. 2). В процессе перемещения молекула совершает вращательные качания в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка и проходящей через ось молекулы *. Химическая связь между молекулами образуется тогда, когда расстояние между концевыми атомами становится равным r_0, угол между образующейся связью и осью молекулы γ_0, а угол между осями молекул — φ_0. Угол φ_0 считается малым, а $\cos\gamma_0 = \frac{-(R_0 - 2l_0)}{r_0}$,

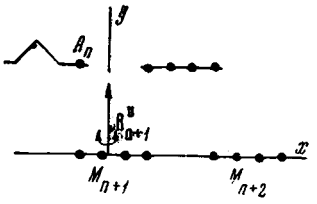


Рис. 2. Модельная система линейных молекул (см. текст)

где R_0 — расстояние между центрами молекул, расположенных вдоль оси x, и l_0 — длина молекулы. Для простоты примем, что верхняя цепь (рис. 2) неподвижна, а движутся только молекулы нижней цепи. Поскольку положение звеньев образующейся макромолекулы относительно плоскости рисунка не определено, а задано только абсолютное значение угла φ, в обычных условиях возникает полимерная цепь с неупорядоченным расположением звеньев.

Рассмотрим теперь реакцию полимеризации с учетом передачи энергии от реакционного комплекса к остальным молекулам системы. В соответствии с законом сохранения импульса

$$\sum_{j=n+1}^{N} (P_y)_j = (P_y)^0_{n+1}$$
$$\sum_{j=n+1}^{N} (P_x)_j = 0, \qquad (1)$$

где $(P_x)_j$ и $(P_y)_j$ — проекции импульса P_j молекулы j на оси x и y после передачи энергии от реагирующей пары $A_n - M_{n+1}$ к молекулам системы. Аналогичным образом можно записать условие сохранения момента импульса при вращении

$$\sum_{j=n+1}^{N} (W_\varphi)_j = (W_\varphi)^0_{n+1}, \qquad (2)$$

где $(W_\varphi)_j$ — проекция момента импульса W_j молекулы j на ось вращения y после передачи энергии; $(P_y)^0_{n+1}$ и $(W_\varphi)^0_{n+1}$ — проекции импульса и момента импульса молекулы $n+1$ на ось y до передачи энергии. Заметим, что нумеруются только молекулы нижней цепи (рис. 2). Как мы увидим в дальнейшем, энергия, выделяющаяся в процессе реакции, передается только молекулам, непосредственно связанным с реакционным комплексом.

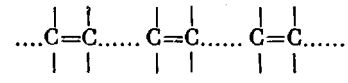
* В плоскости рис. 2 молекулы не вращаются. Отсутствие такого вращения в данной модели соответствует обычному представлению об абсолютной жесткости (по отношению к тепловому движению) валентных углов полимерной цепи на всем пути реакции.

Передача энергии в нашей системе происходит тогда, когда направление движения M_{n+1} уже не может измениться*. Таким образом,

$$P^0_{n+1} - P_{n+1} = (P_y)_{n+2}$$
$$W^0_{n+1} - W_{n+1} = (W_\varphi)_{n+2} \qquad (3)$$

В рассматриваемой модели условия передачи энергии не меняются в процессе роста цепи. Таким образом, если энергия, переходящая от реакционного комплекса к системе, достаточна для преодоления потенциального барьера реакции роста цепи, то система молекул, изображенная на рис. 2, превратится в полимерную цепь с упорядоченным расположением звеньев — все звенья цепи будут расположены по одну сторону от плоскости рисунка.

Гипотеза о развитии полимерной цепи в кристалле за счет энергии, выделяющейся при полимеризации, была впервые сформулирована Семеновым, который предполагал, что в линейном кристалле при заготовке типа



полимеризация сводится к перераспределению электронной плотности между молекулами [13]. Энергия, выделяющаяся в ходе присоединения молекулы мономера к активному центру, расходуется на возбуждение π-электронов соседней молекулы мономера; таким образом, в системе возникает энергетическая цепная реакция. Согласно расчетам, проведенным в работе [14], потенциальный барьер реакции электронно-возбужденной молекулы с активным центром близок к нулю, так что в модельной системе, предложенной Семеновым, вслед за первичным актом роста может протекать быстрая безактивационная полимеризация молекул заготовки**.

В гипотезе Семенова вообще не рассматривался вопрос о движении молекул кристалла в процессе полимеризации. Между тем, расстояние между соседними молекулами кристалла, как известно, в несколько раз превышает длину химической связи в полимерной цепи, так что образование полимерной цепи связано со значительным перемещением молекул. Именно поэтому рост цепи ускоряется вблизи дефектов кристалла. Каргин и Кабанов с сотр. [18] указывали, что значительное увеличение скорости полимеризации при некоторых фазовых переходах (кристаллизация стекла, плавление) связано с особым состоянием пограничных слоев между фазами, где высокая подвижность молекул сочетается с их упорядоченным расположением. Количественный анализ процесса твердофазной полимеризации ненасыщенных мономеров с учетом диффузии молекул дан в работах Финкельштейна и Абкина [19—21]. В этих работах предлагается гипотеза, согласно которой диффузия молекул кристалла в процессе полимеризации рассматривается как диффузия по вакансиям, причем принимается во внимание микронеоднородный характер реального кристалла, содержащего участки с различной подвижностью молекул. При температурах, существенно ниже температуры плавления кристалла, основную роль в процессе полимеризации играют дислокационные линии. Вблизи этих линий концентрация вакансий не зависит от температуры и на несколько порядков

* Заметим, что при движении M_{n+1} по координате реакции остальные молекулы считаются неподвижными.

** Изложенные выше представления о твердофазной полимеризации обычно называют «экситонной» теорией. В работах [15—17], опубликованных в 1962—1964 гг., японские исследователи предложили «электронную» теорию радиационной полимеризации, согласно которой рост цепи также заключается в перераспределении электронной плотности между молекулами и происходит при ионизации заготовки, когда энергия ионизированного состояния $\geqslant E_p^{\neq} N$, где $E_p^{\neq}$ — энергия активации реакций роста и N — длина цепи.

превышает концентрацию вакансий в объеме кристалла [20]; энергия активации диффузии вдоль дислокации равна энергии активации ($E_п^{\neq}$) перескока молекулы в соседнюю с ней вакансию. Полимерная цепь растет вдоль дислокационной линии; энергия активации роста цепи ($E_р^{\neq}$) равна $E_п^{\neq}$, при $E_п^{\neq} > E_{пр}^{\neq}$; если $E_р^{\neq} < E_{пр}^{\neq}$, то $E_р^{\neq} = E_{пр}^{\neq}$ ($E_{пр}^{\neq}$ — энергия активации присоединения к активному центру). В кристаллической решетке, окружающей полимерную цепь, возникают значительные напряжения, которые вызывают образование новых дислокаций; таким образом, процесс полимеризации может распространяться по всему кристаллу [20]. Гипотеза Финкельштейна и Абкина позволяет объяснить многие кинетические особенности твердофазной полимеризации. В то же время эта гипотеза оставляет в стороне вопрос о влиянии решетки на структуру и конформацию образующейся полимерной цепи. Если принять, что молекулы, соединяющиеся в полимерную цепь, не связаны друг с другом [20], то нельзя понять, каким образом в кристалле может вырасти ориентированная макромолекула с упорядоченным расположением звеньев.

Рассмотренные выше гипотезы отражают две крайние точки зрения на процесс полимеризации в кристалле — с одной стороны — коллективное возбуждение π-электронов всех молекул заготовки, с другой — полное отсутствие корреляции между отдельными актами роста цепи. Недавно в работе [22] была высказана идея о направленном перемещении молекул к активному центру при полимеризации в кристалле. Возникновение такого перемещения может быть в настоящее время объяснено на основе представлений, изложенных выше. Обсудим эти представления более подробно, используя в качестве примера анизотропную полимеризацию *п*-бензамидостирола. Заготовку в кристалле *п*-бензамидостирола можно в первом приближении заменить модельной системой линейных молекул. Образование макромолекулы, все звенья которой расположены по одну сторону от плоскости поступательного движения молекул (рис. 2), эквивалентно сохранению при полимеризации *п*-бензамидостирола ориентированной системы водородных связей, существующей в кристалле мономера.

Взаимодействие молекул кристалла с активным центром полимеризации

Обмен энергий между молекулами заготовки в процессе роста цепи. Развивая «экситонную» теорию полимеризации, Семенов впервые указал, что в процессе твердофазной полимеризации мономеров с π-электронными связями основную роль играет взаимодействие между π-электронами, принадлежащими различным молекулам кристалла [13]. К аналогичным выводам пришли позже авторы работы [23], сопоставляя теплоты плавления мономеров и их насыщенных аналогов. Семенов предполагал, что обменное взаимодействие π-электронов в кристалле сравнимо с обменным взаимодействием π-электронов внутри молекулы, так что кристалл π-электронного мономера представляет собой как бы гигантскую молекулу с сопряженными π-связями [13]. В действительности энергия, связанная с обменом π-электронами между соседними молекулами кристалла, обычно составляет только до 30% от общей энергии межмолекулярных связей [24]; таким образом, межмолекулярный обмен π-электронов может влиять лишь на характер теплового движения в кристалле. Теорию межмолекулярных обменных сил, развитую в работах [25, 26] применительно к двум молекулам, легко распространить на систему N молекул. Для такой системы можно построить межмолекулярные орбиты π-электронов в виде линейных комбинаций молекулярных орбит; энергии межмолекулярных орбит определяются, как обычно, по методу Хюккеля решением секулярных уравнений N-го порядка. Таким образом, каждый уровень, соответствующий орбите изолированной молекулы, расщепляется на N подуровней. Рассмотрим вначале линейный кристалл альтернатного углеводорода [27]. Если в таком

кристалле взаимодействуют только соседние молекулы, то в первом приближении энергии межмолекулярных орбит можно рассчитать по формуле, определяющей энергии молекулярных орбит для линейных полиенов [27]. Схема расщепления уровней изолированной молекулы приведена на рис. 3, где β — интеграл, определяющий обменное взаимодействие между π-электронами соседних молекул мономера [25]. Изменение энергии π-электронов (ΔE_π) при образовании межмолекулярных орбит в первом приближении равно нулю [25]. Согласно более точному расчету, учитывающему, в частности, переход электронов с занятой орбиты одной молекулы на свободные орбиты соседних молекул, $\Delta E_\pi \neq 0$. Однако в кристалле не происходит сколько-нибудь заметной делокализации π-электронов, поскольку «щель» в энергетическом спектре молекулы между занятыми и свободными орбитами обычно $\gg \beta$. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие в кристалле углеводородного мономера так же, как и в кристалле насыщенного углеводорода, сводится к сумме парных взаимодействий между соседними молекулами.

В кристалле с парным взаимодействием передача энергии между молекулами осуществляется в результате упругих столкновений фононов [28]; вероятность такой передачи энергии настолько мала, что в кристалле практически невозможно коллективное перемещение молекул на значительное расстояние. Следует отметить, что система молекул принципиально отличается от цепочки атомов, связанных сопряженными π-связями, где щель между занятыми и свободными орбитами соизмерима с β; как показано в работе [29], движение таких атомов определяется в значительной степени силами непарного характера.

Рассмотрим теперь систему линейных молекул с π-электронными связями (рис. 2), в которой образовался активный центр A_n, предположительно — радикал. Взаимодействие радикала с цепочкой молекул было рассчитано Дьюаром [30] по методу молекулярных орбит. Известно, что обмен электронов между орбитами происходит тем сильнее, чем ближе расположены орбиты в энергетическом спектре [27]. Как видно из рис. 3, обменное взаимодействие между радикалом и молекулой значительно больше, чем обменное взаимодействие для двух молекул. В результате равновесие в цепочке нарушается, и молекула M_{n+1} начинает двигаться к радикалу A_n (рис. 2) *. Первоначально плотность неспаренного электрона на молекуле M_{n+1} близка к нулю, и прочность связи между M_{n+1} и M_{n+2} зависит только от расстояния $M_{n+1} - M_{n+2}(R_{n+2}^{n+1})$ и не зависит от расстояния $A_n - M_{n+1}(R_{n+1}^{n})$. При дальнейшем сближении A_n и M_{n+1} молекула M_{n+1} приобретает частично свойства свободного радикала; плотность неспаренного электрона на молекуле M_{n+1} возрастает по мере уменьшения расстояния R_{n+1}^{n}. Вблизи радикала происходит как бы делокализация межмолекулярных сил, так как между молекулами M_{n+1} и M_{n+2} возникает дополнительное взаимодействие, энергия которого явно зависит от R_{n+1}^{n}. В модельной системе, изображенной на рис. 2, можно в первом приближении пренебречь перекрыванием π-электронов молекул M_{n+1} и M_{n+2}. Взаимодействие между π-электронами этих молекул в данном случае осуществляется косвенным образом в результате сопряжения M_{n+1} и M_{n+2} с молекулами верхней цепи; при движении молекулы M_{n+1} по координате реакции меняется прочность связи между M_{n+2} и решеткой (верхняя цепь рис. 2). Расчет межмолекулярного взаимодействия π-электронов для системы молекул бутадиена был проведен методом молекулярных орбит **. Когда молекула

* Обменное взаимодействие является отрицательным, т. е. соответствует притяжению [27].

** Подробности расчета будут опубликованы в специальном сообщении. Следует отметить, что основные закономерности движения молекул кристалла вблизи активного центра справедливы также для молекул, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители.

M_{n+1} достигает вершины потенциального барьера, система имеет вид, приведенный на рис. 4. Учитывая, что угол $\varphi^{\neq}$ мал, переходный комплекс можно представить как нонадиенильный радикал, в котором неспаренный электрон равномерно распределяется между атомами 1, 3, 5, 7 и 9; плотность неспаренного электрона q на атоме 9 равна $\sim 0{,}2$; расстояние между

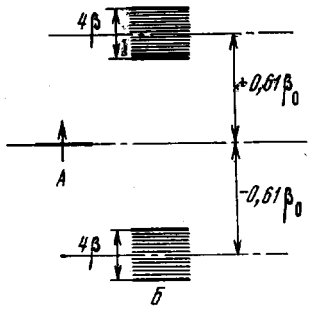


Рис. 3. Относительное расположение в энергетическом спектре уровня $2p_z$-электрона в алкильном радикале (A) и уровней π-электронов системы молекул бутадиена ($Б$). Показано расщепление уровней изолированной молекулы за счет межмолекулярного взаимодействия; β_0 — обменный интеграл в бутадиене. Нижние уровни системы молекул полностью заняты: на каждом уровне находится по два электрона; верхние уровни полностью свободны

соседними цепями в нашей модели $\sim 3{,}5$ Å. В момент образования активированного комплекса энергия взаимодействия молекулы M_{n+2} с решеткой увеличивается на величину $\Delta\varepsilon_\pi^{\text{а}} \simeq 1-2$ *ккал/моль*. После присоединения молекулы M_{n+1} к радикалу $q = 2$ и $\Delta E_\pi^{\text{а}} \simeq 4-5$ *ккал/моль*. Заметим, что щель, отделяющая в энергетическом спектре уровень орбиты неспаренного

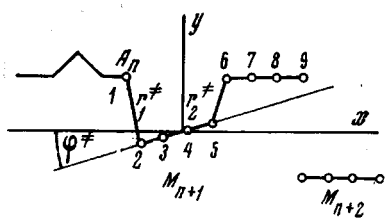


Рис. 4

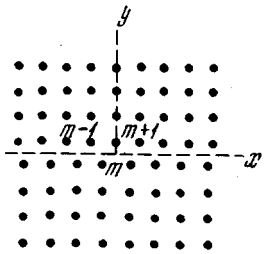


Рис. 5

Рис. 4. Схема переходного состояния в модельной системе молекул бутадиена $r_1^{\neq} = r_2^{\neq} \simeq 2{,}3$ Å. Условия движения молекул см. текст

Рис. 5. Схематическое изображение краевой дислокации

электрона в радикале A_n от ближайших заполненных и свободных уровней молекулы M_{n+1} (рис. 3), сравнима уже с величиной 2β — полушириной полосы, возникающей при расщеплении уровня изолированной молекулы в системе (рис. 3). В результате $\Delta E_\pi^{\text{а}}$ для молекулы кристалла существенно больше, чем $(\Delta E_\pi^{\text{а}})$ для изолированной молекулы; в данном случае $\Delta E_\pi^{\text{а}} / (\Delta E_\pi^{\text{а}})_0 \simeq 1{,}4$.

Если расстояние R_{n+2}^{n-1} (рис. 4) не меняется заметно в ходе присоединения M_{n+1} к A_n, то передачу энергии от реакционного комплекса к молекуле M_{n+2} можно представить как обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы осциллятора $M_{n+1} - M_{n+2}$, движущегося по координате реакции по направлению к активному центру. Этот процесс аналогичен хорошо исследованному поступательно-колебательному переходу энергии при столкновении полиатомных молекул в газовой фазе. В работах [31, 32] показано, что вероятность такого перехода увеличивается на несколько порядков, если сила осциллятора, как это имеет место в нашем случае, явным образом зависит от расстояния между сталкивающимися молекулами*. Теория поступательно-колебательного перехода

* Например, в смеси $CO - Cl_2$ и $CO - O_2$ [31], где между молекулами CO и Cl (или CO и O_2) возникает при столкновении слабое обменное взаимодействие с перераспределением электронов.

энергии с учетом этого эффекта дана в работе [32] на примере простейшей системы $H^+ + H_2$. Полученное в этой работе уравнение для вероятности перехода очень сложно, однако в нашем случае процесс перехода энергии значительно упрощается, поскольку молекулы M_{n+1} и M_{n+2} непосредственно не взаимодействуют друг с другом; передача энергии от M_{n+1} к M_{n+2} происходит только косвенно через молекулы верхней цепи (рис. 3) и сводится к возбуждению движения M_{n+2} при быстром изменении прочности связи между M_{n+2} и решеткой.

Молекулу M_{n+2}, связанную упругими силами с решеткой, можно рассматривать как осциллятор. Глубина потенциальной ямы осциллятора M_{n+2} составляет 1—3 *ккал/моль* *. Таким образом, прочность связи осциллятора с решеткой, определяющая равновесное положение M_{n+2} и частоту колебаний относительно положения равновесия, меняется очень сильно и возбуждение осциллятора происходит с вероятностью, близкой к единице, причем на высоколежащие уровни энергии (см. например [33], стр. 177). Если уровень, на который переходит молекула M_{n+2}, лежит выше потенциального барьера реакции роста, то присоединение молекулы M_{n+2} к растущей цепи уже не требует дополнительной активации. В этом предельном случае предложенная схема полимеризации формально совпадает с «экситонной» теорией Семенова; только фронт полимеризации, в отличие от модели Семенова, распространяется не как экситон, а как упругая волна. Следует отметить, что возникновение упругих волн действительно наблюдалось при исследовании твердофазной полимеризации производных акриламида [34]. В другом предельном случае, когда энергия, переданная от реакционного комплекса молекуле $M_{n+2} \ll$ энергии активации роста цепи, полимеризация развивается как обычная реакция в равновесных условиях.

Как уже указывалось, твердофазная полимеризация протекает вблизи протяженных дефектов кристалла, в частности дислокационных линий. Возьмем в качестве примера краевую дислокацию, изображенную на рис. 5. Эта дислокация (перпендикулярная плоскости рисунка) является краем «лишней» полуплоскости, вдвинутой в кристаллическую решетку. Вблизи краевой дислокации возникают значительные напряжения: сжатие решетки выше оси x и растяжение ниже оси x. Сближение молекулярных цепей m и $m-1$ (или $m+1$), естественно, облегчает их соединение. Можно полагать, что рост цепи в кристалле *п*-бензамидостирола происходит вдоль краевой дислокации. В процессе полимеризации дислокации могут перемещаться по кристаллу; таким образом, полимеризация может протекать до значительной глубины (вплоть до 100%). Перемещение дислокаций, возможно, также происходит за счет энергии, выделяющейся при росте полимерной цепи.

До сих пор мы рассматривали только радикальную полимеризацию. Заметим, что изменение энергии межмолекулярных связей при переходе молекулы в радикальное состояние обусловлено только перекрыванием π-электронов соседних молекул кристалла. В кристалле насыщенного углеводорода взаимодействие между радикалом и молекулой практически не отличается от взаимодействия двух молекул с σ-электронами [35]. В случае ионной полимеризации метод Хюккеля, конечно, неприменим; решающее значение приобретают кулоновские силы, вызывающие поляризацию π-электронов и σ-остова молекулы при образовании реакционного комплекса. Вдали от иона на расстоянии 3—4 Å деформация σ-электронов молекулы в поле иона мала [36], и следует учитывать только π-электроны. На расстоянии 3—4 Å от иона энергия поляризации π-электронов молекул с сопряженными связями, согласно различным оценкам, $\simeq 20$ *ккал/моль*

* Такая оценка соответствует, в частности, реальной картине полимеризации в твердом *п*-бензамидостироле, где молекулы в нормальном состоянии совершают вращательные качания относительно положений равновесия.

[37, 38]; в полярных кристаллах к этой величине добавляется энергия ион-дипольного взаимодействия. Таким образом, ион взаимодействует с окружающими молекулами мономера значительно сильнее, чем радикал; в результате существенно увеличивается вероятность передачи энергии от реакционного комплекса остальным молекулам кристалла. Известно, что низкотемпературная полимеризация в кристалле протекает почти исключительно по ионному механизму [22].

Как показывает масс-спектрометрические данные [39] и теоретические расчеты [36], для реакции в газовой фазе между ионом и молекулой характерно отсутствие потенциального барьера, препятствующего реакции. В кристалле ион-молекулярная реакция связана с затратой некоторого количества энергии на преодоление сил кристаллического поля, удерживающего молекулу в узле решетки; однако это количество энергии должно быть значительно меньше, чем энергия активации роста цепи при радикальной полимеризации. Неудивительно поэтому, что при низких температурах рост полимерной цепи происходит на ионных центрах.

Описанная модельная система соответствует условиям ориентированного роста полимерных цепей в кристаллическом *п*-бензамидостироле. Однако у нас нет никаких оснований считать, что полимеризация *п*-бензамидостирола принципиально отличается от других процессов твердофазной полимеризации. Например, в кристаллах акриловой кислоты и дигидрата акрилата кальция, строение которых описано в работах [40, 41], также можно выделить заготовки, где полимеризация протекает без перемещения молекул в направлении роста цепи, причем внутри заготовок существует значительное обменное взаимодействие между π-электронами C=C и C=O-связей соседних молекул мономера. Вместе с тем, расположение молекул в кристаллах акриловой кислоты и дигидрата акрилата кальция таково, что направление роста цепи и ориентация молекул мономера относительно этого направления могут меняться по мере роста цепи, так что возникает изотропный полимер нерегулярного строения. Таким образом, изотропную полимеризацию этих мономеров в кристаллическом состоянии можно рассматривать с тех же позиций, что и анизотропную реакцию в *п*-бензамидостироле. Остановимся на зависимости скорости роста цепи от температуры.

Согласно описанной схеме энергия активации роста цепи $E_р$ определяется потенциальным барьером $\Delta E_а^{\neq}$, препятствующим перемещению молекулы по направлению к активному центру из угла в междоузлие, и потерями энергии $\Delta E_п^{\neq}$ в процессе этого перемещения. Величину $\Delta E_п^{\neq}$, которая характеризует коэффициент трения при движении молекулы по координате реакции, можно выразить как $\Delta E_п^{\neq} \simeq [w_{кол}^{\neq}(E_{кол})E_{кол}]_{ср}$, где $w_{кол}^{\neq}(E_{кол})$ — вероятность перехода молекулы решетки, рассматриваемой как осциллятор, на колебательный уровень с энергией $E_{кол}$ за время, в течение которого реакционный комплекс достигает вершины потенциального барьера. В связи со специфическими условиями движения в модельной системе молекул бутадиена величина $\Delta E_п^{\neq}$ для этой системы мала; передача энергии от реакционного комплекса остальным молекулам происходит уже после того, как комплекс преодолевает потенциальный барьер. Однако, если учесть движение молекул в обеих молекулярных цепях модельной системы, а также взаимодействие между отдельными заготовками кристалла, то величина $\Delta E_п^{\neq}$ должна значительно увеличиться. Можно предполагать, что высокое значение $E_р$ при твердофазной полимеризации акриламида и акриловой кислоты [42, 43] обусловлено большими потерями энергии $\Delta E_п^{\neq}$.

Твердофазная полимеризация под действием ионизирующих излучений

Особенности радиационной полимеризации* твердых мономеров обусловлены участием в этой реакции короткоживущих возбужденных состояний. Сейчас уже известно много случаев, когда плоимеризация в твердом состоянии протекает только под действием излучения; как только облучение мономера прекращается, скорость реакции падает практически до нуля, хотя активные центры в твердом теле (тем более полимерные) сохраняются вплоть до температуры плавления [44—47]. Наиболее поразительно то, что рост цепи в кристалле под действием излучения, как это убедительно показано в последнее время [20, 46, 48], может происходить даже вблизи абсолютного нуля, когда вероятность термодинамических флуктуаций, необходимых для преодоления потенциального барьера реакции, исчезающе мала [49].

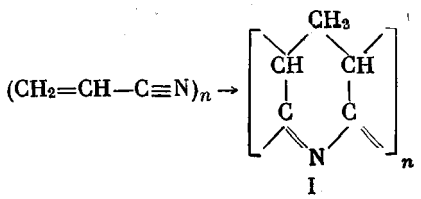
Семенов [13] рассмотрел процесс низкотемпературной радиационной полимеризации на основе «экситонной» теории, однако эта теория не объясняет, каким образом под действием излучения вблизи абсолютного нуля возникает движение молекул, необходимое для образования полимерной цепи. Финкельштейн и Абкин [19, 20] высказали предположение, что в основе радиационной низкотемпературной полимеризации лежит процесс безызлучательного перехода экситонов в фононы в области протяженных дефектов кристалла, например дислокаций. В результате такого перехода энергия электронного возбуждения превращается в энергию движения молекул, локализованных вблизи дислокации; при наличии активного центра это движение молекул приводит к образованию полимерной цепи. Таким образом, для радиационной полимеризации не требуется термической активации молекул кристалла. Эта идея получила недавно подтверждение в опытах Бэмфорда с сотр. [50] по полимеризации кристаллической метакриловой кислоты. Оказалось, что реакция ускоряется, если облучать кристаллы длинноволновым УФ-излучением, не вызывающим образования новых радикалов. Как указывается в работе [50], наблюдаемое ускорение полимеризации можно объяснить только превращением экситонов в фононы, которое возможно с достаточной вероятностью лишь при встрече экситона с дефектом кристалла [51].

Отметим еще одно обстоятельство, которое следует учесть при анализе радиационной полимеризации в кристалле. Превращение молекулы под действием излучения в активный центр сопровождается внезапным изменением энергии взаимодействия с соседними молекулами кристалла. Если это изменение существенно, то с вероятностью, близкой к единице, возникает движение молекул относительно активного центра, таким образом, образование активного центра в кристалле сопряжено с переходом энергии γ-кванта или фотона в энергию движения молекул кристалла и может стать началом быстрого неравновесного процесса полимеризации. Возможность такого процесса определяется расположением молекул кристалла, в частности, перекрыванием π-электронных оболочек этих молекул. Как было показано ранее, формальдегид полимеризуется под облучением при —196° с очень высокой скоростью, причем полимеризация может протекать до 100% [47]. Для кристаллического формальдегида, по-видимому, так же, как для ацетальдегида [52], характерно значительное взаимодействие C=O-групп соседних молекул, облегчающее рост полимерной цепи. Радиационная низкотемпературная полимеризация кристаллического ак-

---

* Под термином «радиационная полимеризация» здесь имеется в виду полимеризация непосредственно в ходе облучения.

рилонитрила протекает с образованием циклического полимера с сопряженными связями C=N — [53, 54]:



В работе [55] было показано, что при —196° циклополимеризация акрилонитрила происходит также в γ-облученных стеклообразных матрицах, причем этот процесс сенсибилизируется УФ-излучением. Очевидно, образование циклической системы I обусловлено одновременным перекрыванием π-электронов C=C- и C≡N-связей, принадлежащих соседним молекулам мономера. Сенсибилизирующее действие УФ-излучения связано с возбуждением π-электронов в ионизованной системе [55]. С повышением температуры вероятность циклополимеризации уменьшается, поскольку начинается вращение молекул [53, 54].

В заключение рассмотрим зависимость скорости w радиационной твердофазной полимеризации от времени облучения ($\tau_{обл}$). Радикальная полимеризация акриламида и акриловой кислоты в кристаллическом состоянии при небольших конверсиях протекает с $w \sim \tau_{обл}$, поскольку растущие радикалы в этом случае не рекомбинируют вплоть до температуры плавления мономера [56, 57]. С увеличением конверсии w резко возрастает, по-видимому, вследствие разрушения кристаллической решетки [56]. Как уже указывалось, рост полимерной цепи происходит вдоль протяженных дефектов, например дислокаций, при этом образующиеся макромолекулы, вероятно, становятся источниками новых дислокаций или других протяженных дефектов кристалла [21]. Накопление таких дефектов в ходе полимеризации может привести к значительному ускорению реакции на глубоких стадиях.

Кинетика низкотемпературной радиационной полимеризации, протекающей обычно по ионному механизму [22], количественно еще мало изучена. Исследования в этом направлении должны быть развиты с использованием методов, позволяющих с достаточной степенью достоверности определять выход полимера, образующегося непосредственно в ходе облучения.

В последнее время были получены некоторые данные о зависимости w радиационной полимеризации от $\tau_{обл}$. Было показано, что в кристаллическом тетрафторэтилене реакция при —196° протекает с постоянной скоростью во времени [46]. Аналогичная зависимость была установлена ранее для радиационной полимеризации кристаллического акрилонитрила при —130° [58]. В то же время скорость полимеризации в ходе облучения формальдегида при —196 — —182° постепенно уменьшается в зависимости от $\tau_{обл}$ [47]. Таким образом, кинетика низкотемпературной ионной полимеризации отличается от кинетики радикальной реакции. Не исключено, что различие связано только с температурой полимеризации; при низких температурах гибель протяженных дефектов в ходе полимеризации может происходить со скоростью, большей или равной скорости накопления этих дефектов [21]. В некоторых случаях вблизи растущего конца цепи, по-видимому, возникает в процессе роста цепи «микрополость», заполнение которой при низких температурах происходит очень медленно [59]. В то же время при сопоставлении ионной радиационной полимеризации в твердом теле с радикальной реакцией необходимо учитывать также особенности ионных центров полимеризации. Согласно предположению, высказанному в работе [22], накопление этих центров в твердом теле происходит только до определенной критической концентрации, когда электростатическое взаимодействие между ионами противоположного знака приводит к быст-

рой рекомбинации ионов. При концентрации ниже критической ионы могут сохраняться в твердом мономере в течение длительного времени. На основании представлений, близких к этим, в работе [46] рассмотрена полимеризация в γ-облученном кристаллическом тетрафторэтилене. В этой работе показано, что с увеличением дозы облучения выход пост-полимеризации в облученных кристаллах растет до определенного предела; величина предельного выхода определяется предельной концентрацией ионных центров, накапливающихся в ходе облучения кристаллов [46].

В данной статье обсуждается лишь ограниченный круг проблем твердофазной полимеризации. Дальнейшие экспериментальные исследования, надо надеяться, позволят более широко рассмотреть теорию этого сложного и интересного процесса.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Z. Yakabhazy, H. Morawetz, N. Morosoff, J. Polymer Sci., C4, 805, 1964.
2. M. Igushi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1955, 1968.
3. Sh. Fujishige, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2037, 1969.
4. F. Suzuki, Y. Suzuki, H. Nakanishi, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2319, 1969.
5. В. Л. Броуде, В. И. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, 2, 165, 1968.
6. G. Adler, W. Reams, J. Chem. Phys., 32, 1698, 1960.
7. C. Sella, R. Bensasson, J. Polymer Sci., 56, Sl, 1962.
8. T. Matsuda, T. Higachimura, S. Okamura, J. Macromolec. Sci., A4, 1, 1970.
9. Y. Tabata, H. Shibano, K. Oshima, H. Sobue, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
10. Y. Tsuda, J. Polymer Sci., 49, 369, 1961.
11. A. K. Ubbelohde, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 63, 33, 1966.
12. R. J. Elliot, Disc. Faraday Soc., 48, 7, 1969.
13. Н. Н. Семенов, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Москва, 1960.
14. Э. И. Адирович, Докл. АН СССР, 136, 117, 1961.
15. Y. Tabata, B. Saito, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 731, 1962.
16. Y. Tabata, B. Saito, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima, Makromolek. Chem., 76, 89, 1964.
17. Y. Tabata, K. Oshima, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
18. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961.
19. Е. И. Финкельштейн, Диссертация, 1968.
20. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 174, 887, 1967.
21. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Химия высоких энергий, 3, 447, 1969.
22. А. Д. Абкин, Доклад на Всесоюзной научно-технической конференции «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР», Минск, 1968.
23. М. А. Брук, В. И. Луховицкий, Высокомолек. соед., 8, 913, 1966.
24. M. Pollak, K. Rein, J. Chem. Phys., 47, 2039, 1967.
25. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc., 90, 543, 1968.
26. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc., 90, 553, 1968.
27. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, изд-во «Мир», 1967.
28. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
29. А. А. Овчинников, Физика твердого тела, 7, 832, 1965.
30. M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3341, 1952.
31. F. W. DeWitte, Z. J. Slawsky, Physica, 20, 1169, 1954.
32. I. Korobkin, Z. J. Slawsky, J. Chem. Phys., 37, 226, 1962.
33. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
34. В. А. Каргин, М. Азори, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 154, 1157, 1964.
35. R. Marx, J. chim. phys. et phys.-chem. biol., 63, 188, 1966.
36. C. D. Ritchie, H. F. King, J. Amer. Chem Soc., 90, 825, 1968.
37. В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 415, 1963.

38. Е. И. Финкельштейн, Высокомолек. соед., A9, 70, 1967.
39. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимов, Докл. АН СССР, 86, 909, 1952.
40. Y. Chatani, Y. Sakata, J. Nitta, J. Polymer Sci., B1, 420, 1963.
41. J. B. Lando, H. Morawetz, J. Polymer Sci., C4, 789, 1964.
42. T. A. Faduiz, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 45, 475, 1960.
43. Y. Shioyi, Sh. Ohnishi, J. Nitta, J. Polymer Sci., A1, 3373, 1963.
44. М. А. Брук, Полимеризация в твердой фазе, в кн. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966.
45. A. Hinschberger, J. Marchal, M. Vacherot, A. Dworkin, J. Roncin, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
46. М. А. Брук, К. К. Чуйко, Л. В. Ерошина, В. А. Аулов, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед. (в печати).
47. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек., соед., Б12, 491, 1970.
48. М. А. Брук, В. И. Муромцев, Р. А. Асатурян, А. Д. Абкин, И. Г. Ахвледиани, Высокомолек. соед., Б10, 480, 1968.
49. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 36, 3, 1967.
50. C. H. Bamford, A. Bibby, G. C. Eastmond, Polymer, 9, 653, 1968.
51. Дж. Динс, Дж. Виниард, Радиационные эффекты в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1960.
52. M. Letort, A. J. Richard, J. chim. phys., et. phys.-chem. biol. 57, 752, 1960.
53. Y. Tabata, H. Kadoi, K. Oshima, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
54. Е. Б. Котин, Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед. (в печати).
55. Е. Б. Котин, Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, А. А. Сулейманов, Высокомолек. соед. (в печати).
56. B. Baysal, G. Adler, D. Balantine, P. Colombo, J. Polymer Sci., 44, 117, 1960.
57. H. Morawetz, J. Polymer Sci., C1, 65, 1963.
58. A. Chapiro, M. Inoue, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 64, 338, 1967.
59. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.

SEVERAL THEORETICAL ASPECTS OF POLYMERIZATION IN THE SOLID STATE

A. D. Abkin, G. N. Gherasimov

Summary

The present concepts about solid state polymerization of monomers containing π-bonds are discussed and several new views are given. The reaction of oriented polymer chain propagation in crystals is analysed. It was shown that anisotropic polymerization is an non-equilibrium process which takes place as the result of the partial transformation of energy given off during polymerization into the kinetic energy of molecules surrounding the active center. The interaction of propagating centers of polymerization with molecules of π-electronic bond crystals is considered; it is shown that the transfer of energy of the reacting complex to neighbouring molecules is made easier because of some delocalization of intermolecular interaction near the propagation center. The reaction of solid state polymerization initiated by ionizing radiation occurs to a large degree as the result of radiation energy which is transformed into kinetic easier because of some delocalization of intermolecular interaction near the propagation described in the literature are discussed. Also it is pointed out that the creation of an active center during irradiation is accompanied by a sudden change in the force field which affects the molecules surrounding the propagation center; in this way the molecular movement is initiated with a probability of close to unity.