

УДК 541.64:543.422.27

**МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ СПИНОВ  
В ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ. ЦЕПНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ  
ПРОЦЕССЫ**

***Берлин А. А., Берлин Ю. А., Виноградов Г. А.***

На основании экспериментальных данных по кинетике полимеризации полимеров с системой сопряжения, а также кинетики накопления парамагнитных центров сделан вывод об активирующем действии парамагнитных центров на рассмотренные процессы. Установлено, что процессы образования полимеров с системой сопряжения характеризуются несколькими существенными особенностями. Из них наиболее важными являются неизотермические условия полимеризации при образовании гетерофазы полимеров с системой сопряжения и цепные процессы с участием парамагнитных центров. Последний процесс является следствием эффекта локальной активации и есть проявление катализического действия парамагнитных центров в процессах полимеризации с образованием полимеров с системой сопряжения.

Создание научных основ химии и физики полимеров с системой сопряжения (ПСС) было бы невозможно без понимания механизма и кинетики накопления и исчезновения парамагнитных центров (ПМЦ) в процессе формирования и последующих превращений полисопряженных макромолекулярных структур. Действительно, направленное регулирование структуры и свойств ПСС может быть доступным при наличии необходимой информации о механизме и кинетике накопления ПМЦ. Нет сомнений, что решение этой проблемы имеет не только большое научное, но и практическое значение, так как известно влияние ПМЦ на структуру, прочность, термостойкость, электрофизические свойства ПСС и материалов на их основе. Не исключено, что эта же проблема имеет фундаментальное значение для исследований биологической активности ПСС и их роли в живой природе [1].

Несмотря на очевидную актуальность поставленной задачи, до сих пор ей не уделялось должного внимания. В настоящее время мы располагаем весьма ограниченными и разрозненными данными, относящимися к кинетике накопления ПМЦ при синтезе ПСС и тепловой обработке так называемых «индивидуальных» и полимерных веществ с развитой системой сопряжения. Все эти результаты позволяют выявить следующие обшие закономерности.

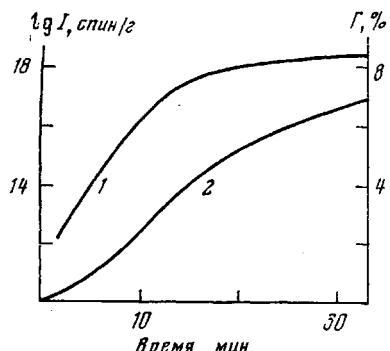


Рис. 1. Зависимость концентрации ПМЦ  $I$ , измеренной в спин/г образовавшегося полимера (1), и конверсии полимера  $\Gamma$ , % от времени при синтезе полифенилацетилена в блоке (2) при  $150^\circ$

полисопряжения. Все эти результаты позволяют выявить следующие обшие закономерности.

1. Нарастание концентрации ПМЦ при синтезе полимеров с системой сопряжения протекает с автоускорением на ранних стадиях полиреакции, когда вязкость системы еще невелика и концентрация ПМЦ быстро достигает предельного для данных условий значения (рис. 1) [2].

2. Введение в индивидуальные низкомолекулярные соединения с системой сопряжения (например, антрацен, нафтацен, пирен и т. д.) их полимерных аналогов, содержащих ПМЦ, резко ускоряет процесс дегидрополиконденсации мономерных соединений при 300–450° с образованием

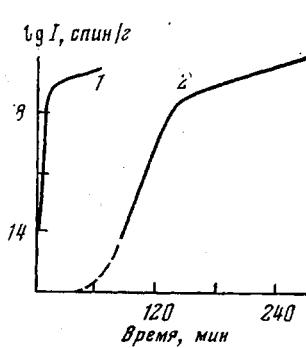


Рис. 2

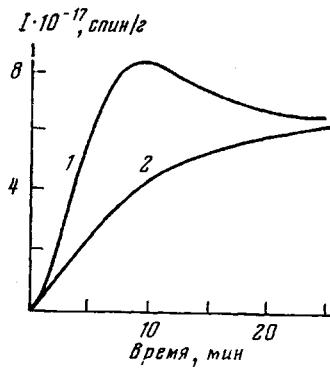


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентрации ПМЦ от времени при дегидрополиконденсации антрацена в присутствии (1) и в отсутствие (2) добавок полиантрацена; 450°; добавлен 1 вес.% полиантрацена, содержащего  $5 \cdot 10^{18}$  спин/г

Рис. 3. Зависимость концентрации ПМЦ от времени при полимеризации фенилацетилена в блоке: 1 – измерения в резонаторе ЭПР-спектрометра, температура термостата 150°; 2 – измерения после охлаждения при 20°

окрашенных «парамагнитных» полимеров. При этом не только возрастает скорость накопления ПМЦ, но и полностью снимается индукционный период (рис. 2) [3]. Аналогичное проявление эффекта локальной активации наблюдается и для ряда других случаев термолиза ароматических и гетероциклических мономеров, а также в полиреакциях, используемых для синтеза ПСС при более низких ( $\leq 70$ –80°) температурах.

3. При измерении интенсивности сигнала ЭПР в ходе термической полимеризации при температуре реакции и при более низкой температуре на ранних стадиях реакции обнаружено, что понижение температуры реакционной массы приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР. Если в дальнейшем вновь повысить температуру до исходного значения, то интенсивность сигнала ЭПР достигает прежнего, бывшего до охлаждения, значения (рис. 3).

4. Взаимодействие ПСС с активными радикалами в растворах приводит к снижению концентрации ПМЦ. Тот же эффект достигается при частичном гидрировании или галоидировании полисопряженных полимеров, т. е. тогда, когда нарушается непрерывность цепи полисопряжения [4].

Приведенные данные наводят на мысль, что процесс накопления ПМЦ имеет много общего с разветвленными цепными реакциями, исследованными Семеновым и его школой [5]. Однако образование парамагнитных центров в ПСС во многих отношениях характеризуется существенными особенностями, позволяющими рассматривать его как новый тип разветвленно-цепных процессов. Выше уже отмечалось, что накопление ПМЦ может происходить как в процессе синтеза ПСС, так и при энергетических (например, тепловых) воздействиях на готовый полимер в изотермических условиях, далее рассмотрим в отдельности оба этих случая.

**Накопление ПМЦ в готовом полимере в изотермических условиях.** В рассматриваемом случае первичным актом процесса накопления ПМЦ является триплетное возбуждение, обусловливающее образование стабильных двойных радикалов или ион-радикалов (в случае высокой полярности среды). Возникшие при этом ПМЦ являются сравнительно стабильными макромолекулярными соединениями со свободными спинами, делокализованными по протяженным блокам сопряжения. В реальных системах макромолекулы ПСС «связаны» в  $\pi$ -комплексы, поэтому возникший свободный спин взаимодействует с меньшей энергией обмена также и с  $\pi$ -электронами комплексующихся цепей. В таких комплексах «с переносом спина» повышается вероятность S-T-перехода, а возможно, и несколько уменьшается величина энергетической щели. Отсюда следует, что в этих комплексах при соответствующих энергетических затратах повышается вероятность распаривания  $\pi$ -связи, активируемая электронным обменным взаимодействием со свободным спином. При этом образующийся бирадикал переходит в стабильный двойной радикал. Иными словами, один спин с какой-то вероятностью инициирует образование двух новых, что порождает развитие разветвленного цепного процесса, названного одним из авторов «разветвленной парамагнитной цепью» или «парамагнитной лавиной» [6].

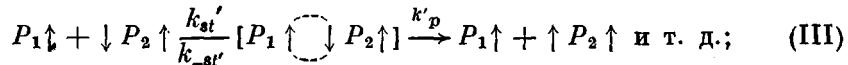
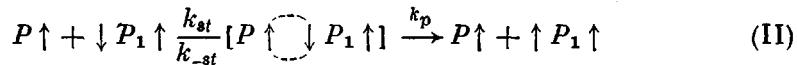
Вследствие разветвленно-цепного характера реакции и высокого значения предэкспоненциального множителя процесс развивается с высокой и все нарастающей скоростью, что приводит к накоплению стабильных ПМЦ, обнаруживаемых методом ЭПР на ранних стадиях полиреакции даже при сравнительно низких температурах. При этом существует связь между скоростью формирования и природой полимера и кинетикой развития парамагнитных цепей. По мере накопления ПМЦ протекают процессы торможения развития цепей за счет их «рекомбинации» с образованием рассмотренных ранее спин-спиновых комплексов (R-R-комплексов) [1] или необратимой гибели ПМЦ вследствие разрыва непрерывности цепи полисопряжения или инактивации спина при реакции с примесями или стенками сосуда.

Отвлекаясь от кинетики формирования самих ПСС, общие данные о разветвленных парамагнитных цепях можно представить следующей упрощенной схемой:

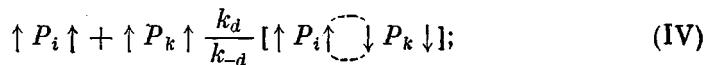
образование первичных ПМЦ



образование комплекса с переносом спина и рост разветвленной цепи



торможение роста вследствие образования спин-спиновых комплексов



гибель парамагнитной цепи за счет нарушения сопряжения или инактивации спина



В этой схеме  $P_i$  — молекула ПСС с  $i$ -звеньями в блоке эффективного сопряжения; стрелки означают основное ( $\uparrow\downarrow$ ) и триплетное ( $\uparrow\uparrow$ ) состояния или стабильный двойной радикал;  $X$  — примесные молекулы, способные реагировать со спинами стабильного радикала;  $k_i$ ,  $k_{st}$ ,  $k_d$ ,  $k_t$  — соответст-

венно константы скорости возникновения возбужденных первичных бирадикалов и стабильных двойных радикалов, являющихся возмущающими компонентами π-комплексов, образования двойного радикала при локальной активации реакции II, скорости торможения IV, скорости гибели V ПМЦ.

Предполагая, что в первом приближении константы скоростей приведенных выше элементарных процессов слабо зависят от числа звеньев в цепи эффективного сопряжения, получим следующую систему уравнений для определения кинетического закона накопления ПМЦ:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{ПМЦ}]}{dt} &= k_i P + k_p [\text{КПС}] - k_d [\text{ПМЦ}]^2 + K [\text{ПМЦ}]^2 - k_t [\text{ПМЦ}] \cdot X, \\ \frac{d[\text{КПС}]}{dt} &= k_{st} [\text{ПМЦ}] \cdot P - k_{-st} [\text{КПС}] - k_p [\text{КПС}],\end{aligned}\quad (1)$$

где [КПС] и [ПМЦ] – концентрации комплексов с переносом спина и ПМЦ соответственно,  $K$  – константа равновесия реакции IV. Если считать выполнеными условия квазистационарности  $d[\text{КПС}]/(dt) = 0$ , то система (1) переходит в уравнение типа предложенного Семеновым в теории разветвленных цепных процессов для случая так называемого отрицательного взаимодействия цепей [5]

$$\frac{d[\text{ПМЦ}]}{dt} = k_i P + k_r [\text{ПМЦ}] - k_t [\text{ПМЦ}] \cdot X - k_h [\text{ПМЦ}] \quad (2)$$

В уравнении (2) введены обозначения  $k_r = \frac{k_{st} \cdot k_p \cdot P}{k_{-st} + k_p}$  и  $k_h = 2k_d - K$ . Следует, однако, подчеркнуть, что уравнение (2), будучи с формально математической точки зрения совершенно аналогичным упомянутому уравнению теории Семенова, в действительности описывает принципиально иной механизм разветвленной цепной реакции, названной одним из авторов парамагнитной лавиной.

Интегрируя уравнение (2), можно получить выражение для зависимости концентрации ПМЦ от времени. Оно имеет вид

$$[\text{ПМЦ}] = \frac{[\text{ПМЦ}]_0 \left( b + \sqrt{q} + \frac{2c}{[\text{ПМЦ}]_0} \right) \exp(\sqrt{q} \cdot t) - ([\text{ПМЦ}]_0 \cdot b + 2c)}{b - 2[\text{ПМЦ}]_0 k_h + \sqrt{q} + (\sqrt{q} + 2[\text{ПМЦ}]_0 k_h - b) \exp(\sqrt{q} \cdot t)} \quad (3)$$

где  $q = (k_r \cdot P - k_t \cdot X)^2 + 4k_h \cdot k_t \cdot P$ ;  $b = k_r \cdot P - k_r \cdot X$ ;  $c = k_t \cdot P$ ;  $[\text{ПМЦ}]_0$  – начальная концентрация парамагнитных центров. Анализ формулы (3) показывает следующее: 1) кривая накопления ПМЦ имеет S-образный вид, характерный для автокатализических процессов; 2) при  $t \rightarrow \infty$  концентрация ПМЦ достигает предельного значения  $[\text{ПМЦ}]_\infty = [\text{ПМЦ}]_0 \cdot$

$\frac{b + \sqrt{q} + 2c / [\text{ПМЦ}]_0}{\sqrt{q} - b + 2[\text{ПМЦ}]_0 \cdot k_h}$ ; 3) при увеличении  $[\text{ПМЦ}]_0$  скорость накопления

спинов на участке автоускорения возрастает, т. е. в процессе проявляется эффект локальной активации; 4) при возрастании скорости линейного или квадратичного обрыва (реакция V) увеличивается индукционный период процесса и снижается предельная концентрация ПМЦ при  $t \rightarrow \infty$ ; 5) обратимый характер торможения цепи (реакция IV) должен обусловить повышение концентрации ПМЦ и падение средневесовой молекулярной массы с повышением температуры. Действительно, при таком условии падает константа равновесия комплекса и, следовательно, протекает дис-

социация R-R-комплексных ассоциатов («квазимолекул») с образованием стабильных радикалов; б) в случае значительного вклада реакции гибели цепи (реакция V) скорость накопления ПМЦ и ее температурная зависимость при прочих равных условиях определяются соотношением констант торможения и гибели парамагнитной цепи.

Заметим также, что в случае, если  $[ПМЦ]_0=0$ , найденное нами выражение (3) переходит в полученный Семеновым [5] кинетический закон, характеризующий разветвленный цепной процесс при наличии отрицательного взаимодействия цепей. Переайдем далее ко второму случаю, когда накопление ПМЦ осуществляется в ходе полимеризации.

**Кинетика накопления ПМЦ в процессе синтеза ПСС.** В рассматриваемом случае образование ПМЦ необходимо рассматривать совместно с образованием макромолекул полимера. В соответствии с тремя участками S-образной кривой накопления ПМЦ: индукционным периодом, участком автоускорения и запределяющимся участком — можно предположить, что эти участки определяют следующие основные процессы. Во время индукционного периода происходит образование малого числа диамагнитных высокомолекулярных фракций полимера (малая константа инициирования, большая константа роста), которые или переходят в бирадикальное состояние, или их длина становится достаточной для такого значения энергии низколежащих триплетных возбуждений, чтобы заселение этих уровней проходило с высокой эффективностью [1]. В любом случае для протекания дальнейших процессов важно наличие стабильного свободного спина любой природы.

В дальнейшем по механизму эффекта локальной активации под действием парамагнитных центров ПСС происходит значительное увеличение скорости образования макромолекул и их переходов в парамагнитное состояние. Увеличение числа ПМЦ еще больше увеличивает скорость. Дополнительным стимулом ускорения полимеризации и увеличения числа ПМЦ служит увеличение температуры реакционной смеси за счет экзотермического эффекта реакции. Эти процессы соответствуют второму участку кривой накопления ПМЦ. Третий участок кривой соответствует установлению термического и кинетического равновесия в системе.

Учитывая, что процессы образования полимера связаны с выделением тепла в ходе полимеризации и поэтому не могут рассматриваться как изотермические, применение формальной кинетики для описания накопления ПМЦ в данном случае оказывается неправомерным. Поэтому проведем анализ этого случая с использованием следующей модели. Пусть в начальный момент времени  $t=0$  в системе имеется начальная сферическая «заготовка» полимера радиусом  $R_0$ . Будем считать, что ее радиус может увеличиваться лишь до величины  $R'$ , соответствующей израсходованию мономера или появлению значительных диффузионных трудностей при росте вязкости реакционной массы. В наших предположениях радиус (или объем) растущей сферы соответствует степени превращения полимера. Температура мономера принимается постоянной и равной  $T_0$ , температура растущей сферы принимается также постоянной и отличной от  $T_0$  и определяется тепловым эффектом реакции и отводом тепла через ее поверхность. Распределение ПМЦ в сфере принимается однородным и определяется актами их появления и исчезновения. Упрощенные феноменологические уравнения для таких параметров, как концентрация ПМЦ, температура и степень превращения полимера соответственно, в рамках такой модели имеют вид

$$\frac{dI}{dt} = k_1 R^3 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) - k_2 I^2 \frac{1}{R^3} + k_3 I \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) - k_4 I \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt} = -k_5 R^2 (T - T_0) + k_6 \frac{dR}{dt} R^2 + k_7 \cdot A \quad (5)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_s \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) + k_s \frac{I}{R} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (6)$$

Первое слагаемое в уравнении (4) — переход диамагнитной макромолекулы в бирадикальное состояние с энергией активации  $E_s$ ; второе — рекомбинация бирадикалов; третье — появление новых парамагнитных состояний под действием имеющихся ПМЦ с энергией активации  $E_1$ , что соответствует разветвлению «парамагнитной цепи»; четвертое — линей-

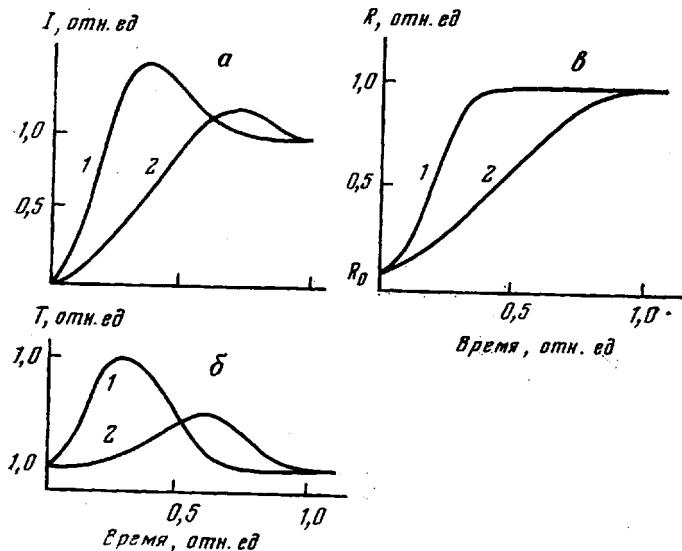


Рис. 4. Качественное изображение решения уравнений (4) — (6) в зависимости от времени концентрации ПМЦ (а), локальной температуры (б), радиуса сферического полимерного образования (в). Кривые 1 соответствуют более высокой локальной температуре

ное исчезновение ПМЦ, например на примесях. Первое слагаемое в уравнении (5) для изменения температуры описывает теплоотвод реакции, пропорциональный поверхности  $\sim R^2$  растущей сферы полимера и разности температур полимера  $T$  и окружающего его мономера  $T_0$ , второе — тепловой эффект реакции, третье — тепловой эффект рекомбинации бирадикалов. Первое слагаемое уравнения (6) для роста радиуса сферы характеризует увеличение сферы за счет актов присоединения мономера, второе — то же самое, что и первое слагаемое, но под действием имеющихся на поверхности ПМЦ это выражение описывает проявление эффекта локальной активации, т. е. дополнительное увеличение скорости полимеризации под действием ПМЦ, пропорциональное поверхностной плотности ПМЦ.

Качественное решение уравнений (4) — (6) приведено на рис. 4, где кривые 1 на всех рисунках соответствуют большей, по сравнению с кривой 2, локальной температуре растущих сферических полимерных образований\*. Рассмотренный феноменологический подход к описанию процессов полимеризации с учетом изменения температуры впервые позволил понять важность влияния этого фактора на кинетику накопления ПМЦ и полимера. Наиболее существенное обстоятельство состоит в том, что наличие «перегретых» полимерных образований «разрешает» многие

\* Решение системы уравнений (4) — (6) получено на аналоговой вычислительной машине и цифровой вычислительной машине с частичной оптимизацией констант реакции и энергий активации.

процессы, которые в противном случае были бы энергетически «запрещены».

На наш взгляд, существенным отличием процессов полимеризации, приводящих к образованию ПСС, от аналогичных процессов, приводящих к образованию насыщенных полимеров, является то, что при образовании ПСС за счет межмолекулярных взаимодействий уже на ранних стадиях реакции образуется гетерофаза полимера, которая быстро увеличивает свою массу и за счет теплового эффекта реакции локально перегревается (этот перегрев в случае плохого теплообмена с внешней средой может привести к перегреванию всей реакционной массы и к тепловому взрыву, что иногда наблюдается при проведении полимеризации в блоке в больших объемах).

Во многих случаях перегрев реакционной массы можно наблюдать экспериментально. В рассмотренной модели также находят объяснения данные по экстремальной зависимости интенсивности сигнала ЭПР от времени при полимеризации с образованием ПСС. Кроме того, кинетические кривые накопления ПМЦ и полимера имеют S-образный вид, характерный для цепных процессов. При этом скорости процессов на участке автоускорения определяются еще и температурой.

Выше мы рассмотрели некоторые основные закономерности процессов накопления ПМЦ и кинетики образования полимера. При этом были выдвинуты предположения о новых механизмах, приводящих к появлению этих закономерностей.

Основные положения развиваемых представлений заключаются в следующем. Процесс полимеризации (вне зависимости от его конкретного механизма: радикального, ионного, поликонденсационного и т. д.) носит автокаталитический характер обычно с запределиванием на ранних стадиях реакции. Автокаталитический характер полимеризации определяется в основном двумя факторами: эффектом локальной активации, т. е. увеличением скорости полимеризации под действием ПМЦ, имеющихся и образующихся в ПСС, и увеличением самого числа ПМЦ как за счет увеличения числа полимерных молекул с последующим их переходом в радикальное и (или) бирадикальное состояние, так и за счет новых цепных разветвленных процессов, названных парамагнитной лавиной.

Существенное влияние на кинетику накопления полимера и ПМЦ оказывает неоднородность распределения температуры реакционной массы. Температура может быть значительно выше в местах образования и формирования полимера за счет теплового эффекта реакции. Наиболее ярко сказывается локальный перегрев формирующихся полимерных образований на стадии, соответствующей автоускорению реакции.

Кинетика накопления ПМЦ в рамках изложенной модели также находит свое объяснение. Кинетические закономерности образования ПМЦ имеют две характерные особенности. Во-первых, наличие S-образной зависимости содержания ПМЦ от времени полимеризации и, во-вторых, существование экстремума на этой же кривой зависимости. Обе эти особенности объясняются предложенными механизмами. Первая из них обусловлена эффектом локальной активации и цепными разветвленными парамагнитными процессами, вторая — существованием локально перегретых полимерных образований.

Оба процесса образования полимера и накопления ПМЦ тесно связаны и взаимно зависимы и поэтому одинаково важны и не могут рассматриваться в отрыве друг от друга.

Мы надеемся, что развитые представления и предложенные механизмы справедливы для всех процессов, приводящих к образованию ПСС, и помогут в дальнейшем создать единую физико-химическую теорию направленного формирования полимеров с системой сопряжения с заданными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, Высокомолек. соед., A22, 862, 1980.
2. В. М. Кобринский, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1975.
3. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1968; А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., A10, 1578, 1968.
4. А. А. Берлин, В. М. Кобринский, В. М. Мисин, Высокомолек. соед., A14, 668, 1972.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
6. А. А. Берлин, X и XI Микросимпозиумы по макромолекулярной химии, Прага, 1972, стр. 178.

---

## THE MECHANISM OF ACCUMULATION OF FREE SPINS IN POLYCONJUGATED SYSTEMS. CHAIN PARAMAGNETIC PROCESSES

**Berlin A. A., Berlin Yu. A., Vinogradov G. A.**

### Summary

On the basis of experimental data for the polymerization kinetics of polymers with conjugation system and so for kinetics of accumulation of paramagnetic centers, the conclusion has been made about an activating effect of the paramagnetic centers on the processes under consideration. It was ascertained that the processes of formation of polymers with conjugation system are characterized by several essential features. The most important of them are nonisothermal conditions of polymerization during heterophase formation of polymers with conjugation system, and chain processes with participation of the paramagnetic centers. The latter process is a consequence of a «local activation effect» and is a manifestation of catalytic action of the paramagnetic centers during polymerization with the formation of polymers with conjugation system.

---