

УДК 541.64:542.952

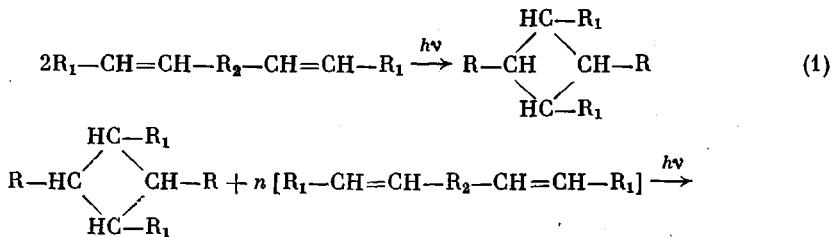
**О МЕХАНИЗМЕ РОСТА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ  
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

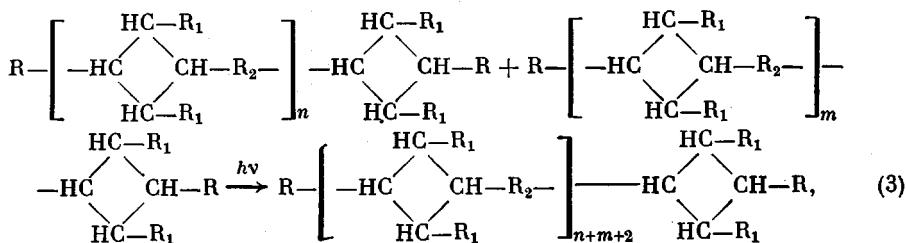
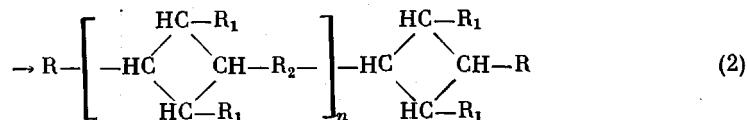
***Герасимов Г. Н., Микова О. Б., Абкин А. Д.***

Определены квантовые выходы элементарных актов зарождения и роста цепей при фотоцикlopолимеризации кристаллического диэтилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты в интервале температур от 150 до 300 К. Рост цепи обусловлен метастабильным напряженным состоянием реагирующей твердой системы. Подтверждены представления о том, что эффективный рост цепей в твердой фазе при низких температурах связан с частичным превращением энергии химической реакции в энергию напряжений, уменьшающих барьер роста.

В последнее время реакции твердофазной полимеризации привлекают особое внимание исследователей. Установлено, что они протекают в ряде случаев с аномально высокой скоростью [1, 2]. Радиационная или фотопионизированная полимеризация твердых мономеров наблюдается даже при очень низких температурах (вплоть до 4,2 К) [3–7], когда в соответствии с обычными представлениями вещество должно быть совершенно инертным. Экспериментальные данные стимулировали интенсивные теоретические исследования [8–12]. В связи с выяснением истинной природы процессов низкотемпературной твердофазной полимеризации большое значение приобретает вопрос о состоянии реагирующей твердой системы. В работах [10–12] предложена и теоретически обоснована гипотеза, согласно которой необычно быстрый рост цепей в твердой фазе обусловлен метастабильным положением растущих цепей в решетке твердого мономера, когда связи этих цепей с окружающими молекулами мономера деформированы и напряжены. Локальные деформации в решетке появляются в начальной стадии зарождения цепей из первичных активных центров. При определенной структуре решетки эти деформации, энергия которых является частью химической энергии, выделяющейся при зарождении цепей, могут резко уменьшать барьер последующего роста зародышей [10–12].

В работе исследованы элементарные акты фотоцикlopолимеризации кристаллического бифункционального мономера с C=C-связями. Эта реакция приводит к образованию олигомерных цепей с циклобутановыми звеньями и протекает с участием электронно-возбужденных частиц, так что каждый акт зарождения и роста цепей требует поглощения кванта света. Объектом исследования выбран типичный процесс фотоцикlopолимеризации в кристаллах диэтилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты (ДЭФАК) [4, 3]. Схема реакции:





где  $R=R_1-CH=CH-R_2-$ ,  $R_1=CH_3CH_2OCO-$ ,  $R_2=-\text{C}_6\text{H}_5-$ .

Ранее было показано, что фотоциклическая полимеризация ДЭФАК происходит при очень низких температурах вплоть до 4,2 К [14, 15]. Поэтому изучение ее элементарных актов представляет особый интерес.

Реакцию проводили в тонких (1–3 мкм) кристаллических пленках, выращенных из расплава ДЭФАК. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-500, выделяя отдельные линии излучения посредством соответствующих светофильтров. Интенсивность света определяли стандартным методом с помощью ферриоксалатного актинометра.

Реакцию исследовали методом ИК-спектроскопии. Конверсию  $X_c$  С=С-связей определяли по уменьшению в спектре пленки оптической плотности полосы валентных колебаний этих связей при 1640 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектрах (рис. 1) обнаружена полоса при 1570 см<sup>-1</sup>, которую на основании известных спектроскопических исследований [16] можно отнести к концевым группам. Такое отнесение было подтверждено специальными экспериментами. При действии на ДЭФАК длинноволнового излучения с длиной волны ( $\lambda$ ) 360 нм (поглощающегося почти исключительно молекулами мономера и в очень малой степени – группами R), осуществляются реакции (1) и (2), а реакцией (3) можно пренебречь [13]. В этом случае образуются олигомерные цепи с группами R и в спектре образца появляется полоса при 1570 см<sup>-1</sup> (рис. 1), интенсивность которой достигает определенного предельного значения, соответствующего полному превращению мономера в олигомер с концевыми группами R. Облучение затем кристаллов полным светом ртутной лампы, содержащим коротковолновое излучение с  $\lambda=250-350$  нм, приводит к образованию длинных полимерных цепей по формуле (3), в результате чего число групп R резко уменьшается и, соответственно, падает интенсивность полосы при 1570 см<sup>-1</sup> в спектре кристаллов (рис. 1).

В спектре кристаллов ДЭФАК обнаружена также специфическая мономерная полоса при 1280 см<sup>-1</sup>, характеризующая колебания С—О-связей в сложноэфирных группировках кристаллического мономера. Ее интенсивность уменьшается по мере облучения кристаллов и одновременно появляется и растет полоса при 1250 см<sup>-1</sup>, относящаяся к С—О-связям олигомера. После полного превращения мономера в олигомер полоса спектра при 1280 см<sup>-1</sup> исчезает (рис. 1). Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных можно наряду с величиной  $X_c$  определить конверсию мономера  $X_m$ . Для проверки величин  $X_m$ , полученных методом ИК-спектроскопии, некоторые облученные образцы обрабатывали гексаном. При этом, как показано в работе [17], в раствор переходит весь непрореагировавший мономер, количество которого определяли по УФ-спектрам мономера в растворе. Результаты таких измерений  $X_m$  согласуются с данными, полученными на основании обработки ИК-спектров. Ниже приведено сопоставление данных по конверсии мономера, полученных методами ИК- и УФ-спектроскопии.

$T, K$	108	98	98	148	128	98
$X_m(\text{ИК}), \%$	90	78	70,5	77,5	85,5	39
$X_m(\text{УФ}), \%$	80	78	67	74	80	41,5

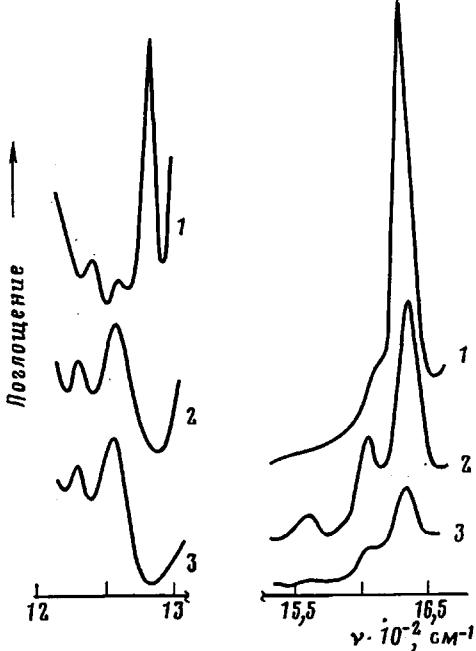


Рис. 1

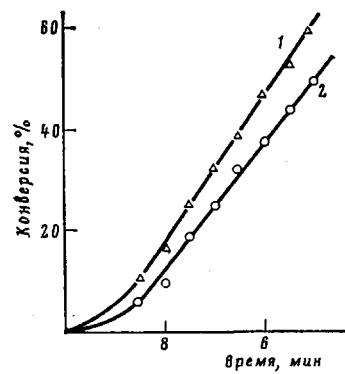


Рис. 2

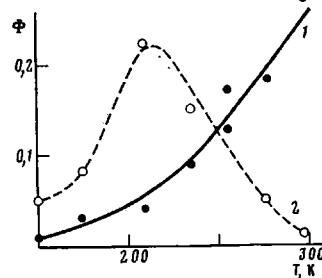


Рис. 3

Рис. 1. Изменение отдельных полос в ИК-спектре кристаллов ДЭФАК при их облучении: 1 – исходный спектр, 2 – после облучения светом с  $\lambda=360$  нм, 3 – после облучения светом с  $\lambda=250-300$  нм (~100%-ная конверсия C=C-связей); 293 К

Рис. 2. Кинетические кривые фотоцикlopолимеризации ДЭФАК при 123 К: 1 – конверсия мономера, 2 – конверсия C=C-связей

Рис. 3. Квантовые выходы элементарных стадий фотоцикlopолимеризации ДЭФАК при различных температурах: 1 – фотодимеризация мономера (инициирование цепей), 2 – присоединение мономера к растущим цепям

Спектроскопически была изучена кинетика реакции под действием УФ-излучения с  $\lambda=360$  нм, выделенного комбинацией фильтров УФС-2 и УФС-8. На рис. 2 приведены кинетические кривые реакции при 123 К. После индукционного периода, существование которого обусловлено топохимическими особенностями твердофазной полимеризации [14, 15, 18], наступает стационарный процесс. По кинетическим кривым можно определить стационарные скорости  $(w_x)_{c=c}$  и  $(w_x)_m$  изменения конверсии двойных связей и мономера и рассчитать соответствующие скорости превращения частиц  $w_{c=c}$  и  $w_m$  в 1 см<sup>2</sup> кристаллической пленки по формуле

$$w_{c=c,m} = (w_x)_{c=c,m} \cdot (N_{c=c,m})_0 \cdot l,$$

где  $l$  – толщина пленки, а  $(N_{c=c})_0$  и  $(N_m)_0$  – концентрации двойных связей и мономера в исходной пленке, причем  $(N_{c=c})_0 = 2(N_m)_0$ .

В соответствии с кинетической схемой реакции

$$w_{c=c} = 2w_{dim} + 2w_p + 2w_{ob}$$

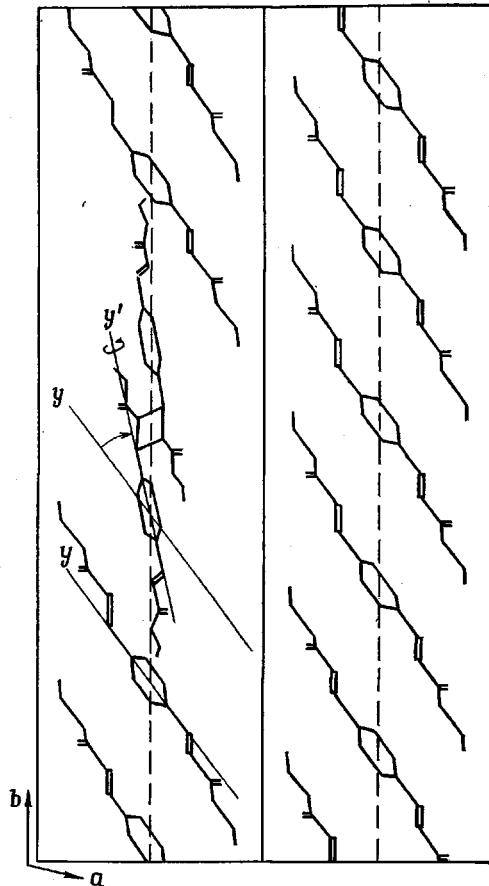
и

$$w_m = 2w_{dim} + w_p,$$

где  $w_{dim}$  – скорость димеризации (1) с образованием частиц с активными концевыми группами R (инициирование цепей),  $w_p$  – скорость роста цепей (2) (фотоприсоединение мономера к группам R) и  $w_{ob}$  – фотосоединение групп R (3). Как указано, при действии на кристаллы излуче-

ния с  $\lambda=360$  нм реакции (3) практически исключена, из полученных данных можно определить скорости элементарных процессов  $w_{\text{дим}} = w_m - w_{c=c}/2$  и  $w_p = w_{c=c} - w_m$  и соответственно их квантовые выходы  $\Phi_{\text{дим}} = w_{\text{дим}}/I$  и  $\Phi_p = w_p/I$ , где  $I$  — интенсивность света, поглощенного 1 см<sup>2</sup> кристаллической пленки. Заметим, что в наших условиях реакция роста протекает почти исключительно за счет возбуждения молекул мономера (2). Процессы фотодимеризации ДЭФАК и роста цепей под действием света осуществляются, как показано в [14, 15], при очень низких температурах, вплоть до 4,2 К, однако с незначительным квантовым выходом. С повышением температуры  $\Phi_{\text{дим}}$  монотонно возрастает, а  $\Phi_p$  сначала растет, достигает максимума вблизи 230 К, а затем быстро уменьшается (рис. 3). Торможение роста цепей в данном случае происходит при температуре на  $\sim 100^\circ$  ниже точки плавления мономера.

Результаты проведенных экспериментов обнаруживают существенное различие между двумя элементарными процессами. В актах инициирования (в данном случае фотодимеризации) участвуют частицы, расположенные в узлах жесткой решетки, возможно, лишь незначительно искаженной вблизи дислокаций или других подобных дефектов кристалла, где обычно зарождается процесс полимеризации [18, 19]. Возникающий димерный зародыш растущей цепи в условиях, когда диффузионная релаксация решетки протекает значительно медленнее, чем реакция димеризации, неизбежно оказывается в таком состоянии при сильной деформации его связей с окружающей решеткой. Схематически димер в решетке мономера показан на схеме.



Иными словами, образуется метастабильная конфигурация со значительными локальными напряжениями в окружающей решетке и в самой молекуле димера. Величина и характер напряжений, их распределение по степеням свободы зависят от структуры и жесткости решетки. При низко-

температурной реакции в решетке ДЭФАК возникающие напряжения, по-видимому, облегчают последующее присоединение возбужденной молекулы мономера к концевой группе R димерного зародыша, причем реакционноспособное напряженное (метастабильное) состояние системы сохраняется в процессе роста зародыша, что приводит к образованию протяженных цепей олигомера. Как видно из полученных данных (рис. 3); квантовый выход роста цепи при низких температурах значительно выше квантового выхода фотодимеризации.

С повышением температуры решетка несколько «размягчается». В этом случае при фотодимеризации образуются уже частично релаксированные конфигурации с более слабыми и делокализованными напряжениями. Подтверждением этому служат результаты спектроскопического исследования в поляризованном свете. Были измерены ИК-спектры мономера и продукта реакции — олигомера при двух ориентациях плоскости поляризации ИК-излучения — параллельно и перпендикулярно направлению роста мономерных кристаллов в пленке. Из этих спектров, можно определить коэффициент  $K_d$  дихроизма полосы валентных колебаний C=C-связей молекул мономера и концевых групп R олигомерных молекул  $K_d = D_{\max}/D_{\min}$ , где  $D_{\max}$  и  $D_{\min}$  — оптические плотности полосы колебаний C=C-связей вблизи 1640 см<sup>-1</sup> в спектре при соответствующих ориентациях плоскости поляризации излучения. Ниже показано изменение величины  $K_d$  при образовании олигомера из мономерных кристаллов.

	T, K	123	278	281
$K_d$ (мономер)		1,5	1,5	1,6
$K_d$ (олигомер)		4,5	3,5	2,0

С увеличением температуры возникает менее анизотропная система олигомерных молекул. Характерно, что уменьшение коэффициента дихроизма полосы C=C-связей в спектре олигомерного продукта фотопрореакции наблюдается в той области температур, где происходит падение квантового выхода процессов роста цепей.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что в кристаллической решетке ДЭФАК расположение реагирующих частиц в процессе роста цепей действительно является метастабильным и возникает в результате частичного превращения энергии первичного акта фотодимеризации в энергию деформации кристаллической решетки мономера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Капустян В. М., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 627.
2. Кабанов В. А., Паписов И. М., Гвоздецкий А. Н., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1787.
3. Финкельштейн Е. И., Горбатов Э. Я., Черняк И. В., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 6, с. 397.
4. Кирюхин Д. П., Каплан А. М., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2115.
5. Брук М. А., Чуйко К. К., Ерошина Л. В., Аулов В. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 794.
6. Gerasimov G. N., Dolotov S. M., Abkin A. D. Radiation Phys. Chem., 1980, v. 15, № 2, p. 405.
7. Долотов С. М., Южакова О. А., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 575.
8. Финкельштейн Е. И. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 399.
9. Гольданский В. И., Франк-Каменецкий М. Д., Баркалов И. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 1, с. 133.
10. Герасимов Г. Н., Базилевский М. В., Тихомиров В. А., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1379.
11. Basilevsky M. V., Gerasimov G. N., Petrochenko S. I. and Tikhomirov V. A. Chem. Phys. 1981, v. 55, № 2, p. 259.
12. Базилевский М. В., Герасимов Г. Н., Петроченко С. И. В кн.: Тез. докл. Второго всесоюз. совещ. по химии низких температур. М.: Изд-во МГУ, 1982, с. 9.
13. Nakaniishi H., Nakaniishi F., Suzuki Y., Hasegawa M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 2501.
14. Герасимов Г. Н., Микова О. Б., Котин Е. Б., Нехорошев Н. С., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 5, с. 1051.

15. Микова О. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1977, с. 76.  
16. English F. J. Q., Katritzky A. R., Tidwell T. T., Topsoe R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 7, p. 1767.  
17. Tanaki T., Suzuki Y., Hasegawa M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 7, p. 1988.  
18. Абкин А. Д., Шейкер А. П., Герасимов Г. Н. В кн.: Радикационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 7.  
19. Каргин В. А., Кабанов В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 602.

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

Поступила в редакцию  
5.XI.1983

## ON THE MECHANISM OF GROWTH OF POLYMER CHAINS DURING LOW-TEMPERATURE SOLID-PHASE POLYMERIZATION

*Gerasimov G. N., Mikova O. B., Abkin A. D.*

### Summary

The quantum yields of elementary acts of appearance and growth of chains during photocopolymerization of crystalline diethyl ester of *p*-phenylene diacrylic acid in the 150-300 K temperature range have been determined. The growth of chains is shown to proceed due to the methastable stressed state of reacting solid system. The assumption about the relation of the effective growth of chains in the solid phase at low temperatures with partial transformation of the energy of chemical reactions into the energy of stresses decreasing the growth barrier is confirmed.