

УДК 541(14+64):542.952

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО *n*-КСИЛИЛЕНА

© 1993 г. Л. Н. Александрова, Л. В. Шундина, Г. Н. Герасимов, И. Е. Кардаш

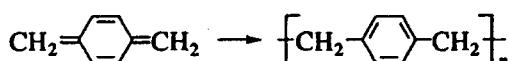
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 15.06.92 г.

Обнаружена и исследована низкотемпературная фотополимеризация твердого *n*-ксилилена при 80 К. Методами ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии определены кинетические особенности этой реакции. Установлено, что энергия активации в интервале температур 80 - 120 К значительно уменьшается с понижением температуры. Спектроскопические и фоторентгенографические исследования полученного полимера показали, что он обладает высокой степенью кристалличности и его структура сильно отличается от структуры полимера, синтезированного другими методами. Обсуждается механизм реакции, и на основании экспериментальных данных предложена ее модель.

*n*-Ксилилен в основном состоянии имеет хиноидную структуру и легко полимеризуется с образованием линейных макромолекул.



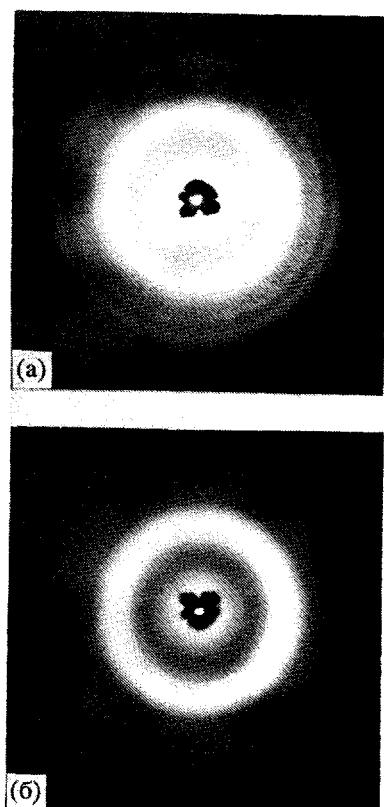
Особый интерес представляет полимеризация *n*-ксилилена при осаждении мономера из газовой фазы на различные подложки. Этот процесс используют для получения влагозащитных диэлектрических покрытий, особенно в микроэлектронике [1]. Морфология образующейся полимерной пленки и ее свойства зависят от температуры, при которой проводили полимеризацию [2 - 5]. При температурах ниже 213 К конденсация *n*-ксилилена приводит к формированию на первой стадии мономерных кристаллов, и последующий рост цепи протекает в решетке данных кристаллов [2]. При этом скорость реакции и структура образующейся полимерной фазы определяются расположением молекул в решетке. Механизм низкотемпературной твердофазной полимеризации *n*-ксилилена практически не исследован. В работах [2 - 6] были определены только фазовые состояния полимерных кристаллов, возникающих при разогревании кристаллического *n*-ксилилена (термическая полимеризация). Оставалось неясным, возможна ли вообще твердофазная полимеризация *n*-ксилилена при температурах, близких к температуре жидкого азота. Согласно данным жидкофазной полимеризации *n*-ксилилена, энергия активации роста цепей составляет 36.9 кДж/моль [7], что, казалось, исключает возможность роста цепей при столь низких температурах. Наблюдаемая в некоторых случаях самопроизвольная полимеризация твердых слоев *n*-ксилилена при 77 К, судя по данным работ [2, 4], протекает по механизму теплового взрыва, характерного для метастабильных твердых мономерных образцов с активными центра-

ми, и инициированного, возможно, самопроизвольным механическим разрушением напряженных образцов. Процессы такого рода рассмотрены в работе [8].

В настоящей работе обнаружена и исследована фотополимеризация твердого *n*-ксилилена при 80 - 120 К. Полимеризацию проводили в тонких пленках (толщина пленок  $l \sim 3$  мкм) под действием слабо поглощаемого мономером излучения с  $\lambda = 360$  нм практически в изотермических условиях, когда максимально возможное разогревание пленок составляет не более 1°C, и скорость реакции не зависит от толщины пленки. Определены рентгенографическая структура образующегося полимера, кинетические особенности реакции и возникающие активные центры. На основании полученных данных обсуждается возможная модель полимеризации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*n*-Ксилилен получали пиролизом 2,2-*n*-циклофана при 923 К и осаждали из газовой фазы на подложку оптического криостата при 80 К. Скорость осаждения составляла  $3 \times 10^{-3}$  мкм/с. По данным ЭПР (РА-100) получаемые в указанных условиях образцы *n*-ксилилена не содержат парамагнитных центров. Эти образцы стабильны в отсутствие облучения при 120 - 80 К – в течение нескольких часов не наблюдается каких-либо спектральных изменений. Конверсию мономера в полимер определяли по уменьшению интенсивности полос ИК-спектра при 3110 и 1595  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для хиноидной структуры (прибор "Specord IR-80"), а также по уменьшению интенсивности полосы УФ-спектра мономера при 313 нм (прибор "Perkin-Elmer", модель 420). При фотооблучении образцов в ИК-спектре параллельно с уменьшением полос хиноидной струк-



**Рис. 1.** Фоторентгенограммы пленок поли-*n*-ксилилена, полученных фотополимеризацией при 80 К (а) и термической полимеризацией при разогревании мономера от 80 К до комнатной температуры (б).

туры появляются полосы поглощения полимера при 850, 1515 и 2920 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых растет пропорционально уменьшению интенсивности полос спектра мономера. Показано, что в ходе облучения в исследованном интервале тем-

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния в поли-*n*-ксилилена

Значения межплоскостных расстояний (Å) поли-*n*-ксилилена:

| стабильная $\beta$ -модификация | деформированный $\beta$ -полимер | получен фотополимеризацией при 80 К |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 6.60 ср                         |                                  | 6.79 сл                             |
| 5.32 ср                         |                                  | 5.45 сл                             |
| 4.44 о. с                       | 4.65                             | 4.58 о. с                           |
| 3.90 ср                         |                                  | 3.96 ср                             |
| 3.36 ср                         | 3.36                             | 3.39 ср                             |
| 3.02 ср                         |                                  | 3.03 ср                             |
| 2.57 ср                         | 2.67                             | 2.64 ср                             |
| 2.20 ср                         | 2.20                             | 2.18 сл                             |

ператур происходит количественное превращение мономера в полимер. Прекращение облучения при частичной конверсии мономера приводит к полной остановке реакции: постполимеризация облученных образцов при исследованных температурах не протекает.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны фоторентгенограммы полимера, полученного фотополимеризацией *n*-ксилилена при 80 К и полимера, образующегося самопроизвольной термической полимеризацией в результате разогревания мономерной пленки от 80 К до комнатной температуры. Рентгенограммы измерены при комнатной температуре. Как видно, фотополимеризация при 80 К дает высококристаллический полимер, тогда как термическая полимеризация приводит к образованию практически аморфного продукта. Определенные из рентгенограммы межплоскостные расстояния (табл. 1) свидетельствуют о том, что решетка кристаллического полимера, образующегося при 80 К, ближе всего к решетке деформированных кристаллов  $\beta$ -модификации поли-*n*-ксилилена, которые получаются при быстром охлаждении поли-*n*-ксилилена от 573 К до комнатной температуры [9]. В этих кристаллах сохраняется присущая кристаллическому поли-*n*-ксилилену *транс*-конфигурация полимерных цепей, но несколько увеличивается по сравнению со стабильной  $\beta$ -формой полимера расстояние между цепями вдоль одной из кристаллографических осей решетки [9]. Судя по рентгенографическим данным, увеличивается и дефектность кристаллов. Все это является следствием изменения взаимной ориентации цепей и образования конформационных дефектов, не нарушающих *транс*-конфигурацию цепей, но ослабляющих межцепное взаимодействие. К таким дефектам относятся флуктуации угла  $\psi$  внутреннего поворота плоскости фенильного кольца относительно плоскости  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Как показано в работах [3, 10], внутренняя энергия цепи поли-*n*-ксилилена минимальна при  $\psi = 60^\circ$ , но в стабильных кристаллах как  $\beta$ -формы, так и в более плотных кристаллах  $\alpha$ -модификации угол  $\psi = 90^\circ$  из-за взаимодействия цепей в решетке.

В ИК-спектре полимера, образующегося при 80 К, обнаружены полосы, которые отсутствуют или очень слабо выражены в спектрах как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -модификации. На рис. 2 показаны полосы валентных колебаний связей C–H фенильных колец и групп CH<sub>2</sub> поли-*n*-ксилилена, а также деформационных колебаний H–C–H в группах CH<sub>2</sub>. Существенно, что изменение структуры кристаллов и плотности упаковки цепей при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -модификации практически не влияет на спектр этих колебаний. Более рыхлая упаковка

цепей в полученном полимере дает основания полагать, что в указанном полимере наряду с обычными для  $\alpha$ - и  $\beta$ -поли-*n*-ксилилена конформерами с  $\psi = 90^\circ$  содержатся свернутые конформеры, где  $\psi$ , вероятнее всего, составляет  $60^\circ$ . Полосы поглощения, специфичные для продукта низкотемпературной реакции, по-видимому, обусловлены такими "свернутыми" конформерами.

При повороте относительно направления ИК-лучей интенсивность этих полос уменьшается по сравнению с интенсивностью полос поглощения обычных конформеров поли-*n*-ксилилена с  $\psi = 90^\circ$  (рис. 3). Это свидетельствует о частичной ориентации цепей относительно плоскости пленки и связано с тем, что из-за различной симметрии конформеров спектры нормальных колебаний конформеров с  $\psi = 90^\circ$  и  $\psi \neq 90^\circ$  по-разному ориентированы относительно полимерной цепи. Характерно, что термическая полимеризация *n*-ксилилена при разогревании мономера от 80 К до комнатной температуры, судя по данным ИК-спектроскопии, дает неориентированный полимер.

Наши данные о термической полимеризации отличаются от результатов работ [2 - 4, 11], согласно которым при разогревании твердой мономерной пленки от 77 К до комнатной температуры на подложке возникает не аморфный полимер а полимерные кристаллиты  $\beta$ -модификации, которые, однако, не ориентированы относительно подложки. Это обусловлено, скорее всего, различиями в условиях приготовления и толщине образцов. Наши мономерные образцы, как указано выше, более стабильны, и процессы кристаллизации неупорядоченного полимера, образовавшегося при термической полимеризации образцов, по-видимому, сильно заторможены.

При малом поглощении света с  $\lambda = 360$  нм в образцах толщиной  $l$  с концентрацией мономера  $c$  количество поглощенной энергии равно  $I = I_0(1 - e^{-\epsilon c l}) \approx I_0 \epsilon l c$ , где  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции, а  $I_0$  – интенсивность падающего света. В данном случае изменение конверсии мономера  $x$  во времени определяется как  $dx/dt = I_0 \epsilon l (1 - x) \Phi \bar{v}$ , где  $\Phi$  – квантовый выход инициирования, а  $\bar{v}$  – средняя длина образующихся цепей.

Кинетическая кривая полимеризации представлена на рис. 4. В начальной стадии реакция протекает в соответствии с работой [1] как реакция первого порядка, но при достижении некоторой критической конверсии скорость полимеризации резко уменьшается. Такая кинетика, вероятно, обусловлена спецификой роста цепей в решетке мономера. Хотя структура кристаллов *n*-ксилилена неизвестна, судя по конфигурации полимерных цепей в образующемся полимере, можно предполагать, что мономерный кристалл состоит из линейных пачек молекул *n*-ксилилена,

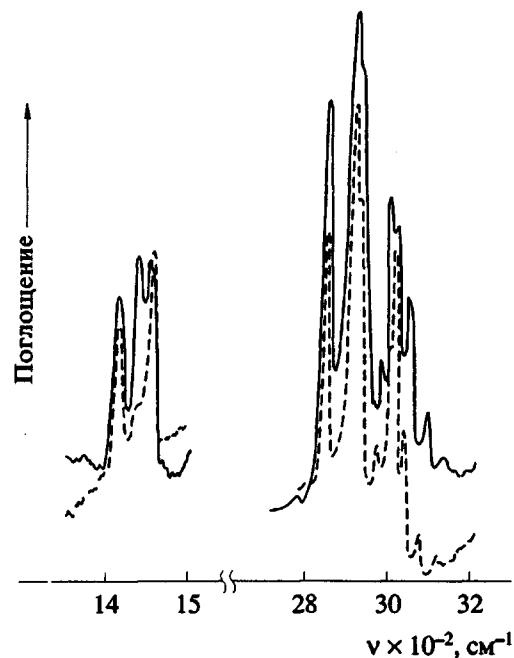


Рис. 2. ИК-спектры поли-*n*-ксилилена, полученного фотополимеризацией при 80 К (сплошная линия) и  $\beta$ -фазы (штриховая).

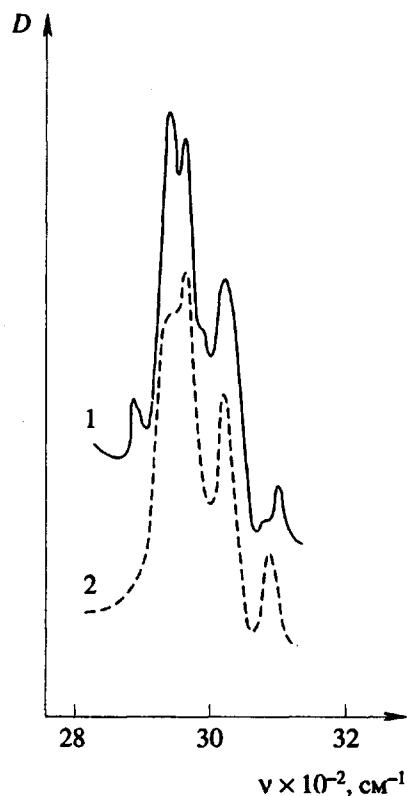


Рис. 3. Изменения ИК-спектра пленки поли-*n*-ксилилена, полученной фотополимеризацией при 80 К, в зависимости от угла  $\theta$  между плоскостью пленки и направлением ИК-лучей.  $\theta = 90^\circ$  (1) и  $45^\circ$  (2).

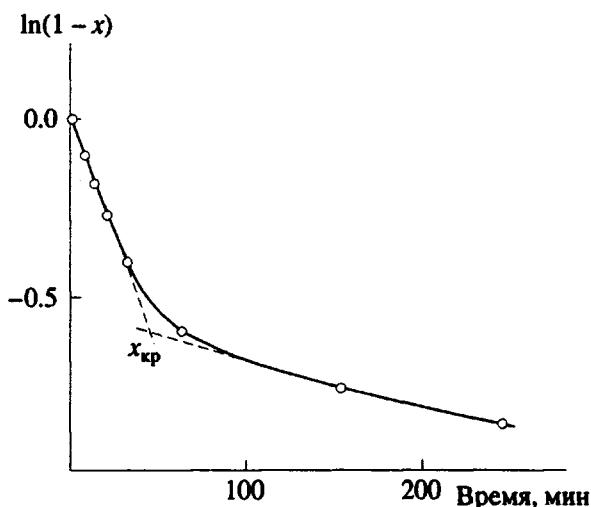


Рис. 4. Кинетическая кривая фотополимеризации *n*-пентена при 80 К под действием излучения с  $\lambda = 360$  нм.

которые превращаются в соответствующие регулярные цепи, аналогичные пачкам в кристаллах диацетиленов и диолефиновых мономеров [12]. В случае квазиодномерного процесса полимеризации образовавшиеся в мономерных пачках полимерные цепи при достижении определенной конверсии начинают ограничивать длину новых растущих цепей [13]. Статистически распределенные в заготовке полимерные цепи разделяют ее на отдельные блоки мономерных молекул со средней длиной  $\bar{p}$ . Если естественная длина полимерных цепей, образующихся в отсутствие геометрических ограничений, равна  $v$  (такие цепи возникают в исходной мономерной заготовке), то влияние полимера начинает проявляться при таких конверсиях, когда  $\bar{p}$  приближается к  $v$ . Длинные мономерные фрагменты с  $p > v$  в результате полимеризации начинают распадаться на более короткие мономерные блоки с  $p < v$ , и из-за уменьшения длины блоков и соответственно образующихся цепей падает скорость реакции.

Для определения  $x_{kp}$ , при которой  $\bar{p} = v$ , можно рассмотреть мономерную заготовку, где случайным образом распределены полимерные цепи длиной  $v$ . В такой заготовке средняя длина  $\bar{p}$  мономерного фрагмента, заключенного между концами соседних полимерных цепей, равна  $\bar{p} = v(x^{-1} - 1)$  [13]. Отсюда следует, что  $x_{kp} = 0.5$ . Как видно из рис. 4, сделанная оценка  $x_{kp}$  удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. При  $x > x_{kp}$  длина полимерных цепей определяется величиной оставшихся мономерных фрагментов. Уменьшение скорости реакции при  $x > x_{kp}$  обусловлено тем, что более длинные мономерные фрагменты расходуются в ходе реакции

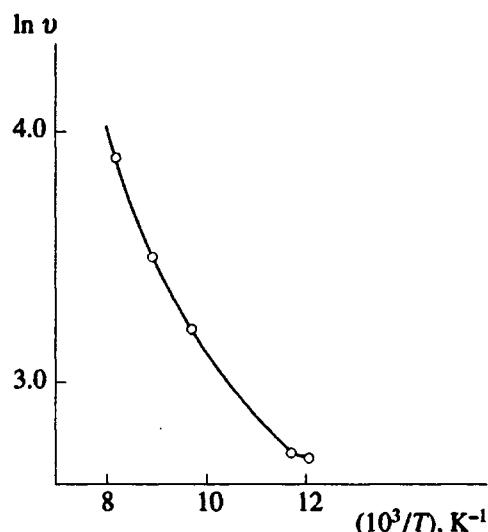


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации от температуры  $\lambda = 360$  нм.

быстрее, поскольку вероятность образования активного центра в мономерном фрагменте пропорциональна длине фрагмента.

На рис. 5 показана зависимость начальной скорости полимеризации от температуры. Определенная по этим данным энергия активации полимеризации уменьшается с понижением температуры от 6.3 кДж/моль в интервале 130 - 100 К до 1.7 кДж/моль в интервале 100 - 80 К. Одним из возможных объяснений является то, что в процессе низкотемпературной полимеризации *n*-пентена существенную роль играют неаррениусовские процессы, возможно, термоактивированные тунNELНЫЕ переходы, аналогичные рассмотренным в работе [14].

Спектр ЭПР твердого *n*-пентена, облученного при 80 К, представляет собой одиночную линию без сверхтонкой структуры (рис. 6). При нагревании до 180 К число радикалов резко уменьшается (рис. 6б). Спектр меняется и переходит в плохо разрешенный триплет, аналогичный спектру радикалов, стабилизованных в полимере в ходе термической полимеризации при комнатной температуре (рис. 6в), характеризующий *n*-замещенные бензильные радикалы  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  на концах полимерной цепи. Из-за уширения спектра в результате анизотропных взаимодействий в нем проявляется только сверхтонкая структура от  $\alpha$ -протонов. "Смазывание" сверхтонкой структуры спектра радикалов, образующихся при низкотемпературной фотополимеризации, обусловлено, вероятно, образованием более дефектной микрогетерогенной полимерной структуры. В таком случае дополнительное уширение линий является следствием различного расщепления на  $\beta$ -протонах группы  $-\text{CH}_2$  в радика-

лах  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  конформеров с различной величиной  $\psi$ . При разогревании облученных образцов быстрее гибнут радикалы в дефектных областях полимерных кристаллов. Соответственно уменьшается вклад характерных для этих областей радикалов со свернутыми конформациями в общий спектр ЭПР, который приближается к спектру радикалов обычного высококристаллического полимера.

Особенность твердофазной реакции состоит в том, что время химического акта гораздо меньше времени релаксации среды, вследствие чего часть выделяющейся химической энергии превращается в энергию механических деформаций как в самих реагирующих частицах, так и в окружающей их среде [15]. По аналогии с процессами твердофазной полимеризации диацетиленов [15] и фотополимеризации диолефинов [16] можно предполагать, что в мономерной заготовке (рис. 7) первичная реакция присоединения при возбуждении молекулы *n*-ксилилена приводит к образованию бирадикального димера со значительными локальными деформациями межмолекулярных связей вблизи концевых радикальных центров. В результате этого облегчается последующая реакция продолжения цепи, поскольку реагирующие частицы продвинуты по координате этой реакции (рис. 7). Таким образом, если деформация в ходе роста цепи сохраняется, то рост полимерной цепи в заготовке кристалла, сопряженный с движением фронта локальной деформации, требует преодоления значительно меньшего и более узкого барьера, чем реакция роста в релаксированной системе при жидкофазной полимеризации (полимеризация *n*-ксилилена в растворе толуола, исследованная при 195 - 155 К, протекает в объеме набухшего полимера [7]). При малой ширине барьера реакции в деформированной области становится возможным туннельное проникновение через барьер, что, по-видимому, является причиной нарушения обычной аррениусовой зависимости скорости полимеризации от температуры, поскольку вклад туннельных процессов растет с понижением температуры.

Особенность реакции роста при полимеризации *n*-ксилилена состоит в том, что энергия притяжения между растущим радикалом и молекулой *n*-ксилилена значительно увеличивается при изменении конфигурации *n*-ксилилена от хиноидной к бензоидной, так как возрастает доля бирадикальных состояний в электронной структуре *n*-ксилилена [17]. Это означает, что существенной составляющей координаты реакции в многомерном пространстве являются малые внутримолекулярные смещения атомов (0.05 - 0.1 Å), характерные для изменения конфигурации *n*-ксилилена, в связи с чем путь туннелирования в этом пространстве вблизи вершины барьера при реакции роста значительно сокращается.

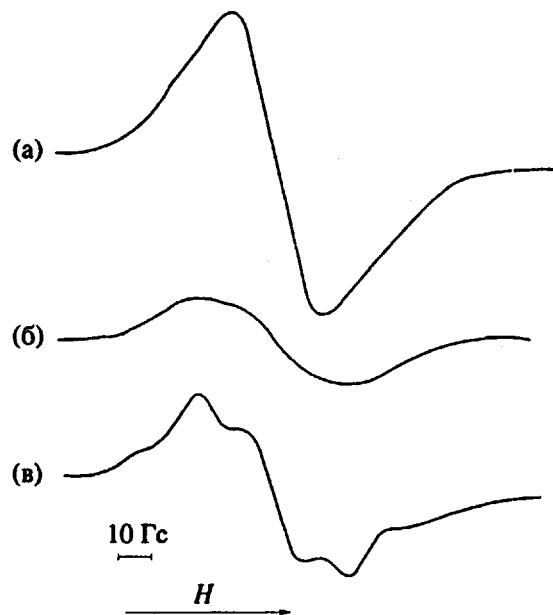


Рис. 6. Спектры ЭПР: а – *n*-ксилилен, облученный при 80 К; б – облученный *n*-ксилилен после разогревания до 180 К; в – полимер, полученный полимеризацией при комнатной температуре.

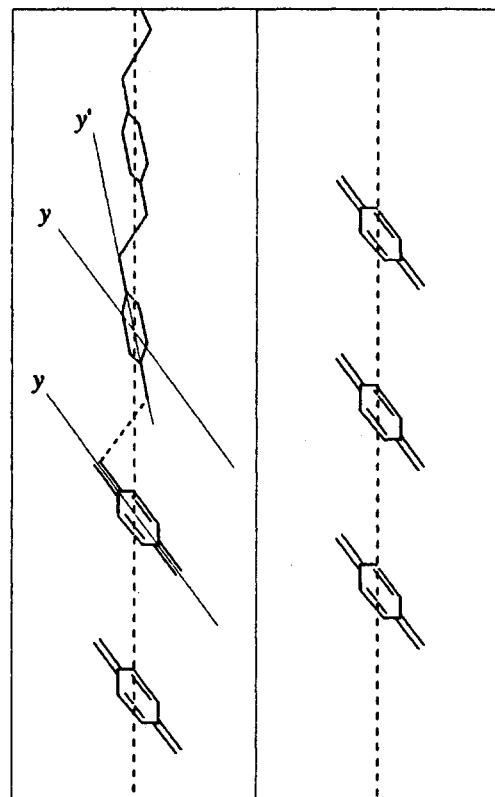


Рис. 7. Модель роста цепи в мономерной заготовке. Пунктиром отмечены места наибольшей деформации.

Общая энергия активации фотополимеризации  $E$  твердого  $p$ -ксилилена определяется температурной зависимостью  $\bar{v}$ . Поскольку в твердой фазе в начальной стадии реакции взаимодействие между растущими цепями практически отсутствует,  $\bar{v} = k_p/k_{обр}$  и  $E = E_p - E_{обр}$ , где  $k_p$  и  $E_p$  – константа и энергия активации роста цепи,  $k_{обр}$  и  $E_{обр}$  – то же для процесса обрыва цепи. Механизм обрыва цепи при твердофазной полимеризации неясен. Вероятнее всего, это – обнаруженное в работе [18] так называемое застывание растущей цепи, вызванное тем, что в процессе роста нарушается контакт между активным центром и реагирующими молекулами. Учитывая, что рост цепи в твердой фазе связан с образованием реакционноспособных напряженных конфигураций, можно предполагать, что обрыв цепи происходит в результате релаксационной перестройки этих конфигураций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н. // Химия и применение поли- $p$ -ксилиленов. Обзор. Сер. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники ВИНТИИ АН СССР, 1984. Т. 19. С. 66.
2. Treiber G., Boehlke K., Weits F., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. N. 6. P. 1111.
3. Iwamoto R., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. N. 12. P. 2403.
4. Iwamoto R., Bopp R.C., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. N. 10. P. 1925.
5. Мацлян К.А., Чвалун С.Н., Пебалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 53.
6. Kubo S., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1972. B. 162. N. 1. S. 1.
7. Errede L.A., Gregorian R.S., Hoyt J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. N. 19. P. 5218.
8. Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский И.В., Занин А.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.
9. Isoda S., Kawagushi A., Katayama K.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. N. 4. P. 669.
10. Isoda S., Tsuji M., Ohara M., Kawagushi A., Katayama K. // Polymer. 1983. V. 24. N. 9. P. 1155.
11. Kubo S., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1972. B. 157. S. 299.
12. Wegner G. // Pure and Appl. Chem. 1977. V. 49. P. 443.
13. Bassler H. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 63. P. 2.
14. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.И. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
15. Базилевский М.В., Герасимов Г.Н., Петроченко С.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 721.
16. Gerasimov G.N. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1990. V. 187. P. 215.
17. Hiberty P.C., Karafiloglou P. // Theor. Chim. Acta. 1982. V. 62. N. 2. P. 171.
18. Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 6. С. 1387.

## Low-Temperature Photopolymerization of Solid *p*-Xylylene

L. N. Aleksandrova, L. V. Shundina, G. N. Gerasimov, and I. E. Kardash

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10 Moscow, 103064, Russia

**Abstract** – Low-temperature photopolymerization of solid *p*-xylylene was observed and investigated at 80 K. Kinetic features of the reaction were examined by IR, UV, and ESR spectroscopy. Activation energy in the temperature interval 80 - 120 K was found to decrease significantly with decreasing temperature. Spectroscopic and X-ray analysis revealed that the polymer obtained was highly crystalline and its structure differed greatly from that of the polymer synthesized by other methods. The mechanism of the reaction is discussed and a model of the reaction based on the experimental data is proposed.