

Химия

УДК 541.64

В. П. РОЩУПКИН, А. Ж. БАРСЕГЯН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

Процессы формирования структуры полимеров в ходе их синтеза обычно идут в сильно неравновесных условиях, что приводит к образованию специфических диссипативных структур. Рассмотрено возникновение таких структур при получении линейных и сетчатых полимеров.

Параллельно с химическими реакциями полимеризации обычно идут процессы формирования молекулярной и надмолекулярной структур образующихся полимеров. Так как условия полимеризации выбирают, исходя из требований оптимизации химических процессов, они обычно получаются далекими от равновесных условий формирования физической структуры полимера. Например, температуры полимеризации, как правило, сильно отличаются от равновесных температур кристаллизации образующихся полимеров, а вещество, используемое в качестве растворителя мономера, часто оказывается осадителем полимера. Из теории необратимых процессов известно, что сильное отклонение системы от положения равновесия приводит к образованию диссипативных структур [1]. Однако формирование диссипативных структур в ходе синтеза макромолекул до сих пор не рассматривалось.

Согласно [1] диссипативные структуры образуются в открытых системах за счет обмена энергией или веществом со средой при крайне неравновесных условиях, когда диффузионные потоки являются нелинейными функциями термодинамических сил. Их образование обусловлено тем, что вдали от равновесия они являются более эффективным способом рассеяния избыточной энергии необратимого процесса. В противоположность равновесным структурам, гомогенным и неограниченным по размерам, диссипативные структуры негомогенны, имеют конечные характеристические размеры и отличаются сосуществованием низко- и высокоэнергетических областей. Для обнаружения и исследования диссипативных структур полимеров весьма перспективным является метод ИК спектроскопии ввиду его высокой чувствительности к структурным различиям.

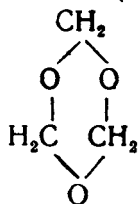
Линейная полимеризация. Тип надмолекулярной структуры, образующейся из растущих макромолекул и выпадающей в виде твердой фазы из исходного раствора мономера в растворителе, определяется как кинетическими, так и термодинамическими факторами.

Известно, что равновесной кристаллизации полимеров и образованию кристаллов с выпрямленными цепями препятствует энергетический барьер, высота которого определяется длиной макромолекул [2]. Поэтому, если скорость полимеризации (w_n) существенно превышает

скорость кристаллизации (w_k), а растворимость полимера в реакционной смеси незначительна, образуется сильно пересыщенный раствор полимера и кристаллизация макромолекул протекает в условиях, далеких от равновесия с образованием диссипативных структур в виде складчатых кристаллитов. При этом энергия, освободившаяся при образовании кристаллической решетки внутри кристаллита, диссипирует путем образования высокоэнергетической поверхности складывания.

Однако при $w_n = w_k$ надмолекулярная структура образующегося полимера может оказаться совершенно иной. Вследствие локализации растущего конца макромолекулы на торцевой поверхности кристаллита барьер, препятствующий кристаллизации длинных макромолекул, может быть устранен. Это приведет к образованию кристаллов с выпрямленными цепями. Таким образом, суперпозиция процессов полимеризации и кристаллизации открывает возможность получения равновесных структур вдали от равновесной температуры плавления полимеров.

Исследование методом ИК спектроскопии структуры полиоксиметилена $(-CH_2O-)_n$, полученного при полимеризации триоксана



в различных условиях, полностью подтверждает изложенные выше представления о большой роли кинетического фактора в формировании морфологического типа полимера. Сравним приведенные на рис. 1 ИК спектры полиоксиметилена, полученного при быстрой полимеризации триоксана в растворе бензола (кр. 1) и при медленной полимеризации в нитробензоле (кр. 2).

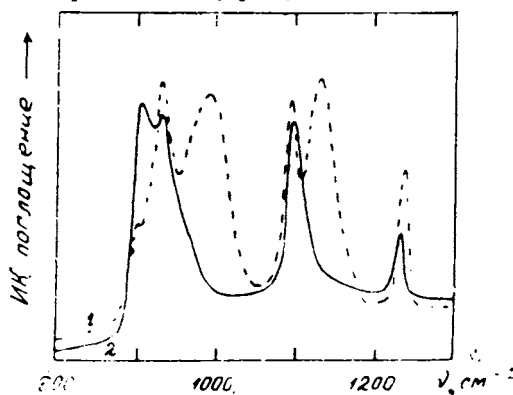
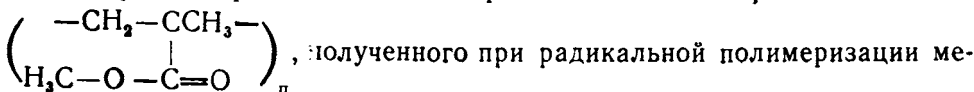


Рис. 1. ИК спектры полиоксиметилена, полученного в различных условиях: 1—кристаллы со сложенными цепями (диссипативная структура), полученные путем быстрой полимеризации триоксана в растворе бензола; 2—кристаллы с выпрямленными цепями (равновесная структура), полученные путем медленной полимеризации триоксана в растворе нитробензола.

В первом случае в спектре полимера привлекают внимание полосы при 990 и 1130 см^{-1} , отсутствующие в спектре полимера, полученного при медленной полимеризации. Большая ширина и гауссова фор-

ма контура этих полос позволяют отнести их к колебаниям участков полимерных цепей в петлях на поверхностях складывания и сделать вывод, что при быстрой полимеризации образующийся полимер кристаллизуется в форме диссипативных структур типа складчатых кристаллитов. Во втором случае полосы поглощения имеют небольшую ширину и лорентцову форму контура, характерные для колебаний цепей в кристаллической решетке. Это однозначно указывает, что при медленной полимеризации триоксана образуются равновесные кристаллы полиоксиметилена с выпрямленными цепями $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$.

Метод ИК спектроскопии позволил обнаружить образование специфических диссипативных структур и при синтезе аморфного полимера. На рис. 2 представлены спектры полиметилметакрилата



полученного при радикальной полимеризации метилметакрилата в различных растворителях: хлороформе, который хорошо растворяет образующийся полимер, и циклогексане, в котором образующийся полимер выпадает в осадок.

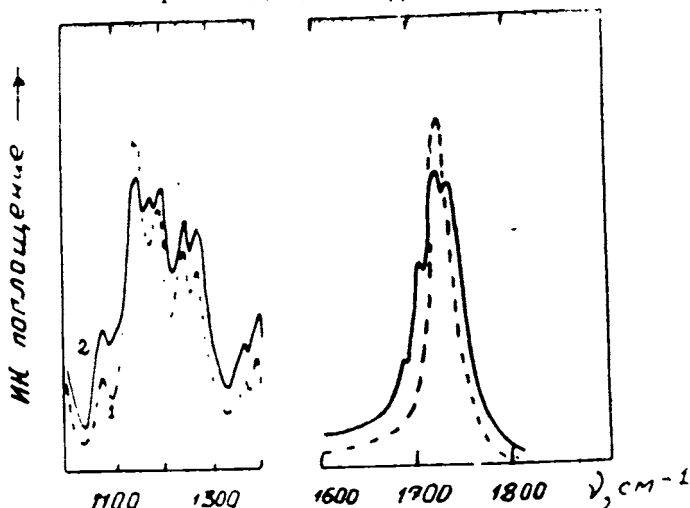


Рис. 2. ИК спектры полиметилметакрилата, полученного путем полимеризации метилметакрилата в хорошем растворителе (1) и в осадителе (2).

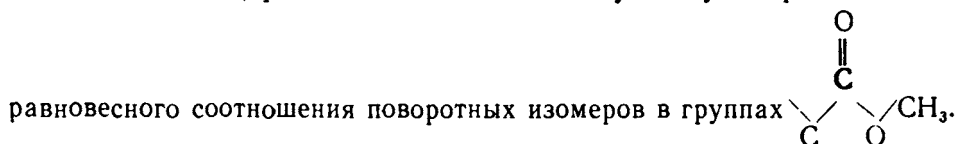
В первом случае в спектре полимера (кр. 1 рис. 2) наблюдается одиночная полоса поглощения колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ при 1730 см^{-1} . Во втором случае (кр. 2) рядом с этой полосой появляются два спутника с частотами 1715 и 1740 см^{-1} . Появление этих новых полос указывает на то, что при полимеризации в осадителе часть боковых карбонильных групп в макромолекулах образует прочные диполь-диполь-

ные комплексы типа $\begin{array}{c} > \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}=\text{C} < \end{array}$. Из-за сильного взаимодействия двой-

ных связей в таких комплексах появляются два колебания связи $\text{C}=\text{O}$: симметричное (1715 см^{-1}) и антисимметричное (1740 см^{-1}).

Образование диполь-дипольных комплексов можно объяснить сильным сжатием полимерных клубков в осадителе с образованием плот-

ных компактных полимерных глобул. При сжатии происходит сильное отклонение размеров и внутренней энергии макромолекулярных клубков от равновесных значений. Это приводит к возникновению специфической диссипативной структуры глобул аморфного полимера, где упорядоченными низкоэнергетическими компонентами являются комплексы, образованные карбонильными группами. При этом часть энергии, выделяющейся при реализации диполь-дипольного взаимодействия в комплексах, рассеивается в самих глобулах путем фиксации не-



Об этом свидетельствует увеличение относительной интенсивности полосы менее устойчивого транс-изомера при 1172 см^{-1} по отношению к полосе колебаний более устойчивого цис-изомера 1197 см^{-1} . По-видимому, неравновесное содержание поворотных изомеров благоприятствует сближению и ассоциации связей $\text{C}=\text{O}$ в полимерных глобулах.

Трехмерная полимеризация. Характерной особенностью трехмерной полимеризации диметакрилатов типа $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O} - \text{X} - \text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

является образование полиметакрилатных цепей с регулярным чередованием блоков с синдио- и изотактическим присоединениями метакрильных групп [3]. Обнаружение в аморфных густосшитых полимерах столь высокой структурной организации опровергает представление как о абсолютно хаотических, о неупорядоченных системах.

Покажем, что формирование регулярной стереоблочной структуры представляет собой способ диссипации теплоты реакции радикальной полимеризации в матрице образующегося полимерного тела.

Известно, что теплота, выделяющаяся при синдиотактическом (s) присоединении метакрильных групп ΔH_s , больше теплоты изотактического (i) присоединения ΔH_i . Поэтому с термодинамической точки зрения стереоблочность полиметакрилатных цепей представляет собой периодические осцилляции энтальпии полимеризации вдоль растущей цепи (см. кр. 1 рис. 3). Осцилляции величины ΔH обусловлены появ-

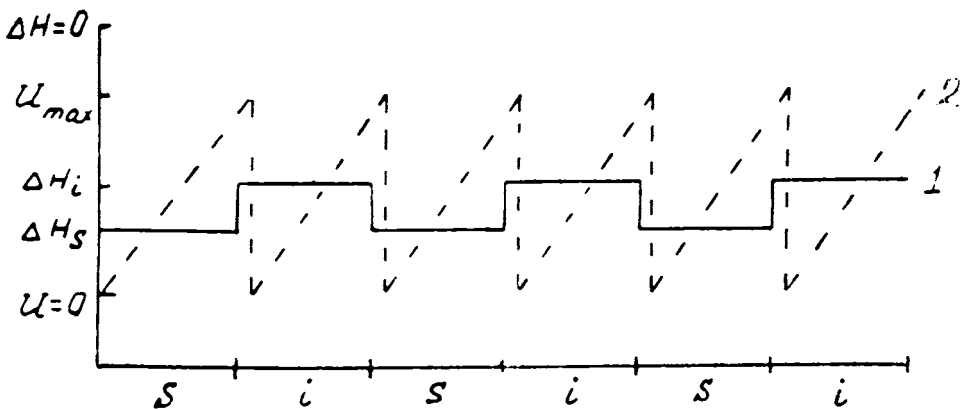


Рис. 3. Схема связи между внутренними напряжениями сетки u , стереоблочностью и энтальпией реакции роста полиметакрилатных цепей ΔH при полимеризации диметакрилатов.

лением в образующейся сетке внутренних напряжений σ , которые создают неравновесные условия для реакции роста полимерной цепи.

В наших работах [4, 5] было показано, что появление и рост этих напряжений обусловлены тем, что густая сетка химических связей препятствует плотной упаковке атомных групп и достижению оптимума межмолекулярных взаимодействий. Поскольку при переходе от синдиотактического к изотактическому присоединению метакрильных групп условия упаковки в сетке резко изменяются, можно заключить, что периодические изменения стереорегулярности присоединения обеспечивают периодический сброс внутренних напряжений (см. кр. 2 рис. 3). Иными словами, осцилляции величин ΔH и σ поддерживают текущее (локальное) равновесие между процессами химического и физического структурообразования.

Следует заметить, что до сих пор периодические пространственно-временные диссипативные структуры удавалось наблюдать только в ходе колебательных химических реакций в жидкостях [6]. Рассмотренный нами случай, по-видимому, является первым примером, когда подобную структуру удалось зафиксировать в полимерном теле.

Отделение Института химической физики АН СССР,
Армпединститут

Поступила 27.04.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
2. Lindenmeyer P. Polymer Solidification as a Dissipative Process.—J. Polym. Sci. Polim. Phys. Ed., 1979, vol. 17, №11 p. 1965.
3. Րօշսքին Վ. Ս., Օзерковский Б. В. Молекулярная структура густосетчатых полимеров диметакрилатов.—В сб.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, 132.
4. Чплахян Г. М., Барсегян А. Ж., Րօշսքին Վ. Ս. Влияние молекулярной упаковки на термодинамику и кинетику полимеризации ненасыщенных соединений.—Уч. записки ЕГУ, 1980, № 1, с. 85.
5. Чплахян Г. М., Барсегян А. Ж., Րօշսքին Վ. Ս. Инфракрасные спектры сорбированной воды и особенности упаковки густосетчатых полимеров—Уч. записки ЕГУ, 1980, № 1, с. 88.
6. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.

Վ. Պ. ՌՈՇՏՈՒՊԿԻՆ, Ա. Ժ. ԲԱՐՍԵՑՅԱՆ

ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԴԻՍԻՊԱՏԻՎ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ
ՋԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիմերների ստրուկտուրաների ձևավորման պրոցեսը նրանց սինթեզի ընթացքում սովորաբար ընթանում է ուժեղ անհավասարակշիռ պայմաններում, որը հանգեցնում է սպեցիֆիկ դիսիպատիվ ստրուկտուրայի առաջացմանը:

Քննարկվում է այդպիսի ստրուկտուրայի ծագումը գծային և ցանցային պոլիմերների առաջացման ժամանակ: