

УДК 541.64+541.17

**СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ*****В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков***

Рассмотрен структурный аспект одного из новых методов полимеризации, а именно полимеризации в твердой фазе. Выделены два основных механизма таких процессов, тесно связанных с морфологией образующихся полимеров: полимеризация в некристаллических аморфных зонах и топомехимическая полимеризация. Особенно подробно рассмотрены примеры топомехимической полимеризации, посредством которой в ряде случаев удается получить монокристаллы полимеров.

Библиография— 94 ссылки.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1368
II. Полимеризация циклических мономеров . . . . .	1369
III. Полимеризация мономеров с кратными связями . . . . .	1380

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В то время как полимеризация мономеров в жидкой фазе хорошо изучена, полимеризация в твердой фазе привлекла внимание исследователей сравнительно недавно. Такие твердофазные реакции должны существенно отличаться от соответствующих реакций в жидкости, так как их течение в значительной степени определяется окружением и ориентацией молекул мономера в кристалле. Из наиболее полных работ, рассматривающих различные стороны весьма сложного процесса твердофазной полимеризации, можно указать работы <sup>1-6</sup>. При составлении данного обзора авторы не стремились к полному охвату всего литературного материала по твердофазной полимеризации, а ограничились задачей осветить структурные и кристаллохимические аспекты вопроса о возможности и распространении полимеризации в твердых органических (и элементоорганических) соединениях. Так, например, в данном обзоре не рассмотрена канальная полимеризация, изложенная в обзоре <sup>2</sup>, не уделяящем, к сожалению, должного внимания работам советских авторов.

Можно выделить два основных типа механизмов твердофазной полимеризации: топомехимическая полимеризация и полимеризация в некристаллических зонах. Впервые такое деление проведено в обзоре <sup>1</sup>. Топомехимическая полимеризация состоит в прямом переходе от молекул мономера к полимерным цепям без нарушения кристаллической решетки мономера и без образования некристаллических интермедиатов <sup>1, 7, 8</sup>. Противоположным типом твердофазной полимеризации является полимеризация в некристаллических зонах, возникающих на границе фаз мономера и полимера и имеющих характер расплава или газовой фазы. При этом образуется аморфный полимер, который затем может кристаллизоваться. Безотносительно к механизму полимеризации для описания реакций в твердом состоянии используется понятие топотактического процесса,

т. е. такого, при котором в качестве продукта образуется твердая фаза, обнаруживающая связь своих кристаллографических направлений с направлениями кристалла исходного вещества. Иными словами, при топотактических реакциях имеется взаимно однозначное соответствие кристаллических решеток исходной (мономер) и возникающей (полимер) фаз.

Необходимое условие твердофазных топохимических реакций состоит в минимальных смещениях положений равновесия атомов взаимодействующих молекул при достаточно интенсивном тепловом движении (колебания). Это основной принцип контролируемых решеткой реакций, сформулированный Шмидтом<sup>9, 10</sup>. Применительно к твердофазной полимеризации этот принцип сформулирован Каргиным и Кабановым<sup>4</sup>. Молекулы в кристалле мономера разделены ван-дер-ваальсовыми расстояниями и, как правило, отстоят друг от друга слишком далеко для непосредственного образования между ними химических связей. Поэтому реакционная способность твердого вещества в принципе определяется подвижностью отдельных элементов кристаллической решетки, т. е. молекул. Чтобы полимеризация протекала по топохимическому механизму, расстояния между активными (реакционноспособными) атомами соседних молекул, во-первых, не должно превышать некоторой величины, равной, согласно<sup>11</sup>, 4,0 Å для взаимодействий C...C и C...N, 3,95 Å — для P...N и 3,7 Å — для C...O. Мономеры, в кристалле которых расстояния между активными атомами углерода соседних молекул составляет 4,3—4,7 Å, не способны полимеризоваться в твердой фазе. На основании этих данных в качестве примерной оценки максимального расстояния  $R$  между атомами А и В соседних молекул, при котором полимеризация в кристалле еще возможна, можно предложить величину  $R = R_A + R_B + 0,5$  (Å), где  $R_A$  и  $R_B$  — ван-дер-ваальсовы радиусы атомов А и В. Во-вторых, твердофазная полимеризация, при прочих равных условиях, более вероятна при меньших расстояниях между реагирующими атомами в кристалле, чем при больших расстояниях<sup>12</sup>. Оговоримся, что в работах<sup>11, 12</sup> речь идет о димеризации молекул, которая в некоторых случаях может рассматриваться как первичный акт полимеризации.

При твердофазной полимеризации вслед за стадией собственно полимеризации возможно протекание релаксационных процессов, меняющих морфологию первично возникающего полимера<sup>6, 8</sup>. Это осложняет корреляцию между механизмом полимеризации и морфологией образующегося полимера.

В целях систематизации материал по твердофазной полимеризации разделен в данном обзоре на две части: первый раздел посвящен твердофазной полимеризации циклических мономеров, второй — непредельных мономеров с кратными связями. Среди тех и других мономеров возможно протекание как топохимической, так и нетопохимической полимеризации. Такое деление использовалось ранее в работе<sup>4</sup>.

## II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Для твердофазной полимеризации таких циклических мономеров, как, например, триоксан и гексаметилциклотрисилоксан, предложен<sup>8</sup> механизм, основанный на особенностях расположения молекул в кристалле мономера. Эти молекулы образуют стопки (рис. 1), причем число контактов между атомами соседних молекул в стопке больше, а соответствующие межмолекулярные расстояния короче, чем между молекулами разных стопок. Поэтому полимеризация с раскрытием цикла протекает в стопке, приводя к образованию вытянутых спиралей полимера. Дру-

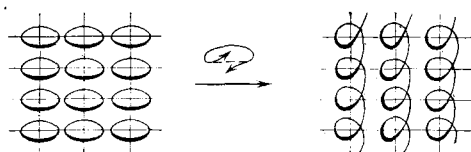


Рис. 1. Схема полимеризации циклических молекул, образующих стопки в кристалле мономера. Образующиеся полимерные цепи имеют форму спиралей

гим граничным случаем полимеризации циклических мономеров является полимеризация в слоях молекул. При этом должны образовываться плоские зигзагообразные молекулы.

### 1. Олигомеры формальдегида

Действие  $\gamma$ -излучения на монокристаллы циклических олигомеров формальдегида — 1,3,5-триоксана (ТОХ), 1,3,5,7-тетроксана (ТОМ), 1,3,5,7,9-пентоксана (РОХ) и 1,3,5,7,9,11-гексоксана (НОХ) — приводит к полимеризации с раскрытием цикла и образованию кристаллического полиоксиметилена (РОМ)\* (табл. 1)<sup>13-15</sup>. Во всех случаях рост цепи

ТАБЛИЦА 1

Кристаллографические данные и физические константы циклических олигомеров формальдегида и двух модификаций полиоксиметилена

Олигомер или полимер	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_3$ (ТОХ)	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_4$ (ТОМ)	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_5$ (РОХ)	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_6$ (НОХ)	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ (РОМ)	
Сингония	тригон.	монокл.	ромбич.	тригон.	тригон.	ромбич. <sup>1</sup>
Пространственная группа	$R\bar{3}c$	$C2/c$	$Pbcn$	$R\bar{3}$	$P3_1$	$P2_12_12_1$
Параметры ячейки:						
$a$ , Å	9,320	11,455	8,135	7,917	4,47	4,77
$b$ , Å	9,320	4,160	10,642	7,917	4,47	7,65
$c$ , Å	8,196	12,232	7,645	11,345	17,39 <sup>2</sup>	3,56 <sup>2</sup>
$\gamma$ или $\beta$ , °	120	108,4		120	120	
Число молекул в ячейке	6	4	4	3	одна цепь	две цепи
Симметрия молекул	$C_{3v} - 3m$	$C_2 - 2$	$C_2 - 2$	$C_3 - 3$	спираль	спираль
Плотность, г/см <sup>3</sup> :					9/5 <sup>3</sup>	2/1 <sup>3</sup>
измер.	1,39	1,435	1,480	1,440	1,40—1,45	1,52
рентг.	1,406	1,442	1,507	1,457	1,49	1,54
Т. пл. °C	64	114	61	72,5	178—187	(75—80) <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Обнаружен только при полимеризации НОХ.

<sup>2</sup> Ось полимерной цепи.

<sup>3</sup> В обозначении спирали  $n/m$  принято:  $n$  — число мономерных единиц в периоде,  $m$  — число витков спирали на период.

<sup>4</sup> Точка перехода из ромбической модификации в тригональную.

РОМ происходит в определенных кристаллографических направлениях кристалла мономера, т. е. существует вполне определенная взаимная ориентация кристаллографических направлений кристаллов мономера и полимера. Таким образом, полимеризация этих мономеров представляет топотактический процесс.

Возможность получения макрокристаллов РОМ полимеризацией кристаллов ТОХ известна давно<sup>16-18</sup>. Морфологические исследования показали, что РОМ при любом, кроме поверхностно-газового, инициировании состоит из кристаллических волокон, хорошо ориентированных друг относительно друга и относительно кристаллографических направ-

\* За исключением полимеризации НОХ (см. ниже), всегда образуется только тригональная модификация РОМ.

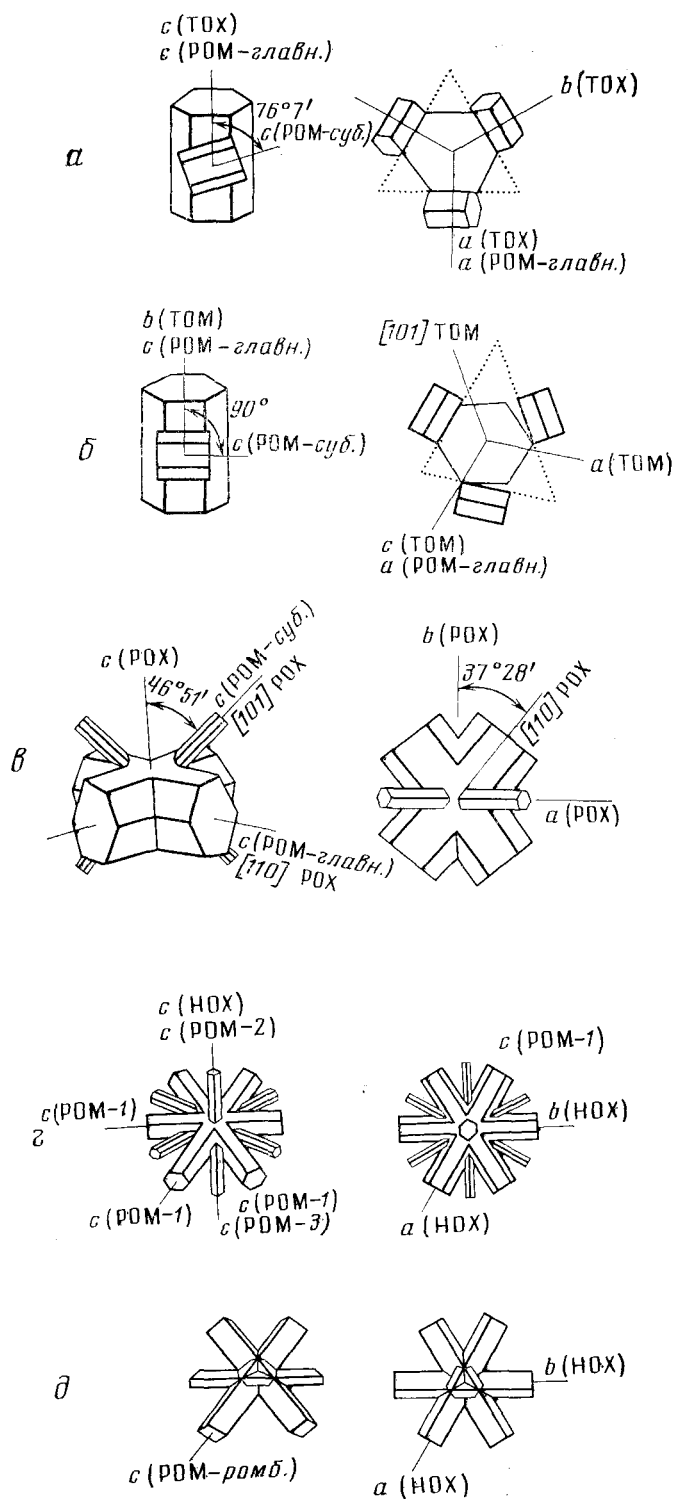


Рис. 2. Схематическое представление ориентаций кристаллов тригонального полиоксиметилена относительно кристаллов триоксана (*а*), тетроксана (*б*), пентоксана (*в*), гексоксана (*г*) и ромбического полиоксиметилена относительно кристалла гексоксана (*д*). Пунктиром (*а* и *б*) показана относительная ориентация субкристаллов

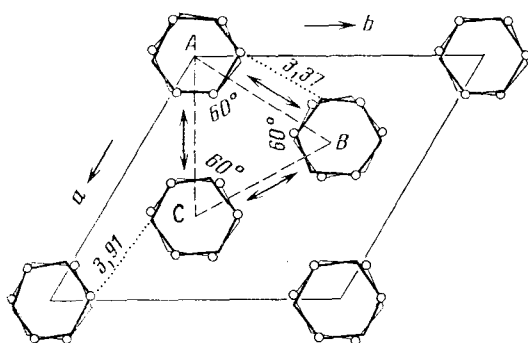


Рис. 3. Упаковка молекул в кристалле триоксана. Толстые и тонкие двусторонние стрелки показывают направления полимерных цепей в главном кристалле РОМ и его субкристаллах соответственно. Здесь, а также на рис. 4, 6 и 7 кружки обозначают атомы кислорода

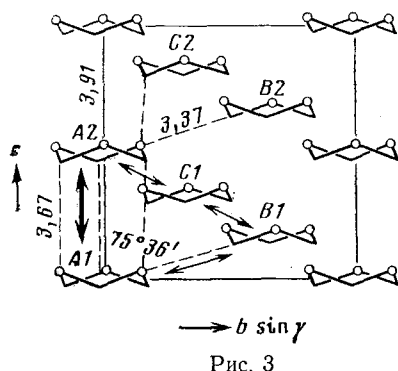


Рис. 3

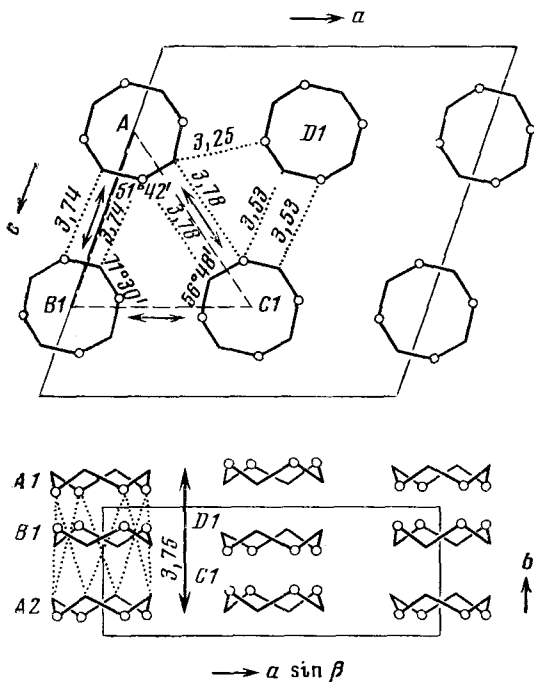


Рис. 4

Рис. 4. Упаковка молекул в кристалле тетроксана. Толстая (внизу) и тонкие (вверху) стрелки — направления полимерных цепей главного и субкристаллов соответственно

лений монокристалла мономера<sup>6, 18</sup>. Кристаллы РОМ, полученные твердофазной полимеризацией, обладают необычными физическими свойствами по сравнению с кристаллами, полученными из растворов или расплавов<sup>6, 19</sup>. Было высказано предположение, что кристаллы РОМ, полученного твердофазной полимеризацией ТОХ, состоят из вытянутых цепей<sup>20, 21</sup>. Серьезной трудностью при изучении связи ориентации растущих волокон РОМ с механизмом образования полимерных цепей в матрице кристалла оказалось двойникование РОМ, т. е. образование, помимо кристалла преимущественной ориентации (далее называемого «главным кристаллом»), кристаллов, растущих и в других предпочтительных направлениях<sup>13, 22</sup>. Объем таких «субкристаллов» становится ничтожным при повышении температуры полимеризации. Субкристаллы исчезают также при термообработке полимера при 170°С<sup>23</sup>.

Ось  $c$  главного кристалла РОМ (ось полимерной цепи) совпадает с осью  $s$  исходного кристалла ТОХ, а плоскость (100) РОМ перпендикулярна оси  $a$  ТОХ (рис. 2,  $a$ ). Оси  $c$  субкристаллов наклонены к оси  $c$  главного кристалла под углом 76°7' и их плоскости (100) параллельны плоскости (100) главного кристалла; взаимное расположение суб-

кристаллов отвечает симметрии оси 3. Показано<sup>13</sup>, что ТОМ полимеризуется совершенно теми же методами, что и ТОХ, но образующийся РОМ имеет несколько иную морфологию. Ось *c* РОМ (ось цепи) параллельна оси *b* ТОМ; ось *a* РОМ параллельна оси *c* ТОМ (рис. 2, б). Как и при полимеризации ТОХ, на рентгенограммах РОМ, полученного из ТОМ, имеются дополнительные более слабые рефлексы, свидетельствующие об образовании кроме главного кристалла РОМ двойниковых субкристаллов. Их ориентация относительно главного кристалла отличается от ориентации субкристаллов РОМ, полученного из ТОХ. Оси *c* субкристаллов перпендикулярны оси *c* главного кристалла, а их плоскости (100) параллельны оси *c* главного кристалла. Направления осей *c* субкристаллов идеально параллельны направлениям [100] (ось *a*), [001] (ось *c*) и [101] кристалла ТОМ. Если полимеризация ведется при температурах выше 80°С (а также при отжиге РОМ), кристаллические волокна РОМ теряют двойниковую структуру. Однако несмотря на это в направлениях, перпендикулярных осям макромолекул РОМ, сохраняются флуктуации плотности.

В направлении роста полимерной цепи главных кристаллов молекулы ТОХ и ТОМ упакованы в стопки таким образом, что атомы углерода одной молекулы находятся на довольно коротких расстояниях от атомов кислорода соседней молекулы (рис. 3 и 4). В кристалле ТОХ в этом направлении (ось *c*) имеется три эквивалентных расстояния С...О по 3,67 Å, в кристалле ТОМ (в направлении оси *b*) — восемь расстояний С...О по 3,75 Å. Из табл. 2 видно, что расстояния между центрами тяжести молекул в этих направлениях (*A1...A2* для ТОХ и *A...B* для ТОМ, оба по 4,18 Å) короче, чем в других. Поэтому вероятность взаимодействия молекул в указанных направлениях кристаллов мономеров должна быть максимальной.

Кристаллы ТОХ относятся к полярному классу ( $C_{3v}$ ) и, следовательно, векторы дипольных моментов ориентированы одинаково относительно оси *c*. Такое строение, предполагающее сильное дипольное взаимодействие, благоприятно для полимеризации<sup>24</sup>. Кристаллы ТОМ относятся к неполярному кристаллическому классу  $C_2$ . Однако в ряду молекул, расположенном вдоль оси *b*, который представляет предпочтительное направление роста полимера, молекулы образуют такие же стопки, как и в ТОХ. Интересно, что по данным рентгеноструктурного анализа, тепловое движение в кристалле ТОМ наиболее интенсивно именно в направлении оси *b*<sup>14</sup>. Самое короткое расстояние С...О 3,37 Å в ТОХ найдено между молекулами *A1* и *B1* (рис. 3). Именно в этом направлении, а также в эквивалентных ему направлениях *B1...C1* и *C1...A2* образуются субкристаллы. Анализ интенсивностей отражений на рентгенограммах показал, что доля каждого из субкристаллов около 15%, т. е. для всех субкристаллов около 45%<sup>14</sup>. В кристалле ТОМ наиболее короткие межмолекулярные контакты имеются в направлениях осей *a* и *c*, но число таких контактов невелико. Таким образом, большее число соударений С...О при тепловом движении и дипольное взаимодействие вдоль оси *b* объясняют рост полимерных цепей в этом направлении кристалла ТОМ.

Расстояние между мономерными звеньями по оси спирали РОМ равно 1,93 Å, тогда как, например, в «мономерном» кристалле ТОМ на период 4,18 Å вдоль оси *b* укладывается четыре мономерных звена, т. е. на одно мономерное звено приходится всего 1,05 Å. В кристалле ТОХ это несоответствие меньше, чем в ТОМ — 1,39 Å на мономерное звено в направлении оси *c*. Однако форма «мономерных» кристаллов ТОХ и ТОМ не меняется при полимеризации. Разрешение этого противоречия связа-

ТАБЛИЦА 2

Параметры молекулярной упаковки ТОХ, ТОМ и РОХ вдоль некоторых кристаллографических направлений (см. рис. 3, 4 и 6)

Олигомеры	ТОХ			ТОМ				РОХ						РОМ
Направления <sup>1</sup>	$Al...A^2$	$Al...B^1$	$Al...C^1$	$Al...A^2$	$Al...B^1$	$Al...C^1$	$Al...D^1$	[100]	[010]	[001]	$A...D^2$ [110]	$C...D^3$ [101]	$A...C,$ $B...D$ [011]	
Расстояния между центрами тяжести молекул $A^4$	4,18	5,60	6,10	4,18	6,44	6,92	6,09	8,19	10,69	7,68	6,74	5,62	5,74; 7,48; средн. 6,61	—
Расстояние на мономерное звено, $A^5$	1,39	1,87	2,03	1,05	1,52	1,73	1,43	1,64	2,14	1,54	1,35	1,12	1,32	1,93
Кратчайшее расстояние $C...O, A$	3,67	3,37	3,91	3,75	3,74	3,78	3,25	4,76	6,43	6,79	3,39; 3,40 и 3,79	3,45; 3,67 и 3,84	3,59 и 3,76	
Поперечное сечение молекулы, $A^2$ <sup>6</sup>	25,5	19,0	17,5	33,1	22,7	20,0	24,2	20,5	15,7	21,9	25,0	30,0	25,6	17,3
Угол указанного направления с осью с (ТОХ) или $b$ (ТОМ)	0°	75°36'	62°50'	0°	75°54'	88°	66°	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Используется два вида обозначений: направления между центрами тяжести молекул и кристаллографические. В тех случаях, когда они совпадают, даются оба обозначения

<sup>2</sup> Направление полимерной цепи главного кристалла.

<sup>3</sup> Направление полимерной цепи субкристалла.

<sup>4</sup> Эти величины могут несколько отличаться от периодов вдоль соответствующих кристаллографических направлений. Так, например, расстояние между центрами тяжести молекул ТОМ  $A^1$  и  $A^2$  равно 4,18 Å, а период вдоль направления [010] (ось  $b$ ) составляет 4,16 Å.

<sup>5</sup> Расстояние, приходящееся на одно мономерное звено, если полимеризация протекает в указанном направлении.

<sup>6</sup> Площадь на одну молекулу перпендикулярно указанному направлению.

но с выяснением роли субкристаллов в процессе полимеризации. Расстояние  $1,87 \text{ \AA}$  на мономерное звено ТОХ в направлении  $A1...B1^*$  (направление образования субкристаллов) близко к расстоянию  $1,93 \text{ \AA}$  между мономерными звеньями по оси спирали РОМ и, кроме того, поперечное сечение молекулы в направлении, перпендикулярном  $A1...B1$  ( $19,0 \text{ \AA}^2$ ), близко к сечению спирали РОМ перпендикулярно ее оси ( $17,3 \text{ \AA}^2$ ). Поэтому развитие полимеризации в направлении  $A1...B1$  вызывает лишь слабое напряжение в кристалле ТОХ и кажется пригодным для ликвидации напряжений, создаваемых ростом главного кристалла<sup>21</sup>. При высоких температурах напряжения, вызываемые ростом главного кристалла, могут сниматься за счет сильного теплового движения<sup>25</sup>, и количество субкристаллов уменьшается.

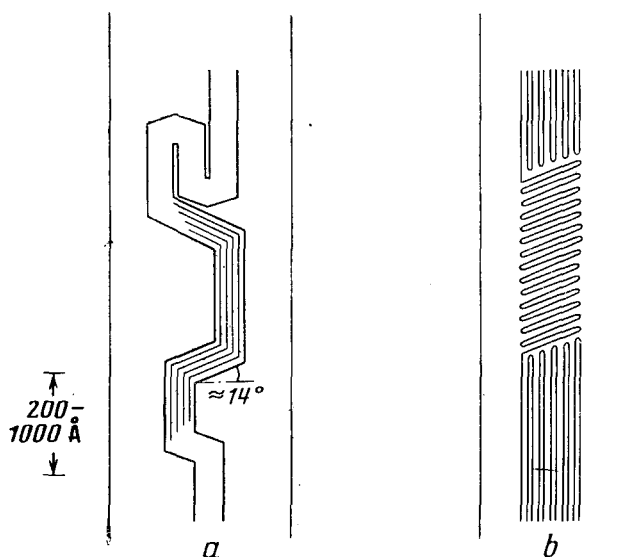


Рис. 5. Альтернативные модели (а и б) структуры кристаллических волокон РОМ, полученных твердофазной полимеризацией ТОХ

Обнаружена связь между направлением дислокаций в кристаллах ТОХ и направлением роста РОМ<sup>26</sup>. Если для ТОХ, как и для многих других кристаллических мономеров, дислокации благоприятствуют полимеризации<sup>27</sup>, то возможен механизм, при котором первоначально образовавшаяся короткая полимерная цепь РОМ ориентируется вдоль дислокации и использует для своего развития объем дислокации<sup>6</sup>. Не исключено, что образование дислокаций связано с дефицитом объема, возникающим при полимеризации в направлении оси  $c$  кристалла ТОХ<sup>28</sup>. Развитие полимеризации может приводить к дальнейшему развитию дислокаций; таким образом, оба эти структурно зависимых процесса развиваются параллельно.

В связи с молекулярным механизмом твердофазной полимеризации ТОХ и демпфирующей ролью субкристаллов в<sup>6</sup> приведены две альтернативные модели структуры кристаллических волокон РОМ на молекулярном уровне. Согласно первой модели, различие в ориентации отдельных участков полимерной цепи (рис. 5, а) приводит к появлению кристалли-

\* В направлении  $A1...C1$ , казалось бы также подходящем по расстоянию на мономерное звено и по поперечному сечению молекул, полимеризация не происходит из-за больших расстояний  $C...O$  (см. табл. 2).



тов различной ориентации, которые и образуют главный кристалл и субкристаллы<sup>29, 30</sup>. И напротив, микроволокна могут состоять целиком из участков с вытянутыми и участков со «сложенными» цепями (рис. 5, б)<sup>31</sup>. Предпочтение отдается первой модели, показанной на рис. 5, а, которая лучше объясняет поведение РОМ при отжиге.

Как и в ТОХ вдоль оси *c*, упаковка молекул ТОМ вдоль оси *b* слишком плотна для образования однородной спирали РОМ в этом направлении без дополнительных перемещений молекул. Кроме того, поперечное сечение молекулы ТОМ значительно больше поперечного сечения полимерной спирали (табл. 2). Около половины молекул, принадлежащих полимеризующемуся вдоль оси *b* ряду, вынуждены сдвигаться при полимеризации из своих положений в решетке<sup>26, 32</sup>.

В случае полимеризации РОХ<sup>14, 33</sup> ось полимерной цепи (ось *c*) направлена вдоль направления  $[110]$  РОХ, а ось *a* РОМ перпендикулярна оси *c* РОХ (рис. 2, в). Так как кристаллы РОХ относятся к ромбической сингонии (табл. 1), и направления  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$  эквивалентны, цепи полимера растут в обоих этих направлениях, и образуется двойниковый кристалл. При больших экспозициях на рентгенограммах наблюдаются новые, значительно более слабые и размытые рефлекс РОМ. Это свидетельствует и о других направлениях роста кристаллов РОМ (главный кристалл и субкристаллы). Оси *c* субкристаллов направлены вдоль эквивалентных направлений  $[101]$  и  $[\bar{1}01]$ , а оси *a* расположены в плоскости *ac* РОХ, образуя углы  $46^{\circ}51'$  с осью *a* РОХ. В кристалле РОХ формально можно выделить колонки молекул вдоль оси *c* (рис. 6), однако кратчайшее расстояние С...О между этими молекулами (6,79 Å) слишком велико для возникновения химических связей. Велики расстояния С...О и в направлении осей *a* и *b* (4,76 и 6,43 Å соответственно; табл. 2). Поэтому взаимодействие молекул мономера с образованием химических связей между ними может ожидаться лишь в диагональных направлениях  $[110]$ ,  $[101]$  и  $[011]$ . Однако в направлении  $[011]$  имеется два вида расстояний между центрами тяжести молекул: *A...C* 5,74 Å и *B...D* 7,48 Å, т. е. в среднем 6,61 Å (рис. 6). При этом только между молекулами *B* и *D* расстояния С...О достаточно коротки; между молекулами *A* и *C* такие короткие контакты отсутствуют, что делает полимеризацию в направлении  $[011]$  невозможной. Рост главного кристалла по  $[110]$ , а субкристалла — по  $[101]$  объясняется, по-видимому, меньшей разницей между расстоянием, подходящим на одно мономерное звено в РОМ (1,93 Å) и в направлении  $[110]$  РОХ (1,35 Å, а по  $[101]$  — 1,12 Å, табл. 2).

Рентгенографически обнаружено три ориентации тригональных кристаллов РОМ, образующегося при полимеризации НОХ. Эти кристаллы обозначены РОМ-1, РОМ-2 и РОМ-3 в порядке убывания их содержания в образце, определенного рентгенографически<sup>15</sup>. Кристаллы РОМ-1 вытянуты (ось *c*) по эквивалентным направлениям  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[\bar{1}10]$  тригонального кристалла НОХ (рис. 2, г). Кристаллы РОМ-3 вытянуты по трем эквивалентным направлениям  $[210]$ ,  $[\bar{3}20]$  и  $[\bar{1}30]$ . Ось цепи в кристалле РОМ-2 параллельна оси *c* НОХ, поэтому РОМ-2 растет только в одном направлении. Порошкообразный характер РОМ, полученного из НОХ, является следствием разнообразия ориентаций его роста. Оговоримся, что рис. 2 показывает лишь направления кристаллографических осей и не имеет отношения к реальной морфологии кристаллов РОМ, обнаруживаемой, например, с помощью электронной микроскопии. Кроме того, при полимеризации НОХ образуется еще ромбическая модификация РОМ (РОМ-ромб.). Это первый случай, когда наблюдается ориентированная ромбическая модификация РОМ. Ось цепи (ось *c*)

РОМ-ромб. параллельна оси цепи РОМ-1 (рис. 2, д). Цепь РОМ образует спираль  $9/5$  в тригональном кристалле и  $2/1$  в ромбическом, т. е. строение спиралей и, в частности, их радиусы отличаются мало. Направление  $[110]$  РОМ-ромб. параллельно оси  $a$  РОМ-1, причем расположение молекул в обеих модификациях весьма сходно. Причины роста в одном кристаллографическом направлении НОХ двух разных модификаций РОМ не ясны.

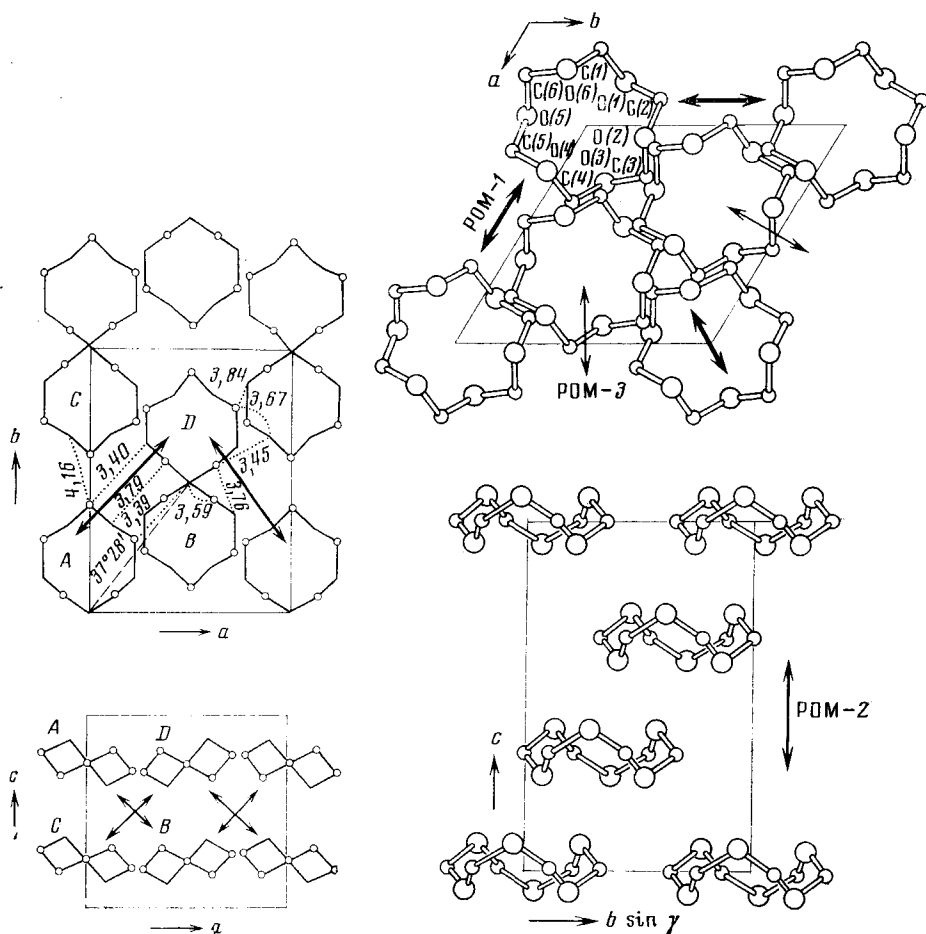


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Упаковка молекул в кристалле пентоксана. Толстыми и тонкими стрелками показаны направления полимерных цепей главного и субкристаллов соответственно

Рис. 7. Две проекции упаковки молекул в кристалле гексоксана. Стрелками показаны возможные направления полимерных цепей

Нормальные значения амплитуд тепловых колебаний атомов в частично запolyмеризовавшемся образце НОХ при комнатной температуре, когда полимеризация происходит довольно быстро, показывают, что при полимеризации не происходит разориентации молекул непрореагировавшего мономера. Циклы НОХ, которые раскрываются, а затем объединяются в полимерные цепи, должны находиться, по крайней мере на начальных стадиях полимеризации, в непосредственном контакте.

Межмолекулярные расстояния  $d$  в структуре НОХ \*

ТАБЛИЦА 3

Направление	$d, \text{\AA}$	Направление	$d, \text{\AA}$
C(3) I...O(1) II и эквивалентные пары	3,51	C(4) I...C(1) III	3,77
C(4) I...O(1) II	3,56	C(4) I...C(1) II	3,87
C(4) I...O(5) II	3,84	C(4) I...C(2) III	3,93
C(4) I...O(1) III	3,94	C(4) I...C(6) II	4,08

\* Контакты I...II отвечают направлению [211], I...III — направлению [100], (см. рис. 7).

Характерно, что во многих случаях такие характеристики процесса полимеризации как предельная конверсия, энергия активации и т. д., оказываются невоспроизводимыми. Кроме того, рефлексy кристаллов РОМ обнаруживаются на рентгенограммах уже при нескольких процентах конверсии. Это наводит на мысль, что полимеризация в кристалле протекает не гомогенно в микроскопическом смысле, а во множестве отдельных очагов, которыми могут служить, например, дефекты кристалла.

Наиболее выгодными для полимеризации НОХ с точки зрения межмолекулярных расстояний кажутся направления [211] и [100] (рис. 7, табл. 3). Однако молекула НОХ содержит шесть групп  $\text{CH}_2\text{O}$ , тогда как расстояние между центрами молекул в направлении [211] составляет только 5,93  $\text{\AA}$ . Очевидно, что в направлении [211] молекулы расположены слишком тесно для ненапряженной полимеризации. Образование полимерных цепей не только в направлении [100], но также в направлениях [210] и [001], в которых короткие контакты  $\text{C}\dots\text{O}$  отсутствуют, вероятно, не исключено для мономеров, полимеризующихся не по топокимическому механизму, хотя другие такие примеры не известны. Как видно из рис. 8, иллюстрирующего взаимную ориентацию молекул НОХ и

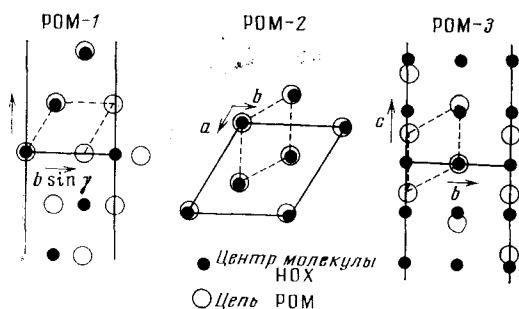


Рис. 8. Схематическое представление расположения молекул НОХ и РОМ-1, РОМ-2 и РОМ-3 в проекциях вдоль осей полимерных цепей. Сплошные и пунктирные линии показывают элементарные ячейки НОХ и РОМ соответственно

РОМ, расположение центров тяжести каждого из полимеров РОМ-1, РОМ-2 и РОМ-3 довольно хорошо имитирует решетку НОХ, что не всегда обнаруживалось в кристаллах ТОХ и ТОМ. Возможно, что большую ясность представлениям о механизме полимеризации НОХ даст изучение роли дислокаций.

В заключение отметим, что ориентация и структура кристаллов полимера определяется многими факторами, переход от исходного кристалла мономера к кристаллу полимера осуществляется большим числом стадий, и довольно трудно точно установить, какую роль структура исходного кристалла играет на каждой стадии, даже если процесс в целом оказывается топотактическим<sup>15</sup>.

## 2. Другие циклические мономеры

Гексаметилциклотрисилоксан, а также *цис*- и *транс*-изомеры триметилтрифенилциклотрисилоксана способны полимеризоваться в твердой фазе при комнатной или повышенной температуре при введении инициатора — триметилсиланолята калия<sup>34</sup>.

Недавние работы по рентгеноструктурному исследованию гексафенилциклотрисилоксана<sup>35</sup>, *цис*- и *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксана<sup>36,37</sup> и гексаметилциклотрисилоксана<sup>38</sup> позволили сделать ряд интересных выводов о возможности и механизме полимеризации циклотрисилоксанов в твердой фазе. Показано, что полимеризующиеся в кристалле органициклотрисилоксаны имеют характерное слоистое строение (рис. 9), причем расстояние между слоями в триметилтрифенилциклотрисилоксанах велико (9,48 и 9,52 Å для *цис*- и *транс*-изомеров). Это

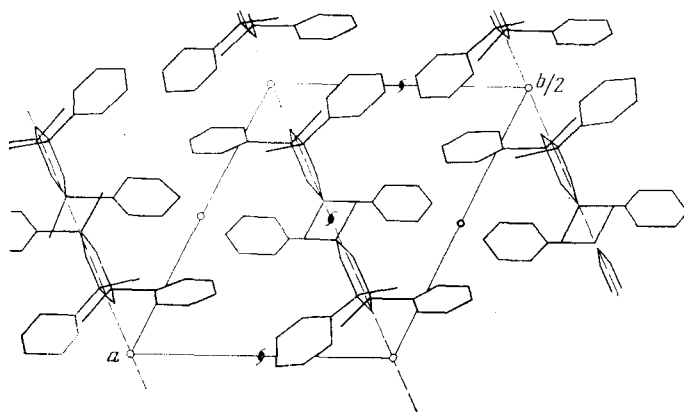
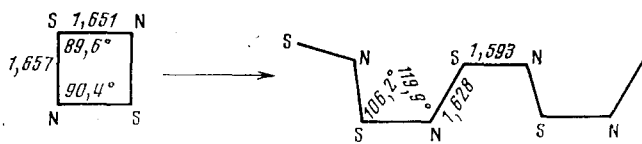


Рис. 9. Упаковка молекул в кристалле *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксана. Пунктиром показано направление слоев молекул

полностью исключает возможность иницирования полимеризации между слоями и заставляет предположить развитие полимерной цепи в плоскости слоя, где имеются достаточно короткие межмолекулярные контакты Si...O (например, 4,28 и 4,51 Å в *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксане). Таким образом, к трисилоксанам неприменима рассмотренная выше «стопочная» схема полимеризации циклических мономеров

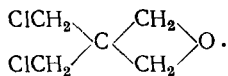
Рис. 10. Схема полимеризации дитиазила. Приведены значения длин связей и валентных углов по данным рентгеноструктурного исследования кристаллов мономера и полимера



(предполагавшаяся, в частности, и для гексаметилциклотрисилоксана), согласно которой в кристалле мономера молекулы располагаются стопками и полимеризация приводит к образованию вытянутых спиралей полимера<sup>8</sup>. Недавно топохимической полимеризацией монокристалла циклического дитиазила  $S_2N_2$  получен аналитически чистый монокристалл политиазила  $(SN)_x$  (рис. 10), проявляющий свойства одномерного металлического проводника<sup>39-42</sup>. Макромолекулы  $(SN)_x$  имеют полностью

плоское строение, которое при топохимическом механизме может быть достигнуто только полимеризацией в слое. Таким образом, по-видимому, найдено экспериментальное подтверждение твердофазной полимеризации с раскрытием цикла, протекающей в слоях молекул.

Хорошо изучена также полимеризация 3,3-бис-хлорметилноксетана и его аналогов



Было высказано предположение, что эта полимеризация строго контролируется решеткой, поскольку образуется высококристаллический и ориентированный полимер<sup>43, 44</sup>. Но образование полимеров при облучении оксетанов рентгеновыми лучами не приводит ни к сдвигам рефлексов кристаллов мономеров, ни к появлению дополнительных рефлексов, в отличие, например, от случая полимеризации твердых олигомеров формальдегида<sup>45</sup> (см. выше). Рентгеноструктурным исследованием бис-иодметилноксетана<sup>46, 47</sup>, а также полибис-хлорметилноксетана<sup>48</sup> показано, что при полимеризации должно происходить значительное перемещение галогенметильных групп. Такой переход необходимо связан с промежуточным образованием аморфных зон. Следовательно, морфология и ориентация полимеров, полученных при твердофазной полимеризации оксетанов, обусловлены не самим механизмом полимеризации, а вторичными процессами.

### III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Полимеризация в твердом состоянии молекул с двойными и тройными связями во многих отношениях отличается от полимеризации гетероциклических мономеров. При переходе от циклической молекулы к линейному звену полимерной цепи валентная конфигурация атомов не меняется, тогда как полимеризация ненасыщенных соединений связана с регибридизацией взаимодействующих атомов исходных молекул. Принципиально различна и механика роста полимерной цепи при твердофазной полимеризации циклических и ненасыщенных мономеров. В первом случае промежуток между соседними молекулами кристалла, соединяющимися в полимерную цепь, заполняется в результате размыкания циклических молекул и распрямления мономерного звена в направлении роста цепи. В случае ненасыщенных мономеров расстояние между соседними молекулами мономера, образующих полимерную цепь, должно сократиться на  $\sim 2 \text{ \AA}$  (разница между межмолекулярным расстоянием

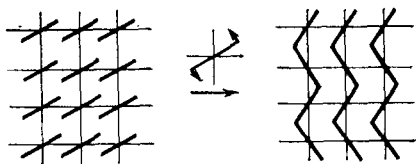


Рис. 11. Упрощенная схема топохимической твердофазной полимеризации по рычажному механизму

и длиной межатомной связи в макромолекуле<sup>4</sup>). Для этого случая привлекается «рычажный» механизм полимеризации жестких стержнеобразных молекул, предложенный Вегнером<sup>5</sup> и показанный на рис. 11. Молекулы, имеющие форму палочек с реакционноспособными функциональными группами на концах, уложены в кристалле в стопки таким образом, что каждые две реакционноспособные группы соседних молекул находятся на расстоянии около  $3 \text{ \AA}$ . За счет постепенного, переходящего от молекулы к молекуле поворота или за счет одновременного поворота во всей стопке происходит полимеризация без смещения центров тяжести молекул в решетке. Реакции, идущие таким образом, называют топохимическими в узком смысле слова.

Полимеризация в твердой фазе диолефинов (так называемая «четырёхцентровая полимеризация»), мономеров с сопряженными тройными связями, а также некоторых других линейных мономеров с кратными связями происходит по такому «рычажному» механизму.

### 1. Четырёхцентровая полимеризация

Из молекул типа дистирилпиразина (DSP) или производных *n*-фенилен-бис-акриловой кислоты\*, упакованных в кристалле по типу «голова к хвосту», образуется полимер с циклобутановыми кольцами в основной цепи и полностью упорядоченным расположением заместителей<sup>49-54</sup> (рис. 12). Установлено, что твердофазная полимеризация дает полимер исключительно высокой кристалличности<sup>55</sup>, полимеризация в растворе приводит к аморфному полимеру.

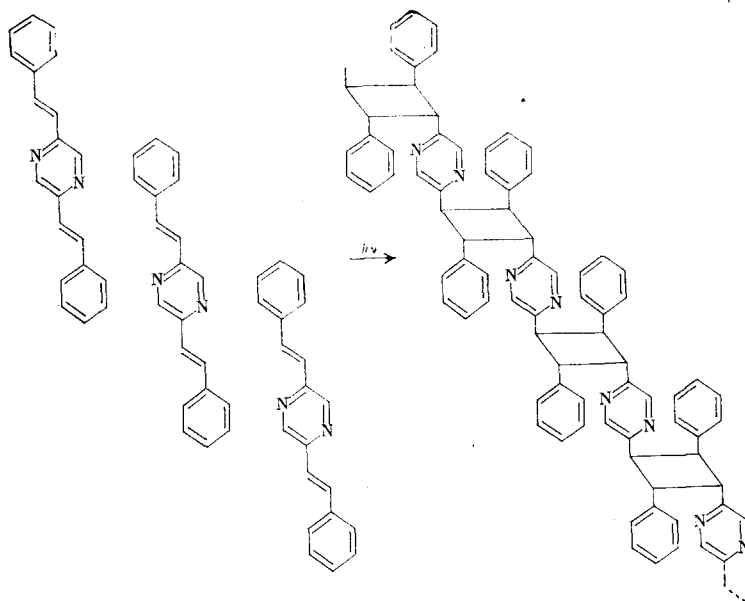


Рис. 12. Четырёхцентровая фотополимеризация диолефинов на примере полимеризации дистирилпиразина

В кристалле DSP молекулы расположены таким образом, что относительные позиции и взаимная ориентация реакционноспособных двойных связей благоприятны для образования циклобутанового фрагмента; в то же время кристаллы другой полиморфной модификации DSP (ее структура не определена) не полимеризуются в твердой фазе. Упаковка приблизительно плоских молекул DSP показана на рис. 13, а, из которого видно, что молекулы образуют стопки вдоль оси *c*, т. е. их расположение благоприятно для полимеризации в этом направлении. Кратчайшее расстояние между серединами двойных связей соседних молекул равно 3,94 Å (Ia...IIb, Ia...IIIb и т. д.). Следующее по величине расстояние 5,42 Å между двойными связями молекул разных стопок слишком велико для взаимодействия<sup>44</sup>. Поэтому наиболее вероятно, что при облучении реагируют (с образованием циклобутановых колец) двойные связи, связанные центрами симметрии, и, следовательно, полимерные цепи должны расти в направлении оси *c*.

\* Перечень полимеризующихся по этому механизму диолефинов см. в работах<sup>5, 49</sup>.

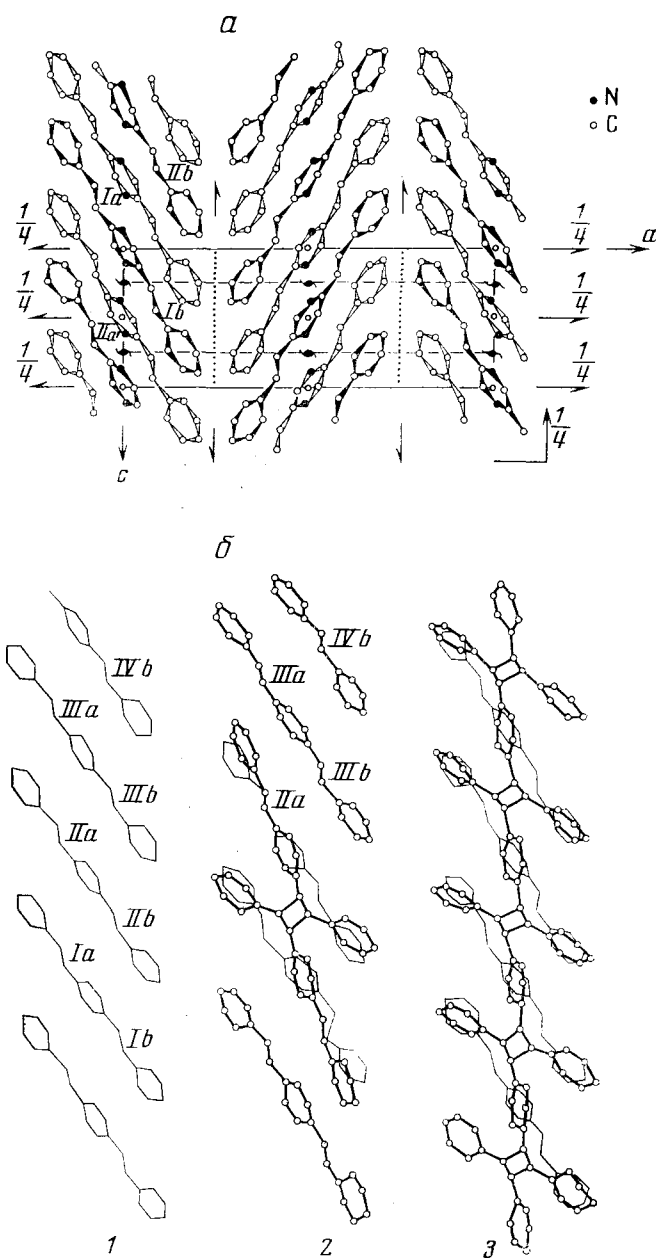


Рис. 13. Упаковка молекул в кристалле дистирлпиразина (а) и схема полимеризации DSP (б): 1 — проекция мономера, 2 — проекция мономера, совмещенная с молекулярной моделью димера и 3 — проекция мономера, совмещенная с молекулярной моделью полимера

Изменение кристаллической структуры DSP при полимеризации было прослежено рентгенографически<sup>51</sup>. Оказалось, что рентгенограмма мономера постепенно переходит в рентгенограмму полимера. По рентгенограммам вращения и вейссенбергограммам частично запolyмеризованного кристалла установлена взаимная ориентация кристаллов мо-

номера и полимера. Оси  $a$ ,  $b$  и  $c$  полимера параллельны соответствующим осям мономера, однако характерное удлинение пятен на рентгенограммах свидетельствует о некоторой неупорядоченности полимера в плоскости (001). Так как монокристалл мономера в результате полимеризации превращается в поликристалл, состоящий из слегка разориентированных мелких блоков (кристаллитов), рентгеноструктурный анализ поли-DSP до сих пор не проведен. Электрономикроскопическое изучение кристаллов поли-DSP показало, что они состоят из стержнеобразных кристаллитов квадратного сечения толщиной около 1 мк, вытянутых в направлении оси  $c$ <sup>56</sup>.

При облучении кристаллов DSP светом с  $\lambda > 400$  нм полимеризация останавливается на промежуточной стадии: образуется олигомер со средней степенью полимеризации 5<sup>57</sup>. Сравнение рентгенограмм мономера и олигомера позволило установить, что олигомер, как и полимер, хорошо ориентирован, причем его оси параллельны соответствующим осям

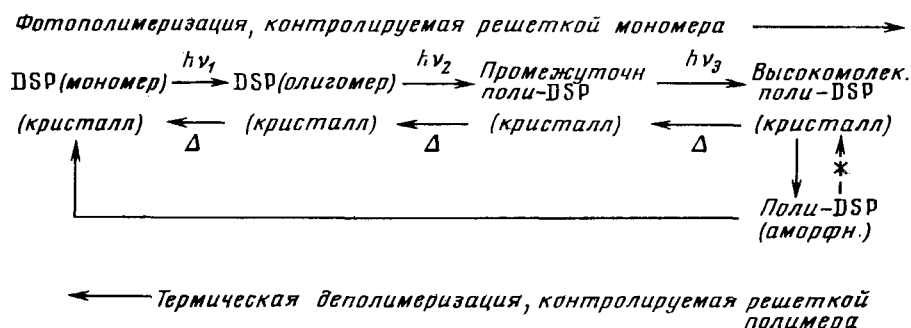


Рис. 14. Схема обратимого процесса  $\text{DSP} \rightleftharpoons \text{поли-DSP}$

мономера. Олигомер может быть превращен в полимер облучением светом с более короткой длиной волны. Степень ориентации полимера, полученного из олигомера, почти такая же, как и у полимера, полученного из мономера. При переходе мономер → полимер ось  $a$  укорачивается на 11%, ось  $b$  удлиняется на 13%, ось  $c$  уменьшается менее чем на 2%. Таким образом, центр тяжести ячейки мономера лишь незначительно сдвигается в направлении роста цепи (ось  $c$ ), что существенно для получения полимеров с хорошим выходом.

Источником деформаций в решетке служит изменение расстояния между двойными связями Ia и IIb от ван-дер-ваальсова до длины  $\sigma$ -связи в циклобутане (1,56 Å)<sup>58</sup>. Поскольку период по оси  $c$  почти не меняется при полимеризации, взаимодействие двойных связей Ia и IIb приводит к короткому контакту второй двойной связи IIa с двойной связью IIb, в результате чего возбужденная молекула III легче реагирует с двойной связью II, чем со следующей молекулой IV. Рис. 13, б показывает, как полимерная цепь накладывается на проекцию (010) кристалла мономера; несмотря на поворот центрального фрагмента, боковые фенильные кольца сдвигаются незначительно.

Важные результаты дает изучение поведения поли-DSP при рекристаллизации. Рентгенограммы рекристаллизованного полимера отличаются от рентгенограмм первоначально полученного<sup>59</sup>. Это показывает, что исходный кристаллический полимер образуется под контролем решетки кристалла мономера и не находится в наиболее термодинамически стабильной форме. Весьма интересно, что поли-DSP термически деполимеризуется с высоким выходом<sup>53</sup>. На основании термодинамических и



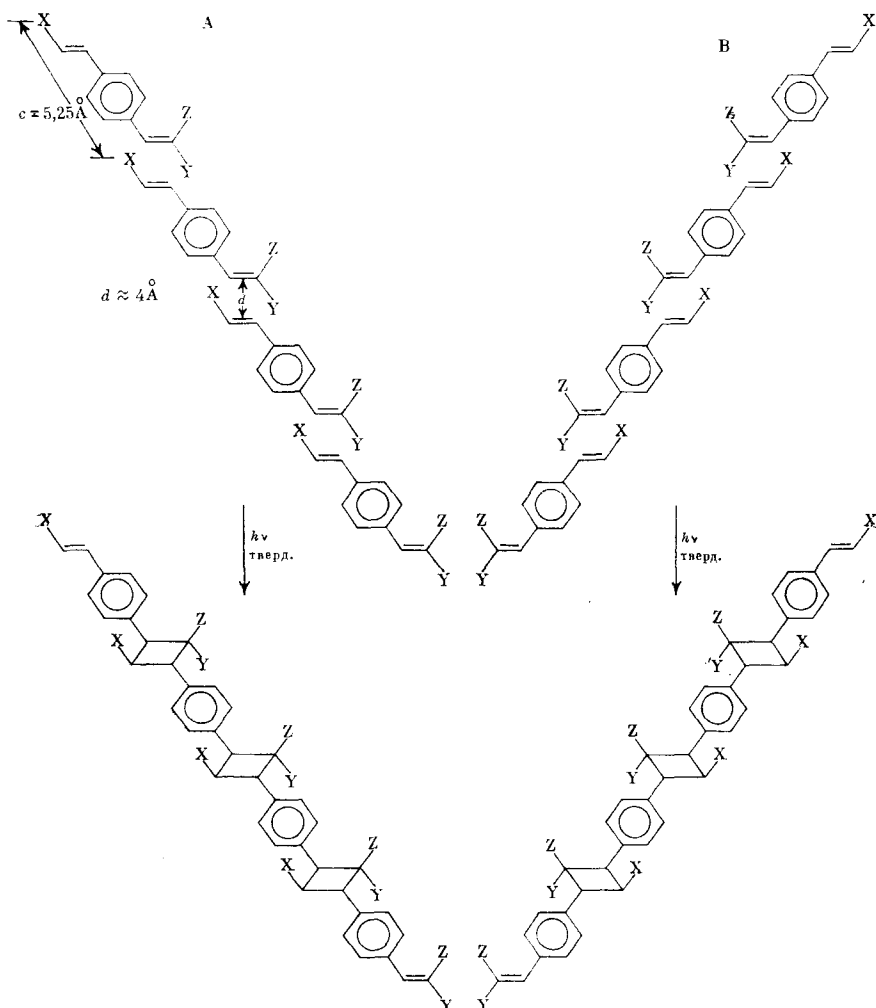


Рис. 15. Схема строения и полимеризации в энантиоморфных кристаллах А и В. Строение мономера предложено исходя из параметров элементарной ячейки (плоскость молекулы — в плоскости  $ab$ ), полимера — по ЯМР-данным для димера и по данным для поли-DSP

спектральных исследований процессов полимеризации — деполимеризации DSP, а также сравнения рентгенограмм, полученных на разных стадиях этих процессов, построена схема (рис. 14) обратимого процесса  $DSP \rightleftharpoons \text{поли-DSP}$ . Кристаллический поли-DSP термически более стабилен чем аморфный, по-видимому, вследствие того, что кристаллическая решетка полимера предохраняет циклобутановые группы от термодеструкции путем ограничения локального движения полимерной цепи.

В связи с растущим интересом к асимметрическому синтезу путем топохимически контролируемых реакций в хиральном кристалле<sup>5,60-64</sup>, получен ряд 1,4-фотодимеризующихся мономеров, снабженных в качестве заместителей «хиральными рукоятками», способствующими кристаллизации этих мономеров в асимметричные структуры<sup>65, 66</sup>. Димеры и полимеры, получаемые из этих мономеров (рис. 15), действительно оказались хиральными, причем с противоположным по сравнению с мономером

ром знаком оптического вращения. Рацемический кристалл, имеющий строение, подобное одному из энантиометров А или В (рис. 15) \*, но содержащий (в равных количествах) заместители Х противоположной хиральности, также дает при облучении оптически активный полимер. С другой стороны, замещение хиральных групп в оптически активном мономере на метильные группы повышает оптическую активность полимера. Таким образом, оптическая индукция при полимеризации вызывается хиральным влиянием окружения реакционного центра в кристалле, а не хиральным влиянием «хиральных рукояток».

## 2. Полимеризация мономеров с сопряженными тройными связями

Открытая в 1968 г. Вегнером твердофазная полимеризация мономеров с сопряженными тройными связями является классическим примером топохимической полимеризации, протекающей по рычажному механизму <sup>6, 67-69</sup>. Этот процесс схематично показан на рис. 16. По уравнению

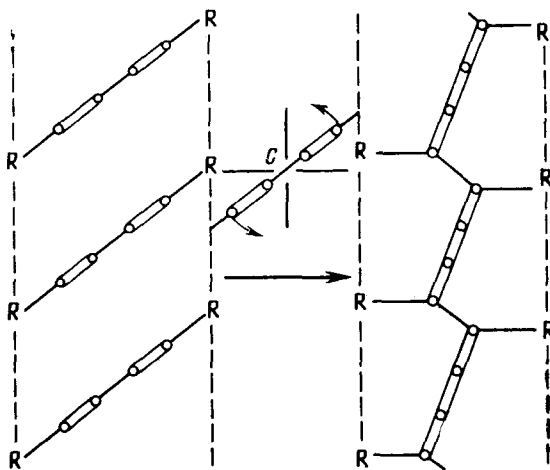
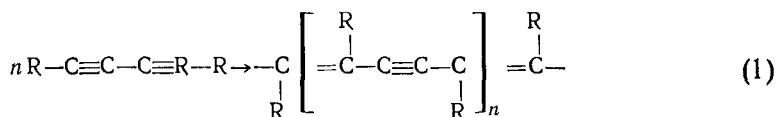
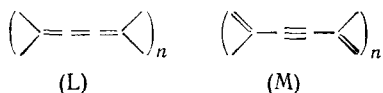


Рис. 16. Схема полимеризации сопряженных диацетиленов. Реакция идет путем поворота молекул мономера вокруг центров тяжести С

(1) образуется полимер, главная цепь которого, согласно рентгеноструктурным исследованиям <sup>70, 71</sup>, представляет плоскую сопряженную систему с *транс*-расположением заместителей.



Распределение длин связей в главной цепи (рис. 17) лучше описывается структурой М из двух возможных (L и M) для продуктов 1,4-присоединения:



\* Оптически активный мономер (рис. 15) и его рацемат кристаллизуются в пространственной группе P1 с близкими параметрами ячейки.

О таком же распределении длин связей говорит и спектральное исследование<sup>72</sup>.

Полимеризация диацетиленов приводит к трехмерному, полностью упорядоченному макроскопическому монокристаллу полимера. Во многих случаях из монокристалла мономера удается получить такой же величины монокристалл полимера. Например, полимеризацией *бис* (*n*-толуолсульфонат)-2,4-гексадиндиола\* можно без труда получить полимерный монокристалл весом более 1 г<sup>5</sup>. Полимеризация бесцветных монокристаллов диацетиленов обычно достигается действием УФ-излучения или нагреванием ниже точки плавления, хотя возможны и другие способы инициирования, причем окраска мономера при полимеризации резко меняется. В расплаве или растворе полимеризация не идет<sup>67</sup>.

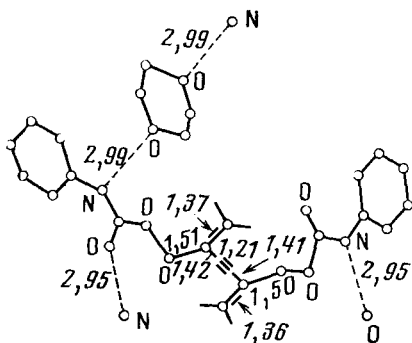


Рис. 17. Строение полимера, полученного из 2,4-гексадинил-*бис*-фенилуретана). Пунктиром показаны водородные мостики к соседним полимерным цепям и к молекулам кристаллизационного диоксана

В рассматривавшихся выше случаях твердофазной полимеризации триоксана и тетроксана<sup>13, 14, 16–18</sup> или при четырехцентровой фотополимеризации<sup>55, 56</sup> получаются только микрокристаллические несовершенные агрегаты соответствующих полимеров, часто имеющие волокнистую структуру. В этих случаях полимеризация сопровождается разрушением исходного монокристалла мономера. Это связано с механизмом полимеризации, который может быть описан как фазовый переход, характеризующийся стадиями зарождения и роста зародышей новой (полимерной) фазы в матрице исходного кристалла. Это так называемая гетерогенная твердофазная полимеризация. Гомогенной называется такая твердофазная полимеризация, при которой полимерные цепи «растворены» в матрице кристалла мономера, и разделения фаз не происходит. Полимеризация мономеров с сопряженными тройными связями — такой гомогенный процесс<sup>73</sup>.

При полимеризации некоторых диацетиленов не происходит изменения плотности, не образуется заметного количества аморфного полимера, а мономер и полимер оказываются полностью изоморфными друг другу. Изоморфизм кристаллов мономера и полимера отмечен, например, для *бис*-(*n*-толуолсульфонат)-2,4-гексадиндиола<sup>74</sup>. В то же время другие диацетилены, например, *бис*(стеарилуретан)-2,4-гексадиндиол, дают полимеры, обладающие лишь двумерной ориентацией. Эти явления удастся связать и объяснить с помощью простой схемы<sup>8</sup>, показанной на рис. 18. Пусть мономер топохимически, путем рычажной полимеризации переходит в полимер. При этом образуется твердый полимер в модификации, которая вообще не является для него энергетически наиболее выгодной, так как в ней молекулы находятся в неблагоприятной напряженной конформации. Это переход  $A \rightarrow B$ . Термодинамически стабильным для полимера является состояние  $D$ . Если решетка мономера достаточ-

\* В работе<sup>5</sup> дан список диацетиленов, полимеризующихся в твердой фазе.

но нарушится, например, из-за различия в плотности мономера и полимера, или если непрореагировавший мономер будет удален, то макромолекулы релаксируют с переходом в состояние *D*. Как правило, это состояние не достигается, так как при обычных температурах полимеризации или экстракции подвижность молекул ограничена. Поэтому полимер переходит в некоторое стеклообразное состояние *C*. Понятно, что при понижении температуры полимеризации можно зафиксировать состояние *B*. Этим можно объяснить наблюдения, сделанные при исследовании полимерного диэтилового эфира *n*-фенилен-бис-акриловой кислоты. При температурах полимеризации ниже 5°С замораживается модификация

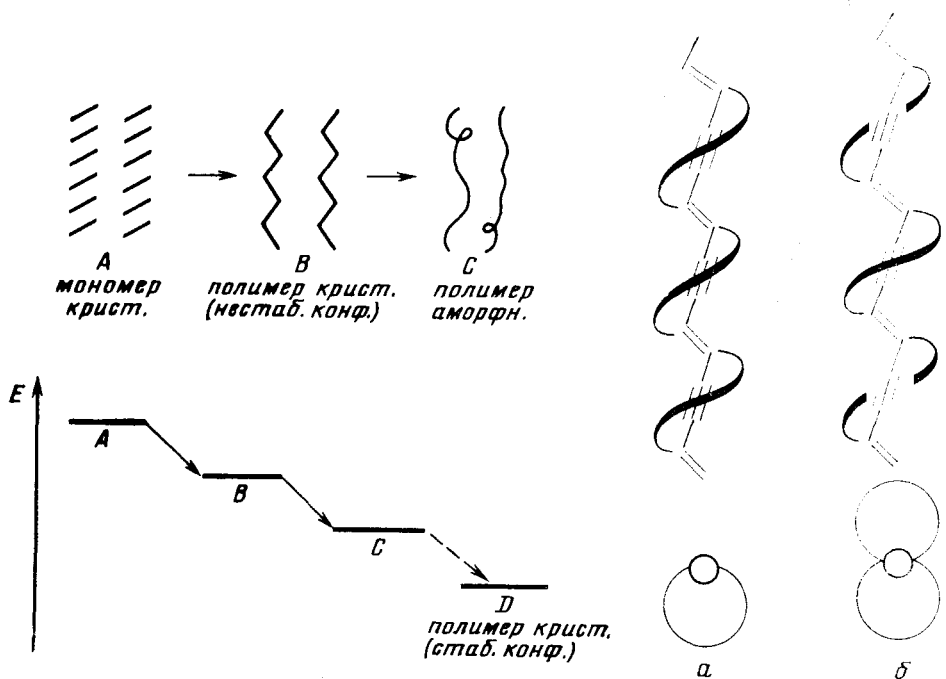


Рис. 18

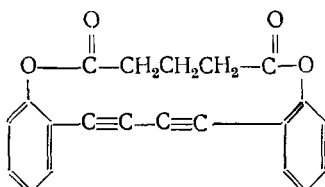
Рис. 19

Рис. 18. Схема, иллюстрирующая относительную стабильность полимерных цепей в кристаллическом и аморфном полимере

Рис. 19. Схема строения хирального (*a*) и ахирального (*б*) полимеров, полученных твердофазной полимеризацией циклических диацетиленов. Внизу показаны проекции вдоль осей макромолекул

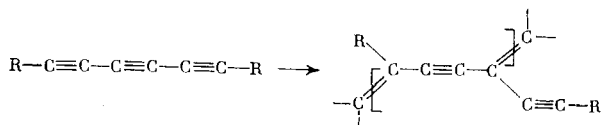
полимера, отвечающая состоянию *B*; при температурах около 30°С наступает релаксация с появлением аморфной структуры, отвечающей состоянию *C*. При полимеризации же бис(фенилуретан)- и бис(*n*-толуолсульфонат)-2,4-гексадиндиола топохимически образующийся полимер отвечает термодинамически стабильной модификации. Иначе происходит полимеризация соответствующего бис(стеарилуретана), когда образующаяся модификация полимера стабильна только в присутствии решетки мономера. Речь идет о «вынужденном» изоморфизме мономера и полимера, при котором структура мономера кинетически (а не термодинамически) более предпочтительна для образующегося полимера, чем структура полимера, обладающая минимальной свободной энергией. Поэтому изменения решетки при полимеризации минимальны.

В работе<sup>5</sup> обсуждена возможность изомерии полимеров, получаемых из циклических диацетиленов. Если молекулы мономера связаны в кристалле только трансляциями, то при их полимеризации должен образоваться хиральный полимер, схематично представленный на рис. 19, а. Если же соседние молекулы связаны в направлении полимеризации плоскостью скользящего отражения, то должен образовываться схематично показанный на рис. 19, б ахиральный полимер, в котором боковые петли (циклы) располагаются по очереди сверху и снизу от плоскости, определяемой сопряженной главной цепью. Кристаллы циклического диацетилена легко подвергаются фотополимеризации, в то время как термическая полимеризация идет очень медленно:



Рентгеноструктурное исследование показало, что полимер имеет строение, показанное на рис. 19, б. К сожалению, пока не удалось подобрать такую кристаллическую модификацию циклического диацетилена, которая имела бы в направлении полимеризации только трансляционную симметрию, хотя в литературе описано довольно много реакционно-способных модификаций циклических диацетиленов<sup>5,75</sup>.

Хорошо известна твердофазная полимеризация триацетиленов, легко обнаруживаемая по спонтанному окрашиванию кристаллов мономера и протекающая по схеме<sup>5,69</sup>:



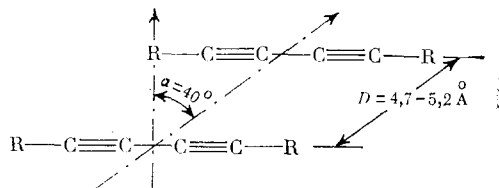
Как и в случае диацетиленов, полимеризация происходит за счет 1,4-присоединения, причем мономерное звено имеет боковую ацетиленовую группу.

Однако не все ди- или триацетилены полимеризуются в твердой фазе. Реакционная способность мономеров в значительной степени определяется характером их упаковки, а не, например, мезомерными или индуктивными эффектами. Если удастся получить разные модификации одного мономера, то они как правило обладают разной способностью к твердофазной полимеризации. Часто только одна модификация полимеризуется в твердой фазе, а остальные — нет. Характерно, например, что кристаллы *бис*(фенилуретан)-2,4-гексадиндиола полимеризуются только в том случае, если они содержат кристаллизационный диоксан, который, по-видимому, обеспечивает благоприятную для полимеризации упаковку молекул в кристалле<sup>74</sup>. Дибензоат 2,4-гексадинилена кристаллизуется в двух формах, из которых одна (S) способна полимеризоваться под действием высокого давления, а другая (T) — нет<sup>76</sup>. В кристаллах обеих форм молекулы располагаются в центрах симметрии и имеют одинаковую конформацию. Однако, если в кристалле формы (S) расстояния C...C между атомами тройных связей соседних молекул, равные 4,02 Å, способны при действии высокого давления уменьшаться до критической величины, при которой образуются ковалентные связи, то в кристалле формы (T) аналогичное картчайшее расстояние C...C составляет 5,37 Å.

Использованное давление оказалось не в состоянии уменьшить это расстояние до критической величины.

Твердофазная полимеризация оказывается возможной, когда соседние молекулы в кристалле располагаются способом, показанным на рис. 20. Угол  $\alpha$  между трансляцией, соединяющей центры тяжести соседних реагирующих молекул, и направлением их сопряженной системы связей должен составлять около  $40^\circ$ . Расстояние между центрами тяжести соседних молекул равно 4,7—5,2 Å. При расстоянии 4,9 Å полимеризация протекает лучше всего; иначе говоря, изменение параметров ячеек при полимеризации в этом случае минимально.

Рис. 20. Схема расположения соседних в стопке молекул в кристалле диацетиленов, полимеризующихся в твердой фазе,  $D$  — расстояние между центрами тяжести молекул,  $\alpha$  — угол между направлением трансляции, связывающей соседние в стопке молекулы, и осью молекулы



В этом отношении очень интересно изучение различия реакционной способности двух замещенных диацетиленов<sup>77</sup> — 2,4-гексадиндиола и дифенилдиацетилена, из которых первый медленно полимеризуется в твердой фазе, а второй — практически не полимеризуется. Реагирующие молекулы в кристалле 2,4-гексадиндиола связаны диагональной трансляцией  $ac$ . Молекулы объединены водородными связями в направлении оси  $c$ , но в направлении  $ac$  водородных связей нет. Геометрические параметры  $\alpha$  и  $D$  (см. рис. 20) для 2,4-гексадиндиола составляют 5,34 Å и  $41,4^\circ$ , для дифенилдиацетилена 6,04 Å и  $50,9^\circ$ . При полимеризации первого мономера расстояние между центрами соседних реагирующих молекул должно уменьшиться на 0,44 Å, а оси молекул должны повернуться на  $28^\circ$ . Слабая активность в твердой фазе второго мономера объясняется значительными величинами перемещения и вращения молекул, необходимыми для полимеризации путем 1,4-присоединения (соответственно 1,14 Å и  $37,5^\circ$ ). Расстояния между концевыми атомами реакционноспособных диацетиленовых групп также отличаются: 3,54 Å в первом и 4,69 Å во втором мономере.

Взаимное расположение молекул диацетиленов диктуется упаковкой боковых заместителей. Очевидно, что реакционноспособные модификации должны образовывать такие диацетилены, которые имеют в качестве заместителей полярные группы (гидроксильные, карбоксильные, амидные и уретановые), способствующие подходящей ориентации молекул в кристалле за счет диполь-дипольного взаимодействия или водородных связей. Система водородных связей, соединяющих друг с другом соседние мономерные звенья, найдена в кристалле полимерного бис(фенилуретан)-2,4-гексадинилена<sup>71</sup>.

Параллельная укладка соседних в направлении полимерной цепи бензольных колец в кристалле поли-1,2-бис( $n$ -толил-сульфонилоксиметил)-1-бутен-3-инилена<sup>70</sup>, фиксирующая взаимное расположение соседних мономерных звеньев, также, по-видимому, является следствием диполь-дипольного взаимодействия полярных боковых групп. Тем не менее, наличие таких групп не является ни необходимым, ни достаточным условием полимеризации диацетиленов в твердой фазе. Так, например, октакозадин с чисто алифатическими заместителями имеет низкотемпературную модификацию, которая исключительно легко подвергается фотополимеризации, тогда как его высокотемпературная модификация в интервале температур от  $15^\circ\text{C}$  и до точки плавления неактивна<sup>5</sup>. Таким

образом, необходимая для полимеризации ориентация соседних молекул может обеспечиваться упаковкой и неполярных групп. С другой стороны, только *о*- и *м*-дизамещенные (с полярными группами) производные дифенилдиацетилена активны в твердой фазе, а соответствующие *п*-дизамещенные дифенилдиацетилены не полимеризуются<sup>57</sup>.

Естественно, что лучшей проверкой рассмотренных выше представлений Вегнера<sup>5</sup> было бы структурное исследование и мономера и образующегося из него полимера, однако пока таких примеров нет. Для многих диацетиленов, например, производных *бис*(фенилуретана), трудно провести рентгеноструктурный анализ, так как они исключительно быстро полимеризуются при облучении. Для медленно полимеризующихся в твердой фазе диацетиленов (2,4-гексадиндиола и др.) кристаллическая структура мономеров известна<sup>74, 78</sup>, но не исследована структура полимера. При действии больших доз облучения с целью достижения высоких конверсий полимерный 2,4-гексадиндиол аморфизуется<sup>78</sup>. Известна структура дифенилдиацетилена<sup>79</sup>, но он почти неактивен в твердой фазе.

Последовательная съемка спектров комбинационного рассеяния при полимеризации диацетиленов<sup>72</sup> выявила промежуточные спектральные состояния между исходным мономером и конечным полимером. Интенсивность полос, относящихся к промежуточным состояниям, вначале увеличивается, а затем уменьшается в процессе полимеризации. Однако частоты колебаний промежуточных состояний не зависят от степени полимеризации. Исследование УФ-спектров при полимеризации *бис*(*n*-толуолсульфоната) 2,4-гексадин-1,6-диола обнаружило два промежуточных спектральных состояния, отличающихся как от мономера, так и от полимера, и от их комбинаций. Однако идентифицировать промежуточные продукты низкого молекулярного веса с помощью тонкослойной хроматографии не удалось<sup>67</sup>. ИК-спектры частично заподimerизовавшегося 2,4-гексадиндиола показывают, что присутствующие в значительных количествах интермедиаты полностью связаны водородными связями, как в кристалле мономера, так и в экстрагированном полимере<sup>72</sup>.

Таким образом, спектральные методы четко фиксируют ступенчатый характер процесса твердофазной полимеризации диацетиленов, однако природа интермедиатов не ясна и требует дальнейших исследований.

### 3. Полимеризация моноолефиновых мономеров

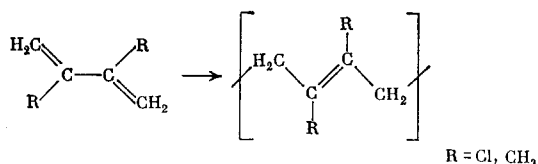
Для полимеризации олефинов рассмотренный выше рычажный механизм полимеризации невозможен\*, и рост полимерной цепи требует значительного перемещения молекул. Поэтому топохимическая полимеризация для этих соединений, как правило, не наблюдается<sup>5</sup>. Обычно в результате твердофазной полимеризации виниловых мономеров образуются аморфные полимеры, а сам процесс идет в «аморфных зонах» или «локальных расплавах», возникающих из-за отсутствия геометрического соответствия решеток мономера и полимера.

При определенном структурном контроле протекает лишь полимеризация винилстеарата и других квазикристаллических длинноцепочечных виниловых и акриловых мономеров<sup>81-83</sup>, которая происходит преимущественно в мономолекулярных слоях, а также канальная полимеризация диенов в форме соединений включения<sup>84, 85</sup>. Полимеризация олефиновых мономеров в квазикристаллическом состоянии возможна, если их молекулы имеют подходящие заместители, способные плотно упаковывать-

\* Так как ни при каком повороте таких молекул концы двойных связей не могут сблизиться до расстояния, необходимого для полимеризации.

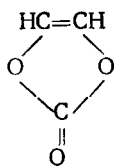
ся, а олефиновые группы находятся в квазижидких областях и, следовательно, обладают высокой подвижностью. Это явление так называемой «кристалличности боковых цепей»<sup>86, 87</sup>. Типичным случаем является полимеризация *n*-бензамидостирола<sup>88</sup> или винилстеарата, когда упаковка боковых цепей при полимеризации в значительной степени сохраняется, но объединение двойных связей происходит не специфично и образуется атактический полимер. Твердофазная полимеризация длинноцепочечных ненасыщенных соединений в последнее время вызывает особый интерес, так как она может проходить в мономолекулярных слоях или в образованных из них многослойных структурах<sup>82, 88</sup>.

В канальных соединениях включения молекулы «хозяина», например, мочевины или тиомочевины, образуют ажурную структуру, в каналах которой могут располагаться молекулы подходящего мономера. О полимеризации олефинов в виде соединений включения в мочевины или тиомочевину известно давно<sup>84, 89</sup>. Недавно проведено прямое рентгеноструктурное исследование бутадиена и 2,3-дизамещенных бутадиенов в решетке хозяина — пергидротрифенилена или мочевины<sup>62, 85, 90</sup>. Оказалось, что 2,3-дизамещенные бутадиены плотно упакованы в каналах по типу «голова к хвосту». При действии мощного излучения за счет 1,4-присоединения образуется *транс*-1,4-полибутадиен:



Решетка хозяина при полимеризации не разрушается, и в каждом канале образуется изолированная напряженная макромолекула. После осторожного растворения решетки хозяина остается высококристаллический волокнистый препарат, построенный из напряженных цепей<sup>85</sup>. Специфика этих реакций состоит в изолированности каналов друг от друга и резкой ограниченности подвижности молекул мономера. Молекула мономера в канале не может вращаться вокруг своей длинной оси, ее подвижность сведена к возможности трансляционной диффузии, что и создает необходимые условия для образования упорядоченного полимера.

Кристаллы виниленкарбоната,



полимеризующиеся при действии  $\gamma$ -излучения, имеют слоистое строение, слои перпендикулярны направлению  $[\bar{2}01]$ <sup>91</sup>. Кратчайшее межмолекулярное расстояние C...C винильных групп находится в плоскости слоя (201) (рис. 21). Но образование химических связей в плоскости слоя (201) потребовало бы больших поворотов молекул в плоскости слоя и в перпендикулярном направлении, что привело бы к локальным напряжениям в решетке. Полимеризация предпочтительно развивается вдоль тех поверхностей, которые параллельны осям полимера, образующего гетерогенную фазу<sup>92</sup>. По весенбергограммам, снятым после 48 часов облучения, установлена параллельность осей *a* и *b* полимера осям *a* и *b* мо-



номера. Таким образом, полимеризация происходит в плоскости (110). Полимерная цепь представляет собой спираль 3/1, вытянутую вдоль оси  $b$  кристалла мономера. При 10%-ной конверсии на дифрактограммах отмечается появление сигнала аморфного полимера, при 35%-ной остаются всего два пика, отвечающих кристаллическому веществу, а при 67%-ной полимер полностью аморфен. Вероятно, полимер, образовавшийся на начальной стадии полимеризации, имеет термодинамически нестабильную конформацию и может существовать лишь при сохранении значительного кристаллического окружения мономером<sup>92</sup>.

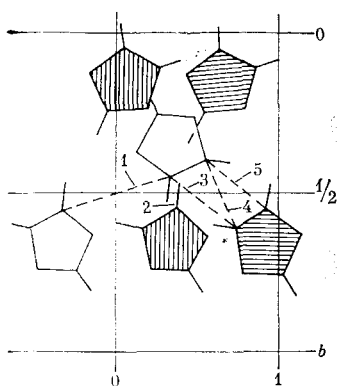


Рис. 21. Упаковка молекул в кристалле виниленакарбоната. Проекция на грань (201) (плоскость слоя). Вертикально и горизонтально заштрихованы молекулы, расположенные соответственно над и под плоскостью слоя. Показаны межмолекулярные расстояния винил—винил, меньшие 4 Å (расстояние 1 составляет 3,776, 2—3,778, 3 и 5—3,902, 4—3,864 Å)

Топотактический процесс представляет также начальная стадия полимеризации кристаллического аценафтилена<sup>93, 94</sup>, которая, как и в случае виниленакарбоната, протекает не в плоскости выделяющихся слоев, а в плоскостях с  $z=0,25$  и  $0,75$ . Цепи полиаценафтилена ориентированы вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла мономера. Исходя из величины периода идентичности вдоль оси цепи, предложено *трео*-диизотактическое строение полимерной цепи.

\* \* \*

Рассмотренный материал показывает, что полимеризация в твердой фазе не обязательно протекает под контролем решетки и не обязательно дает стереорегулярный кристаллический полимер. Кристаллическая структура мономера может разрушаться растущими цепями полимера, в результате только начальные стадии олигомеризации проходят под контролем решетки. При этом образуется аморфный полимер, который в некоторых случаях (оксетаны) способен кристаллизоваться. С другой стороны, образующийся при твердофазной полимеризации полимер часто не обладает ожидаемыми морфологическими свойствами из-за того, что в топомехимически получаемых структурах могут протекать релаксационные процессы, столь характерные для других превращений полимеров.

Выделяются два общих типа реакций твердофазной полимеризации, протекающих под контролем решетки: 1) полимеризация с раскрытием цикла, 2) рычажная полимеризация. Реакции первого типа характерны для циклических мономеров, молекулы которых в кристалле расположены стопками или слоями. При полимеризации в стопках происходит раскрытие циклов с образованием спиральных молекул полимера (триоксан, тетроксан и т. д.). Для мономеров с напряженно-циклической структурой (циклотрисилоксаны и, по-видимому, дитиазин), напротив, наблюдается полимеризация в слоях. Рычажная полимеризация достигается путем согласованного сдвига и поворота жестких стержнеобразных молекул. Ярким примером соединений, полимеризующихся по рычажному механизму, являются мономеры с сопряженными тройными свя-

зями, дающие при полимеризации звенья с чередующимися двойными, тройными и ординарными связями. Полимеризация этих мономеров целиком удовлетворяет условиям Шмидта<sup>9, 10</sup> и является топохимической в узком смысле слова.

Следующим важным шагом при изучении полимеризации в твердой фазе должно быть получение количественных структурно-химических критериев этого процесса, в частности, исследование потенциальных барьеров движения, геометрии и динамики молекулярных группировок в процессе твердофазной полимеризации методом атом — атом потенциалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 602 (1964).
2. Y. Chatani, Progr. Polymer Science (Japan), 7, 1974.
3. A. Charlesby, Rep. Progr. Phys., 28, 463 (1965).
4. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Г. Н. Герасимов, в сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1973, стр. 51.
5. G. Wegner, Chimia, 28, 475 (1975).
6. G. Wegner, E. W. Fischer, A. Munoz-Escalona, Makromolek. Chem., Suppl. 1, 1975, 521.
7. M. Hasegawa, H. Nakanishi, J. Polymer Sci., B, 12, 57 (1974).
8. G. Wegner, A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer, Ber. Buns. Phys. Chem., 74, 909 (1970).
9. M. I. Cohen, G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., 1964, 1996.
10. G. M. J. Schmidt, in Reactivity of the Photoexcited Molecule, Intersci. Publ., London, 1967, p. 227.
11. F. L. Hirschfeld, G. M. J. Schmidt, J. Polymer Sci., A-1, 2, 2181 (1964).
12. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., 1964, 2014.
13. Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Nayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Makromolec. Sci.-Phys., B2, 567 (1968).
14. Y. Chatani, K. Kitahama, H. Tadokoro, T. Yamauchi, Y. Miyake, Там же, B4, 61 (1970).
15. Y. Chatani, T. Ohno, T. Yamauchi, Y. Miyake, J. Polymer Sci., A-2, 11, 369 (1973).
16. H. W. Kohlschutter, L. Sprenger, Z. Phys. Chem., B16, 289 (1932).
17. K. Hayashi, S. Okamura, Makromolek. Chem., 47, 230 (1961).
18. S. E. Jamison, H. D. Noether, J. Polymer Sci., B, 1, 51 (1963).
19. M. Takayanagi, K. Imada, A. Nagai, T. Tatsumi, T. Matsuo, J. Polymer Sci., C, 16, 867 (1967).
20. B. Wunderlich, Angew. Chem., 80, 1009 (1968).
21. B. Wunderlich, Adv. Polymer Sci., 5, 568 (1968).
22. G. Garazzolo, J. Leghissa, M. Mammi, Makromolek. Chem., 60, 171 (1969).
23. K. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Polymer Sci., C, 4, 389 (1963).
24. H. Nauta, Phil. Mag., 13, 1023 (1966).
25. K. Kamachi, H. Miyama, Nippon Kagaku Zasshi, 85, 815 (1970).
26. G. C. Eastmond, Polymer J., 4, 392 (1973).
27. C. H. Bamford, G. C. Eastmond, Surface and Defect Properties of Solids, 1, 95 (1973).
28. I. Voight-Martin, Makromolek. Chem., 175, 2669 (1974).
29. J. P. Colson, D. H. Reneker, J. Appl. Phys., 41, 4296 (1970).
30. D. H. Reneker, J. P. Colson, Там же, 42, 4605 (1971).
31. Y. S. Patell, J. M. Schultz, J. Macromolec. Sci.-Phys., B7, 439 (1973).
32. I. Voigt-Martin, Macromolecular Preprints, v. 2, XXIII. Internat. Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, 1971.
33. Y. Chatani, K. Kitahama, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2300 (1973).
34. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Б. Г. Завин, А. Г. Кузнецов, С. А. Голубцов, В. И. Иванов, Высокомол. соед., B9, 637 (1969).
35. Н. Г. Бокий, Г. Н. Захарова, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 13, 291 (1972).
36. В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов, Там же, 15, 841 (1974).
37. В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов, Там же, 15, 96 (1974).
38. G. Peyronel, Struct. Rep., 18, 682 (1954).
39. A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. F. Garito, A. J. Heeger, Chem. Commun., 1975, 476.
40. A. A. Bright, M. D. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, C. M. Mikulski, P. J. Russo, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Letters, 34, 206 (1975).

41. V. V. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Letters*, **31**, 1139 (1973).
42. H. G. Heal, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **15**, 375 (1972).
43. S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, *J. Polymer Sci.*, **58**, 925 (1962).
44. C. H. Bamford, E. C. Eastmond, *Quart. Rev.*, **23**, 271 (1969).
45. B. Keggenhoff, G. Wegner, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **11**, 759 (1973).
46. J. Toussaint, *Bull. Chem. Soc. Roy. Sci. Liege*, **17**, 18 (1948).
47. J. Toussaint, *Struct. Rep.*, **11**, 603 (1947).
48. G. Hardy, *Kinetics and Mechanismus of Polyreactions*, Akad. Hiado, Budapest, 1971, p. 571.
49. F. Nakanishi, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **8**, 2151 (1970).
50. F. Nakanishi, *Progress in Polymer Science (Japan)*, **5**, 143 (1970).
51. H. Nakanishi, F. Nakanishi, Y. Suzuki, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **11**, 2501 (1973).
52. H. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Sasada, Там же, **A-2**, **10**, 1537 (1972).
53. M. Hasegawa, Y. Suzuki, F. Suzuki, H. Nakanishi, Там же, **A-1**, **7**, 743 (1969).
54. M. Iguchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, Там же, **A-1**, **6**, 1055 (1968).
55. Y. Sasada, H. Shimanouchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1262 (1971).
56. H. Nakanishi, N. Nakano, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, **B**, **8**, 755 (1970).
57. M. Hasegawa, Y. Suzuki, T. Tamaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3020 (1970).
58. F. Adman, T. N. Margulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4517 (1968).
59. S. Fujickige, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **7**, 2037 (1969).
60. M. D. Cohen, B. S. Green, *Chem. in Brit.*, **9**, 490 (1973).
61. R. S. Muller, D. J. Curtin, I. C. Paul, *Am. Chem. Soc.*, **94**, 5114 (1972).
62. M. Farina, G. Natta, G. Allegra, M. Loffelholz, *J. Polymer Sci.*, **C**, **1967**, 2517.
63. K. Penzien, G. M. J. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **8**, 608 (1969).
64. B. S. Green, M. Lahav, G. M. J. Schmidt, *Liq. Crystals and Mol. Cryst.*, **29**, 187 (1975).
65. A. Elgavi, B. S. Green, G. M. J. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2058 (1973).
66. L. Addadi, M. D. Cohen, M. Lahav, *Chem. Commun.*, **1975**, 471.
67. G. Wegner, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 824 (1969).
68. G. Wegner, *Makromolek. Chem.*, **154**, 35 (1972).
69. J. Kiji, J. Kaiser, R. C. Schulz, G. Wegner, *Polymer (London)*, **14**, 433 (1973).
70. D. Kobelt, H. Paulus, *Acta Cryst.*, **B30**, 232 (1970).
71. E. Hadicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner, J. Kaiser, *Angew. Chem.*, **83**, 253 (1971).
72. A. J. Melveger, R. H. Baughman, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **11**, 603 (1973).
73. J. Kaiser, G. Wegner, E. W. Fischer, *Israel. J. Chem.*, **10**, 157 (1972).
74. J. D. Dunitz, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1145.
75. T. F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes*, Reinhold Book Corp., N. Y., 1969.
76. A. W. Hanson, *Acta Cryst.*, **B31**, 831 (1975).
77. R. H. Baughman, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4362 (1972).
78. E. Hadicke, K. Penzien, W. Schnell, *Angew. Chem.*, **83**, 1024 (1971).
79. E. H. Wiebenga, *Z. Kristallogr.*, **102**, 193 (1940).
80. W. Schermann, G. Wegner, *Makromolek. Chem.*, **175**, 667 (1974).
81. N. Morosoff, H. Morawetz, B. Post, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3035 (1965).
82. A. Cemel, T. Fort, J. B. Lando, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **10**, 2061 (1972).
83. R. Ackermann, D. Naegle, H. Ringsdorf, *Makromolek. Chem.*, **175**, 699 (1974).
84. J. F. Brown, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5671 (1960).
85. Y. Chatani, H. Tadokoro, *J. Macromolec. Sci.-Phys.*, **B8**, 203 (1973).
86. D. A. Lutz, L. P. Witnauer, *J. Polymer Sci.*, **B**, **2**, 31 (1964).
87. E. F. Jordan, Там же, **A-1**, **10**, 3347 (1972).
88. S. Z. Jakabhazy, H. Morawetz, N. Morosoff, Там же, **C**, **4**, 805 (1964).
89. W. Schlenk, *Lieb. Ann. Chem.*, **573**, 142 (1971).
90. A. Colombo, G. Allegra, *Macromolecules*, **4**, 579 (1971).
91. F. Cser, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **80**, 49 (1974).
92. G. Hardy, F. Cser, K. Nyitray, Там же, **80**, 41 (1974).
93. G. Hardy, G. Kovacs, F. Cser, G. Koszterszitz, Там же, **75**, 303 (1973).
94. F. Cser, Там же, **80**, 317 (1974).