

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:547.315.5

## ТОПОХИМИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНОВ С БОКОВЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ ГРУППАМИ

Нанукашвили Т. И., Роговой В. Н., Америк Ю. Б.

Изучены электронные спектры полимеров в мономерной матрице для двух диацетиленов сходного строения, один из которых содержит в боковых заместителях двойную аллильную связь, ответственную за деградационную передачу цепи в случае жидкофазной полимеризации. Температуры плавления и фазовых переходов мономеров и полимеров определены с помощью ДСК. По интегральному поглощению полимеров в видимой области спектра установлено, что скорость фотополимеризации диацетиленов с двойной аллильной связью всего лишь в 3 раза меньше по сравнению с диацетиленом, не содержащим аллильной группировки, что объясняется высокой степенью топотактичности твердофазной полимеризации кристаллических диацетиленов.

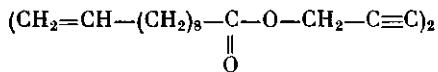
Диацетиленовые мономеры, имеющие объемные заместители в положении 1,4 относительно диацетиленового фрагмента, за редкими исключениями не полимеризуются в жидкой фазе. Этот факт можно объяснить в рамках «классической» модели реакционной способности мономеров, которая должна резко снижаться при введении в диацетиленовый фрагмент объемных заместителей в положение 1,4.

Напротив, при переводе большого числа диацетиленов в кристаллическое состояние процесс полимеризации развивается весьма эффективно. Вегнером [1] и Богмэном [2] на основании экспериментальных данных сформулированы критерии оценки реакционной способности диацетиленовых мономеров в кристаллическом состоянии. При их оптимальной упаковке в слоевых мономерных заготовках, входящих в состав кристаллов, вероятность роста полимерных цепей становится отличной от нуля, а в некоторых случаях достигает высоких значений [3, 4].

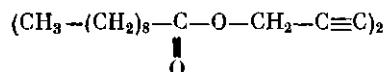
Таким образом, при переходе от жидкой фазы (расплава) к кристаллическому состоянию нулевая или крайне низкая реакционная способность отдельных молекул диацетиленов трансформируется в высокоактивные состояния молекул, являющихся слоевыми мономерными заготовками. Согласно накопившимся экспериментальным данным, процесс роста цепи развивается строго анизотропно вдоль одной из кристаллографических осей и существенно отличается от закономерностей, характерных для гомогенной жидкофазной полимеризации.

В связи с этим интересно исследовать твердофазную полимеризацию диацетиленовых мономеров, содержащих в боковых цепях двойную аллильную связь, ответственную за деградационную передачу цепи при обычной жидкофазной полимеризации [5]. Акт деградационной передачи цепи эквивалентен акту обрыва кинетической цепи и приводит к значительному снижению скорости полимеризации аллиловых мономеров и молекулярной массы соответствующих полимеров. Изучение особенностей полимеризации аллилсодержащего диацетиленового соединения позволит получить дополнительную информацию о механизме полимеризации. Кроме того, наличие двойных связей в боковых заместителях полидиацетиленов открывает возможность получения композиций с интересными свойствами.

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран симметрично замещенный диацетилен, содержащий остатки ундециленовой кислоты (ДАУ), — гекса-2,4-диин-1,6-диол-ундецен-10-еновая кислота, диэфир



Боковые заместители ДАУ содержат двойную аллильную связь. Особенности полимеризации этого мономера были изучены в сравнении с диацетиленом, содержащим остатки декановой кислоты (ДАД), — гекса-2,4-диин-1,6-диол-декановая кислота, диэфиром



Боковые заместители ДАД имеют парафиновую цепь той же длины, но содержат на концах метильные группы вместо двойных связей.

Синтез обоих мономеров проводили с помощью реакции этерификации 2,4-гексадиин-1,6-диола через хлорангидриды соответствующих кислот, очистку — на колонке с  $Al_2O_3$ . Термограммы мономеров и полимеров записывали на дифференциальном сканирующем микралориметре DCM-2M. Полимеризацию проводили под действием УФ-излучения от ртутной лампы ДРШ-250. При проведении кинетических измерений в качестве возбуждающей служила линия 366 нм, которую выделяли из спектра излучения лампы с помощью светофильтра типа СЭС. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS». Для спектрального исследования полимеризации использовали разборную кювету из  $CaF_2$  с толщиной поглащающего слоя ~10 мкм. Точное значение слоя измеряли по полосам интерференции в ИК-диапазоне непосредственно перед каждым заполнением кюветы исследуемым веществом. Для построения калибровочной кривой записывали спектры поглощения растворов обоих полимеров в хлороформе нескольких заданных концентраций. Величины контуров полос поглощения отыскивали методом базовой линии. При проведении температурных исследований использовали воздушное и жидкостное терmostатирование. Точность термостабилизации от  $\pm 0,1$  до  $\pm 1^\circ$ .

**Калориметрия.** При нагревании образца ДАУ были обнаружены два эндотермических пика при  $21$  и  $27^\circ$ , причем в максимуме первый пик слабее второго в ~3 раза (рис. 1, а, кривая 1). При охлаждении наблюдается один узкий интенсивный экзотермический пик с температурой в максимуме  $18^\circ$  (рис. 1, а, кривая 4). Таким образом, при нагревании кристаллический ДАУ за  $6^\circ$  до точки плавления ( $27^\circ$ ) испытывает фазовый переход, однако при охлаждении расплава этот переход не наблюдается. Если кристаллическую модификацию, образующуюся при затвердевании жидкости, обозначить как «кристалл II», а высокотемпературную фазу как «кристалл I», то схематически картину фазовых превращений при нагревании и охлаждении образца можно представить следующим образом:



Тот факт, что переход кристалл II — кристалл I действительно необратим, доказывает следующий опыт. Образец ДАУ был нагрет до температуры  $22,5^\circ$ , т. е. до минимума между меньшим и большим пиками на термограмме (рис. 1, а, кривая 2). При последующем медленном охлаждении образца до  $0^\circ$  экзотермический пик, соответствующий обратному переходу I-II, наблюдать не удается. Образец сохраняет модификацию I и при выдерживании его в течение нескольких дней при  $-6^\circ$ . Об этом свидетельствует отсутствие пика перехода при  $21^\circ$  при нагревании этого образца; на его термограмме имеется лишь интенсивный пик плавления (рис. 1, а, кривая 3). Пик кристаллизации расплава наблюдается как обычно при  $18^\circ$ , далее картина первоначального эксперимента воспроизводится полностью. Температура плавления полимера существенно выше

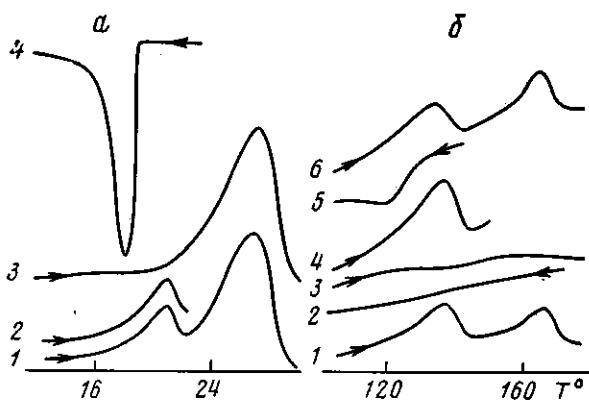


Рис. 1. Термограммы ДАУ (а) и ПДАУ (б). Направление изменения температуры указано стрелками. Скорость изменения температуры мономе-ра 2 град/мин, скорость нагревания полимера 4, охлаждения 2 град/мин

и составляет  $167^\circ$  (рис. 1, б, кривая 1). За  $30^\circ$  до точки плавления кристаллический полимер испытывает обратимый переход в другую модификацию (кривые 4, 5). Кривые охлаждения (кривая 2) и повторного нагревания (кривая 3) показывают, что после первого расплава полимер становится практически аморфным, причем значения температур фазового перехода и плавления уменьшаются на  $\sim 10^\circ$ . Спустя три недели исходная кристаллическая структура полимера восстанавливается (кривая 6).

Интересно отметить, что в отличие от диацетилена, содержащего остатки ундециленовой кислоты, ДАД при нагревании не испытывает фазовый переход в твердом состоянии и на его термограмме наблюдается лишь пик плавления, интенсивность которого в максимуме на порядок больше соответствующей величины для ДАУ. Значение температуры плавления  $43^\circ$  хорошо согласуется с данными литературы [6]. В то же время ПДАД, так же как и ПДАУ, испытывает за  $30^\circ$  до точки плавления ( $179^\circ$ ) обратимый фазовый переход в другую модификацию.

**Электронные спектры поглощения.** Спектры частично заполимеризованных кристаллических диацетиленов обычно имеют сильный максимум основного перехода, сопровождаемый более или менее выраженной колебательной структурой в области высоких энергий [7]. Наиболее характерные особенности этих спектров определяются следующими обстоятельствами. В начале полимеризации, когда конверсия мала, образующиеся полимерные цепи короткие и находятся в матрице мономера в напряженном состоянии из-за  $\sim 5\%$ -ного несоответствия параметров кристаллических решеток мономера и полимера в направлении цепи. В данном случае преобладающей (и энергетически более выгодной) является бутатриеновая структура полимерного звена [8]. С ростом конверсии энергия напряжения уменьшается, длина же полимерных цепей, напротив, увеличивается, и ацетиленовая структура звена становится более предпочтительной [8].

Длина волны основного перехода и общий вид спектра поглощения в значительной мере свидетельствуют о том, какую структуру звена имеет образующийся полимер — ацетиленовую или бутатриеновую. В первом случае максимум поглощения находится примерно в диапазоне 580–620 нм, причем в фононной области наблюдаются хорошо разрешенные пики C=C и C=C валентных колебаний. Во втором случае максимум поглощения смешен в сторону меньших длин волн на 50–70 нм, а в фононной области уверенно идентифицируется лишь пик C=C валентных колебаний [8–10].

Спектры электронного поглощения частично заполимеризованного ДАУ представлены на рис. 2, а. Как видно, максимум основного поглощения значительно смешен в коротковолновую область и находится на 490 нм. Насколько известно, это наименьшее значение длины волны ос-

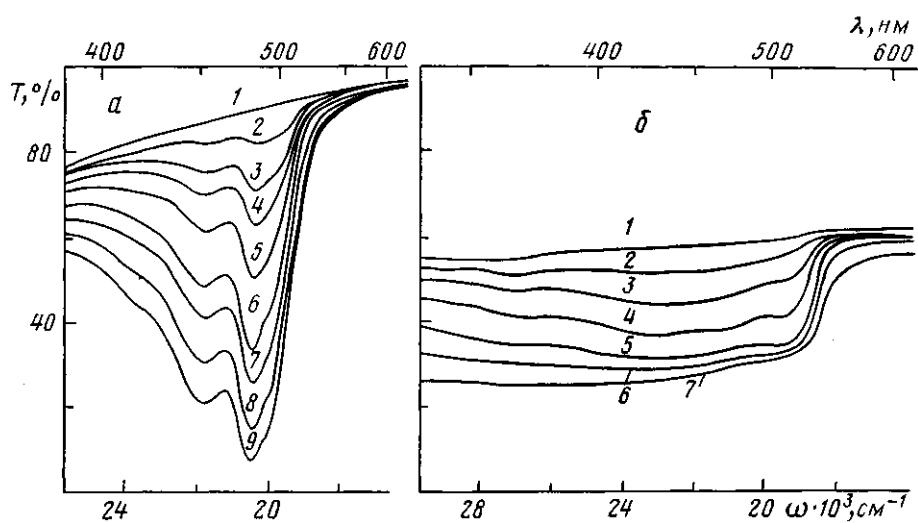


Рис. 2. Спектры поглощения ПДАУ (а) и ПДАД (б) в зависимости от длительности УФ-облучения кристалла мономера. Время экспозиции, мин: а: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 32, 4 – 60, 5 – 120, 6 – 240, 7 – 240 (последующее выдерживание образца в течение 24 ч), 8 – 420, 9 – 720; б: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 6, 4 – 14, 5 – 30, 6 – 60, 7 – 120

новного перехода, наблюдавшееся в кристаллических полидиацетиленах. В области колебательных частот имеется также выраженный пик C=C валентных колебаний (с частотой  $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ ). Это позволяет предположить, что цепи ПДАУ преимущественно имеют бутатриеновую структуру звена. Оба факта становятся легко объяснимы, если учесть напряженное состояние полимерных цепей в мономерной матрице.

Как указывалось выше, в случае жидкофазной полимеризации аллильных соединений длина кинетической и материальной цепей на несколько порядков меньше, чем при полимеризации обычных виниловых мономеров. В случае твердофазной полимеризации ДАУ вероятность деградационной передачи цепи не должна быть столь значительна вследствие высокой степени топотактичности процесса. Трек роста цепи с участием диацетиленового фрагмента развивается строго вдоль оси *c* и отделен от концов заместителей, являющихся центрами реакции обрыва цепи (рис. 3). Поэтому и эффект снижения молекулярной массы образующихся ПДАУ не должен быть столь велик по сравнению с другими диацетиленами, не имеющими в заместителях подобного центра деградационной передачи цепи. Данный вывод подтверждают и измеренные нами значения характеристических вязкостей ПДАД и ПДАУ, которые оказались очень высокими как для полимера с парафиновыми заместителями (1,13), так и для полимера с ундециленовыми заместителями (0,6). Для полидиацетиленов с такой большой молекулярной массой коротковолновое смещение длины волны основного перехода в электронном спектре объясняется напряженностью полимерных цепей, участки которых могут выводиться из копланарности.

Тот факт, что цепи ПДАУ в матрице мономера действительно напряжены и имеют конформацию, отличную от той, которую они имеют в «свободном» состоянии, доказывают следующие эксперименты. На рис. 4 показана температурная зависимость электронных спектров частично заполимеризованного ДАУ. При переходе мономера в высокотемпературную модификацию исходный спектр полимера (рис. 4, кривая 1) смещается в длинноволновую сторону и появляется плечо в области 530 нм (кривая 2). Дальнейшее повышение температуры приводит к нарастанию интенсивности плеча (кривые 3, 4). После расплава мономера спектр «отрелаксированного» полимера по внешнему виду похож на исходный, но смещен в сторону низких частот на  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  (кривая 5). Подобные изменения наблюдаются и в результате воздействия на образец насы-

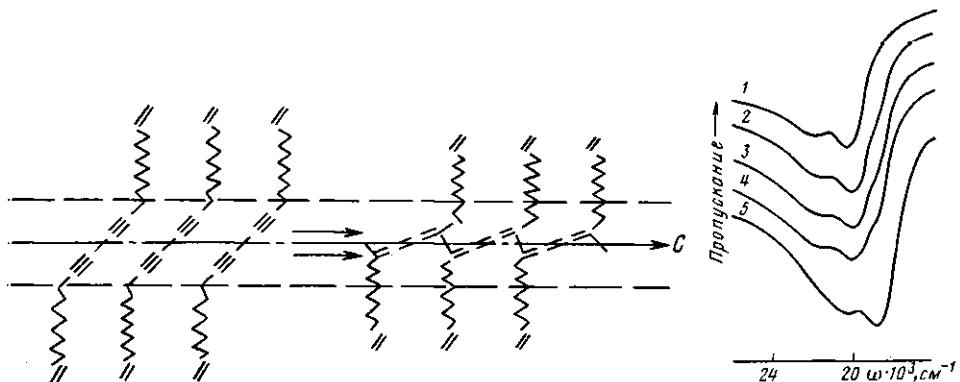


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Схема твердофазной топохимической полимеризации ДАУ

Рис. 4. Температурная зависимость спектров поглощения ПДАУ в мономерной матрице  $T=16$  (1), 25 (2), 26 (3), 26,5 (4) и  $35^\circ$  (5)

щенных паров эфира, растворяющих мономер, но не растворяющих полимер (рис. 5).

На рис. 2, б представлены электронные спектры частично заполимеризованного ДАД, которые совпадают со спектрами, приведенными в работе [6]. Сравнение спектров ПДАУ и ПДАД в мономерных матрицах показывает, что они характеризуются значительными различиями. Максимум основного перехода спектров ПДАД приходится на  $\sim 514$  нм, т. е. смещен в длинноволновую сторону по сравнению с максимумом спектров ПДАУ (рис. 2). Регистрация в спектре КР [6] полос  $C=C$  валентных колебаний указывает на преобладание ацетиленовой структуры звена. С ростом времени УФ-облучения происходит заметное красное смещение длинноволнового края поглощения.

Другое характерное отличие спектров ПДАД — их полная «бесструктурность» и значительное поглощение в коротковолновой области спектра. Если учесть, что электронные спектры поглощения весьма чувствительны к образующимся конфигурациям и конформациям полимерных цепей сопряжения, то бесструктурность спектров ПДАД наводит на предположение, что при полимеризации ДАД в кристаллической мономерной матрице образуются цепи, имеющие не одну, а несколько конформаций [2, 11–14]. Электронные спектры каждой из этих конформаций несколько отличаются друг от друга, поэтому суммарный спектр имеет такой бесструктурный вид.

Бесструктурность и значительную интенсивность поглощения в коротковолновой области спектра можно также объяснить появлением нескольких конформационных участков, нарушающих систему сопряжения в макромолекулах, формирующихся в более жесткой мономерной матрице ДАД. Тепловой эффект плавления кристаллов ДАД по меньшей мере на порядок больше, чем кристаллов ДАУ. В этих условиях возмущающее влияние кристаллической решетки мономера ДАД на конформацию формирующихся макромолекул будет существенно выше.

Данные исследования спектра резонансного КР частично заполимеризованного ДАД [6] также приводят к выводу о том, что в матрице мономера образуются цепи, имеющие как минимум две конформации. Для одной из них в спектре КР характерны полосы  $C=C$  и  $C=C$  валентных колебаний соответственно с частотами  $\sim 1540$  и  $2160$   $\text{см}^{-1}$ . С увеличением продолжительности УФ-облучения возникает еще одна конформация, полосы  $C=C$  и  $C=C$  колебаний которой смещены на  $\sim 40$   $\text{см}^{-1}$  в сторону меньших частот по сравнению с полосами исходной формы полимера.

На основании спектральных данных построены кривые начальной стадии процесса фотополимеризации ДАУ и ДАД в твердом состоянии (рис. 6). Оказалось, что скорость полимеризации ДАУ лишь в 3 раза меньше по сравнению с соответствующей величиной для ДАД. Это свидетельствует

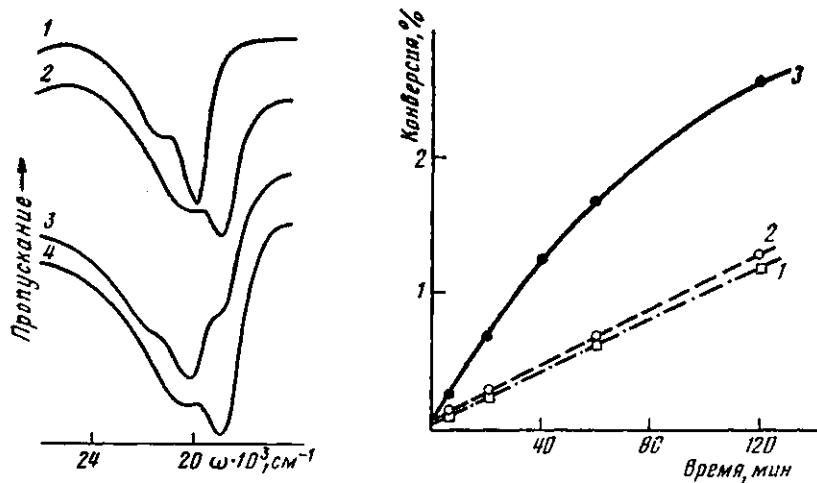


Рис. 5

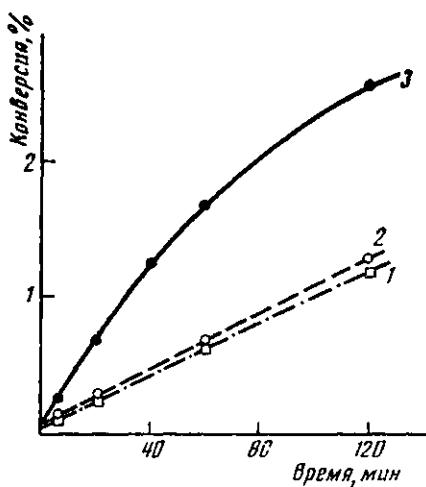


Рис. 6

Рис. 5. Спектры поглощения частично заполимеризованного ДАУ при воздействии насыщенных паров эфира на образец; 1 — спектр исходного образца; 2 — спектр после выдерживания образца в парах эфира в течение 1 мин; 3 — спектр того же образца после удаления паров эфира и повторного УФ-облучения и 4 — спектр после повторного выдерживания образца в парах эфира

Рис. 6. Кинетические кривые начальной стадии полимеризации ДАУ и ДАД при УФ-инициировании: 1, 2 — ДАУ при 24,5 (1) и 14,5° (2); 3 — ДАД при комнатной температуре

о высокой степени топотактичности процесса полимеризации, иллюстрируемой рис. 3, поскольку в противном случае и скорость полимеризации ДАУ, и молекулярная масса полимера должны были бы быть на несколько порядков меньше, чем в случае ДАД. Скорости полимеризации ДАУ в двух кристаллических модификациях различаются незначительно.

В работе [6] показано, что предельно достижимая степень конверсии ДАД в полимер при УФ-инициировании составляет ~50%. В случае ДАУ предельно достигнутое значение конверсии в полимер после длительного УФ-облучения по нашим оценкам составляет ~25%. Одной из причин неполной конверсии в обоих случаях может служить неоднородность процесса фотополимеризации. Кроме того, полимер, образующийся в тонком приповерхностном слое кристалла мономера, выполняет роль фильтра, сильное поглощение которого на длине волн возбуждающего излучения препятствует более глубокому проникновению УФ-излучения. В этой связи возникает вопрос о корректности определения кинетических кривых полимеризации спектральным методом.

В работе [8] было показано, что неоднородностью процесса фотополимеризации и фильтрующим эффектом полимера можно пренебречь, если для мономера и полимера глубина проникновения возбуждающего излучения  $l$  (расстояние, на котором интенсивность света уменьшается в  $e$  раз) сравнима с толщиной образца  $d$ . В нашем случае непосредственный расчет по спектрам поглощения дает для обоих мономеров  $l \sim 2d$ , т. е. неоднородностью процесса вполне можно пренебречь. Для полимеров корректно определить величину  $l$  таким способом трудно, однако если учесть, что мы изучали начальную стадию процесса с очень малой глубиной превращения мономера в полимер (так, при определении скоростей реакции использовали линейные участки кривых с максимальной конверсией не более 0,7%), то ясно, что в данных условиях фильтрующий эффект полимера будет мал. Об этом свидетельствует и тот факт, что при конверсии ~0,7% пропускание обоих образцов в области возбуждающего излучения (366 нм) уменьшалось не более, чем на 3%.

Третий фактор, ограничивающий конверсию, имеет общее для всех ди-ацетиленовых мономеров значение. Это полное или неполное соблюдение критериев [1, 2], выполнение которых необходимо для осуществления твердофазной полимеризации со 100%-ным выходом полимера.

Высказанные соображения относительно твердофазной полимеризации диацетиленов с боковыми ненасыщеными группами были сделаны в предположении, что активными центрами роста цепей являются радикалы или бирадикалы. Как показано в ряде работ, активными центрами могут являться и карбены. Процесс взаимодействия карбенов с аллильными группировками не изучался. Вероятно, эти частицы, как и радикалы, также могут участвовать во взаимодействии с подвижными H-атомами метиленовых групп, расположенных рядом с двойными связями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Pure and Appl. Chem. 1977. V. 49. № 2. P. 443.
2. Baughman R. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 9. P. 1511.
3. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Bagirov I. A., Konstantinov I. I., Amerik Yu. B. // Z. Kristallogr. 1985. B. 173. S. 25.
4. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Багирев И. А., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 9. С. 1260.
5. Тэйдзи Ц. Реакции получения синтетических полимеров. М., 1963. 200 с.
6. Ando D. J., Bloor D. // Polymer. 1979. V. 20. № 8. P. 177.
7. Bloor D., Ando D. J., Preston F. H., Stevens G. C. // Chem. Phys. Letters. 1974. V. 24. № 2. P. 407.
8. Chance R. R., Patel G. N. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 859.
9. Muller H., Eckhardt C. J., Chance R. R., Baughman R. H. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 50. № 1. P. 22.
10. Chance R. R., Baughman R. H., Muller H., Eckhardt C. J. // Chem. Phys. 1977. V. 67. № 8. P. 3616.
11. Baughman R. H. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 11. P. 4362.
12. Bloor D., Koski L., Stevens G. C., Preston F. H., Ando D. J. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 12. P. 1678.
13. Блур Д., Престон Ф. Х., Андо Д. Дж., Батчелдер Д. Н. // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М., 1980. С. 85.
14. Patel G. N., Duester E. N., Curtin D. Y., Paul I. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 461.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VI.1987

#### TOPOCHEMISTRY OF SOLID-STATE POLYMERIZATION OF DIACETYLENES HAVING SIDE UNSATURATED GROUPS

Nanukashvili T. I., Rogovoi V. N., Amerik Yu. B.

#### Summary

Electronic spectra of polymers in the monomer matrix have been studied for two diacetylenes of the similar structure. One of them contains the double allyl bond in side substituents being responsible for the degradative chain transfer in liquid-phase polymerization. Melting points and phase transitions temperatures of monomers and polymers have been determined by DSC method. It is shown from the integral absorption of polymers in the visible spectrum region that the rate of photopolymerization of diacetylene having the double allyl bond is only one-third as many as that of diacetylene without the allyl group. This fact is explained by the high degree of topotacticity of the solid-state polymerization of crystalline diacetylenes.