

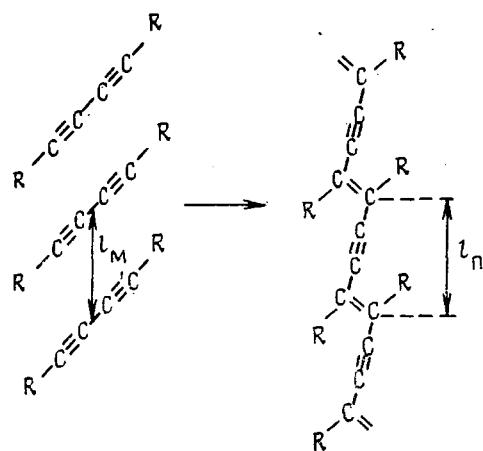
УДК 541.64:542.952

© 1991 г. А. П. Орленко, Э. Н. Телешов, Г. Н. Герасимов

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ В МИКРОПОРАХ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Обнаружена и изучена полимеризация диацетиленов, закристаллизованных в микропорах растянутой полипропиленовой матрицы. Установлено, что полимеризация полученных кристаллов протекает без индукционного периода, причем скорость реакции намного выше скорости полимеризации обычных кристаллов, образующихся при кристаллизации мономера в свободном состоянии. Из полученных данных следует, что кинетические эффекты не связаны с ориентацией кристаллов в матрице и не вызваны действием сжимающих сил со стороны матрицы на внедренные кристаллы. Предполагается, что эффекты обусловлены увеличением скорости иницирования полимеризации в микрокристаллах в ПП.

Процессы твердофазной полимеризации, при которых рост полимерных цепей определяется решеткой твердого мономера, давно вызывают интерес как перспективный способ получения новых полимеров упорядоченной структуры. С. С. Медведев одним из первых обратил внимание исследователей на эти процессы и всемерно стимулировал и поддерживал развитие работ по изучению полимеризации в твердой фазе. В настоящее время большое значение как в теоретическом, так и в практическом отношении имеет полимеризация кристаллических диацетиленов. В решетке кристалла стопки мономерных молекул преобразуются в регулярные цепи с сопряженными связями, как показано ниже [1].



Возникают кристаллические полимеры с цennыми оптическими и электрофизическими свойствами. Скорость полимеризации и свойства образующегося полимера сильно зависят от незначительных изменений в мономерной решетке. В частности, на полимеризацию кристаллических диацетиленов большое влияние оказывают условия формирования мономерных кристаллов. В работах [2–4] изучены процессы получения кристаллов различных веществ в микропорах полимерных пленок после растяжения пленок в соответствующих растворах и удаления растворителя. В настоящей работе эти процессы использованы для формирования ди-

цетиленовых кристаллов в микропорах пленки изотактического ПП. Цель работы — изучение особенности полимеризации таких кристаллов в связи с влиянием матрицы на кристаллизацию мономера.

Диацетиленовые мономеры (ДА) синтезировали по методикам [5–8]: 2,4-гексадиин-1,6-диол (ГД) — [5]; 2,4-гексадиин-1,6-диол-бис-*n*-толуолсульфонат (ТС) — [6]; 1,6-ди-(N-карбазолил)-2,4-гексадиин (ДКГД) — [7]; 1-(N-карбазолил)-6-ол-2,4-гексадиин (КОГД) — [8].

Получение кристаллов ДА в пленках ПП проводили по методике [9] из растворов ГД — в пропаноле и ацетоне, КОГД — в пропаноле, ТС в ацетоне; ДКГД — в диметилацетамиде.

Полимеризацию диацетиленов осуществляли под действием γ -излучения, конверсию мономера в полимер x_m определяли двумя методами: гравиметрически после отмычки непрореагировавшего мономера соответствующим растворителем, поскольку образующиеся полидиацетилены нерастворимы, и спектроскопически — по уменьшению полосы антисимметрических валентных колебаний $-(C=C)_2$ групп в области 2170 см^{-1} . Оба метода дают совпадающие результаты. Полнота отмычки мономера при гравиметрическом методе подтверждается как отсутствием в ИК-спектрах отмытых образцов полосы диацетиленовых групп, так и отсутствием пика плавления мономера на калориметрических кривых, полученных при исследовании отмытых образцов с помощью ДСК.

Калориметрические исследования проводили на калориметре ДСК-Д; спектры диффузного рассеяния измеряли с помощью спектрофотометра «Perkin – Elmer Lambda-9»; ИК-спектры получали на приборе «Perkin – Elmer» (модель 580) спектры комбинационного рассеяния — на приборе «Mole-77» при возбуждении Не-Не лазером при $\lambda = 632,8 \text{ нм}$.

Особенности кристаллов в порах ПП. Для определения особенностей кристаллов ДА, полученных в матрице ПП, была использована методика ДСК. Калориметрические кривые для образцов ГД и ТС показаны на рис. 1. Наблюдается два эндотермических пика, причем положение более высокотемпературного пика соответствует температуре плавления обычных макрокристаллов.

С увеличением скорости нагревания относительная интенсивность этого пика по сравнению с низкотемпературным уменьшается. Такое поведение дублета плавления при изменении скорости нагревания указывает, что при нагревании в калориметре происходит рекристаллизация [10]. Существенно, что при охлаждении наблюдается один пик кристаллизации при температуре, которая совпадает с температурой кристаллизации ДА в свободном состоянии. При повторном нагревании наблюдается только высокотемпературный пик плавления.

Все эти факты приводят к выводу о том, что низкотемпературный пик соответствует плавлению ДА в объеме микропор, а высокотемпературный — плавлению кристаллов ДА, закристаллизовавшихся на поверхности после плавления ДА в порах. Сдвиг пика плавления кристаллов в порах в сторону более низких температур обусловлен малым размером кристаллов в соответствии с повышенной поверхностной энергией малых кристаллов [4]. Относительная «размытость» этого пика связана с широким распределением кристаллов по размерам.

Было обнаружено, что калориметрические данные для кристаллов ГД, выращенных в микропорах ПП из растворов в пропаноле и ацетоне, совпадают, что указывает на примерно одинаковый размер этих кристаллов.

С помощью дифракции рентгеновских лучей показано, что средний размер кристаллов ГД, полученных из пропанола в ПП при растяжении на 200 %, составляет 34 нм. Это размер вдоль одной из кристаллографических осей, соответствующей наиболее интенсивным рефлексам. Следует учитывать, что кристаллы ГД представляют собой иглы, причем ось иглы совпадает с осью мономерной заготовки, т. е. с направлением роста цепи. Полученный размер характеризует, вероятнее всего, длину кристаллических игл в матрице ПП. Диаметр игл, соответствующий диаметру пор, составляет, судя по литературным данным [11], 5–10 нм.

Согласно данным ИК-спектроскопии в поляризованном свете [9], мономерные заготовки в кристаллах ГД, полученных из пропанола в порах ПП, ориентированы примерно параллельно осям фибрill, возникающих в результате деформации материала ПП при растяжении пленки независимо от степени растяжения пленки. Ориентация кристаллов КОГД

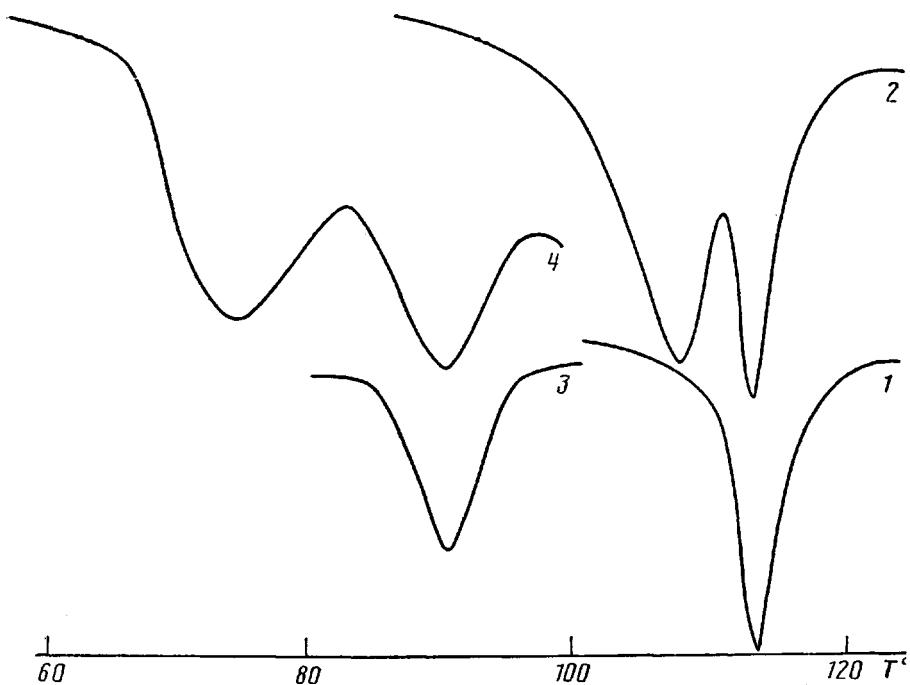


Рис. 1. Калориметрические кривые плавления ГД (1, 2) и ТС (3, 4) в свободном состоянии (1, 3) и в микропорах ПП (2, 4). Степень вытяжки в ПП 200%, скорость нагревания 16 град/мин

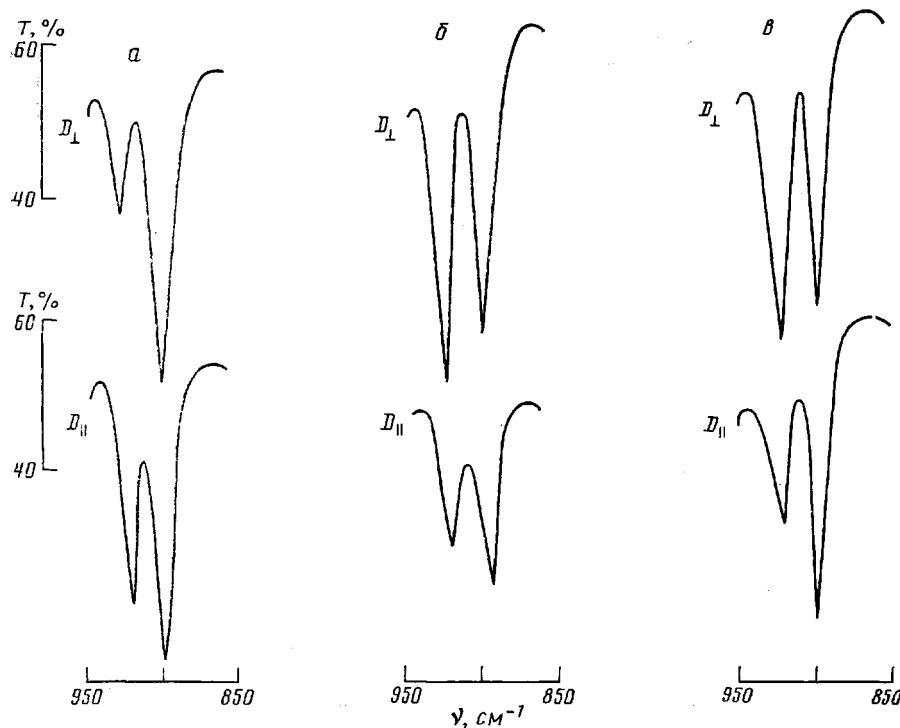


Рис. 2. ИК-спектры в поляризованном свете: а - КОГД в ПП, $\varepsilon=100\%$; б - КОГД в ПП, $\varepsilon=300\%$; в - ГД в ПП, $\varepsilon=200\%$

в пленке меняется в зависимости от степени растяжения. При степени растяжения более 200% эти кристаллы ориентированы относительно матрицы так же, как кристаллы ГД, т. е. главные оси кристаллов ориентированы преимущественно вдоль оси растяжения пленки, а при степенях растяжения 50 и 100% — перпендикулярно этой оси (рис. 2).

При кристаллизации ГД из ацетона в порах растянутой пленки возникающие кристаллы имеют существенную степень ориентации относительно оси растяжения, тогда как полимерная пленка оказывается полностью неориентированной. Согласно этим данным, кристаллы ГД, по-видимому слабо связаны с матрицей ПП, так что при релаксации растянутой матрицы после формирования мономерных кристаллов сохраняется их определенная ориентация. При кристаллизации ТС из ацетона в ПП как пленка, так и кристаллы оказываются неориентированными.

Кинетика полимеризации и структура образующихся полидиацетиленов. На рис. 3, а показаны кинетические кривые радиационной полимеризации обычных кристаллов [(ГД)_о и (КОГД)_о], полученных без матрицы, т. е. условно говоря, в свободном состоянии, и кристаллов (ГД)_п и (КОГД)_п, образовавшихся в порах растянутого ПП. Видно, что кристаллы (ГД)_п и (КОГД)_п полимеризуются значительно быстрее, чем обычные кристаллы (ГД)_о и (КОГД)_о, причем скорость полимеризации (ГД)_п и (КОГД)_п практически не зависит от ориентации кристаллов в пленке ПП. Для обычных кристаллов (ГД)_о мы использовали литературные данные [12]. Полимеризацию КОГД ранее не исследовали.

Методом КР-спектроскопии было установлено, что частоты колебаний связей C=C ($\nu_{C=C}$) и C≡C ($\nu_{C\equiv C}$) цепей, образующихся в кристаллах (КОГД)_о и (КОГД)_п, составляют соответственно 1480 и 2090 см⁻¹ независимо от конверсии мономера и условий получения кристаллов. Отсутствие изменений $\nu_{C=C}$ и $\nu_{C\equiv C}$ при увеличении x_m свидетельствует о том, что полимеризация КОГД протекает гетерогенно — полимерные цепи с начала реакции выделяются в отдельную фазу стабильного ненапряженного полимера.

При гомогенной полимеризации образующиеся цепи распределены в мономерном кристалле в виде твердого раствора и деформированы в поле мономерной решетки. Деформация цепей и соответственно их структура меняются при перестройке твердого раствора по мере превращения мономера в полимер. В отличие от полимеризации ГД и КОГД, протекающей без индукционного периода с постепенным замедлением, гомогенные реакции в кристаллах ТС и ДКГД характеризуются индукционным периодом, после которого наступает быстрая автокаталитическая полимеризация, обусловленная перестройкой твердого раствора [7, 13]. Представлялось интересным изучить особенности полимеризации ТС и ДКГД, за-кристаллизованных в микропорах ПП, тем более, что эти мономеры существенно отличаются по структуре решетки и по разному реагируют на внешние механические воздействия.

Так как ТС плохо растворим в пропаноле, введение ТС в ПП проводили только из ацетона путем растяжения полимера в 20%-ном растворе ТС. При степени вытяжки $\epsilon = 200\%$ после удаления растворителя содержание кристаллического ТС в ПП составляло 20 вес. %. Кинетическая кривая полимеризации полученных в пленке ПП-кристаллов (ТС)_п приведена на рис. 3, б. Видно, что на начальной стадии кристаллы (ТС)_п полимеризуются намного быстрее, чем обычные кристаллы (ТС)_о. Характерно, что кристаллы (ТС)_п полимеризуются без индукционного периода, но реакция начинает замедляться при более низких конверсиях, чем в случае (ТС)_о.

Структурные особенности полидиацетиленовых цепей в кристаллах ТС исследовали с помощью оптической спектроскопии диффузного отражения. Максимум поглощения и соответственно минимум отражения в спектрах поли-ТС соответствует экситонному переходу [14]. В начальной стадии обычной полимеризации ТС цепи растянуты из-за того, что $l_m > l_a$ (схема полимеризации) и энергия перехода увеличивается. Последующая релаксация цепей в результате перестройки реагирующего кристалла приводит к уменьшению этой энергии.

На рис. 4 показано изменение энергии экситонного перехода E_a в полимерных цепях, образующихся при полимеризации кристаллов ТС в пленке ПП, в зависимости от общей конверсии мономера. При малых x_m величина E_a совпадает с энергией перехода для растянутых цепей в

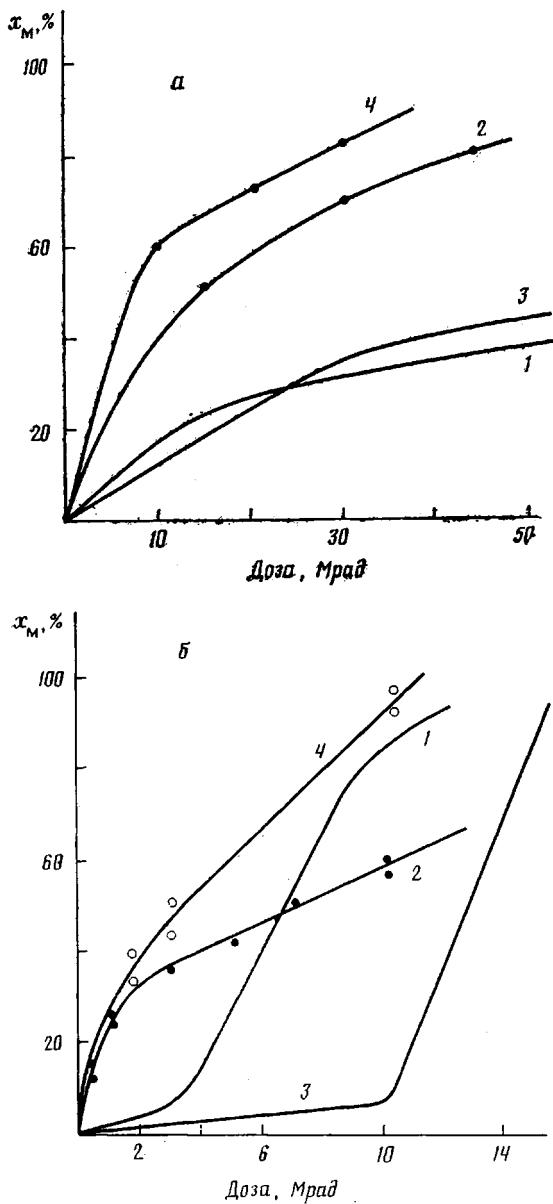


Рис. 3. Кинетические кривые радиационной полимеризации.
а: 1 – (ГД)_о [11], 2 – (ГД)_п, 3 – (КОГД)_о, 4 – (КОГД)_п; б:
1 – (ТС)_о [12], 2 – (ТС)_п, 3 – (ДКГД)_о [7], 4 – (ДКГД)_п

обычных кристаллах ТС на начальной стадии реакции. Это дает основания полагать, что решетка мономера, определяющая степень растяжения цепей, в обычных кристаллах и в кристаллах, выращенных в пленке ПП, примерно одинакова. С увеличением x_m величина $E_{\text{п}}$ немногого уменьшается в связи с релаксацией напряжений. Выделение полимерных цепей из кристаллов, заполимеризованных в ПП-матрице, в результате отмыки оставшегося мономера при x_m менее 20–30% имеет следствием увеличение $E_{\text{п}}$, что, очевидно, обусловлено нарушением регулярной системы со-пряженных связей цепей, сформировавшихся в структуре мономерной решетки. При более высоких x_m становятся существенными взаимодействия между полимерными цепями в микрокристаллах ТС. Эти взаимодействия при отмыке мономера приводят к образованию полимерных кристаллов с $E_{\text{п}}$, близкой к $E_{\text{п}}$ в обычных кристаллах поли-ТС. Аналогичные изменения $E_{\text{п}}$ наблюдаются и при отмыке мономера из частично

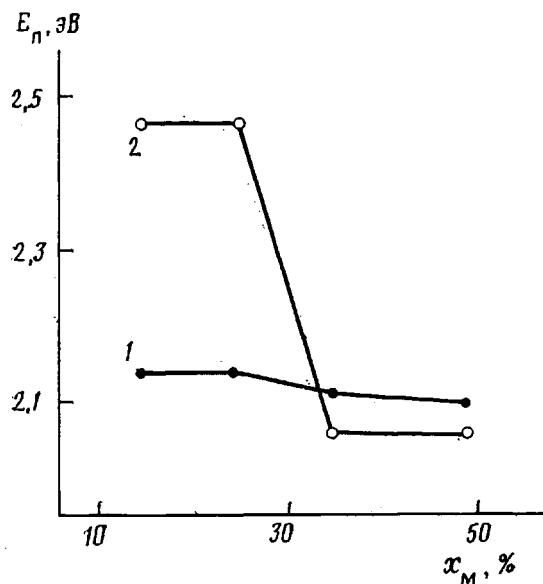


Рис. 4. Зависимость энергии экситонного перехода в поли-(ТС)_n от конверсии. 1 – полимерные цепи в мономерном кристалле; 2 – после отмычки мономера

заполимеризованных макрокристаллов ТС, но в этом случае уменьшение E_n за счет межцепных взаимодействий проявляется в области значительно меньших x_m – около 10 %. Особенности формирования полимерной фазы в (ТС)_n обусловлены, по-видимому, очень маленькими размерами этих кристаллов. При диаметре кристалла около 5 нм в нем помещается, судя по структуре решетки ТС, только около 10 мономерных пачек, так что вероятность появления двух цепей в одном кристалле становится существенной при x_m около 20 %.

Согласно литературным данным [4], на низкомолекулярные вещества, внедренные в микропоры полипропиленовой матрицы, действуют сжимающие силы, которые могут вызывать деформацию кристаллитов внедренных веществ. Изучение кинетики полимеризации ТС под гидростатическим давлением показало, что давление вызывает увеличение скорости полимеризации и исчезновение индукционного периода [15]. В то же время полимеризация другого мономера – ДКГД, у которого в отличие от ТС $l_m < l_n$ под гидростатическим давлением замедляется [16].

С целью выяснения влияния сжимающих сил со стороны ПП-матрицы на внедренные ДА-кристаллы была исследована кинетика радиационной полимеризации ДКГД в ПП (рис. 3, б). Скорость полимеризации ДКГД в ПП возрастает, исчезает индукционный период.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что механические воздействия со стороны матрицы ПП на образовавшиеся в матрице кристаллы диацетиленов если и имеют место, то не оказывают заметного влияния на скорость полимеризации кристаллов. Структура мономерных кристаллов в пленке, судя по данным для ТС, вероятно, не отличается от структуры обычных кристаллов. По-видимому, наблюдаемые кинетические эффекты обусловлены резким увеличением скорости инициирования – реакции под действием излучения на поверхности микрокристаллов. Инициирование в данном случае представляет собой димеризацию триплетной возбужденной молекулой с соседней молекулой в мономерной заготовке с образованием первичного бирадикала [17]. Такой процесс конкурирует с другими процессами гибели возбужденной молекулы и, возможно, облегчен в лабильных заготовках микрокристаллов. В подтверждение этой гипотезы можно привести данные по фотодимеризации кристаллического антрацена, согласно которым эта реакция протекает преимущественно на границах зерен кристаллов [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // Z. Naturforsch. 1969. V. 24. № 7. S. 824.
2. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1539.
3. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2562.
4. Москвина М. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987. 163 с.
5. Kameron M. D., Bennet G. E. // J. Organ. Chem. 1957. V. 22. № 5. P. 557.
6. Wegner G. // Makromolek. Chem. 1974. V. 145. S. 85.
7. Yee R. C., Chance R. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 3. P. 431.
8. Фомин С. М., Герасимов Г. Н., Сташ А. И., Возженников Н. М., Булагаровская И. В., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1511.
9. Орленко А. П., Синевич Е. А., Козлова Н. В., Телешов Э. Н., Герасимов Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 436.
10. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990. С. 151.
11. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
12. Baughman R. H. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 11. P. 4362.
13. Chance R. R., Patel G. N. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 859.
14. Albou P. A., Keller P., Pouget J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 24. P. 6556.
15. Lochner K., Bassler H., Hinrichsen Th. // Ber. bunsenges. phys. Chem. 1979. B. 83. S. 899.
16. Gerasimov G. N., Pancratov A. N., Orlenko A. P., Kozlova N. V., Sinevitch E. A., Teleshov E. N. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 131.
17. Bassler H. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 63. P. 1.
18. Thomas J. M., Williams J. O. // J. Soc. Chem. Communs. 1967. № 9. P. 423.

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

Поступила в редакцию
26.12.90

A. P. Orlenko, E. N. Teleshov, G. N. Gerasimov POLYMERIZATION OF CRYSTALLINE DIACETYLENES IN MICROPORES OF A POLYMER MATRIX

S u m m a r y

Polymerization of diacetylenes crystallized in micropores of the stretched polypropylene matrix has been discovered and studied. Polymerization of such crystals proceeds without induction time with the rate essentially exceeding the rate of polymerization of usual crystals formed as a result of crystallization of the monomer in the free state. Obtained data show that the kinetic effects are not related with the orientation of crystals in a matrix and with the action of compressing forces of a matrix on the introduced crystals. The effects are assumed to be a result of the increase of the rate of initiation of polymerization in microcrystals in PP.