

УДК 541.64:532.58

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РЕАКЦИЮ СШИВАНИЯ ПОЛИАМИДА (КРОСС-ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ), СОДЕРЖАЩЕГО В ЦЕПИ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ¹

© 1999 г. Г. Н. Герасимов, М. Ф. Щанов, В. А. Конева, В. А. Часов,
Т. В. Кирьянова, Е. Л. Попова, Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

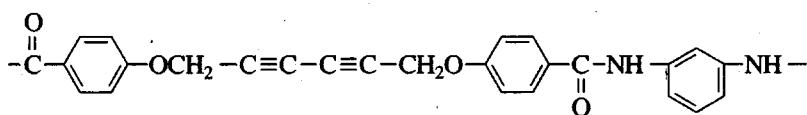
Принята в печать 17.09.98 г.

Установлено, что повышение давления от 0.1 до 400 МПа вызывает существенное замедление кросс-полимеризации диацетиленовых фрагментов, встроенных в макромолекулы полиамидной матрицы, и образование полиацетиленовых структур с деформированной системой сопряженных связей. Результаты работы приводят к выводу о том, что в исследованном полиамиде в отличие от мономерного диацетиленового кристалла влияние давления на реакцию определяется энергией механических деформаций твердой системы при перестройке исходных диацетиленовых агрегатов матрицы в ходе реакции: при увеличении давления эта энергия возрастает в связи с торможением релаксации в матрице, что вызывает соответствующее замедление кросс-полимеризации.

В настоящее время большое внимание привлекает цепной процесс соединения диацетиленовых групп, внедренных в макромолекулы твердой полимерной матрицы (кросс-полимеризация) [1–3]. Исследование этого процесса в различных диацетиленсодержащих полимерных матрицах открывает дополнительные возможности для выяснения механизма воздействия окружающей среды на твердофазные реакции и поэтому представляет значительный интерес для фундаментальной химии твердого тела. В то же время такое исследование является важным и с практической точки зрения. В результате кросс-полимеризации возникают структуры с сопряженными связями, и по-

лимерные пленки приобретают нелинейные оптические свойства. Нужно найти условия получения оптимального материала в соответствии с требованиями нелинейной оптики.

Для определения механизма реакции большое значение имеют исследования при высоких давлениях. Влияние давления на скорость реакции и структуру образующихся продуктов определяется структурой реакционного комплекса (химическая подсистема) в твердом теле и взаимодействием химической подсистемы со средой-решеткой твердого тела [4, 5]. Цель настоящей работы – охарактеризовать влияние давления на кросс-полимеризацию диацетиленовых групп в ПА



Синтез ПА и термическая кросс-полимеризация при атмосферном давлении были описаны ранее [6, 7]. Реакцию и измерения УФ- и видимых спектров поглощения полимеризующейся системы под давлением 40 МПа осуществляли в специально сконструированной и изготовленной ячейке, схема которой будет представлена позже в

специальном сообщении. Пленки ПА получали из раствора ПА в N-метилпирролидоне в результате удаления растворителя в вакууме. Толщину пленок измеряли интерферометром; она составляла 3 мкм. УФ- и видимые спектры регистрировали на спектрометре “Shimadzu 365”. Спектры комбинационного рассеяния образцов после реакции измеряли при атмосферном давлении и комнатной температуре на КР-спектрометре

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32899a).

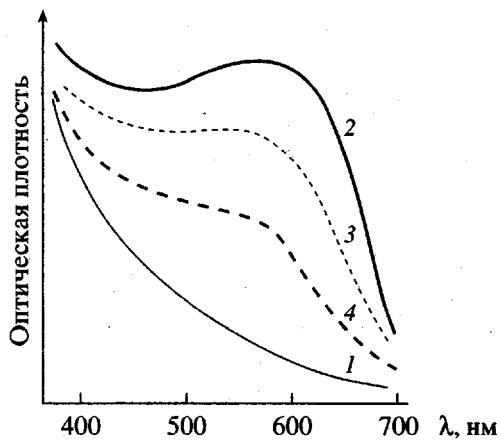
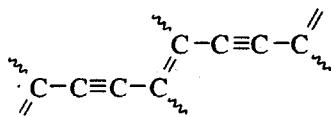


Рис. 1. Электронные спектры поглощения пленки ПА: 1 – исходный ПА до реакции; 2, 3 – ПА после термической кросс-полимеризации диацетиленовых групп при 150°C и давлении 0.1 (2) и 400 (3) МПа; 4 – ПА, выдержаный 5 суток при комнатной температуре и давлении 400 МПа, после полимеризации под давлением 400 МПа при 150°C.

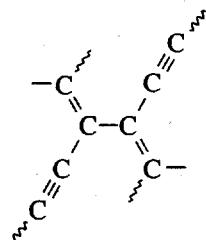
“Joben-Ivonve” с аргоновым лазером при возбуждении светом с длиной волны 514.5 нм.

Термические реакции при нагревании ПА и связанные с этим тепловые эффекты не дают возможности определить температуру стеклования T_c ПА. Однако известно, что T_c полиамидов аналогичного строения лежит в интервале 150–300°C [8]. В настоящей работе реакцию проводили при 150°C, т.е., вероятнее всего, на нижней границе области стеклования полимера (тем более, что T_c несколько растет с повышением давления). Как показано в работе [7], кросс-полимеризация диацетиленовых фрагментов ПА протекает различным образом в кристаллических и аморфных областях полимера. В кристаллических областях, где эти фрагменты объединены в пачечные агрегаты, аналогичные пачечным агрегатам кристаллических диацетиленовых мономеров [2, 7, 9], кросс-полимеризация развивается в твердой матрице уже при температурах значительно ниже T_c и приводит к образованию полидиацетиленовых (**ПДА**) структур 1,4-типа



с протяженной регулярной системой сопряженных связей. Такие структуры имеют полосы поглощения в видимом спектре около 600 нм и характерные линии двойных и тройных связей в спектре КР [10, 11]. Кросс-полимеризация в

аморфных областях проявляется только, когда размораживается диффузионная перестройка полимерной матрицы (в области T_c и выше) [1, 3]; эта реакция дает структуры 1,2-типа



с короткими и, по-видимому, искаженными участками сопряженных двойных связей [7]. В спектре полимера этим структурам соответствует лишь размытое поглощение без выраженных максимумов, интенсивность которого в области 350–700 нм спадает с увеличением длины волны [6, 12].

В настоящей работе определяли влияние давления на формирование 1,4-структур ПДА, т.е. на реакцию упорядоченных диацетиленовых агрегатов в твердом ПА, которая представляет наибольший интерес для фундаментальной твердофазной химии. К тому же именно 1,4-структуры ПДА с протяженной системой сопряженных связей определяют нелинейные оптические свойства материала. Спектры с характерными полосами поглощения этих структур в области 550–600 нм, приведенные на рис. 1, показывают, что повышение давления до 400 МПа при 150°C приводит к торможению термической кросс-полимеризации 1,4-типа. Длительное выдерживание полимерной пленки под давлением при комнатной температуре (т.е. гораздо ниже T_c), когда кросс-полимеризация практически не протекает, резко увеличивает этот эффект. Существенно, что в данном случае торможение реакции сохраняется и после снятия давления и обусловлено, по-видимому, необратимой перестройкой матрицы в результате действия давления. Можно предполагать, что перестройка, связанная с уменьшением свободного объема в аморфных областях матрицы под давлением, необратимо переводит диацетиленовые агрегаты в менее реакционноспособное состояние вследствие их деформации и (или) усиления связей с матрицей. Медленные процессы перестройки аморфных областей полимера с изменением свободного объема возможны и при температурах значительно ниже T_c [13].

По широким полосам поглощения в видимой области электронного спектра трудно оценить влияние давления на структуру образующихся ПДА-сшивок: судя по данным рис. 1, сжатие пленок

под давлением 400 МПа не оказывается заметно на положении полос поглощения 1,4-структур ПДА. Более информативны в этом отношении спектры КР (рис. 2). Согласно этим спектрам, в результате действия давления на ПА кросс-полимеризация приводит к образованию 1,4-структур ПДА с повышенными частотами колебаний сопряженных двойных (в области 1500 cm^{-1}) и тройных связей (в области 2100 cm^{-1}). Характерно, что наблюдаемый эффект проявляется после снятия давления, т.е. является следствием неупругой необратимой деформации возникающих ПДА-структур. Сопоставление данных электронной и КР-спектроскопии позволяет предположить, что эта деформация представляет собой сжатие в сочетании с некоторым скручиванием ПДА-структур, в результате чего сжатие сопряженных связей не дает заметного сдвига полосы поглощения 1,4-структур ПДА в длинноволновую область.

В диацетиленовых агрегатах, где возникают 1,4-структуры ПДА с протяженной системой сопряженных связей, взаимная ориентация реагирующих диацетиленовых групп, фиксированная решеткой кристалла, близка к оптимальной, и направление движения этих групп в ходе реакции примерно совпадает с координатой реакции [14]. В этом случае барьер реакции роста цепи лежит в области химического взаимодействия реагентов [5] и складывается из химического барьера и энергии деформации E_d решетки при переходе от исходного состояния реагирующей системы к переходному. В полимерной матрице, где диацетиленовые группы входят в полимерные цепи, E_d , вероятнее всего, увеличивается по сравнению с E_d аналогичного (по химическому строению) мономерного кристалла. О большой величине E_d и соответственно энергии активации кросс-полимеризации диацетиленовых групп в ПА, где они включены в особо жесткие полимерные цепи, свидетельствует необычно сильная зависимость скорости реакции от температуры [7].

При благоприятной ориентации мономерных молекул сжатие диацетиленового агрегата под давлением приводит, как показано в работе [15], к уменьшению химического барьера роста цепей в агрегате. Однако E_d должна, очевидно, возрастать, на что указывает, в частности, замедление молекулярного движения в твердом теле под давление [16]. В мономерном кристалле определяющим является, по-видимому, первый эффект, и скорость роста цепей с повышением давления увеличивается [15]. В матрице ПА основную роль, судя по нашим данным, играет второй эффект, следствием которого и является торможение 1,4-кросс-полимеризации диацетиленовых агрегатов ПА в результате действия давления. Повы-

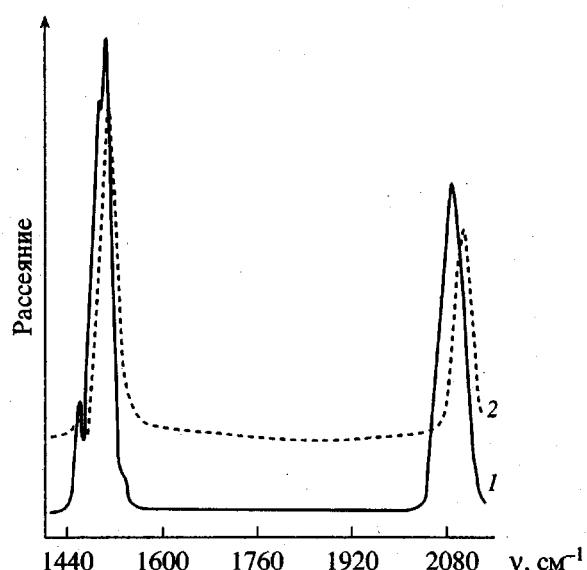


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния ПА после термической кросс-полимеризации диацетиленовых групп при 150°C и давлении 0.1 (1) и 400 МПа (2).

шение E_d обусловлено в данном случае, вероятнее всего, уменьшением свободного объема аморфных областей ПА, с которыми связаны кристаллические диацетиленовые агрегаты ПА. При этом меняется не только энергия взаимодействия агрегатов с матрицей, но и сама координата реакции из-за деформации агрегатов, о которой свидетельствует деформация возникающих из агрегатов ПДА-структур.

Исследованный ПА характеризуется сильными межмолекулярными, в частности водородными связями, и состоит, как уже отмечено, из жестких макромолекул, содержащих в качестве гибких фрагментов только группы CH_2O . Показано, что влияние полимерной матрицы на кросс-полимеризацию встроенных в макромолекулы диацетиленовых фрагментов существенно меняется в зависимости от жесткости этих макромолекул [17], соответственно следует ожидать изменения и воздействия давления на реакцию. В дальнейшем предполагается исследовать под давлением диацетиленсодержащие ПА с различными гибкими вставками, что позволит глубже понять механизм формирования ПДА-структур в полимерных матрицах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang R.-C., Frank W.Y., Reiser A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 1685.
2. Beckham H.V., Rubner M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5192.

3. *Beckham H.V., Rubner M.F.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 9. P. 2130.
4. *Gerasimov G.N.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1990. V. 187. P. 215.
5. *Trakhtenberg L.I., Teleshov E.N., Gerasimov G.N.* // *Proc. of the Second Int. Conf. on Low Temperature Chemistry* / Ed. by Durig J.R., Klabunde. J. Kansas: Bk Mk Press, 1996. P. 213.
6. *Герасимов Г.Н., Фомин С.М., Попова Е.Л., Телешов Е.Н.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 1. С. 137.
7. *Gerasimov G.N., Popova E.L., Fomin S.M., Kiryanova T.V., Teleshov E.N.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1995. V. 16. № 2. P. 155.
8. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
9. *Lovell P.A., Stanford J.L., Wang Y.-F., Young R.L.* // *Polym. Int.* 1994. V. 34. № 1. P. 2.
10. *Lewis W.F., Batchelder D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 60. № 2. P. 232.
11. *Виноградов Г.А.* // *Успехи химии*. 1984. Т. 53. № 1. С. 135.
12. *Берлин А.А., Черкашин М.И., Чайсер М.Г., Шифрина Р.Р.* // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 10. С. 221.
13. *Ruong-Joon Roe, Hynn-Hoon Song* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 8. P. 199.
14. *Enkelman V.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 63. P. 92.
15. *Braunschweig F., Bassler H.* // *Chem. Phys.* 1985. V. 93. № 2. P. 307.
16. *Ross S.M., Strange J.H.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. № 6. P. 3078.
17. *Buetra B.J., Simic-Glavski B.B., Lando J.B.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 1. P. 199.

Effect of Pressure on the Cross-Polymerization of Polyamide Containing Diacetylene Fragments in the Backbone

**G. N. Gerasimov, M. F. Shchanov, V. A. Koneva, V. A. Chasov,
T. V. Kir'yanova, E. L. Popova, E. N. Teleshov, and L. I. Trakhtenberg**

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—It was established that an increase in the pressure from 0.1 to 400 MPa markedly decreases the polymerization rate of diacetylene fragments incorporated into macromolecules of a polyamide matrix and leads to the formation of poly(diacetylene) structures with a distorted system of conjugated bonds. It is concluded that the effect of pressure on the cross-linking (cross-polymerization) reaction in the polyamide studied is determined, in contrast to the process in a monomeric diacetylene crystal, by the mechanical strain energy stored in the solid system during rearrangement of the initial diacetylene aggregates in the course of the reaction. As the applied pressure grows, the energy increases due to retarded relaxation in the matrix, thus leading to a decrease in the cross-polymerization rate.