

УДК 541(64+127):542.952

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МОНОМЕРА В ПОЛИМЕР И КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,6-ДИКАРБАЗОЛИЛГЕКСАДИНА¹

© 2001 г. Г. Н. Герасимов, Ю. С. Станиславский, Т. В. Кирьянова, Ю. Н. Еремичева,
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 19.06.2000 г.
Принята в печать 25.07.2000 г.

Определен механизм фазового перехода при полимеризации кристаллов 1,6-дикарбазолилгексадина: этот процесс протекает через промежуточное двухфазное состояние полимеризующейся системы, в которой области полимерной фазы образуются и растут в мономерной фазе без разрушения решетки, необходимой для формирования полидиацетиленового кристалла. Установлено, что в отличие от крупных мономерных кристаллов размером около 0.3–0.1 мм кристаллы субмикронного размера в сублимированной пленке полимеризуются гомофазно путем плавной перестройки мономерной решетки в полимерную. Определена кинетика полимеризации микрокристаллов с учетом особенностей их перестройки в ходе реакции. Влияние размера кристаллов на реакцию рассматривается в связи с размерами области деформаций, окружающей полимерную цепь в решетке полимеризующегося кристалла.

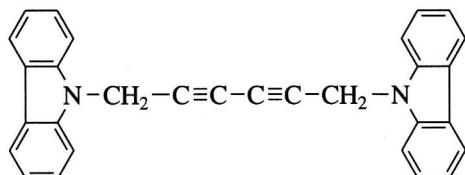
Топохимическая полимеризация диацетиленов с перестройкой мономерного монокристалла в полимерный открывает особые возможности исследования влияния среды на твердофазную реакцию, поскольку в данном случае это влияние как бы “отпечатывается” в структуре образующегося полидиацетилена [1]. Перестройка происходит через промежуточную стадию напряженного твердого раствора полимерных цепей в мономере [1–4]. Напряжения в полимеризующемся кристалле определены не однородно, как предполагалось в работе [5], а локализованы вокруг полимерных цепей [6], причем размер области локализации напряжений зависит от строения решетки и ее “жесткости”. Следует учитывать, что зарожде-

ние реакции предпочтительнее в протяженных дефектах кристалла, где сопротивление мономерной решетки этому процессу уменьшается, а именно в дислокациях [7] или на границах кристаллов. Таким образом, дефекты кристалла и его границы влияют на величину и распределение напряжений при полимеризации кристалла. Границные эффекты особенно проявляются в малых кристаллах, где такие эффекты могут сильно изменить скорость полимеризации [8], а также процесс формирования полимерной фазы с учетом возникающих в ходе реакции напряжений.

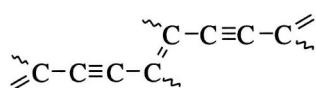
С целью выяснения влияния размера кристаллов на твердофазную полимеризацию диацетиленов в данной работе было проведено сравнительное исследование радиационной полимеризации крупных кристаллов и микрокристаллических сублими-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33416а).

рованных пленок 1,6-дикарбазолилгексадиена (ДКГ)



Несмотря на то, что полимеризация ДКГ связана со значительными деформациями решетки (период мономерной решетки в направлении роста цепи $l_m = 4.55 \text{ \AA}$ значительно меньше периода стабильной полидиацетиленовой цепи $l_p = 4.91 \text{ \AA}$ [1]), она приводит к образованию полидиацетиленовых кристаллов с наибольшей степенью π -электронного сопряжения в полимерных цепях 1,4-типа



В ходе реакции наблюдался фазовый переход твердого раствора полимерных цепей в мономерной решетке (I) в раствор мономера в полимерной решетке (II). Переход сопровождался резким увеличением скорости полимеризации [1]. В данной работе выяснен механизм перехода: этот процесс протекает через промежуточное двухфазное состояние полимеризующейся системы. Установлено, что такой переход отсутствует в кристаллах ДКГ субмикронного размера сублимированной пленки, которая полимеризуется гомофазно путем плавной перестройки мономера в полимер. Определена кинетика полимеризации микрокристаллов в связи с особенностями их перестройки. На основании полученных данных обсуждается влияние размера кристаллов на твердофазную полимеризацию диацетиленов.

ДКГ синтезировали по методике [9]. Кристаллы ДКГ выращивали медленным испарением раствора ДКГ в ДМФА при комнатной температуре. При этом образуется смесь игольчатых кристаллов диаметром 0.1–0.3 мм. Пленки ДКГ формировали сублимацией мономера при 100°C с осаждением паров на кварцевую подложку при –10°C. Толщина пленок, определенная интерферометром, составляла около 1 микрона. Электронно-микроскопические снимки пленок получали на сканирующем электронном микроскопе “Jeol100”. Согласно этим снимкам (рис. 1), пленки состоят из частиц, представляющих собой сростки игольчатых кристаллитов. Толщину единичных кристаллитов труд-

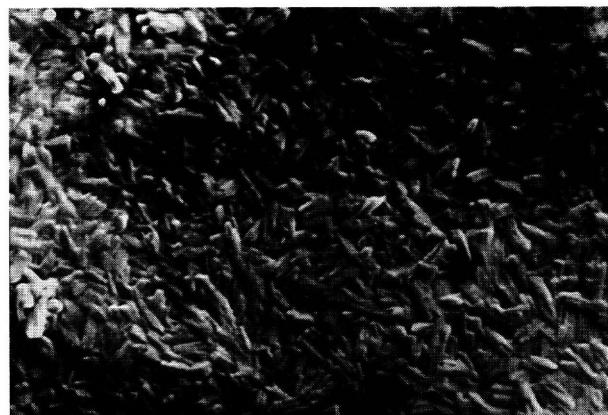


Рис. 1. Электронная микрофотография сублимированной пленки ДКГ.

но определить точно. Судя по снимкам, она составляет ~0.1 микрона.

УФ- и видимые спектры регистрировали на спектрометре “Shimadzu 365”. Спектры комбинационного рассеяния измеряли на КР-спектрометре “Joben-Ivonve” с аргоновым лазером при возбуждении светом с длиной волны 514.5 нм. Реакцию проводили под действием γ -излучения в атмосфере аргона при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Конверсию мономера в полимер определяли по количеству непреагировавшего мономера, который выделяли из облученных образцов обработкой их ДМФА. Содержание выделенного мономера в растворе рассчитывали на оптической плотности полосы поглощения карбазольных групп ДКГ при 310 нм после соответствующей калибровки.

О состоянии полимеризующегося кристалла ДКГ можно судить по структуре растворенных в нем полидиацетиленовых цепей, которые деформируются в результате взаимодействия с окружающей решеткой и перестраиваются вместе с ней в ходе реакции [1]. На рис. 2а показано изменение линии КР-спектра, соответствующей валентным колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{C}$ полидиацетиленовых цепей, при полимеризации игольчатых кристаллов ДКГ, выращенных из раствора. При малых конверсиях X ($X = 4\%$; рис. 2а, спектр I) в спектре КР наблюдается одна линия связей $\text{C}\equiv\text{C}$ с максимумом при 2120 cm^{-1} , относящаяся к изолированным полидиацетиленовым цепям в мономерном кристалле (фаза I) [10]: эти цепи сжимаются под действием кристаллического поля решетки, что приво-

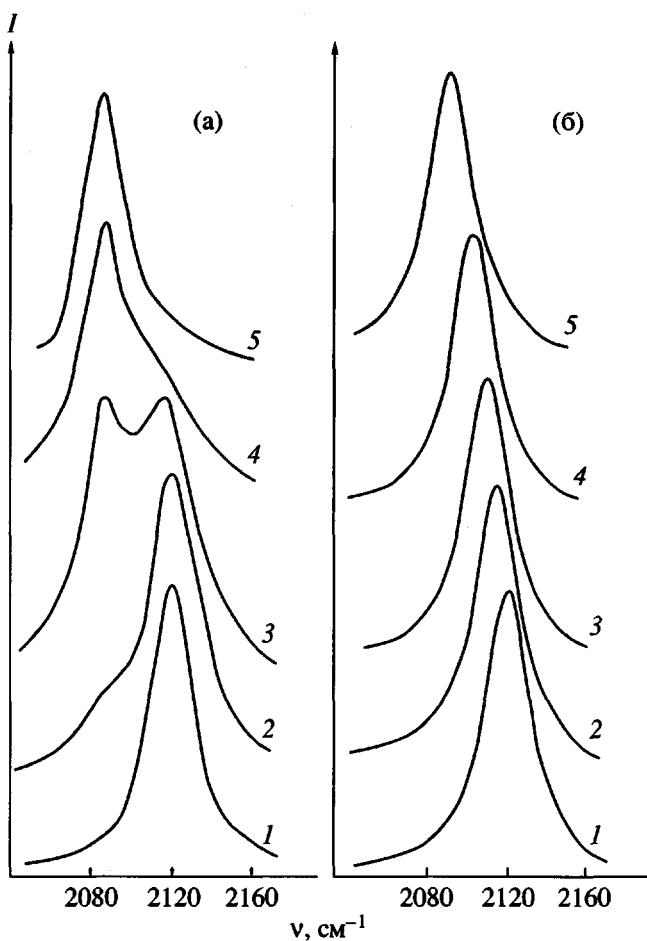


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния ДКГ в зависимости от конверсии X мономера при радиационной полимеризации. а – кристаллы ДКГ, выращенные из раствора мономера. $X = 4$ (1), 32 (2), 45 (3), 60 (4) и 85% (5); б – сублимированная пленка ДК. $X = >1$ (1), 12 (2), 30 (3), 45 (4) и 80% (5).

дит к повышению частоты валентных колебаний связей $C\equiv C$ по сравнению с частотой “нормальных” недеформированных связей в цепях полидиацетиленового кристалла при 2085 см^{-1} [1]. С увеличением конверсии ($X = 15\%$; рис. 2а, спектр 2) в спектре появляется КР в районе 2085 см^{-1} , характеризующее цепи в фазе II, но линия КР связей $C\equiv C$ фазы I практически не изменяется.

Полученные данные являются дополнительным свидетельством того, что даже при радиационной полимеризации образующиеся полимерные цепи распределены неоднородно. Вероятнее всего, они локализуются преимущественно в тех местах кристалла, где, как указывалось выше, со-

храняется необходимый для реакции дальний порядок, но уменьшается сопротивление кристаллического поля решетки. Именно здесь происходит образование доменов новой фазы. Такие домены возникают при определенной локальной концентрации полимерных цепей, если

$$\Delta E_p c_p V - \Delta E_m c_m V - E_s S \geq 0,$$

где ΔE_p и ΔE_m – изменения энергии полимерных цепей и мономера соответственно в объеме V в результате изменения решетки при переходе от фазы I к фазе II; c_p и c_m – концентрации полимера и мономера в этом объеме; E_s – энергия деформаций мономерной решетки на границе домена фазы II; S – его поверхность. Границы доменов размыты, поскольку деформации решетки вокруг домена новой фазы в значительной степени локализованы и могут распространяться на расстояния до 15 периодов решетки перпендикулярно направлению роста цепей [6]. Вероятно, поэтому рентгенография не обнаружила в полимеризующемся кристалле двух фаз: согласно рентгенографическим данным, система является гомофазным твердым раствором, параметры которого в начальной стадии реакции меняются в ходе облучения [1].

С увеличением конверсии мономера линия КР полимера фазы II при 2085 см^{-1} растет, а линия КР полимерных цепей в фазе I сдвигается в область меньших частот ($X = 32\%$; рис. 2а, спектр 3). Очевидно, в этом случае деформированные области мономерной решетки, окружающие домены фазы II, начинают перекрываться и влиять на состояние полимерных цепей в фазе I. Фаза I практически исчезает при конверсии $\approx 60\%$ (рис. 2а, спектр 4), и последующая полимеризация протекает уже в фазе II с образованием только стабильных полимерных цепей, имеющих линию КР при 2085 см^{-1} (рис. 2а, спектр 5). Полимеризация является автокаталитическим процессом (рис. 3, кривая 1), аналогичным реакции в работе [1]: резкое ускорение полимеризации в результате фазового перехода обусловлено снятием в фазе II ограничений на рост длинных полимерных цепей [1].

Судя по линии КР связей $C\equiv C$ полимерных цепей, исходное состояние реакционной системы в микрокристаллических сублимированных пленках при очень малых X такое же, как и в исследованных крупных кристаллах (рис. 2б, спектр 1). Однако в дальнейшем реакция развивается совершенно другим путем. Классический фазовый переход первого рода с образованием промежуточной двухфазной системы в пленках отсутствует. Полимеризация с самого начала сопровождается

плавной перестройкой решетки с соответствующим изменением структуры полимерных цепей до полной конверсии мономера в полимер (рис. 2б, спектры 2–5). Отсутствие фазового перехода объясняется, вероятнее всего, тем, что критический зародыш новой фазы больше микрокристаллов пленки. В то же время благодаря малому размеру кристаллов становится возможной их постепенная перестройка в ходе полимеризации. Учитывая параметры решетки ДКГ [1], можно показать, что в поперечнике ~0,1 микрона игольчатого микрокристалла укладывается 60–70 мономерных "пачек", из которых формируются полимерные цепи, так что общее число пачек в таком кристалле порядка 4000–5000. Если область деформаций решетки вокруг цепи делокализована и ее радиус составляет, как указывалось выше, порядка 15 периодов решетки перпендикулярно направлению роста цепей, то даже при образовании в микрокристалле 10–20 цепей, т.е. при конверсии мономера менее 1%, области деформаций цепей будут в значительной степени перекрываться. Это должно привести уже на самой начальной стадии реакции к соответствующей перестройке кристалла и, следовательно, растворенных в нем полимерных цепей (аналогично изменению цепей в фазе I, рис. 2а, спектр 3). Таким образом, сделанные оценки позволяют объяснить постепенную плавную перестройку мономерных кристаллов в полимерные в ходе полимеризации микрокристаллических сублимированных пленок.

Особенности перестройки кристаллической реакционной системы в пленках решающим образом влияют на кинетику реакции. Полимеризация микрокристаллов пленки отличается от полимеризации крупных кристаллов значительно более высокой начальной скоростью реакции (рис. 3, кривая 2). Причина этого в том, что деформации решетки с самого начала реакции уменьшают ограничения на рост цепей в мономерных микрокристаллах и способствуют образованию более длинных макромолекул. В то же время в пленках отсутствует характерное для полимеризации крупных кристаллов резкое автоускорение полимеризации, поскольку в микрокристаллах не возникает наиболее реакционноспособной мономерной фазы с решеткой полимера. В соответствии с плавной перестройкой микрокристаллов пленки скорость реакции в ходе облучения вначале несколько увеличивается, а затем падает, когда кинетический эффект от перестройки кристаллов перекрывает замедлением реакции в связи с исчерпанием мономера. При конверсиях выше 30% скорость полимеризации в микрокристаллической пленке уже ниже, чем в крупных кристаллах, и для полного

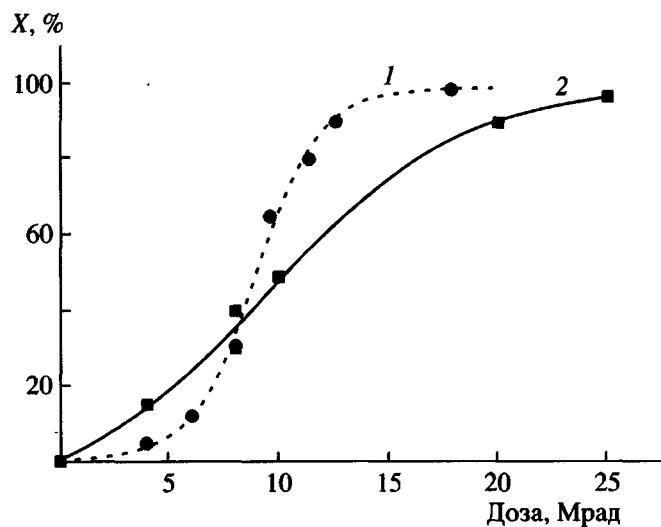


Рис. 3. Кинетические кривые радиационной полимеризации ДКГ: 1 – кристаллы, выращенные из раствора, 2 – сублимированная пленка.

превращения мономера в полимер требуется значительно более высокая доза облучения.

Результаты работы приводят к выводу о том, что влияние размера кристалла на процесс полимеризации определяется размером области деформаций кристалла, окружающей полимерную цепь: это влияние становится существенным, когда размер такой области сравним с размером кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enkelman V. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 63. P. 92.
2. Kollmar C., Sixl H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 3110.
3. Bässler H. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 63. P. 2.
4. Bloor D., Kennedy R.J., Batchelder D.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1979. V. 17. № 8. P. 1355.
5. Baughman R.H. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3110.
6. Hörtner W., Von Schütz J.U., Wolf H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 3. P. 469.
7. Young R.J., Petermann J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 6. P. 961.
8. Орленко А.П., Телешов Э.Н., Герасимов Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 1504.
9. Yee K.C., Chance R.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 3. P. 431.
10. Kennedy R.J., Chaimers J.F., Bloor D. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. № 6. P. 357.

**Effect of Crystal Size on the Monomer to Polymer Conversion
and Reaction Kinetics in the Solid-State Polymerization
of 1,6-Di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne**

**G. N. Gerasimov, Yu. S. Stanislavskii, T. V. Kir'yanova, Yu. N. Eremicheva,
E. N. Teleshov, and L. I. Trakhtenberg**

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

Abstract—The mechanism of a phase transition upon polymerization of 1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne crystals was determined; the process occurs through an intermediate two-phase state of the polymerizing system in which polymer phase regions nucleate and grow within the monomer phase without damaging the lattice necessary to form a polydiacetylene crystal. In contrast to large monomer crystals of a size of about 0.3–0.1 mm, submicrometer-sized are crystals in a sublimed film undergo homophase polymerization by a gradual rearrangement of the monomer to the polymer lattice. The polymerization kinetics of microcrystals were determined, including the features of their rearrangements in the course of the reaction. The effect of crystal size on the reaction is discussed in relation to the size of a strain region surrounding a polymer chain in the lattice of a polymerized crystal.