

Г. А. КАРЮХИНА, Ал. Ал. БЕРЛИН, Г. М. ТРОФИМОВА,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

О НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ ПРИ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА

В работах (^{1, 2}) было показано, что полимеризация триоксана (То) представляет сложный процесс, включающий в себя ряд обратимых реакций, в том числе обратимое превращение $\text{То} \rightleftharpoons \text{полимер}$, причем полимер (или часть полимерной цепи) может находиться как в растворе, так и в твердой фазе. В зависимости от концентрации мономера в растворе меняется соотношение скоростей процесса цепи и кристаллизации (образования твердой фазы). Скорости роста цепи и кристаллизации могут быть равными, кристаллизация может следовать непосредственно за полимеризацией по мере роста цепи, и кристаллизация полимерной молекулы может иметь место уже после завершения образования полимерной молекулы. Соотношение скоростей этих процессов оказывает существенное влияние на кинетику полимеризации.



Рис. 1. Схема полимеризации То выше (а) и ниже (б) $[\text{То}_{\text{пр}}^{\text{м}}]$

При концентрациях То в растворе выше предельной по отношению к растворенному полимеру ($\text{То}_{\text{пр}}^{\text{м}}$) процесс

роста цепи идет на активных центрах, находящихся в растворе (макромолекула может полностью находиться в растворе, или только ее часть), и лишь затем макромолекула кристаллизуется.

При концентрациях триоксана, меньших предельной по отношению к растворенному полимеру, рост цепи и кристаллизация идут практически одновременно, так как в этих условиях термодинамически невозможно образование длинных полимерных цепочек в растворе и только за счет кристаллизации образуется высокомолекулярный полимер (см. рис. 1). В связи со сказанным в условиях полимеризации выше и ниже равновесной концентрации мономера можно ожидать образования полимера различной степени кристалличности и с различными надмолекулярными структурами.

Политриоксан для исследования надмолекулярных структур получали в растворителях, для которых известны равновесные концентрации триоксана при 30° (¹): в нитробензоле ($\text{То}_{\text{пр}}^{\text{м}} = 1,3-1,5$ мол/л), в хлористом метиле ($\text{То}_{\text{пр}}^{\text{м}} = 2,6$ мол/л), в дихлорэтано ($\text{То}_{\text{пр}}^{\text{м}} = 2-3$ мол/л) и хлороформе ($\text{То}_{\text{пр}}^{\text{м}} = 4$ мол/л). В качестве катализатора использовался $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, концентрация которого изменялась от $5,2 \cdot 10^{-3}$ до $4,6 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Надмолекулярные структуры полимеров, полученных на разных стадиях превращения, исследовались электронографически при комнатной температуре на приборе JEM-5Y.

Для приготовления объектов использовался метод теплового прикрепления. Экспериментально было показано, что наилучшее прикрепление полимера на слюду происходит при температуре -10°C , для чего кювета помещалась на 1-2 мин. в охлаждающую смесь ацетон + сухой лед, в которой поддерживалась температура -10° . Затем с поверхности слюды сни-

мали либо палладиево-угольную, либо окисно-вольфрамово-угольную реплики, которые исследовались в электронном микроскопе.

На микрофотографиях (рис. 2—4) приведены надмолекулярные структуры политриоксана в различных растворителях. На рис. 2а — 4а показаны надмолекулярные структуры полимеров, полученных из растворов

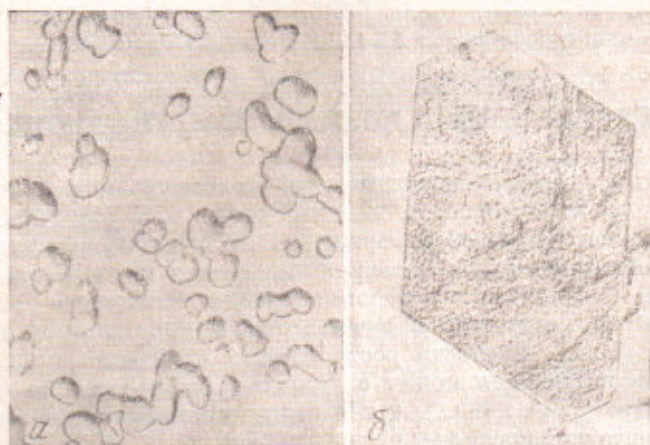


Рис. 2. Микрофотографии структуры поли-То из растворов в хлористом метиле. а — $C_{To} = 4$ мол/л; $C_{эф} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $10\,500\times$. б — $C_{To} = 1,7$ мол/л; $C_{эф} = 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $3200\times$

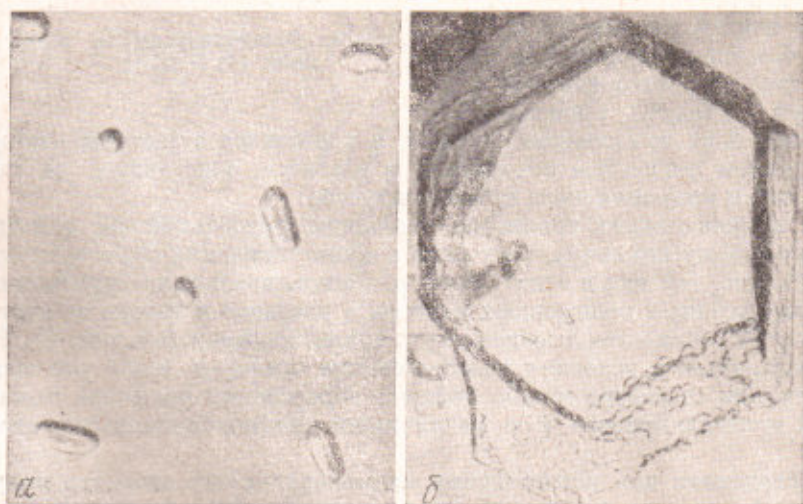


Рис. 3. Микрофотографии структуры поли-То из растворов в хлороформе. $C_{эф} = 4,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л. а — $C_{To} = 6$ мол/л; $22\,000\times$; б — $C_{To} = 2,5$ мол/л; $13\,500\times$

с концентрацией триоксана выше $To_{пр}^{*}$, на рис. 2б — 4б — надмолекулярные структуры полимеров, полученных из растворов с концентрацией ниже предельной. Аналогичные результаты получены при полимеризации триоксана в дихлорэтано. Видно четкое различие в морфологии надмолекулярных структур в зависимости от того, выше или ниже равновесной концентрации триоксана получены полимеры. Полимеры, полученные из растворов концентрации триоксана выше равновесной, представляют собой мелкие (0,1—0,5 μ) кристаллы, часто неопределенной формы, так как края

кристаллов расплывчаты или даже имеют форму глобул. Полимеры же, полученные из растворов концентрации To ниже равновесной, представляют собой хорошо ограниченные крупные (5—6 μ) шестигранные кристаллы, причем кристаллы эти имеют значительную толщину, что видно на рис. 3б. Рентгенограммы показали, что полимеры, полученные в разных условиях, кристаллические; однако полимеры, полученные при концентрациях раствора ниже $[To]_{пр}^*$, несколько более кристаллические, что, видимо, связано с тем, что в последнем случае получают крупные моно-



Рис. 4. Микрофотографии поли-То из растворов в нитробензоле. а — $C_{To} = 2$ мол/л; $C_{эф} = 4,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 26 000 $\times$. б — $C_{To} = 0,5$ мол/л; $C_{эф} = 5,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 26 000 $\times$

кристаллы полимера, имеющие менее дефектную структуру. Молекулярные веса полимеров в обоих случаях 10 000—30 000, т. пл. 181—186° С, что говорит о том, что в обоих случаях получают высокомолекулярные продукты. Полученные надмолекулярные структуры устойчивы; так как после определенной обработки полимера (промывка метанолом, высушивание в вакууме и затем повторное приготовление образцов из обработанного полимера для электронноскопических исследований) надмолекулярные структуры не изменяются.

Кристаллы больших размеров вырастают быстро, практически за время опыта (20—30 мин.). При проведении полимеризации вблизи равновесия присутствуют как те, так и другие надмолекулярные структуры.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что характер надмолекулярных структур политриоксана определяется термодинамическими особенностями полимеризации To . Полученные результаты позволяют надеяться на возможность выращивания монокристаллов политриоксана непосредственно при полимеризации To в растворе при концентрациях мономера ниже предельной по отношению к растворенному полимеру.

Выражаем благодарность В. Бернарду за помощь в снятии микрофотографий и проф. Н. Ф. Бакееву за ценные советы при обсуждении работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова и др., ДАН, 184, 1128 (1969). ² Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., А, 11, 12, 2671 (1969).