

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

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИЭТИЛЕНПИПЕРАЗИНА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНА

В работе (¹) были предложены и разработаны теоретические основы метода термодинамического регулирования надмолекулярных структур полимеров в ходе процесса полимеризации.

Разница свободных энергий полимеров различной структуры зависит от растворителя, температуры и т. д., но практически не зависит от концентрации полимера. В то же время свободная энергия мономера в растворе зависит от его концентрации. Можно подобрать такие условия, когда свободная энергия мономера и полимера будут близки. Этого можно достигнуть простым изменением концентрации мономера в растворе. В таком случае имеет смысл говорить лишь об изменении свободной энергии при образовании полимера данной конкретной структуры. При этом может оказаться, что одна структура полимера вообще менее выгодна, чем мономерное состояние, и такой полимер не будет образовываться, а будет получаться полимер с другой, более выгодной с термодинамической точки зрения, структурой.

Суть метода состоит в проведении полимеризации мономера или деполимеризации полимера вблизи равновесия. В этих условиях лишь небольшие изменения концентрации помогут отделить различные структуры по их термодинамической устойчивости.

Термодинамический подход к регулированию надмолекулярных структур непосредственно в процессе полимеризации был проиллюстрирован на примере полимеризации триоксана. В работе (¹) проведены кинетические исследования полимеризации триоксана в различных растворителях, которые привели авторов к выводу об обратимости процесса полимеризации триоксана. Были найдены величины предельных равновесных концентраций триоксана в различных растворителях.

Нами в работах (^{2,3}) исследованы надмолекулярные структуры политриоксана, образовавшиеся в ходе полимеризации в условиях выше и ниже равновесной концентрации мономера по отношению к растворенному полимеру. Показано четкое различие в морфологии надмолекулярных структур в зависимости от того, выше или ниже равновесной концентрации триоксана получены полимеры. Полимеры, полученные из растворов концентрации выше равновесной, представляют собой мелкие, плохо ограненные кристаллы или глобулы. Полимеры же, полученные из растворов концентрации триоксана ниже равновесной, — хорошо ограненные, большие шестигранные кристаллы.

Представляло интерес исследовать надмолекулярные структуры полимеров, образующихся в других обратимых процессах полимеризации, на различном «удалении» от положения равновесия.

В качестве такого мономера был выбран триэтилендиамин (ТЭДА), который многими своими свойствами и термодинамическими параметрами похож на триоксан. ТЭДА — 6-членный бицикл, полимеризуется с раскрытием цикла, в ходе полимеризации происходит перестройка цикла

с образованием пиперазинового кольца. Полимеризация протекает под действием ряда веществ, в том числе и галоидалкилов ⁽⁴⁾.

Полиэтиленпиперазин (ПЭП) хорошо кристаллизуется из ряда растворителей, особенно из декалина.

Теплоты перехода ТЭДА в жидкий и кристаллический ПЭП равны 2 и 10–11 ккал/моль соответственно. Аналогичные величины для полимеризации триоксана равны 2,0 и 5,1 ккал/моль ⁽⁵⁾ в нитробензоле. В работе ⁽⁴⁾ впервые был проведен синтез ПЭП из ТЭДА и исследованы свойства нового полимера и механизм его образования. Показано, что полимеризация протекает по механизму образования «живущего» полимера.

Цель настоящей работы — исследовать кинетику полимеризации ТЭДА и надмолекулярные структуры ПЭП, образующиеся в ходе полимеризации, и попытаться, используя термодинамический метод регулирования структур, получать полимеры с различными структурами.

Исходные вещества. ТЭДА сублимировали 2–3 раза в вакууме. Это — белое кристаллическое вещество, т. пл. 158° С.

Декалин перегоняли в вакууме при 2 мм рт. ст., т. кип. 55° (т. кип. 195° при 760 мм рт.ст.).

Методика. Полимеризация ТЭДА проводилась при температуре 195° в бане с кипящим этиленгликолем в запаянных ампулах в присутствии галоидалкила C_2H_5J . Специальными опытами было показано, что полимеризация с ощутимыми скоростями начинает идти при температурах выше 170°. Перед опытом определенная навеска ТЭДА помещалась в ампулу, затем вводился рассчитанный объем декалина и катализатора (катализатор C_2H_5J приготавливался в декалине). Концентрация катализатора равна 10^{-2} – $3 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Затем ампула дегазировалась на вакуумной установке и отпаивалась. При температуре кипения этиленгликоля реакционная смесь представляет собой прозрачный раствор, в котором через несколько минут (в зависимости от концентрации раствора) появляется белый осадок полимера. После выдерживания в течение определенного времени в термостате ампулы вскрывали, полимер многократно промывали ацетоном для удаления неизрасходованного мономера. Для исследования надмолекулярных структур полимеров использовали суспензию необработанного ПЭП.

Надмолекулярные структуры исследовались электронографически при комнатной температуре на приборе JEM-5У. Объекты для микроскопа приготавливались методом теплового приклепления, примененного уже нами в работе ⁽²⁾.

С целью определения равновесной концентрации была исследована кинетика полимеризации ТЭДА. На рис. 1 показаны кинетические кривые выход полимера — время реакции. Видно, что скорость реакции существенно зависит от концентрации раствора при постоянной концентрации катализатора: с уменьшением концентрации раствора уменьшается скорость реакции.

На рис. 2 представлена зависимость скорости процесса W (в мол/л·час) — исходная концентрация мономера. Экстраполяция прямой к значениям $W=0$ дает точку пересечения на оси абсцисс, которая соответствует значению равновесной концентрации ТЭДА в декалине. Полученное значение равновесной концентрации равно ~ 2 мол/л.

Как и в случае триоксана, процесс полимеризации является обратимым процессом, характеризуемым своей равновесной концентрацией.

Равновесная концентрация может соответствовать равновесию растворенный мономер — растворенный полимер или растворенный мономер — кристаллический полимер. Это зависит от соотношения скоростей процессов, которые могут протекать в данной полимеризационной системе: процесс присоединения мономера к активному центру на растворенном конце и обратный процесс деполимеризации этого участка цепи, рост цепи и деполимеризация на активных центрах на поверхности кристал-

ла, а также кристаллизация и растворение растущей цепи. Если скорость кристаллизации меньше скорости роста растворенной части макромолекулы, рост цепи происходит в основном на активных центрах, находящихся на концах растворенных частей макромолекулы, и процесс описывается уравнением обратимой полимеризации с предельной концентрацией мономера, соответствующей равновесию мономер — растворенный полимер. При уменьшении концентрации мономера скорость роста растворенной части полимерной молекулы становится меньше скорости

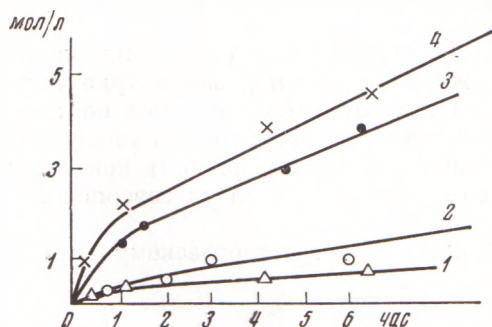


Рис. 1. Зависимость выхода полиэтиленпиперазина при 195° от времени реакции для разных концентраций мономера (мол/л): 1 — 2, 2 — 2,8, 3 — 4, 4 — 5,6. Концентрация катализатора 10^{-2} мол/л

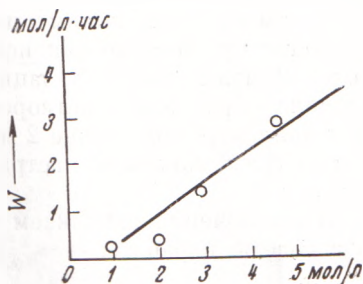


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (W) ТЭДА при 195° от концентрации мономера. Концентрация катализатора 10^{-2} мол/л

кристаллизации, и кинетика описывается уравнением обратимой полимеризации с равновесной концентрацией по отношению к кристаллическому полимеру.

Полученное значение 2 мол/л является равновесной концентрацией ТЭДА для равновесия растворенный мономер — растворенный полимер, на что указывают следующие факты: 1) показано, что полимеризация протекает при концентрациях раствора существенно ниже предельной концентрации (0,5—0,9 мол/л) только с малыми скоростями; так, для раствора с начальной концентрацией 0,9 мол/л за 2 часа выход полимера составлял 3% от веса исходного мономера; 2) деполимеризация кристаллического полимера при концентрации мономера существенно ниже 2 мол/л не происходит. Реакцию проводили в ампулах со стеклянной перегородкой. В одном отделении ампулы находился раствор мономера (концентрацией 4 мол/л) и катализатора ($\sim 10^{-2}$ мол/л), в другом — растворитель (декалин) с катализатором ($\sim 10^{-2}$ мол/л). Ампулу прогревали 2 часа при температуре 195°. Как показали контрольные опыты, в первом отделении ампулы шла полимеризация и выход составлял $\sim 35\%$. После этого перегородка разбивалась и концентрация мономера уменьшалась из-за разбавления растворителем до $\sim 0,65$ мол/л. Затем ампулу выдерживали при температуре 195° 2—4 часа и измеряли выход. Выход полимера практически не изменялся и составлял $\sim 35\%$, хотя процесс, судя по данным работы (6), является «живущей» полимеризацией. Если бы величина 2 мол/л была равновесной по отношению к кристаллическому полимеру, последний должен был в этом опыте практически полностью разложиться.

Как и в случае триоксана, следовало ожидать, что и при полимеризации ТЭДА в условиях выше и ниже равновесной предельной концентрации будут образовываться различные надмолекулярные структуры. На рис. 3 показаны микрофотографии надмолекулярных структур ПЭП для растворов различной концентрации ТЭДА в декалине. При концентрациях раствора выше предельной (рис. 3, а) четко видны глобулярные об-

разования, причем в поле зрения видны редкие большие глобулы, образовавшиеся из слипшихся глобул небольшого размера.

При концентрациях раствора, близких к предельной равновесной концентрации (2 мол/л) (рис. 3б, в), образуются тонкие пластинчатые кристаллы, одновременно присутствуют образования, представляющие собой искривленные серповидные пластинчатые кристаллы, а также кристаллы, закрученные в трубочки.

При концентрациях раствора ниже предельной (0,5–0,9 мол/л) образуются только пластинчатые кристаллы, закрученные в трубочки (рис. 3 г).

Таким образом, полимеризация ТЭДА термодинамически подчиняется, по-видимому, тем же закономерностям, что и полимеризация триоксана. Выше 2 мол/л полимеризация идет на растворенных активных центрах. Сначала образуется растворенная цепь, которая затем кристаллизуется. При концентрациях ниже 2 мол/л реакция идет на поверхности кристалла и молекулы мономера «встраиваются» в кристалл, образуя совершенную структуру.

В заключение выражаем благодарность Е. Ф. Разводовскому за ценные советы в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, № 12, 2671 (1969). ² Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова и др., ДАН, 184, 1128 (1969). ³ Г. А. Карюхина, А. А. Берлин и др., ДАН, 195, № 5, 1147 (1970). ⁴ Е. Ф. Разводовский, Л. М. Пущаева, Н. С. Ениколопян, Сборн. Высокомолек. соед., Изд. АН СССР, 1970, стр. 75. ⁵ К. А. Богданова, Кандидатская диссертация, М., 1973. ⁶ Е. Ф. Разводовский, Ал. Ал. Берлин и др., Высокомолек. соед., А15, № 10 (1973). ⁷ Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова и др., ДАН, 184, № 5, 1128 (1969).

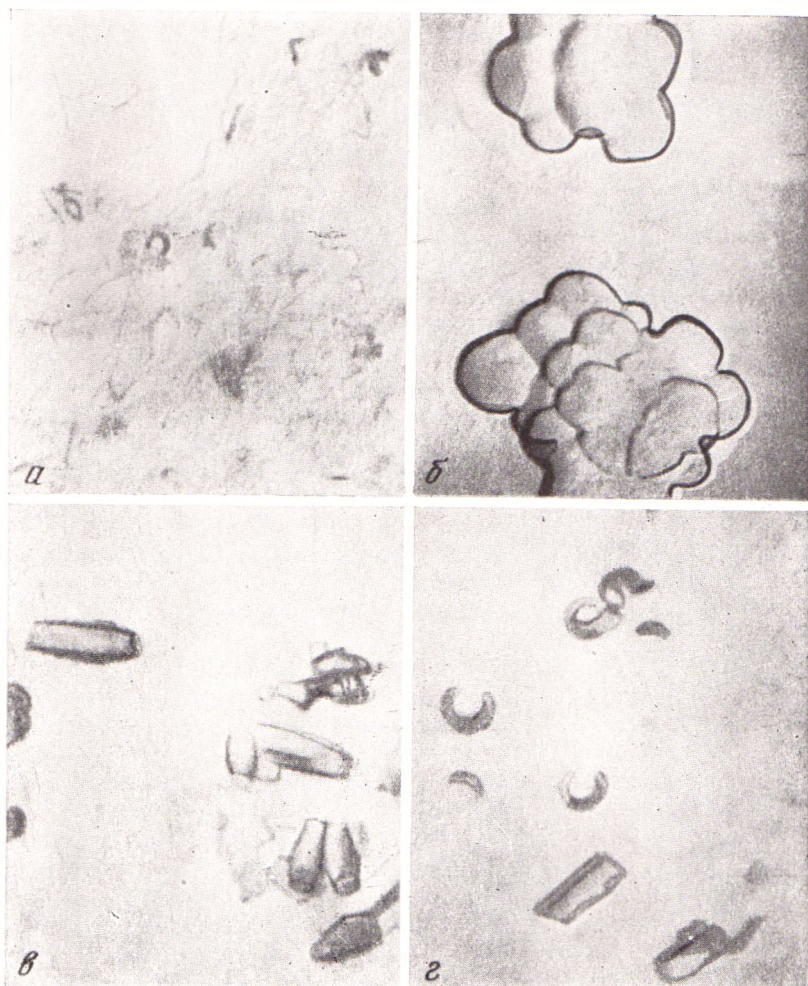


Рис. 3. Микрофотографии структуры ПЭП из декалина с различными концентрациями мономера (ГЭДА): *а* — 4 мол/л; *б* — 2 мол/л; *г* — 0.9 мол/л. Концентрация катализатора для $C_2H_5J = 3 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Температура полимеризации $195^\circ C$