

Исследование фазовых превращений и топохимической полимеризации триазиновых мономеров методами классической и сверхбыстрой калориметрии

Анохин Денис Валентинович¹, Комов Е.В.^{1,2}, Петров А.О.¹, Пирязев А.А.^{1,2}, Марясевкая А.В.^{1,2}, Малков Г.В.¹, Иванов Д.А.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН

2. МГУ им. Ломоносова М.Ю.

С помощью традиционных методов структурного и термического анализа, а также сверхбыстрой калориметрии на чипе изучена структурная эволюция при длительном хранении мономеров 2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (АБПОТ) и 2,4-дiazидо-6-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (ДАПОТ). Данные соединения типа АВ₂ являются основой для получения сверхразветвленных функциональных полимеров по технологии «клик химии», то есть, в мягких условиях без использования органических растворителей и без выделения побочных продуктов [1-3].

В отличие от классических топохимических реакций с образованием регулярных кристаллических полимеров, полимеризация изученных мономеров приводит к образованию аморфных продуктов [4,5]. Переход из кристаллического в аморфное состояние наблюдается для ДАПОТ даже при длительном хранении при температуре ниже 0 °С, тогда как АБПОТ сохраняет свое строение, несмотря на более низкую температуру хранения. Это можно объяснить высокоэкзотермическим эффектом химических реакций, который примерно в 10 раз превышает энтальпию плавления кристаллов мономера и более подходящим расположением функциональных групп в кристаллической ячейке ДАПОТ по сравнению с АБПОТ. В результате, локальные тепловые флуктуации могут активировать олигомеризацию мономера ДАПОТ, что приводит к снижению кристалличности. Насколько нам известно, взаимодействие между тепловым эффектом олигомеризации/полимеризации и плавлением мономера ранее не было описано в литературе.

Количественный кинетический анализ процессов аморфизации и полимеризации был проведен путем подгонки неизотермических данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) к коррелированной модели двойного Аврами [6,7]. Показано, что параметры Аврами как процессов аморфизации, так и полимеризации близки к единице, что означает, что процессы можно рассматривать как одномерные. Исходя из кинетических констант, очевидно, что при длительном хранении или медленном нагревании объемных образцов ДАПОТ они спонтанно подвергаются олигомеризации, фронт которой линейно распространяется по игольчатой микрочастице, вызывая локальное плавление окружающих кристаллов с последующей полимеризацией. Этот процесс приводит к изменению состояния образца и усложняет интерпретацию данных термического анализа. Поэтому представлялось целесообразным провести сравнительное исследование теплового поведения изолированных микрочастиц при медленном и быстром нагреве.

С помощью одновременных экспериментов по оптической микроскопии и быстрой калориметрии на изолированных микрочастицах стало возможным рассмотреть их тепловое поведение. Результаты нагревов микрочастиц в поляризационном оптическом микроскопе показали, что микрочастицы свежих мономеров ДАПОТ переходят от поликристаллов к жидким каплям с полной потерей двулучепреломления при плавлении. При этом, микрочастицы, выдержанные в морозильнике в течение 2 лет постепенно

теряют оптическую плотность еще до начала плавления, а после плавления сохраняют форму исходных частиц за счет высокой вязкости олигомеров. Это указывает то, что при длительном хранении или при нагреве в изолированной микрочастице протекает топохимический процесс олигомеризации без полного разрушения кристаллической структуры. При исследовании объемных образцов формирование этой олигомерной фракции не наблюдается, как как она быстро трансформируется в полимер за счет локального разогрева.

Термические эксперименты на отдельных микрочастицах с помощью нанокалориметрии позволяют обойти процессы химических превращений с низкой энергией активации, таких как переход олигомер-полимер, и отделить их от плавления мономера. На кривых быстрых нагревов при скорости $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ для обоих свежих мономеров, наблюдаются эндотермические пики в диапазоне $55\text{-}85\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующие плавлению мономера. По сравнению с данными ДСК, небольшое смещение начала плавления может быть объяснено тепловыми градиентами по активной области чипа. Последующие широкие ступеньки при $200\text{-}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствуют снижению общей теплоемкости образца. Изображения с высокоскоростной камеры показывают, что на этом этапе происходит испарение низкомолекулярных фракций. Для данных образцов широкий экзотермический пик полимеризации, наблюдавшийся ранее на кривых ДСК, полностью отсутствует на кривых быстрого нагрева. Это доказывает, что сверхбыстрые нагревы позволяют обойти процессы с относительно низкой энергией активации за счет использования высоких скоростей нагрева. Примечательно, что термическое поведение состаренного образца АВРОТ совпадает с поведением исходного мономера, что свидетельствует об отсутствии олигомерной фазы в микрочастице при быстром нагреве. Нанокалориметрическая кривая микрочастицы ДАПОТ после длительного хранения в холодильнике также демонстрирует слабый пик плавления мономера и/или олигомера. Эффект, наблюдаемый при $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, может быть отнесен к стеклованию полимерной фазы, которое трудно наблюдать в данных ДСК из-за довольно широкого перекрывающегося пика полимеризации. При температурах выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ присутствует интенсивный экзотермический пик, соответствующий разложению полимера, сопровождающемуся выделением газа и образованием углеродистых продуктов, которые не могут быть растворены и удалены с нанокалориметрических датчиков.

Как сказано ранее, мономер АБПОТ демонстрирует большую стабильность как при комнатной температуре, так и при низких температурах по сравнению с ДАПОТ. Для исследования кинетики химического старения АБПОТ образец был выдержан в течение нескольких месяцев при 30°C , что всего на несколько градусов ниже точки плавления мономера. Оказалось, что в этом случае термическое поведение АБПОТ во многом сходно с термическим поведением состаренных образцов ДАПОТ. Рассчитанные значения удельной энтальпии плавления и полимеризации из данных ДСК показывают, что снижение кристалличности совпадает с протеканием полимеризации. Аналогичным образом, нанокалориметрическая кривая демонстрирует интенсивный экзотермический пик при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующий разложению полимеризованных микрочастиц.

Таким образом, полученные результаты дают дополнительное представление о начальных стадиях твердофазной полимеризации азидно-алкиновых мономеров на временных масштабах от миллисекунд до лет. Такой подход может внести существенный вклад в оптимизацию методов синтеза сверхразветвленных полимеров, включая целенаправленный мониторинг топохимических превращений, а также их стабилизацию и определение условий хранения.

Литература

1. Gao C.; Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183–275.
2. Le, T.C. PhD thesis, Swinburne University of Technology, Melbourne, **2010**.
3. Malkov, G.V.; Shastin, A.V.; Estrin, Ya.I.; Badamshina, E.R.; Mikhailov, Yu.M. Synthesis and Characterization of the Nitrogen-Rich Hyperbranched Polymers – Poly([1,2,3]-Triazole-[1,3,5]-Triazine)s. *Propellants Explos.* **2008**, 33, 431 – 436.
4. A.P. Melissaris, M.H. Litt, High Modulus and High Tg Thermally Stable Polymers from Di-p-ethynylbenzoyl Ester Monomers: Synthesis, Solid State Polymerization; Processing, and Thermal Properties, *Macromol.* **1994**, 27, 2785–2684.
5. T. Itoh, K. Tachino, N. Akira, T. Uno, M.Kubo, N. Tohnai, M. Miyata, Twofold Helical Polymerization: Thermal Solid-State Polymerization of 7-Cyano-7-(2'-haloethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methides, *Macromol.* **2015**, 48, 2935–2947.
6. I.H. Hillier, Modified Avrami Equation for the Bulk Crystallization Kinetics of Spherulitic Polymers, *J. Polym. Sci. Part A*, **1965**, 3, 3067–3078
7. T. Choupin, B. Fayolle, G. Regnier, C. Paris, J. Cinquin, B. Brule, Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer, *Polymer*, **2017**, 111, 73–82