

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНИЗОВАННЫХ МОНОМЕРОВ

**Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, И. И. Константинов,
Ю. Б. Америк, С. Я. Френкель**

В работах [1, 2] была продемонстрирована возможность полимеризации *n*-метакрилилоксисилензойной кислоты (МК) на жидкокристаллической матрице, образованной *n*-пентил- (ЦК) или *n*-нониллоксисилензойными (НК) кислотами. На основании кинетических данных был сделан вывод, что механизм полимеризации проходит через стадию образования лабильных заготовок [3]; это характерным образом отражается на скорости валового процесса и его порядке по концентрации мономера.

«Безболевые» оптические методы уже использовались, с большим или меньшим успехом, для исследования некоторых полимеризационных процессов [4]. Принимая во внимание оптическую анизотропию выбранных систем, особенно перспективным представляется метод поляризационной дифрактометрии [5], специфически чувствительный к анизотропным надмолекулярным структурам и любым изменениям надмолекулярного порядка, которые могут происходить в ходе полимеризации на жидкокристаллических «заготовках».

В настоящей работе сделана первая попытка исследовать кинетику и морфологию организованной полимеризации посредством непрерывных измерений спонтанного беспорядочного двулучепреломления в монохроматическом свете.

Опыты были выполнены на поляризационном спектродифрактометре, описанном ранее [5]. Специально для исследований полимеризации прибор был снабжен миниатюрным баростатом, позволяющим вести работу в атмосфере инертных газов или в вакууме. Вмонтированные в баростат поворотные призмы позволяют работать с образцами, расположенными как в вертикальной, так и горизонтальной плоскостях.

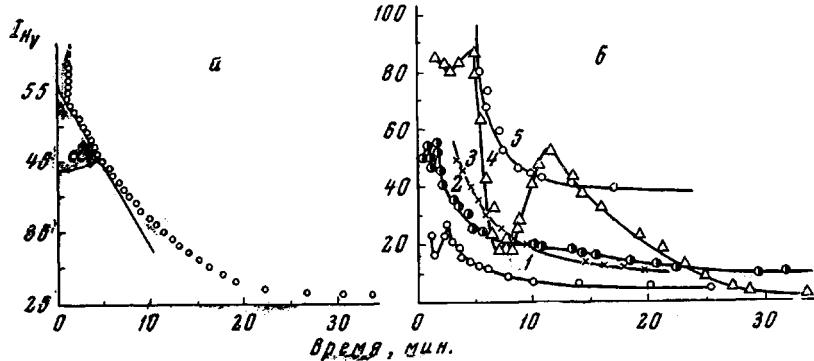


Рис. 1. Полимеризация *n*-метакрилилоксисилензойной кислоты в смеси с *n*-пентиллоксисилензойной кислотой (1 : 1) в атмосфере аргона при 120 (а) и 130° (б). I_{nv} — интенсивность пропускания света в скрещенных поляроидах (произвольные единицы, длина волны 5460 Å)

Термическую полимеризацию МК в смесях с ЦК и НК проводили в атмосфере очищенного аргона и на воздухе. Состав смесей и температура варьировались по аналогии с [1, 2]. Образцы получали расплавлением соответствующих ингредиентов между покровными стеклами ниже температуры полимеризации. Все измерения выполнены в зеленой линии ртути (546 мкм).

На рис. 1, а представлена типичная экспериментальная кривая пропускания в скрещенных поляроидах, в зависимости от времени при постоянной температуре, полученная при полимеризации МК в смеси с ЦК. С повышением температуры до температуры полимеризации смесь плавится, обра-

зуется анизотропная жидкость, пропускание достигает максимума, т. е. система приобретает значительную беспорядочную оптическую анизотропию, характерную для низкомолекулярных жидких кристаллов.

В ходе изотермической полимеризации оптическая анизотропия системы снижается сначала линейно, а затем наступает насыщение. Таким образом, в процессе полимеризации система становится оптически более изотропной. Валовую скорость реакции определяли по тангенсу угла наклона ($\text{tg } \alpha$) линейного участка кривых (рис. 1, а).

В случае смеси МК с НК в процессе полимеризации изменяется не только оптичес-

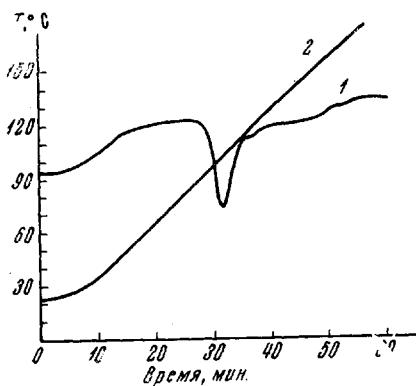


Рис. 2

Рис. 2. Термограмма смеси МК с НК (1) и рост температуры (2)

Рис. 3. Влияние состава смеси мономера с жидкокристаллической матрицей на положение эндотермического пика плавления смеси

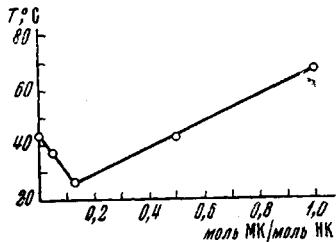


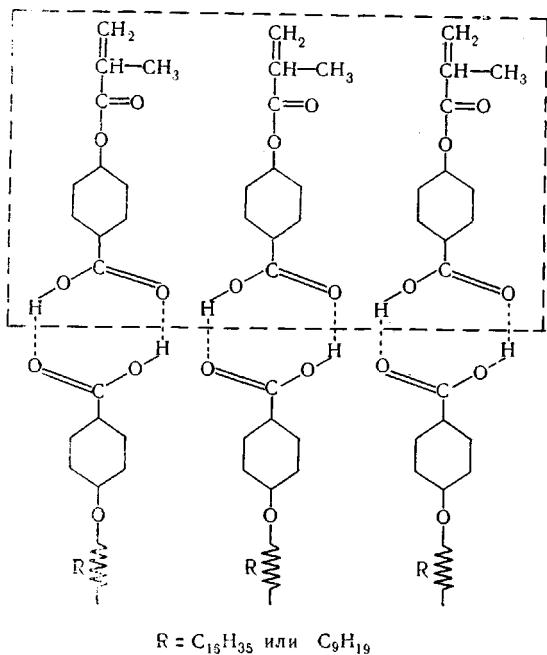
Рис. 3

ская анизотропия системы, но и ее оптическая плотность, что позволило зарегистрировать кинетику двумя способами. При полимеризации МК в смеси с ЦК во многих случаях кинетические кривые имели сложный вид. На кривых 1, 2 и 4 видны пики интенсивности, свидетельствующие о переходах одной мезоморфной модификации в другую в пределах смектической жидкокристаллической фазы. Всплески интенсивности на кривых 3 и 5 не укладываются в выбранный масштаб, поэтому кривые приведены не полностью, а с момента, соответствующего ранним стадиям полимеризации (рис. 1, б).

Напомним, что чистый мономер — МК — неспособен к образованию жидкокристаллической фазы. Возникновение термотропных жидких кристаллов в смесях МК с другими алкохисилензойными кислотами доказано рентгенографически [1], оно непосредственно следует также из наших опытов; на рис. 2 приведена термограмма смеси МК — НК. На рис. 3 представлена температурная зависимость положения эндотермического пика на термограммах смесей МК — НК от их состава. По-видимому, состав смесей влияет на структуру или размеры жидкокристаллических роев, что, в свою очередь, отражается на температуре плавления.

Поскольку чистые ЦК и НК образуют в исследованной области температур жидкие кристаллы, их на самом деле можно считать матрицами, рои которых аккумулируют и «выстраивают» в заготовку цепей молекулы мономера. Ниже приведена предполагаемая структура такой заготовки, стабилизированной водородными связями МК — НК или МК — ЦК. Структура заготовки должна контролировать рост и, возможно, обрыв цепи. Во всяком случае, длительное постоянство скорости роста, отмеченное ранее, трудно объяснить иначе, чем постоянством скорости расхода мономера в заготовках. Лишь после существенного нарушения структуры заготовок эта скорость меняется.

Полученные образцы поли-*n*-метакрилилоксибензойной кислоты путем полимераналогичных превращений переводили в полиметилметакрилат. По данным ЯМР определена разница энергии $\Delta[\Delta H_+^+]$ и энтропии $\Delta[\Delta S_+^+]$ активации между изо- и синдиоприсоединением мономерного звена к активному центру при полимеризации на жидкокристаллической мат-



рице и в жидкой фазе (растворитель — пропиленовый спирт или диметилформамид). Для жидкофазной полимеризации $\Delta[\Delta H_+^+] = 1025$ ккал/моль, $\Delta[\Delta S_+^+] = 0,5$ ккал/моль·град, для полимеризации на жидкокристаллической матрице $\Delta[\Delta H_+^+] = 0$ и $\Delta[\Delta S_+^+] = 0,8$ ккал/моль·град. Это является дополнительным убедительным аргументом в пользу представления о заготовках.

Далее на дифрактометре было исследовано влияние содержания мономера на начальную скорость термической полимеризации (рис. 4). Отмеченное в [2] понижение порядка реакции по мономеру от первого до нулевого с увеличением концентрации мономера для системы МК — НК следовало из кинетических данных, полученных ампульно-весовым методом [1]. Для системы МК — ЦК, как следует из рис. 4, эта тенденция выражена сильнее.

Постепенное увеличение оптической изотропии системы при полимеризации на жидкокристаллической матрице (рис. 1) качественно можно объяснить следующим образом. По-видимому, возникновение цепи главных валентностей с неминуемыми нарушениями продольного и бокового порядка вносит определенную дезорганизацию в исходную мезоморфную fazу. В этом плане эффект роста цепи можно сравнить с эффектом массивных боковых ответвлений, препятствующих, как известно, возникновению кристаллического порядка в некоторых стереорегулярных полимерах.

Интересной представляется полимеризация МК в смеси с ЦК при более высоких температурах (рис. 1, б). Началу полимеризации в этих случаях предшествует отчетливо выраженный индукционный период, в течение которого в системе происходит фазовое превращение, возможно, связанное с переходом одной смектической модификации смеси в другую. Для смесей МК с НК (нematicкая модификация), а также при более низких

температурах полимеризации смеси МК с ЦК подобного эффекта не наблюдается.

Кинетические данные, полученные предлагаемым оптическим методом, вполне согласуются с данными, полученными ампульно-весовым методом [1]. В частности, это касается и величины индукционных периодов. Несомненные достоинства предлагаемого метода: процесс для исследования не нужно прерывать; используются микролитровые количества образца и удобно регистрировать кинетику начальных стадий полимеризации, включая индукционный период.

Кроме того, метод дает некоторую дополнительную информацию о фазовых переходах, сопровождающих полимеризацию организованных мономеров.

В заключение можно высказать некоторые предположения о влиянии топологии процесса на характер возникающего молекулярно-весового распределения полимера (МВР). На первый взгляд полимеризация, особенно на поздней стадии, напоминает гетерофазную [6], и можно было бы ожидать появления на кривой МВР нескольких пиков [7]. В действительности для полиметилметакрилата (полученного из поли-МК) скоростной седиментацией были найдены МВР, близкие к наиболее вероятным, хотя и несколько более узкие ($M_w : M_n$ порядка 1,6 вместо 2). Сходные результаты были получены нами и для других систем, где полимеризация проходит через стадию лабильных заготовок (например, типа описанных в [8]). Хотя прямые определения размеров заготовок в этой работе и не произведены, можно предположить, что МВР в подобных системах попросту копируют распределение размеров заготовок, а это распределение, из самых общих соображений [6], должно быть близким к наиболее вероятному.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность Н. А. Глухову за проведение дифференциально-термического анализа исследованных смесей мономеров.

Выходы

1. По непрерывному измерению спонтанного беспорядочного двулучевого преломления в монохроматическом свете исследована (до 40–45%-ной конверсии) кинетика термической полимеризации *n*-метакрилилоксибензойной кислоты на жидкокристаллических матрицах: *n*-нонилоксибензойной и *n*-цетилоксибензойной кислотах.

2. Исследована зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера.

3. Зарегистрированы фазовые переходы в смеси *n*-метакрилилоксибензойной и *n*-цетилоксибензойной кислот, предшествующие полимеризации; продолжительность фазовых переходов согласуется с величинами индукционных периодов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

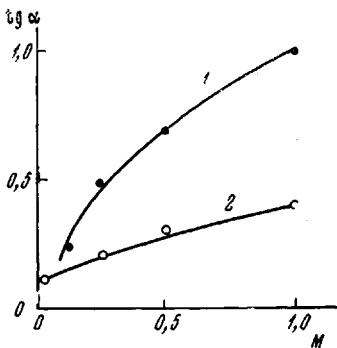


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации мономера:

1 — смесь МК с НК; 2 — смесь МК с ЦК, M — мольное отношение МК:матрица

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A9**, 2236, 1967.
2. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, J. Polymer Sci., **C23**, 231, 1968.
3. А. Н. Гвоздецкий, А. Г. Азизов, Н. В. Горбунова, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A10**, 1817, 1968.
4. Р. Н. Geil, Polymer Revs, 5, 479, 1963.
5. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Молек. биология, **2**, 29, 1968.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
7. Л. Г. Шалтыко, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, В. Н. Луценко, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **5**, 1527, 1963.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Докл. АН СССР, **167**, 124, 1966.

УДК 66.095.26:678.7

О РЕАКЦИИ ТРИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИДИЕНДИИЗОЦИАНАТОВ

Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган

Реакция тримеризации изоцианатов под влиянием катализитической системы окись олефина — третичный амин может быть использована для получения структурированных полиуретанов без применения специальных сшивящих агентов [1]. В отличие от обычно применяемых реакций с полиолами, диаминами и др., тримеризация не требует столь же строгого

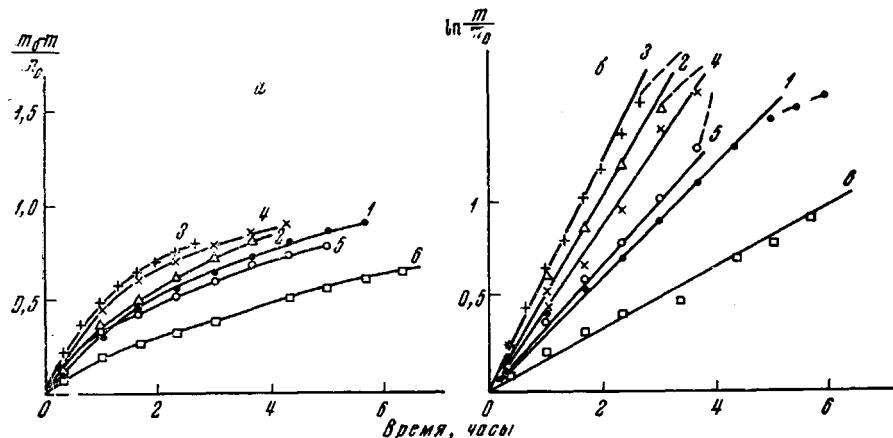


Рис. 1. Кинетические кривые реакции тримеризации полидиендиизоцианата при 28°:
а — экспериментальные кривые; б — анаморфозы кинетических уравнений для мономолекулярной реакции. Мольное отношение ДМБА к ФГЭ: 1—5; 2—2; 3, 6—1; 4—0,5; 5—0,2;
 m_0 : 1—5 — 0,217, 6 — 0,227 г · моль/л

поддержания эквивалентности между реагентами в узких пределах и позволяет проводить процесс структурирования при низких температурах [2].

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики тримеризации дизоцианатов с полимерным радикалом, т. е. моделей, наиболее близких к реальному процессу получения структурированных полиуретанов.