

© 1991 г. Т. П. Степанова, Л. Л. Бурштейн, Т. И. Борисова,  
В. П. Малиновская, А. М. Коршун, С. С. Скороходов

ЛОКАЛЬНАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ  
В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ В СОПОЛИМЕРАХ  
1-МЕТАКРИЛОИЛ-ОКСИБЕНЗОИЛ-ФЕНИЛЕН-4-АНИСОАТА  
СО СТИРОЛОМ

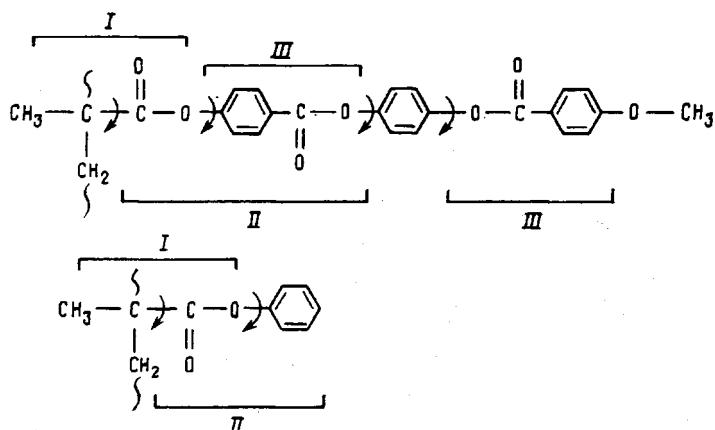
Методом диэлектрической поляризации в растворе проведено исследование молекулярной подвижности в сополимерах 1-метакрилоил-оксибензоил-фенилен-4-анисоата со стиролом трех составов (30, 44 и 52%), представляющих собой удобную модель для изучения локальных форм подвижности в полимерах с непосредственным присоединением к основной цепи мезогенных фрагментов с фенилбензоатными группами. На температурно-частотных зависимостях фактора диэлектрических потерь обнаружено три области диэлектрического поглощения релаксационной природы. Анализ экспериментальных данных показал, что все три процесса релаксации дипольной поляризации носят мелкомасштабный характер и обусловлены внутримономерной подвижностью различных фрагментов мезогенсодержащих боковых радикалов макромолекул сополимера.

Исследование структуры полимеров с мезогенными фрагментами в боковых цепях показало, что образование ЖК-состояния в этих полимерах обычно происходит при наличии гибкой развязки, отделяющей мезогенный фрагмент от основной цепи [1]. Это обеспечивает автономность движения мезогенных групп и создает возможность их взаимной подстройки на внутри- и межмолекулярных уровнях. Однако в настоящее время известно, что в некоторых полимерах ЖК-свойства проявляются и при непосредственном присоединении мезогенных групп к основной цепи [2, 3]. В ряде случаев это относится к полимерам, в структуре мезогенного фрагмента которых имеются фенилбензоатные группы. В частности, ЖК-свойствами обладает поли-1-метакрилоил-оксибензоил-фенилен-4-анисоат (ПМОФА) [3].

Можно предполагать, что образование молекулярной упорядоченности в данном случае связано с кинетическими свойствами боковой цепи. Наряду с внутримолекулярной подвижностью в пределах мезогенного фрагмента важная роль принадлежит возможности вращения участка боковой цепи, непосредственно примыкающего к главной цепи.

С целью изучения молекулярной подвижности в боковых цепях с фенилбензоатными группами, присоединенными к основной цепи, проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах сополимеров МОФА со стиролом (МОФА – стирол) и в полифенилметакрилате (ПФМА).

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что МОФА – стирол являются удобными моделями для изучения локальных форм подвижности в полимерах с непосредственным присоединением к основной цепи мезогенного фрагмента с фенилбензоатными группами. Это определяется тем, что при малом содержании МОФА в сополимерах за счет разбавления звеньев МОФА стиролом исключается внутрицепное взаимодействие полярных компонентов, и в этом случае изучение молекулярной подвижности в растворе позволяет рассмотреть виды локального движения, присущие изолированным боковым цепям. В то же время кинетические свойства ПФМА в определенной степени моделируют поведение участка боковой цепи в МОФА, соединяющего основную цепь и мезогенный фрагмент. Структурные формулы мономерного звена МОФА и ПФМА приведены ниже.



Диэлектрические свойства ПМОФА и сополимеров МОФА в блоке подробно исследовали в работе [3]. Результаты изучения в растворе, представленные в этой работе, выполнены в сравнительно узком температурно-частотном интервале. Поэтому для понимания механизма молекулярной подвижности в мономерном звене МОФА необходимо получить результаты в более широком интервале частот, а также как указывалось выше, исследовать молекулярную подвижность в ПФМА.

Синтез и свойства сополимеров МОФА – стирол описаны в работах [3, 4]. ПФМА с  $M=5 \cdot 10^5$  был синтезирован обычной радикальной полимеризацией. Полимерные образцы сушили в вакууме при слабом нагревании (323 К) до постоянного веса. Растворитель (хлороформ) очищали и сушили согласно стандартной методике [5] и перегоняли непосредственно перед приготовлением растворов с отбором второй фракции.

Параметры релаксации дипольной поляризации полимерных растворов определяли в интервале температур 215–320 К. Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  проводили в ячейке-конденсаторе [6] в диапазоне частот  $1,5 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^7$  Гц, используя точный полуавтоматический мост «Tesla BM-484», измеритель добротности Е4-7 и высокочастотную установку, описанную в работе [7].

Времена релаксации дипольной поляризации определяли по температурно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь из соотношения  $\tau = 1/2\pi f_m$ , где  $f_m$  – частота, при которой  $\epsilon''$  проходит через максимум.

Энергию активации релаксационных процессов диэлектрической поляризации определяли по уравнению Аррениуса.

На рис. 1 представлена температурная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  раствора ПФМА в толуоле на трех частотах. Видно, что в растворах ПФМА в толуоле наблюдается два процесса релаксации дипольной поляризации. Оценку параметров этих процессов проводили из зависимости времени релаксации от температуры. В табл. 1 приведены значения  $\tau$  и  $\Delta U$  обоих процессов.

Для идентификации наблюдаемых процессов в ПФМА и в МОФА полезно выделить в боковых цепях этих полимеров связи, относительно

Таблица 1

Параметры процессов релаксации дипольной поляризации в растворах ПФМА в толуоле ( $T = 293$  К)

Процесс	$\tau \cdot 10^3$ , с	$\Delta U$ , кДж/моль
I	6,3	25,5
II	12	22,3

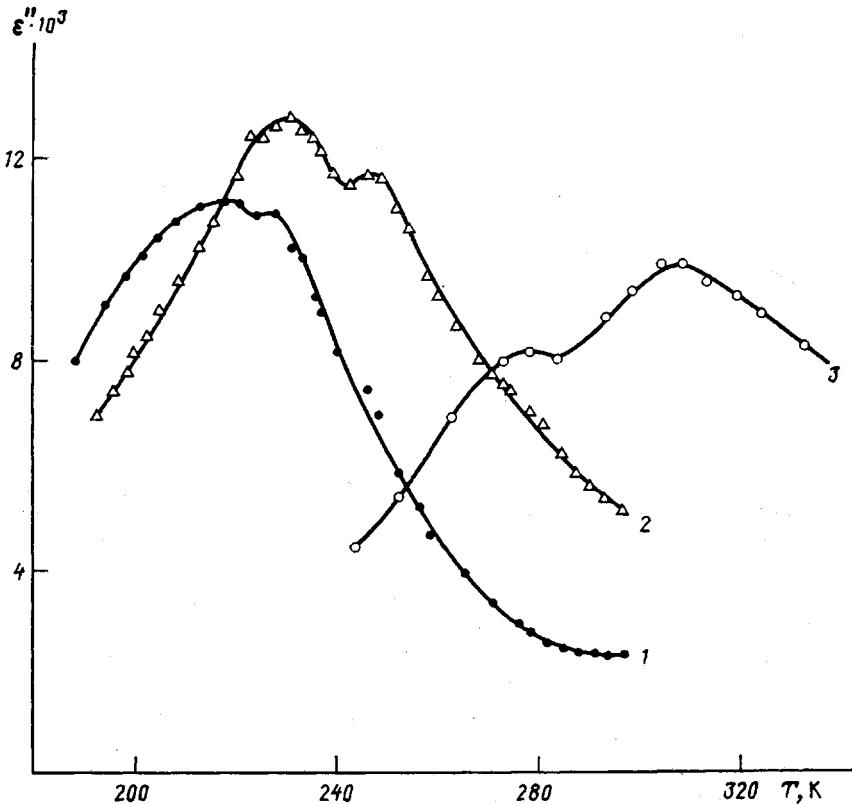


Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  ПФМА в растворе в толуоле (концентрация полимера в растворе)  $w_2 = 3,1$  мас.% при частотах 500 кГц (1); 1,5 МГц (2) и 19 МГц (3)

которых возможно внутреннее вращение. Как уже отмечалось в работе [3], в пределах боковой цепи ПФМА и МОФА можно ограничить простейшие кинетические единицы, которые содержат полярные группы и локальное вращение которых может служить источником появления процесса релаксации дипольной поляризации.

Для ПФМА, в котором имеется только одна сложноэфирная группа, непосредственно присоединенная к цепи, в принципе возможны два вида движения: вокруг основной цепи и оси боковой цепи. Поэтому наличие двух релаксационных процессов в изолированной молекуле ПФМА подтверждает возможность существования двух локальных видов движения в этом полимере.

Из приведенных данных следует, что процесс I в ПФМА характеризует вращение сложноэфирной группы около основной цепи, так как  $\tau$  и  $\Delta U$  этого процесса практически совпадают со значениями  $\tau$  и  $\Delta U$  для ПММА, для которого интерпретация релаксационного процесса в растворе является однозначной [8]. Поэтому процесс II, наблюдаемый в растворах ПФМА, следует связать с подвижностью сложноэфирной группы вокруг оси боковой цепи. Это свидетельствует о том, что в ПФМА сложноэфирная группа с фенильным радикалом, присоединенная к основной цепи, обладает большой подвижностью, что проявляется в двух независимых релаксационных процессах с малыми  $\tau$  и  $\Delta U$ .

Учитывая результаты исследования локальной подвижности в ПФМА, рассмотрим механизмы подвижности в МОФА.

В качестве примера на рис. 2 приведены температурно-частотные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для растворов сополимеров МОФА – стирол трех составов (30, 44 и 52% МОФА). Концентрация растворов не превышала 2 мол.%.

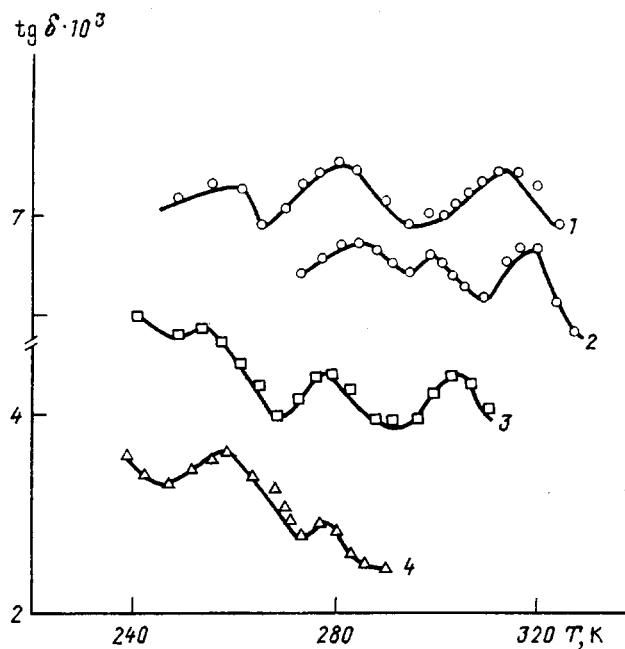


Рис. 2. Зависимость диэлектрических потерь от температуры сополимеров МОФА – стирол в разбавленных растворах на частотах 4 (1); 7 (2) и 1,5 МГц (3, 4). 1, 2 – 52% МОФА ( $w_2=2,2\%$ ); 3 – 30% МОФА ( $w_2=2,5\%$ ); 4 – 44% МОФА ( $w_2=2,4\%$ )

Из рис. 2 видно, что на частоте 4 МГц в растворах сополимеров МОФА – стирол наблюдается три области диэлектрического поглощения. Совокупность всех полученных данных представлена на рис. 3, где приведена зависимость времени релаксации от температуры для растворов сополимеров трех составов. Из рис. 3 видно, что независимо от состава сополимера все экспериментальные точки ложатся на линейные зависимости  $\lg \tau = 1/T$ . Это свидетельствует о том, что времена релаксации всех трех наблюдаемых процессов не зависят от состава сополимера.

Независимость времени релаксации от состава сополимера наблюдали и ранее при исследовании ряда систем сополимеров в области концентраций полярного сомономера до  $\sim 50\%$  [9]. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в определенном диапазоне концентраций сомономеров реализуется достаточно хорошее «внутрицепное разбавление» и движение полярных монозвеньев не зависит друг от друга.

Таким образом, три процессы реалаксации дипольной поляризации в растворах сополимеров МОФА отражают формы молекулярной подвижности, характерной для изолированной боковой цепи МОФА. В табл. 2 приведены значения времен релаксации и энергий активации всех трех процессов.

Таблица 2

Параметры релаксационных процессов в растворах сополимеров МОФА – стирол ( $T = 293$  К)

Процесс	$\tau \cdot 10^8$ , с	$\Delta U$ , кДж/моль
I	1,5	29,5
II	4	37,7
III	16	56

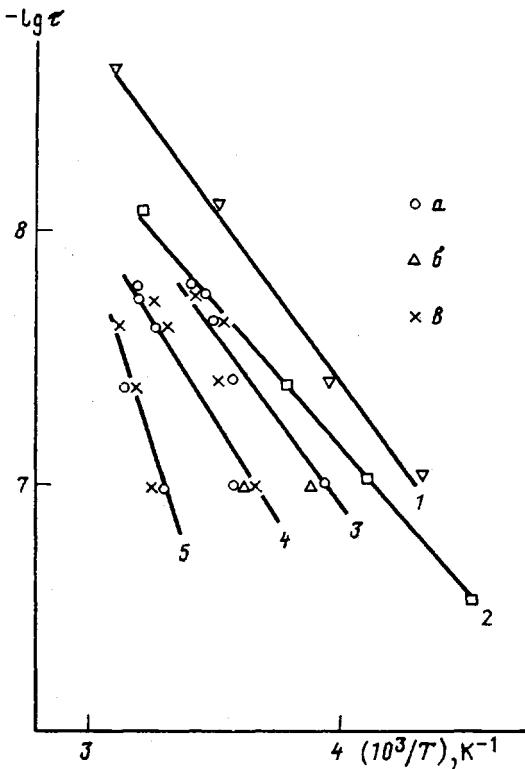
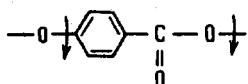


Рис. 3. Температурная зависимость времени релаксации ПФМА для процессов I (1) и II (2) и сополимеров МОФА – стирол для процессов I (3), II (4) и III (5) в разбавленных растворах. Содержание звеньев МОФА 30 (а), 44 (б) и 52% (с)

Принимая во внимание схему локальных движений в мономерном звене МОФА, отметим, что для данной структуры действительно в принципе возможны три вида локальной подвижности. При этом, как и в ПФМА, два из них (I и II) должны определяться движением сложноэфирной группы, расположенной около основной цепи. Естественно, что движение этой группы в мономерном звене МОФА должно быть более заторможенным, чем в ПФМА. Как следует из табл. 2, значения  $\tau$  и  $\Delta U$  больше, чем в ПФМА. Однако сильное влияние размеров боковой цепи на подвижность сложноэфирной группы около основной цепи уже было отмечено при исследовании полиалкилметакрилатов [8].

Тем не менее значения  $\tau$  и  $\Delta U$  процессов I и II в сополимерах МОФА сравнительно невелики и характерны для локальных движений в гибкочепных полимерах, что свидетельствует о большой подвижности полярного блока, соединяющего основную цепь и мезогенный фрагмент в МОФА.

Процесс III, исходя из схемы возможных вращений в мономерном звене МОФА, связан с вращением участка боковой цепи, включающей последовательность



Локальное движение этой группы неоднократно отмечали при исследовании растворов полимеров с фенилбензоатными фрагментами в боковых цепях [10]. Установлено, что при 293 К время релаксации дипольной поляризации этой группы составляет  $1,5 \cdot 10^{-7}$  с для полимера с основной полисилоксановой цепью и  $2 \cdot 10^{-7}$  с для полимера, в котором

мезогенный фенилбензоатный фрагмент присоединен непосредственно к полиметакрилатной цепи. Энергия активации в обоих случаях составляла 57 кДж/моль. Приведенные данные практически совпадают с параметрами процесса III в сополимерах МОФА. Это свидетельствует о том, что процесс III отражает подвижность сравнительно короткого участка боковой цепи, включающей сложноэфирную группу с фенильным радикалом, обозначенную на схеме индексом III.

Таким образом, для боковых цепей МОФА характерна множественность форм локальной молекулярной подвижности, что проявляется в наличии трех процессов релаксации дипольной поляризации.

Среди нескольких видов внутримономерной подвижности в МОФА особо следует отметить возможность внутреннего вращения относительно оси боковой цепи, которое совершают группа COO, примыкающая к хребту макромолекулы (релаксационный процесс II). Наличие такого гибкого шарнира, соединяющего основную и боковую цепи, должно способствовать относительно свободной переориентации боковых цепей. Это обстоятельство, по-видимому, определяет тот факт, что непосредственно присоединение мезогенной группы к основной цепи не препятствует образованию ЖК-состояния в полимерах, мономерные звенья которых имеют структуру, сходную с МОФА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 251.
2. Ходжаева В. Л., Константинов И. И., Гребнева В. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 770.
3. Никонорова Н. А., Малиновская В. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Коршун А. М., Скородобов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 549.
4. Гудков В. А., Коршун А. М., Чистяков И. Г. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 55.
5. Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
6. Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л. А. с. 1023233 СССР // Б. И. 1983. № 22. С. 105.
7. Михайлова Г. П., Лобанов А. М., Платонов М. П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 692.
8. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
9. Бурштейн Л. Л., Дмитроценко Д. А., Малиновская В. П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 392.
10. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24.02.91

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. Л. В. Рахлевский, И. И. Гладырь, Г. А. Пхакадзе

#### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ДИИЗОЦИАНАТАМИ

Разработан метод химической модификации ПУ дизоцианатами в присутствии катализатора — бис-ацетилacetоната меди. Получены полимеры, характеризующиеся повышенным содержанием реакционноспособных изоцианатных групп в боковой цепи. Концентрацию этих групп и свойства полимеров можно изменять, варьируя условия синтеза и химическую природу дизоцианата.

В настоящее время получение изоцианатсодержащих ПУ ограничивается исключительно олигомерными продуктами взаимодействия полиолов с дизоцианатами, причем количество реакционноспособных групп NCO в