

УДК 66.095.26:678.744

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-МЕТАКРИЛИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
СОСТОЯНИИ ***

**Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель,
Е. М. Малахов**

Известно, что при полимеризации в твердом состоянии значительные силы кристаллической решетки не всегда благоприятствуют образованию макромолекул, и многие мономеры не полимеризуются в твердом состоянии. Однако в ряде случаев твердофазной полимеризации, особенно вблизи температуры плавления или других фазовых переходов, наблюдается быстрая полимеризация до практически полной конверсии, что объясняется возникновением лабильных заготовок. Вероятно, подобные заготовки существуют очень короткий промежуток времени и локализованы в ограниченных областях, что затрудняет изучение особенностей механизма полимеризации в структурированных средах [1].

В связи с этим представляет интерес изучение процесса полимеризации в организованных средах с малой энергией квазикристаллической решетки, в известной степени моделирующих лабильные заготовки. Наиболее благоприятные условия возникновения лабильных заготовок, по-видимому, будут выполняться, если мономерное вещество находится в жидкокристаллическом состоянии.

Как указывалось, *n*-метакрилилоксibenзойная кислота не обладает жидкокристаллическим состоянием [2]. Однако смесь 0,5 моля *n*-метакрилилоксibenзойной (*n*-МАОБК) и 1 моля *n*-цетилоксibenзойной (*n*-ЦОБК) кислот существует в жидкокристаллическом состоянии в интервале температур 82—134°. Термограмма смеси кислот приведена на рис. 1.

Известно, что алкооксибензойные кислоты существуют в жидкокристаллическом состоянии благодаря димеризации за счет водородных связей. Если исключить димеризацию, то одной анизотропии геометрической формы подобных молекул недостаточно для образования мезоморфной фазы. Например, синтезированный нами виниловый эфир *n*-ЦОБК не обладает мезоморфным состоянием. По-видимому, одним из условий суще-

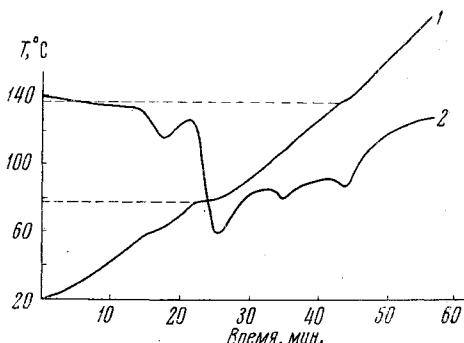
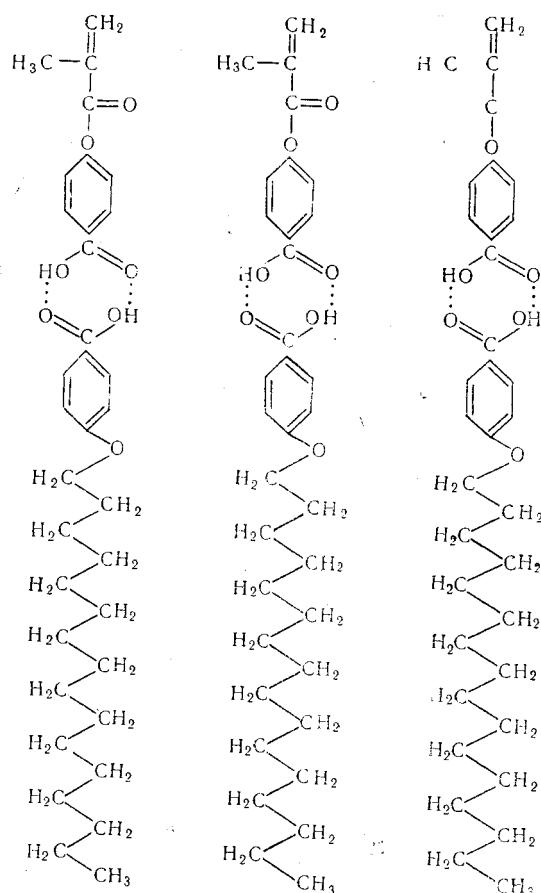


Рис. 1. Термограмма смеси 0,5 моля *n*-метакрилилоксibenзойной и 1 моля *n*-цетилоксibenзойной кислот:
1 — интегральная, 2 — дифференциальные
кривые

* 2-е сообщение из серии «Полимеризация *n*-метакрилилоксibenзойной кислоты».

ствованияния жидкого кристалла является наличие в молекуле или в структурной единице, полученной путем комплексообразования, не менее двух бензольных колец. Этим и объясняется относительно широкая область мезоморфного состояния в ряду алкохисибензойных кислот и их смесей, например, *n*-МАОБК и *n*-ЦОБК [3].

Закономерности смешиваемости жидкокристаллических фаз одного и разных классов, а также природа растворимости твердых веществ в жидкокристаллах в настоящее время не изучены и в этом направлении только еще намечаются пути исследования. Факт существования смеси *n*-МАОБК и *n*-ЦОБК в мезоморфном состоянии, данные рентгеноструктурного анализа, а также ряд кинетических эффектов, наблюдавшихся при полимеризации, позволяют предположить, что мезоморфная фаза состоит из смектических слоев, наиболее вероятная структура которых следующая:



При больших избытках *n*-ЦОБК преобладают смектические слои, состоящие из димера *n*-ЦОБК, а при увеличении концентрации *n*-МАОБК последняя выделяется в твердую fazу.

Полимеризацию *n*-МАОБК проводили в ампулах при остаточном давлении 10^{-4} мм. В качестве инициатора использовали перекись третичного бутила.

Кинетические кривые полимеризации, полученные при помощи ампульно-весового метода, характеризуются наличием индукционного периода, длительность которого определяется временем, необходимым для разогрева твердой смеси и перевода ее в мезоморфное состояние. Проведение полимеризации в специальном реакторе, конструкция которого позволяла

вводить инициатор непосредственно в мезоморфную фазу при температуре опыта, позволило исключить индукционный период и показать отсутствие взрывной полимеризации при плавлении.

Полимеризация *n*-МАОБК в жидкокристаллическом состоянии характеризуется значительным возрастанием скорости полимеризации и молекулярного веса полимера (мол. вес $6 \cdot 10^5$) по сравнению с жидкофазной полимеризацией в диметилформамиде (мол. вес. $6 \cdot 10^4$).

На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации *n*-МАОБК в жидкокристаллическом состоянии. Для сравнения там же приведены кинетические кривые полимеризации *n*-МАОБК в жидкой фазе. Возрастание скорости полимеризации и молекулярного веса при полимеризации *n*-МАОБК можно объяснить существованием лабильных заготовок в смектических слоях жидкого кристалла.

Зарождение и развитие кинетических цепей в лабильных заготовках определяет ряд особенностей процесса полимеризации в мезоморфном состоянии. Скорость полимеризации в жидкокристаллическом состоянии не зависит от степени превращения и постоянна, вплоть до 65—70%ной конверсии. При изменении начальной концентрации мономера (M_0) от 1,2 до 2,5 моль/л скорость полимеризации практически не зависит от M_0 (рис. 3), что может быть обусловлено незначительным изменением структуры и величины лабильных заготовок мономера в роях смектической фазы. При $M_0 < 1$ моль/л величина заготовок, по-видимому, либо очень мала, либо происходит полное «рассеяние» молекул мономера в смеси, чем и объясняется понижение скорости полимеризации с уменьшением концентрации мономера. Такой же структурный эффект предсказывает теория строго регулярных растворов, согласно которой, наибольшие отклонения от хаотического распределения молекул, т. е. наибольший эффект упорядочения, наблюдается при эквимолекулярном составе смеси [4].

Скорость образования полимера в мезоморфной фазе возрастает с увеличением концентрации инициатора (рис. 4). Порядок реакции полимеризации в мезоморфном состоянии по инициатору оказался равным 0,7*, что, возможно, связано с существованием бимолекулярного и мономолекулярного обрыва цепи. По-видимому, часть радикалов, попадая в заготовку, после исчерпания мономерного вещества остается в пределах роя, и это равносильно кинетическому обрыву цепи, подчиняющемуся реакции первого порядка относительно концентрации растущих цепей. Линейный обрыв цепи за счет захвата активного центра дефектом исключен, так как в принципе невозможно представить существования дефектов в исходной квазикристаллической решетке жидкого кристалла.

В твердом состоянии *n*-МАОБК не полимеризуется. Если же к кристаллическому мономеру добавить некоторое количество гептана и инициатора, то при температуре выше 100° наблюдается медленная полимеризация *n*-МАОБК. Полимеризация *n*-МАОБК наблюдается также при плавлении ее кристаллов.

Характеристическая вязкость полимеров, полученных при полимеризации кристаллов мономера, взвешенных в растворе гептана, колеблется в пределах 0,30—0,35, что превышает характеристическую вязкость по-

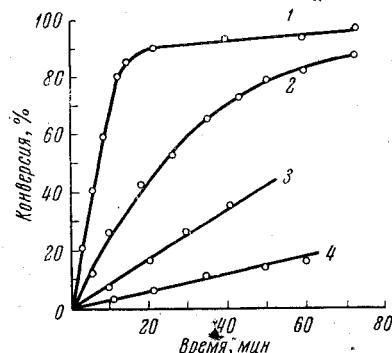


Рис. 2. Кинетические кривые инициированной (1, 2) и термической (3, 4) полимеризации *n*-метакрилилоксибензойной кислоты в жидком (2, 4) и мезоморфном (1, 3) состояниях при 110° и начальной концентрации *n*-МАОБК 1,25 моль/л. Концентрация перекиси третичного бутила — 0,05 моль/л.

* В первом сообщении по недосмотру авторов [2] в уравнениях (2) и (4) пропущен показатель степени 0,5 для концентрации инициатора.

лимеров, полученных в жидкой фазе (0,15), но значительно меньше характеристической вязкости полимеров, полученных в жидкокристаллическом состоянии (0,7—0,8). Значительно большая величина молекулярного веса полимера, полученного при полимеризации в мезоморфном состоянии, по-видимому, обусловлена большей величиной лабильных заготовок в смектических слоях мезоморфной фазы, по сравнению с лабильными заготовками, возникающими при плавлении мономера или на границе раздела твердой и жидкой фаз при добавлении к *n*-МАОБК гептана.

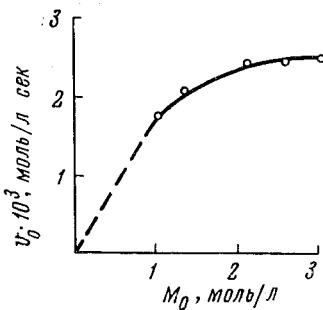


Рис. 3

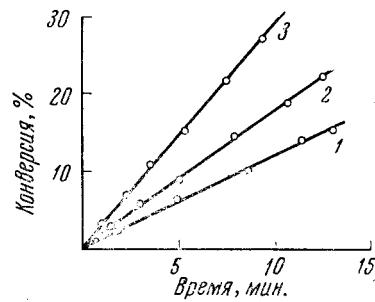


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации *n*-метакрилилоксибензойной кислоты в жидкокристаллическом состоянии от начальной концентрации мономера (M_0). Температура полимеризации — 110°, концентрация инициатора — 0,05 моль/л

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации *n*-метакрилилоксибензойной кислоты при концентрациях перекиси третичного бутила 0,0125 (1), 0,025 (2) и 0,05 (3) моль/л

При 136° эквимолекулярная смесь мономера и *n*-ЦОБК переходит в жидкое состояние. Скачкообразное изменение фазового состояния смеси оказывает существенное влияние на процесс полимеризации. Молекулярный вес полимера резко уменьшается до $4 \cdot 10^4$, т. е. до значения, получаемого в случае жидкофазной полимеризации при 145°. Конверсия мономера также далека от полной, что объясняется термодинамикой полимеризации в жидкой фазе.

Наблюдаемое практически полное превращение мономера в полимер при полимеризации в жидкокристаллическом состоянии (94—95%) свя-

Зависимость конфигурационного состава полимера от температуры

Темпера- тура поли- мериза- ции, °С	Полимеризация <i>n</i> -МАОБК					
	в жидкой фазе			в жидкокристалле		
	изо-	гетеро-	синдио-	изо-	гетеро-	синдио-
0	6,2	18,8	75,0	—	—	—
40	7,0	23,3	69,7	—	—	—
90	8,2	28,8	63,0	8,0	44,0	48,0
110	8,7	30,1	61,2	8,0	45,0	47,0
130	—	—	—	8,0	45,0	47,0

зано с термодинамическим состоянием системы. Независимость скорости роста макромолекул от концентрации мономера (рост макромолекул происходит в заготовках, где концентрация мономера постоянна) обуславливает 100%-ную конверсию при любой температуре ниже предельной температуры полимеризации.

Действительно, если при полимеризации в жидкой фазе справедливо: $k_p[M]_e = k_d$, то константа равновесия k_p определяется равновесной концентрацией мономера или точнее его активностью $K = k_p / k_d = [M]_e^{-1}$.

При полимеризации в жидкокристаллическом состоянии условие равновесия записывается следующим образом:

$$k_p[m_0][A] = k_p'[A] = k_d[A],$$

где k_p' — приведенная константа скорости роста в лабильной заготовке — смектическом слое; $[A]$ — концентрация активных центров; $[m_0]$ — концентрация мономера в лабильной заготовке, являющаяся постоянной.

Окончательно имеем: $k_p' = k_d$.

Таким образом, при всех значениях температуры ниже предельной равновесие будет полностью сдвинуто в сторону образования полимера. В случае реализации жидкого кристалла, структура которого изображена на стр. 2592, понятие активности в термодинамическом смысле до некоторой степени теряет свой физический смысл. Строгое рассмотрение структуры жидкого кристалла на молекулярном уровне не позволяет даже отдельный смектический слой рассматривать как гомогенную систему. Мономер как бы выделяется в отдельную фазу, представляющую монослой. В связи с этим, рассматриваемый случай можно сравнивать с блочной полимеризацией, когда полимер не растворим в мономере.

Анизотропное расположение мономерных единиц в жидкокристаллическом состоянии должно оказывать существенное влияние и на структуру образующегося полимера. С целью исследования микротактичности образцов поли-*n*-МАОБК, полученных в жидкой и мезоморфной фазах, полимер путем полимераналогичных превращений переводили в полиметилметакрилат. Структуру полученного полиметилметакрилата исследовали при помощи ядерного магнитного резонанса [5].

При жидкофазной полимеризации образуется полимер с преобладанием синдиотактической структуры, причем с ростом температуры полимеризации уменьшается доля синдиотактических триад в полимере. При полимеризации в жидкокристаллическом состоянии структура образующегося полимера не зависит от температуры полимеризации во всем интервале температур существования мезоморфной фазы. Температурная зависимость конфигурационного состава полимеров, полученных при полимеризации в жидкой фазе и в жидкокристалле, приведенная в таблице, позволяет определить разницу энергии и энтропии активации элементарных актов роста при образовании полимера с различной конфигурацией мономерных звеньев. На рис. 5 приведена зависимость величины $\ln \frac{\sigma}{\sigma - 1}$ от обратной температуры, где σ — вероятность присоединения мономерного звена в той же конфигурации, что и предпоследнее звено.

Разница энергии и энтропии активации между изо- и синдио-присоединением мономерного звена к активному центру в случае жидкофазной полимеризации составила: $\Delta[\Delta H^+] = 1025 \text{ ккал/моль}$, $\Delta[\Delta S^+] = -0.5 \text{ ккал/моль} \cdot ^\circ\text{C}$.

При полимеризации в жидкокристаллическом состоянии соответствующие величины равны $\Delta[\Delta H^+] = 0$, $\Delta[\Delta S^+] = 0.8 \text{ ккал/моль} \cdot ^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Полимеризация *n*-метакрилилоксibenзойной кислоты в жидкокристаллическом состоянии существенным образом отличается от полимеризации в обычных изотропных средах.

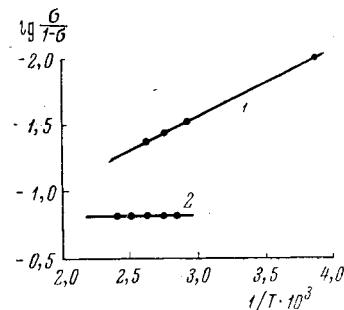


Рис. 5. Зависимость величины $\ln \frac{\sigma}{\sigma - 1}$ от обратной температуры:

1 — полимеризация *n*-МАОБК в растворе ДМФА; 2 — полимеризация *n*-МАОБК в жидкокристалле

2. Благоприятные кинетические условия образования макромолекул *p*-метакрилиоксibenзойной кислоты в мезоморфном состоянии обусловлены анизотропным расположением мономерных единиц в смектических слоях, моделирующих лабильные заготовки.

3. Молекулярная структура мезоморфной фазы создает также благоприятные термодинамические условия образования макромолекул. При всех температурах ниже предельной, наблюдается практически полное превращение мономера в полимер, что невозможно при гомогенной полимеризации в растворе.

4. Образцы поли-МАОБК, полученные в смектической форме жидкого кристалла и в жидкой фазе, характеризуются различной микротактичностью. Отсутствие температурной зависимости коэффициента гетеротактичности полимера, полученного в мезоморфном состоянии, обусловлено либо большой вероятностью возникновения горячих радикалов в жидким кристалле, либо самой структурой мезофазы.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
2. Ю. Б. Америк, М. И. Константинов, Б. А. Кренцель. Высокомолек. соед., A9, 2236, 1967.
3. G. M. Venet, B. Jones, J. Chem. Soc., 1939, 420; G. W. Gray, B. Jones, J. Chem. Soc., 1953, 4179.
4. М. И. Шахаронов. Введение в молекулярную теорию растворов, Изд-во техн.-теор. лит., 1956.
5. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 46, 59, 1960.

POLYMERIZATION OF *p*-METHACRYLYLBENZOIC ACID IN LIQUID CRYSTALLINE STATE

*Yu. B. Amerik, I. I. Konstantinov, B. A. Krentsel,
E. M. Malakhaev*

Summary

Polymerization of *p*-methacrylylbenzoic acid in liquid crystalline state (mixture of *p*-methacryloxybenzoic and *p*-cetoxybenzoic acids) has been studied. The polymerization rate and molecular weight are much higher than at usual liquid-phase polymerization. Kinetic dependences are also quite different namely the reaction order with respect to initiator is equal to 0,69, to monomer is varied with composition and at Mo 1,2—2,5 mol/l is close to 0. Molecular structure of mesomorphic phase provides favourable thermodynamic conditions for polymerization. At all temperatures below ceiling temperature practically complete conversion to polymer occurs unlike homogeneous polymerization in solution. Mesomorphic phase also considerably effects microstructure of the rising polymer.