

УДК 541.64:542.952/954:539.2

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В АНИЗОТРОПНЫХ СРЕДАХ И  
В УСЛОВИЯХ МАЛЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк*

В процессах радикальной полимеризации существенное значение имеет создание условий, обеспечивающих достижение определенных соотношений констант скоростей роста и обрыва цепей и их контроль во времени. Вероятность обрыва кинетической цепи при радикальной полимеризации при соизмеримых количествах активных частиц — радикалов и молекул мономера — на несколько порядков выше, чем рост цепи. Поэтому для развития достаточно длинных кинетических цепей используются крайне низкие концентрации активных частиц. Стационарная концентрация активных центров на 8—9 порядков ниже концентрации молекул мономера, за счет чего и образуются достаточно длинные цепи. Однако во многих случаях сродство радикалов роста в разбавленных растворах по отношению друг к другу настолько велико, что и при этих стационарных концентрациях активных центров невозможно получение полимеров желаемого молекулярного веса. Тем не менее, ситуация не столь безнадежна, так как цепная природа и высокая молекулярная масса возникающих молекул полимера, снижение их подвижности в вязких средах, способность к кооперативному взаимодействию обусловливает значительное снижение константы скорости обрыва цепи по сравнению с низкомолекулярными радикалами.

Еще в 1942 г. Медведевым [1] и Норришем [2] одновременно было открыто явление гель-эффекта, суть которого заключается в снижении как трансляционной, так и сегментальной диффузии макрорадикалов.

В этом случае наблюдается неконтролируемое изменение констант элементарных актов, что приводит к образованию полимеров с весьма широким молекулярно-весовым распределением. Однако, используя определенные приемы, можно добиться существенного и контролируемого изменения скоростей роста и обрыва цепей, реализуя тот же принцип гель-эффекта в микрообъемах.

Такие принципы (снижение подвижности макрорадикалов в объеме или дислокация их в дискретных микрореакторах) полностью или частично реализуются в дисперсионной, суспензионной и эмульсионной полимеризации. Следует отметить особую роль жидкокристаллических слоев эмульгатора в эмульсионной полимеризации, на которую было обращено внимание в обзорном докладе Медведева [3].

Существенный интерес представляет исследование полимеризационного процесса и в системах, где сам мономер находится в мезоморфном состоянии. В подобных средах можно ожидать не только снижения константы скорости обрыва цепи, но и увеличения константы скорости роста цепи вследствие организации молекул мономера.

Реализация полимеризационного процесса в жидких кристаллах позволяет использовать обычные радикальные инициаторы и избежать ряда неблагоприятных кинетических и термодинамических эффектов, обычно воз-

никающих при полимеризации в наиболее упорядоченном состоянии мономерного вещества — в истинном кристалле. К такого рода эффектам можно отнести разрушение кристаллической решетки мономера при образовании полимерной фазы, термодинамическую неустойчивость образующейся

макромолекулы, «растянутой» в кристаллической решетке мономера, захват активных центров дефектами кристалла и т. п.

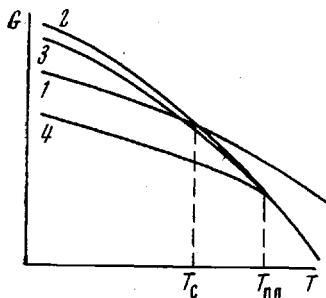


Рис. 1

Рис. 1. Изменение свободной энергии  $G$  от температуры (пояснение кривых см. текст)

Рис. 2. Термограмма смеси нонилоксибензойной (1 моль) и метакрилилоксибензойной (0,5 моль) кислот

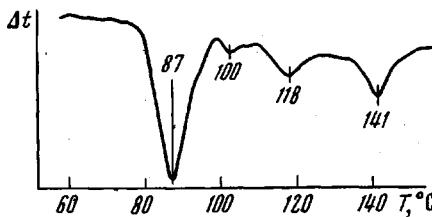


Рис. 2

В нашей лаборатории в течение ряда лет изучались процессы радикальной полимеризации как в условиях анизотропного (мезоморфного) состояния мономерного вещества, так и при самоорганизации растущих макrorадикалов во внутримолекулярные жидкокристаллические структуры и стереокомплексы.

### Полимеризация в различных формах жидких кристаллов

**Полимеризация в смектической форме жидкого кристалла.** В работах [4–8] сообщалось о полимеризации в наиболее организованной форме жидкого кристалла — смектической, характеризующейся ориентационным и координационным порядками. Жидокристаллическая фаза образовывалась при смешении мономера — *n*-метакрилилоксибензойной кислоты (МАОБК) с цетилоксибензойной (ЦОБК). Особенности полимеризации МАОБК в смектической форме жидкого кристалла в сравнении с полимеризацией в изотропной среде кратко можно охарактеризовать следующим образом: 1) значительно возрастает скорость полимеризации (в 5–6 раз) и увеличивается молекулярный вес полимера (в 10 раз); 2) скорость полимеризации не изменяется с глубиной конверсии вплоть до 70 %-ного превращения и незначительно зависит от начальной концентрации мономера ( $[M_0] > 0,25$  моль/л); 3) порядок реакции полимеризации по инициатору равен 0,7; 4) термодинамическое равновесие реакции полимеризации полностью сдвинуто в сторону образования полимера и равновесная концентрация мономера  $[M_e] \approx 0$  во всем температурном интервале существования жидкого кристалла ( $85$ – $131$ °).

В случае полимеризации в изотропной среде  $[M_e]$  изменяется в пределах 0,065–0,508 моль/л при соответствующем изменении температуры от 80 до 125°.

На первый взгляд несколько неожиданным является факт сдвига термодинамического равновесия в сторону образования полимера в жидкких кристаллах. Действительно, как было показано, перевод мономера в кристаллическое состояние должен снижать термодинамическую вероятность возникновения макромолекул [9]. На рис. 1 схематически приведены изменение свободной энергии полимера (кривая 1), а также мономеров, один из которых остается только в жидкком состоянии (кривая 2) в рас-

сматриваемом интервале температур (например, остается в состоянии переохлаждения), другой переходит в жидкокристаллическое состояние (кривая 3) и третий — в кристаллическое (кривая 4). Рассмотренные зависимости относятся к случаю, когда температура фазового перехода выше предельной температуры полимеризации  $T_c$ . Из приведенного рисунка видно, что чем меньше наклон кривой, тем ниже предельная температура поли-

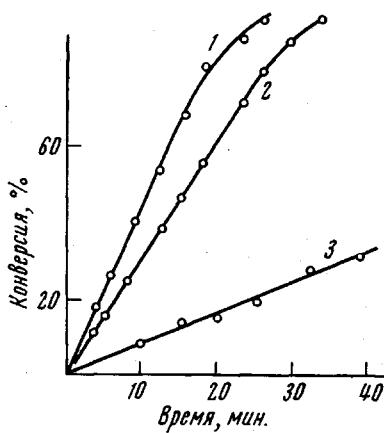


Рис. 3

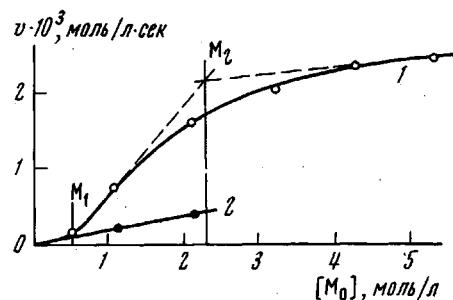


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации МАОБК при 110°: 1 — нематическое состояние, смесь МАОБК + НОБК (0,5 : 1), [I] = 0,011 моль/моль НОБК; 2 — смектическое состояние, смесь МАОБК + ЦОБК (0,5 : 1), [I] = 0,011 моль/моль ЦОБК; 3 — в растворе диметилформамида, [M<sub>0</sub>] = 1,27, [I] = 0,030 моль/л

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации МАОБК от начальной концентрации в смеси с НОБК, 110°, [I] = 0,011 моль/моль НОБК (1), и в растворе диметилформамида, [I] = 0,03 моль/л (2)

меризации. Наклон кривой в каждой точке определяет абсолютное значение энтропии с обратным знаком

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -|S| \quad (1)$$

Следовательно, чем в большей степени снижается энтропия мономера при кристаллизации, т. е. чем жестче молекулы мономера закреплены в узлах кристаллической решетки, тем в большей степени снижается верхняя предельная температура полимеризации.

В случае перехода изотропной жидкости — жидкого кристалла, изменение энтропии существенно меньше, чем в случае перехода жидкость — кристалл, и поэтому перевод мономера в жидкокристаллическое состояние должен сопровождаться незначительной депрессией величины  $T_c$ . Величины [M<sub>e</sub>] должны незначительно превышать соответствующие значения, наблюдаемые при полимеризации в изотропном состоянии. В действительности [M<sub>e</sub>]<sub>изотр</sub> превышает [M<sub>e</sub>]<sub>мео</sub>, что, по-видимому, обусловлено микрогетерофазностью жидких кристаллов на молекулярном уровне [4].

Не исключено, что обнаруженный факт отсутствия способности к полимеризации МАОБК в кристаллическом состоянии обусловлен термодинамическими причинами, вызванными жесткой фиксацией молекул в узлах кристаллической решетки.

**Полимеризация в нематической форме жидкого кристалла.** Как известно, нематическая форма жидкого кристалла характеризуется наличием лишь ориентационного порядка [10]. Для удобства и корректности сравнения процессов полимеризации в смектическом и нематическом состояниях в качестве мономера также использовалась МАОБК [11, 12].

Как видно из термограммы, приведенной на рис. 2, смесь МАОБК с нонилоксибензойной кислотой [НОБК] существует в смектическом состоянии при 87—100° и нематическом — при 100—141°. Небольшой эндотерми-

ческий пик при  $118^\circ$  не удалось идентифицировать. Не исключено, что появление этого пика объясняется переходом одной нематической формы в другую.

Скорость полимеризации в нематической форме жидкого кристалла в несколько раз превышает скорость полимеризации в изотропном состоянии (рис. 3). Возрастание скорости полимеризации сопровождается образованием высокомолекулярного полимера  $M_w = 1 - 1,5 \cdot 10^6$  в отличие от полимеризации в изотропном растворе ( $M_w = 5 \cdot 10^4$ ) [7, 8].

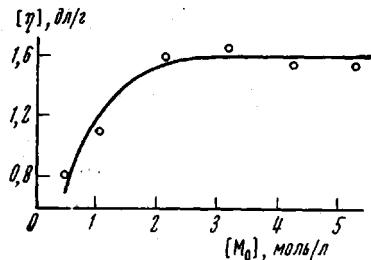


Рис. 5

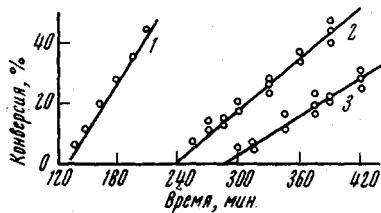


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $[\eta]$  полимера от начальной концентрации МАОБК при полимеризации в смеси с НОБК;  $[I] = 0,011$  моль/моль НОБК,  $110^\circ$

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации МАОБК в присутствии стабильного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиридин-1-оксида: 1 — в растворе диметилформамида;  $[M_0] = 1,27$ ,  $[I] = 0,03$ ,  $[инг] = 0,003$  моль/л; 2 — смесь МАОБК + НОБК (0,5 : 1),  $[I] = 0,011$ ,  $[инг] = 0,0011$  моль/моль НОБК; 3 — смесь МАОБК + ЦОБК (0,5 : 1),  $[I] = 0,011$ ,  $[инг] = 0,0011$  моль/моль ЦОБК,  $110^\circ$

Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации мономера приведена на рис. 4. При  $[M_0] < 0,4$  моль/л скорость полимеризации практически не отличается от скорости процесса в изотропной среде. Порядок реакции по мономеру близок к единице. Однако в интервале начальных концентраций от 0,6 до 2,3 моль/л скорость полимеризации и порядок реакции по мономеру резко возрастают и являются функцией концентрации мономера. Наконец, при концентрациях мономера выше 2,3 моль/л абсолютное значение скорости полимеризации стремится к постоянному пределу. Характеристическая вязкость образующегося полимера также возрастает с увеличением концентрации мономера, достигая предельного значения при  $[M] > 1,2$  моль/л (рис. 5). Порядок реакции полимеризации по инициатору равен 0,6, что, по-видимому, связано с гибелю части растущих макрорадикалов по мономолекулярному механизму.

Все эти отмеченные особенности реакции могут объясняться следующими структурно-кинетическими факторами. Во-первых, согласно ряду экспериментальных данных, жидкие кристаллы состоят из дискретных роев, каждый из которых содержит  $10^4 - 10^5$  молекул мономера. Следовательно, число роев составляет  $10^{18} - 10^{19}$  на моль жидкого кристалла. Используемая обычно стационарная концентрация активных центров на 9—10 порядков ниже возможного числа роев и вероятность попадания двух радикалов в рой достаточно мала. Радикал, попадая в рой, являющийся своеобразным микрореактором, инициирует рост цепи. После исчерпания мономерного вещества радикал может остаться в рое (степень полимеризации — величина того же порядка, что и число молекул в рое). Следовательно, хотя захваченный макрорадикал и не погибает «физически» в реакциях рекомбинации или диспропорционирования, он не способен в дальнейшем участвовать в реакциях роста или обрыва цепи. Во-вторых, структура роев должна определенным образом зависеть от состава смеси. По существу жидкие кристаллы с достаточным основанием можно рассматривать как частный случай строгого регулярных растворов, состоящих

из двух компонентов  $X_1$  — МАОБК и  $X_2$  — НОБК. Согласно решеточной теории Гугенгейма, ориентационный эффект, характеризующий упорядоченное расположение одного из компонентов смеси будет максимальным при составах, близких к эквимолекулярным, и выражается следующим образом [13]:

$$\Delta S_m^{\text{exp}} = -N X_1^2 X_2^2 \omega^2 / z k T^2, \quad (2)$$

где  $N$  — число частиц в системе,  $\omega$  — энергия взаимообмена,  $z$  — координационное число квазирешетки,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура,  $X_1$  и  $X_2$  — мольные доли МАОБК и НОБК в смеси соответственно, и достигает максимального значения при соотношении компонентов, близком к эквивалентному.

Таким образом, предполагая, что реакция обрыва в роях нематического жидкого кристалла может протекать как по мономолекулярному ( $v_0 = k_2[R]$ ), так и по бимолекулярному механизму ( $v_0 = k_1[R']^2$ ), и, что структура роеv, способная оказывать влияние на скорость роста, зависит от концентрации мономера, уравнение для общей скорости полимеризации в нематическом жидкокристаллическом кристалле можно записать следующим образом:

$$v = k_p(M) \cdot [M] \left\{ \left[ \left( \frac{k_2^2}{k_1} \right)^2 + 4 \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_1} \right]^{0.5} - \frac{k_2}{k_1} \right\}, \quad (3)$$

где  $k_p(M)$  — константа скорости реакции роста цепи в общем случае, являющаяся функцией концентрации мономера,  $k_{\text{ин}}$  — константа скорости инициирования,  $[I]$  — концентрация инициатора.

При малых значениях  $[M]$  ( $< 0.4$  моль/л)  $k_p = \text{const}$  и близка по абсолютному значению к величине, определенной для полимеризации в изотропной жидкости. Сам факт наличия анизотропии в рое при малых концентрациях мономера ни в коей мере не обеспечивает строгой взаимной ориентации молекул мономера, который в действительности беспорядочно распределен по объему роя (ориентационный эффект близок к нулю). При концентрации  $0.6 < [M] < 2.3$   $k_p$  зависит от концентрации мономера в системе. Это приводит к возрастанию скорости роста цепи. Дальнейшее постоянство скорости при  $[M] > 2.3$  моль/л ( $X_1/X_2 > 1$ ) обусловлено завершением процесса образования димерных комплексов МАОБК и НОБК ( $X_1 \cdots X_2$ ), участвующих в образовании жидкокристаллических полимерных слоев и ответственных за быстрый рост полимерных цепей [6].

При дальнейшем добавлении мономера (сверх эквимолекулярного количества) МАОБК может хаотично распределяться вне этих лабильных слоев (например, в межроевом пространстве) и полимеризоваться с гораздо меньшей скоростью. Наконец, при увеличении концентрации мономера  $[M] > 4$  моль/л) избыток последнего переходит в кристаллическое состояние. В этом случае уравнение, описывающее общую скорость полимеризации, можно записать следующим образом:

$$\bar{v} = \{k_p[X_1 \cdots X_2] + k_p''[M - X_2]\}A^*, \quad (4)$$

где  $A^*$  — концентрация активных центров,  $k_p$  — константа скорости роста при полимеризации димерного комплекса  $[X_1 \cdots X_2]$ , концентрация которого в системе постоянна,  $k_p''$  — константа скорости роста при полимеризации избыточного относительно эквимолекулярного количества МАОБК. При очень высоких концентрациях мономера  $k_p''$  стремится к нулю.

Так как при  $[M] > X_2$  величина  $[X_1 \cdots X_2]$  постоянна, выражение (4) можно представить в следующем виде:

$$v = k^{\alpha\Phi} A^* + k_p''(M - X_2)A^*. \quad (5)$$

Учитывая, что второе слагаемое намного меньше первого, становится понятной независимость скорости полимеризации от начальной концентрации мономера.

Вообще полимеризацию в жидкких кристаллах правомерно в известной степени сравнивать с полимеризацией в эмульсиях, хотя между этими двумя процессами есть и существенные различия. В случае эмульсионной полимеризации константа скорости взаимодействия макрорадикалов с первичными радикалами намного (на несколько порядков) превышает константу скорости присоединения молекул мономера к макрорадикалам.

В силу этого каждый нечетный радикал, попадающий в мицеллу, инициирует рост цепи, а каждый четный немедленно обрывается ее. Напротив, в роях мезоморфной фазы скорость взаимодействия частиц определяется не их реакционной способностью, а в значительной степени взаимным расположением частиц, т. е. внутренней структурой роеов. Поэтому «встреча» и взаимодействие растущего макрорадикала с другим радикалом роста происходит только после исчерпания в актах роста мономерного вещества, разделяющего два активных центра.

Следует заметить, что в настоящее время вопрос существования роеов в мезоморфной фазе дискутируется, хотя и имеется много экспериментальных данных, подтверждающих их существование. В этой связи необходимо иметь в виду, что образование полимерного вещества непосредственно в процессе полимеризации может приводить к существенной стабилизации роеов в жидким кристалле.

Нам удалось определить скорость инициирования и тем самым величины отношения  $k_p/k_i^n$  при полимеризации в смектическом, нематическом и изотропном состояниях. Кривые полимеризации и соответствующие величины индукционных периодов приведены на рис. 6 [14].

Различным углам наклона кинетических кривых, относящихся к смектическому, нематическому и изотропному состояниям, трудно пока дать однозначное объяснение. Интересно отметить, что в процессе определения скорости инициирования с использованием в качестве ингибитора азотокислого радикала, наблюдалось существенное влияние структуры мезоморфной фазы на форму и разрешение сигнала ЭПР. На рис. 7 приведены спектры ЭПР 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила в изотропном растворе, жидкокристаллическом и кристаллическом состояниях. Использование жидкких кристаллов в качестве анизотропной «матрицы» при исследовании парамагнитных веществ методом ЭПР может дать ценную информацию как о строении этих веществ, так и о структуре самих жидкких кристаллов.

Определенные на основании приведенных выше данных скорости инициирования уменьшаются в ряду:

$$v_{\text{изотр}}^{\text{изотр}} (3,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}) > v_{\text{изотр}}^{\text{нем}} (2,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}) \\ > v_{\text{изотр}}^{\text{смек}} (1,82 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})$$

Используя полученные значения скоростей инициирования, а также значения общих скоростей полимеризации в соответствующих состояниях ( $v_{\text{изотр}} = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ,  $v_{\text{нем}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $v_{\text{смек}} =$



Рис. 7. Спектры ЭПР 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила в растворе бензола (a); в смектическом (b) и кристаллическом состояниях (c) при 20°

$= 6,35 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1} \cdot$  сек $^{-1}$ ), получим следующие соотношения:

$$(k_p/k_0^{0,7} = 26,2)_{\text{смект}} > (k_p/k_0^{0,6} = 5,6)_{\text{нem}} > (k_p/k_0^{0,5} = 1,7 \cdot 10^{-1})_{\text{изотр}}$$

На основании этого неравенства можно утверждать, что в смектическом и нематическом состояниях параметр  $k_p / k_0$ , характеризующий кинетические условия продолжения полимерных цепей, существенно превышает соответствующую величину для изотропного раствора. Следует заметить, что определение абсолютного вклада в общую скорость полимеризации процессов роста и обрыва цепей в жидкокристаллическом состоянии требует прямого определения соответствующих констант. Методы определения этих констант, обычно используемые в случае полимеризации в изотропных средах, оказались непригодными. В этом отношении, безусловно, заслуживает внимания оптический метод исследования процесса полимеризации в тонких слоях жидких кристаллов, предложенный С. Я. Френкелем [15].

Некоторым косвенным подтверждением возрастания скорости роста в мезоморфном состоянии могут являться данные по сополимеризации МАОБК [1] со стиролом [2] в жидком кристалле и в растворе диметилформамида (ДМФА). Скорость сополимеризации в жидком кристалле выше, чем в жидкой фазе и является функцией состава мономерной смеси. Константы сополимеризации в жидкой фазе  $r_1 = 0,84$  и  $r_2 = 0,13$ , а в жидком кристалле соответственно 1,24 и 0,34. Обогащение сополимера МАОБК и появление коротких блоков, состоящих из ее звеньев, может быть обусловлено увеличением константы скорости роста в роях мезоморфной фазы [16].

**Полимеризация в предпереходном состоянии.** Термотропные жидкие кристаллы реализуются при плавлении некоторых кристаллических веществ. Однако возможны и другие методы образования жидких кристаллов, например лиотропные жидкие кристаллы возникают при добавлении воды к мылам, синтетическим полипептидам, вирусу табачной мозаики и т. п. В общем метод получения жидких кристаллов при добавлении любого растворителя можно назвать сольватропным. Используя такой сольватропный способ, нам удалось при добавлении ДМФА к смеси НОБК и МАОБК получить жидкий кристалл при более низких температурах по сравнению с соответствующим термотропным жидким кристаллом. Изучение полимеризации МАОБК в сольватропных жидких кристаллах, содержащих различные количества ДМФА, позволяет изменять подвижность и взаимную ориентацию молекул мономера в более широких пределах, а также реализовать так называемое предпереходное состояние, природа которого будет рассмотрена ниже.

Зависимость скорости полимеризации МАОБК от начальной концентрации мономера аналогична такой же зависимости для случая полимеризации в жидком кристалле (рис. 8). Это несколько удивительно, так как при  $[M] < 2$  моль/л система переходит в изотропное состояние. Несмотря на то, что смесь в интервале концентраций мономера от 1 до 2 моль/л изотропна, скорость полимеризации и молекулярный вес образующегося полимера (рис. 9) практически не отличаются от соответствующих значений, характерных для полимеризации в жидком кристалле. Во всяком случае, скорость полимеризации в чистом ДМФА в таких же условиях значительно ниже. Скорость обрыва цепей не должна существенно уменьшаться в такой изотропной среде, так как добавление НОБК не изменяет вязкости изотропной среды. Скорость инициирования при этом также практически не изменяется. Наблюдаемый эффект сохранения благоприятных кинетических условий и образования высокомолекулярного полимера может быть, по-видимому, объяснен возрастанием скорости роста цепи в подобном предпереходном состоянии по следующим причинам.

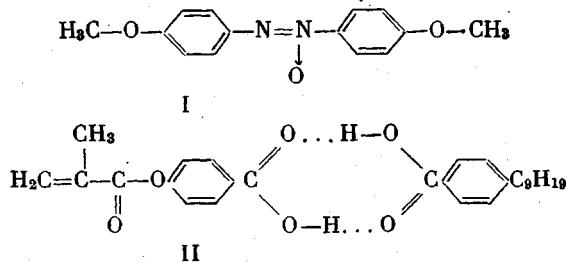
Малый тепловой эффект фазового перехода жидккий кристалл — изотропная жидкость благоприятствует возникновению гетерофазных флюктуаций, вероятность которых, согласно теории Я. И. Френкеля, следующим образом связана с тепловым эффектом фазового перехода [17]

$$f_s = C \cdot \exp - \frac{\lambda(T - T_0)}{kT_0^2}, \quad (6)$$

где  $\lambda$  — скрытая теплота фазового перехода,  $T$  — температура образца,  $T_0$  — температура фазового перехода.

Гетерофазные флюктуации могут возникать и в предпереходных состояниях, реализующихся за счет «расторжения» жидкокристаллических структур путем добавки в систему растворителя. С увеличением общей концентрации НОБК (до 2 моль/л) вероятность возникновения гетерофазных флюктуаций в виде зародышей жидких кристаллов будет возрастать, хотя в целом среда будет оставаться изотропной. В жидком кристалле, в свою очередь, гетерофазные флюктуации возникают в виде микрокапель изотропной жидкости.

Таким образом, по обе стороны фазового перехода существует возможность зарождения структурных элементов, ответственных за изменение кинетических условий образования макромолекул по сравнению с жидкофазной полимеризацией, где гетерофазные флюктуации отсутствуют. По-видимому, в образовании гетерофазных флюктуаций принимают участие те же молекулярные единицы, что и в случае жидкого кристалла — димерный комплекс кислот (II), сходных по строению с молекулой классического представителя жидких кристаллов — *n*-азоксианизола (I)



Экспериментальное подтверждение существования гетерофазных флюктуаций вообще и для использованных в данной работе соединений, в частности, было дано В. Н. Цветковым с сотр. [18].

Примечателен тот факт, что кинетические эффекты, обусловленные структурированием системы, проявляются лишь в том случае, если сам мономер является компонентом, активно участвующим в образовании жидкокристаллических зародышей или взаимодействует с молекулами, принимающими участие в их образовании. Если мономер не обладает структурными элементами, необходимыми для образования жидких кристаллов и не способен образовывать димерные формы с НОБК, то само наличие зародышей новой фазы, содержащей только молекулы НОБК, не вызовет никаких кинетических эффектов. Действительно, метилметакрилат (ММА) не существует в жидкокристаллическом состоянии и не способен образовывать димер с НОБК. Вследствие этого скорости полимеризации MMA в ДМФА и в смеси ДМФА + НОБК практически не отличаются (рис. 8), и порядок реакции полимеризации по мономеру близок к единице во всей области исследованных концентраций.

Таким образом, сравнение экспериментальных данных полимеризации в смектическом, нематическом и предпереходном состояниях с процессом образования макромолекул в изотропном растворе показывает, что определенное влияние на кинетику реакции оказывает не только «сорт» организации мономерного вещества, но и непрерывный переход одной формы фа-

зового состояния вещества в другую. Жидкие кристаллы и соответствующая предпереходная область являются примерами равновесных макросостояний, характеризующихся наличием фазовых переходов изотропная жидкость — жидкий кристалл в микрообластях всего образца в течение неограниченного промежутка времени в отличие от перехода кристалл — изотропная жидкость. В процессе этих флюктуирующих локальных фазовых переходов молекулы проходят огромный набор состояний, характеризующихся различными степенями ориентации и подвижности. И только определенный ряд этих состояний, иногда называемых лабильными заго-

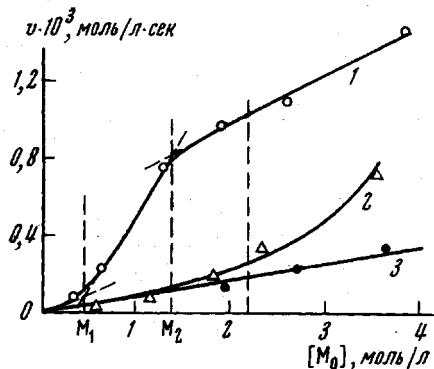


Рис. 8

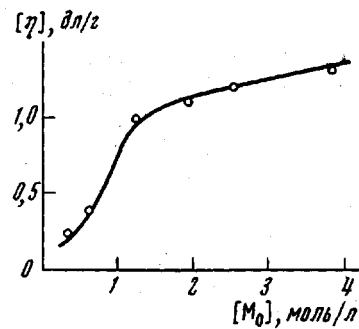


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации мономера при 90°,  $[I] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л:  
1 — смесь МАОБК с НОБК и диметилформамидом (НОБК : ДМФА = 1 : 2); 2 — раствор МАОБК в диметилформамиде; 3 — метилметакрилат в смеси с НОБК и диметилформамидом

Рис. 9. Зависимость  $[\eta]$  полимера от начальной концентрации МАОБК при полимеризации в смеси НОБК : ДМФА = 1 : 2;  $[I] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 90°

товками, в наибольшей степени способствует реакциям роста цепей [19]. Следует заметить, что подобный процесс непрерывного плавления и квазикристаллизации будет подвергаться дополнительному возмущению за счет плавления лабильной мезоморфной фазы при присоединении молекул мономера к макрорадикалу, которое сопровождается выделением значительного количества тепла. Не исключено, что анизотропия полимеризационной среды обуславливает анизотропную, направленную передачу энергии на следующую мономерную молекулу в полимономерном комплексе, что и способствует увеличению константы скорости роста полимерной цепи.

Нам представляется, что понятие предпереходных состояний следует рассматривать гораздо шире, чем ограниченную температурную область (10—15°) вблизи температуры фазового перехода изотропная жидкость — жидкий кристалл. Действительно, предпереходное состояние реализуется достаточно широко как в полимеризационных процессах, так и вообще в случае химических реакций, протекающих в переохлажденных и перенасыщенных растворах, на поверхностях различных носителей и т. д.

Полимеризация в холестерической форме жидкого кристалла. Изучалась также полимеризация в холестерической форме жидкого кристалла [14]. Термограмма холестериликрилата (ХА) приведена на рис. 10. При 81° наблюдается переход кристалл — смектическая форма жидкого кристалла; при 94° — переход смектической формы в холестерическую и, наконец, при 120° переход в изотропную жидкость.

Кинетические кривые полимеризации ХА в холестерической форме жидкого кристалла (в смеси с холестерилпропионатом), а также в изотропном растворе толуола приведены на рис. 11 [14]. Скорость полимеризации в жидкокристаллическом состоянии (кривая 1) даже несколько ниже, чем в изотропном растворе (кривая 2). Соответственно уменьшаются значе-

ния характеристической вязкости  $[\eta]$  полимера от 0,14 до 0,07. Хотя холестерическая фаза не оказывает существенного влияния на образование макромолекул, процесс полимеризации сопровождается необычным изменением оптических свойств среды, в частности цвета [20].

Особенно чувствительны к изменению окраски от температуры системы, состоящие из нескольких компонентов. Причем в зависимости от соотношения компонентов в смеси при данной температуре окраска системы также меняется. При полимеризации ХА (20%) в смеси с холестерилолеатом (50%) и холестерилонаатом (30%) при 20° также наблюдается из-

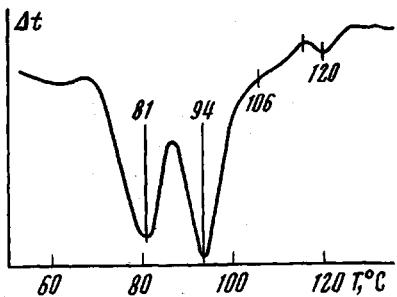


Рис. 10

Рис. 10. Термограмма холестерилацрилата

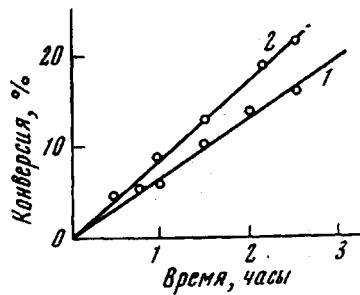


Рис. 11

Рис. 11. Кинетические кривые полимеризации холестерилацрилата при 110°;  $[I] = 0,02$  моль/л:

1 — в растворе толуола;  $[M_0] = 1,64$  моль/л; 2 — в смеси с холестерилпропионатом (в холестерическом состоянии);  $[M_0] = 1,64$  моль/л

менение окраски реакционной смеси с глубиной конверсии. Ниже приведены цвета реакционной смеси в зависимости от степени конверсии.

Степень конверсии, %	0	1,0	1,3	2,0	2,5	4,5
Цвет	зеленый	синий	фиолетовый	красный	розовый	бесцветный

#### Полимеризация в условиях образования жидкокристаллических полимеров и стереокомплексов макромолекул

Как было показано выше, перевод мономерного вещества в мезоморфные полимономерные комплексы — смектические и нематические рои жидких кристаллов — приводит к существенному изменению кинетических условий образования макромолекул.

Несомненно, что состояние и структура растущих макрорадикалов также должны оказывать влияние на процесс образования полимерных цепей.

В связи с этим представляет интерес изучение процессов полимеризации мономеров, содержащих структурные фрагменты, способствующие возникновению жидкокристаллических структур в образующихся макромолекулах за счет кооперативного взаимодействия боковых заместителей.

Активность и поведение макрорадикалов в процессе полимеризации должны также определяться полимер-полимерным взаимодействием основных цепей макромолекул. Примером такого взаимодействия является система изотактический — синдиотактический полиметилметакрилаты, образующая стереокомплекс в различных растворителях.

Полимеризация в условиях образования жидкокристаллических полимеров. Способность к кристаллизации полимеров за счет боковых цепей открывает возможности синтеза истинно жидкокристаллических полимеров. Как было обнаружено [21] и в дальнейшем детально исследовано Н. А. Платэ с сотр. [22], при наличии в боковых заместителях более 10—

12 углеродных атомов полимеры способны образовывать упорядоченные структуры за счет кристаллизации в боковых цепях. Введение таких структурных элементов, как двойная связь в боковую парафиновую цепь, приводит к появлению ярко выраженных жидкокристаллических структур. Например, поливинилолеат в отличие от поливинилстеарата обладает жидкокристаллическим состоянием [23—25]. Однако наибольшей склонностью к образованию жидкокристаллических структур обладают молекулы палочкообразной формы, содержащие обычно два бензольных ядра, разделенных полярной группой [10]. Для получения жидкокристалл-

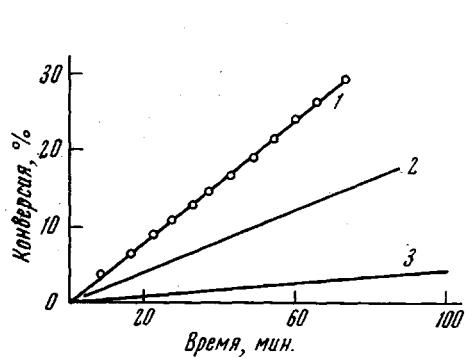


Рис. 12

Рис. 12. Кинетические кривые полимеризации МФЭЦ (1); ЦМА (2) и ММА (3),  $[M] = 0,5$ ;  $[I] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $60^\circ$ . Кривые 2 и 3 построены пересчетом литературных данных

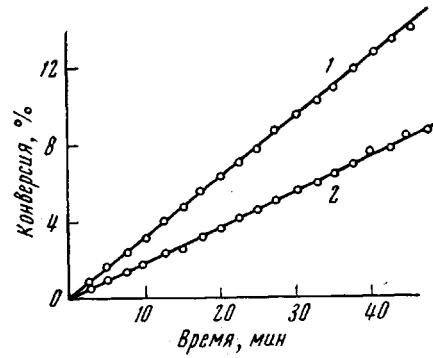
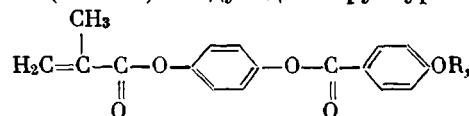


Рис. 13

Рис. 13. Кинетические кривые фотополимеризации МФЭЦ в диоксане (1) и толуоле (2);  $[M_0] = 0,2$  моль/л;  $50^\circ$

лических полимеров и изучения особенностей процесса их образования нами был синтезирован ряд *n*-метакрилилоксибензойных эфиров алко-ксибензойных кислот (МФЭА) следующей структуры:



где  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}; \text{C}_9\text{H}_{18}; \text{C}_5\text{H}_7$ .

Метакрилилоксибензойные эфиры *n*-пентилоксибензойной (МФЭЦ), *n*-нонилоксибензойной (МФЭН) и *n*-пропоксибензойной (МФЭП) кислот не обладают жидкокристаллическим состоянием. При нагревании этих мономеров на воздухе они переходят в изотропное жидкое состояние при  $91, 82$  и  $128^\circ$  соответственно.

Скорость термической полимеризации МФЭЦ и МФЭН как в твердом, так и в изотропном состояниях в присутствии кислорода практически равна нулю. Однако при нагревании мономера в отсутствие кислорода не удается наблюдать фазового перехода кристалл — изотропная жидкость. При температуре на  $0,5$ — $0,6^\circ$  ниже температуры плавления наблюдается взрывная полимеризация этих мономеров. Интересно отметить, что полимеризация ниже температуры плавления наблюдается и в случае бензами-достиrolа [26], молекулы которого по строению практически не отличаются от молекул МФЭА. Пространственная структура этих мономеров имеет много общего со строением молекул типичного представителя жидких кристаллов *n*-азоксианизола. По-видимому, как в случае бензами-достиrolа, так и в случае МФЭА, при температурах, близких к температуре плавления, реализуются состояния, подобные по структуре смектической форме мезоморфной фазы, в связи с чем и выполняются благоприятные условия роста полимерных цепей.

На рис. 12 приведены кривые полимеризации МФЭЦ, цетилметакрилата и MMA в растворе толуола при одинаковых условиях. Как видно из приведенных результатов, скорость полимеризации максимальна в случае МФЭЦ и минимальна в случае MMA. Увеличение скорости полимеризации и отношения  $k_p/k_0^{0.5}$  с возрастанием объема заместителя наблюдалось в ряду алкилметакрилатов от MMA до цетилметакрилата (ЦМА) [27]. Существенное снижение скорости обрыва цепи в ряду этих мономеров объясняется увеличением объема заместителя.

Значительное увеличение общей скорости полимеризации МФЭЦ по сравнению с ЦМА, по-видимому, объясняется еще большим уменьшением скорости обрыва цепи. Снижение скорости обрыва цепи при полимеризации МФЭЦ обусловлено не только объемом боковых заместителей, но и возникновением определенного порядка в боковых группах этих полимеров [28, 29], сохраняющих жидкокристаллические структуры в разбавленных растворах [30]. Макрорадикалы, имеющие подобное жидкокристаллическое «обрамление», крайне медленно взаимодействуют друг с другом, но активны в актах роста [29].

Необходимо отметить, что стабильность образующихся структур и реакционнспособность макрорадикалов по отношению друг к другу в значительной степени зависят от природы используемого растворителя. Вследствие этого скорость полимеризации в диоксане, плохом растворителе по отношению к ПМФЭЦ, существенно выше, чем в растворе толуола, до некоторой степени разрыхляющего жидкокристаллические структуры (рис. 13) [30]. Это является еще одним доказательством значительного влияния жидкокристаллических структур на процесс полимеризации, а не только стерического эффекта заместителя.

Существование макрорадикалов с большим временем жизни (несколько часов при концентрациях полимера в системе  $> 20\%$ ) было доказано прямым экспериментом с помощью метода ЭПР [14]. При переходе к разбавленным растворам, когда макромолекулы можно рассматривать изолированными (третичные структуры отсутствуют), время жизни макрорадикалов хотя и приближается к величинам, характерным для макрорадикалов обычных полимеров ( $\tau = 10^{-1} - 1$  сек.), но все-таки остается аномально большим (порядка 1 мин.) [29].

Полимеризация в условиях образования стереокомплекса макромолекул. Как было показано Каргиным, Кабановым и сотр. [31, 32], достаточно сильные полимер-полимерные взаимодействия оказывают существенное влияние на процесс полимеризации.

Примером специфического взаимодействия полимерных цепей, характеризующихся наличием относительно слабых межмолекулярных сил между мономерными звеньями, является система изотактический ПММА — синдиотактический ПММА (стереокомплекс ПММА) [33]. Выбор подобной системы для изучения влияния добавок полимерных веществ на процесс полимеризации имеет ряд преимуществ по сравнению с другими двухкомпонентными системами взаимодействующих макромолекул. Во-первых, растущие и добавляемые макромолекулы состоят из одинаковых мономерных звеньев. За счет этого исключается влияние химических или других видов взаимодействий мономерных звеньев, различающихся по химическому строению и составу. Во-вторых, образование стереокомплекса в процессе полимеризации не приводит к появлению новой фазы. Это обстоятельство позволяет применять методы определения констант элементарных актов реакции полимеризации, предусматривающие использование безынерционных методов инициирования. В-третьих, появляется возможность оценки специфического влияния изотактических цепей ПММА на полимеризацию MMA путем сравнения с процессом образования макромолекул в присутствии синдиотактического ПММА тех же параметров.

Прежде чем перейти непосредственно к исследованию процесса поли-

меризации MMA в условиях образования стереокомплекса, нами были изучены его поведение и свойства в различных растворителях. Как было обнаружено, температура плавления 5%-ных гелей стереокомплекса зависит от природы растворителя и возрастает в ряду диоксан < бензол < диметилформамид < толуол < *o*-ксилол < trimetilbenzol.

В качестве параметра, характеризующего процесс образования стереокомплекса, использовалась зависимость изменения приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  от времени (рис. 14). Все кривые изменения  $\eta_{sp}/c$  от времени разделяются на два семейства. Кривые, соответствующие  $c > 0,9\%$ , ха-

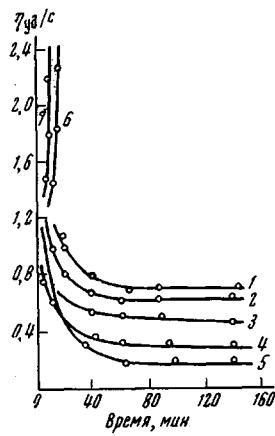


Рис. 14

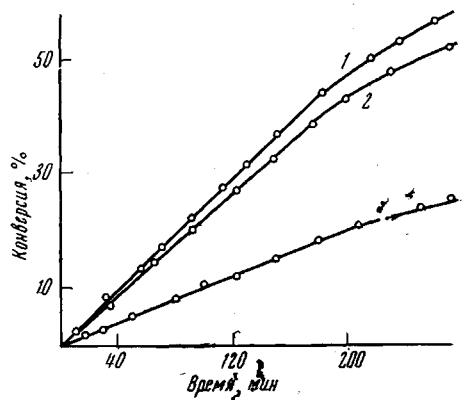


Рис. 15

Рис. 14. Изменение приведенной вязкости от времени, характеризующее образование стереокомплекса в растворе толуола *изо/синдио* = 1:2

Концентрация, %: 1 - 0,35; 2 - 0,4; 3 - 0,45; 4 - 0,5; 5 - 0,75; 6 - 1,0; 7 - 1,1

Рис. 15. Полимеризация MMA в присутствии ПММА при 40°; [MMA] = 4,2; [ДЦГПК] = 0,07 моль/л:

1 - в присутствии атактического; 2 - в присутствии готового стереокомплекса ПММА *синдио/изо* = 2; 3 - изотактического ПММА

теризуются резким возрастанием величины  $\eta_{sp}/c$  от времени. По-видимому, в этом случае образуются рыхлые структуры — пространственные микросетки. В дальнейшем число и размер микрогелей увеличивается и, в конечном счете, образуется трехмерная структурная сетка, заполняющая весь объем. «Узловые точки» в гелях-сетках представляют собой маленькие полимерные кристаллы, связанные между собой отдельными макромолекулами.

В случае низкой концентрации смеси изотактического и синдиотактического ПММА макромолекулы изолированы и их объема недостаточно для построения сетки; образуются плотные упорядоченные частицы, а вероятность возникновения пространственных сеток мала [34]. Данные динамооптических измерений также свидетельствуют о высокой плотности частиц стереокомплекса в разбавленных растворах [35].

Мы изучали процесс радикальной полимеризации MMA в присутствии достаточно высоких концентраций изотактического ПММА (до 4%). На рис. 15 приведены кинетические кривые радикальной полимеризации MMA в присутствии атактического, изотактического ПММА и предварительно полученного стереокомплекса [36]. Как видно из приведенных данных, добавка изотактического ПММА приводит к существенному изменению (увеличению) скорости полимеризации. Если же в систему вводится предварительно приготовленный стереокомплекс и все вакансии на изотактической полимерной матрице заняты, скорость полимеризации не изменяется. Казалось бы, снижение подвижности растущих макrorади-

калов (преимущественно синдиотактической конфигурации), комплексующихся с «мертвыми» изотактическими макромолекулами, должно привести к обратному эффекту — увеличению общей скорости полимеризации. Наблюдаемым эффектам трудно дать какое-либо объяснение на основании совокупности кривых, отражающих зависимость общей скорости полимеризации от различных параметров. Поэтому были определены абсолютные значения констант скоростей инициирования, роста и обрыва цепей.

Было обнаружено, что константы элементарных актов в процессе полимеризации MMA в условиях образования стереокомплекса сильно изменяются с конверсией. Поэтому удалось с определенной достоверностью получить их абсолютные значения только для интервала конверсий 0—2%, для которого их значения можно принять постоянными. При определении констант скоростей роста и обрыва цепей в присутствии изотактического ПММА проводилась сравнительная оценка с соответствующими величинами, полученными при полимеризации в присутствии такого же количества атактического ПММА. Скорости инициирования в присутствии изотактического и атактического полимеров для начальных конверсий ( $<2\%$ ) различаются незначительно и равны соответственно:  $v_{\text{и}} = 9,85 \cdot 10^{-8}$ ,  $v_{\text{и}}^{\text{ат}} = 10,5 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup> (фотоинициированная полимеризация MMA при 25° в ДМФ, концентрация перекиси бензоила 0,0144 моль/л, концентрация вводимого полимера — 0,42 моль/л, ингибитор — 2,2,6,6-тетраметилшиперидин-1-оксил).

Константы скоростей роста и обрыва цепи были определены с помощью метода врачающегося сектора [37]. Порядок реакции полимеризации MMA в присутствии атактического ПММА — 0,51, изотактического — 0,7. Завышение порядка реакции полимеризации в условиях образования стереокомплекса может быть связано с захватом растущих макрорадикалов плотными частицами стереокомплекса, что эквивалентно гибели цепей по мономолекулярному механизму.

Расчет и определение величин  $\tau$ ,  $k_p$ ,  $k_o$  и  $k_x$  проводили по методике, изложенной в работе [37]. Отношение скоростей полимеризации в условиях прерывистого ( $v_{\text{пр}}$ ) и непрерывного облучения ( $v_{\text{непр}}$ ) в зависимости от периода освещения  $T$  приведены в табл. 1.

Определенные значения скоростей инициирования, времени жизни макрорадикалов  $\tau$  и констант элементарных актов скоростей роста ( $k_p$ ) и обрыва ( $k_o$  — бимолекулярный,  $k_x$  — мономолекулярный) приведены в табл. 2.

Увеличение вязкости среды при введении 4% атактического ПММА не приводит к существенному снижению величины константы скорости обрыва (в отсутствие полимерных добавок  $k_o = 2,1 \cdot 10^7$  моль/л·сек). В то время, как при полимеризации в условиях образования стереокомплекса (в

Таблица 1

Зависимость  $v_{\text{пр}}/v_{\text{непр}}$  от  $T$  при полимеризации MMA в присутствии атактического и изотактического ПММА

Полимеризация в присутствии ПММА				Полимеризация в присутствии ПММА			
изотактического		атактического		изотактического		атактического	
$T$	$v_{\text{пр}}/v_{\text{непр}}$	$T$	$v_{\text{пр}}/v_{\text{непр}}$	$T$	$v_{\text{пр}}/v_{\text{непр}}$	$T$	$v_{\text{пр}}/v_{\text{непр}}$
0,08	0,630	0,15	0,699	1,54	0,600	5,00	0,574
0,10	0,631	0,41	0,697	5,02	0,532	7,00	0,540
0,343	0,626	0,91	0,674	12,59	0,505	13,1	0,514
0,600	0,624	1,50	0,650	17,05	0,503	15,00	0,510
1,086	0,618	2,00	0,620				

Таблица 2

Время жизни радикалов и константы элементарных актов при полимеризации MMA в присутствии атактического и изотактического ПММА

ПММА	$\tau$ , сек.	$V_{\text{ин}} \cdot 10^8$ , моль·л <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^6$	$k_p, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_b \cdot 10^7$ , моль·л <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$k_x, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Атактический	0,455	10,5	4,6	202,7	4,6	0
Изотактический	1,19	9,85	7,9	75,4	0,83	0,5

Примечание. [MMA] = 4,2; [ПММА] = 0,42; [ПБ] =  $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

присутствии изотактического ПММА) соответствующая константа уменьшается в несколько раз даже при незначительных степенях конверсии. Снижение константы скорости бимолекулярного обрыва цепи в условиях образования стереокомплекса обусловлено только специфическим взаимодействием изотактических цепей с растущими макрорадикалами. Встреча таких макрорадикалов, прилипших к изотактическим цепям, крайне затруднена, чем и объясняется уменьшение скорости бимолекулярного обрыва цепи в условиях образования стереокомплекса.

Однако суммарная величина скорости обрыва цепей в условиях образования стереокомплекса остается достаточно высокой за счет захвата активных центров компактными агрегатами стереокомплекса, что эквивалентно обрыву цепей по мономолекулярному механизму ( $v_0 = 3,8 \cdot 10^8$  моль/л·сек). Скорость бимолекулярного обрыва цепи в присутствии атактического полимера  $v_0 = 1 \cdot 10^7$  моль/л·сек в два раза выше, чем скорость обрыва в присутствии изотактического полимера ( $v_0 = 5,7 \cdot 10^8$  моль/л·сек).

При полимеризации МАК в присутствии ПМАК при 40°, [МАК] = 6,25; [ДЦГПК] = 0,065 моль/л:

1 — [ПМАК] = 0; 2 — атактическая (2,1 моль/л); 3 — изотактическая ПМАК (2,1 моль/л).

При полимеризации MMA в условиях образования стереокомплекса уменьшается также и константа скорости роста ( $k_p = 79,4$  л/моль·сек) по сравнению с полимеризацией в присутствии атактического ПММА ( $k_p = 202,7$  л/моль·сек).

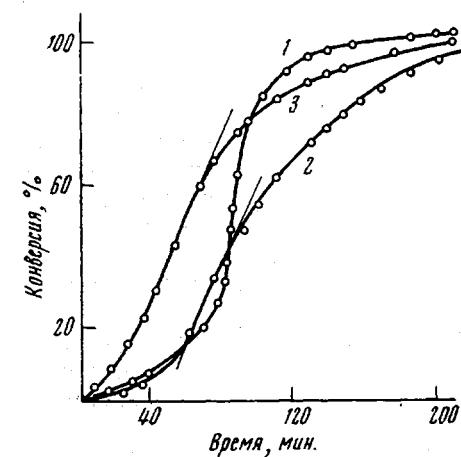


Рис. 16. Полимеризация МАК в присутствии ПМАК при 40°; [МАК] = 6,25; [ДЦГПК] = 0,065 моль/л:

1 — [ПМАК] = 0; 2 — атактическая (2,1 моль/л); 3 — изотактическая ПМАК (2,1 моль/л).

Уменьшение константы скорости роста при полимеризации MMA в присутствии изотактического ПММА может быть вызвано следующими обстоятельствами. При полимеризации MMA в условиях образования стереокомплекса, существуют два вида активных центров: цепи, растущие в растворе, и цепи, растущие в непосредственном контакте с изотактическими цепями. Если рассматривать рост центров второго типа, трудно ожидать какого-либо матричного эффекта (за счет ассоциации изотактических цепей с растущими макрорадикалами), приводящего к увеличению скорости роста. Во-первых, макрорадикал, ассоциированный с другой макромолекулой, менее активен в реакциях роста из-за стерических факторов. Во-вторых, MMA плохой растворитель ПММА и, следовательно, изотактические полимерные цепи сольватируются молекулами растворителя — ДМФА, а не мономером. В процессе анизотропного роста полимерной цепи вдоль изотактических макромолекул, которые окружены

молекулами ДМФА, активный центр (макрорадикал) испытывает мономерный «голод». Образующийся в процессе роста макромолекулы стереокомплекс «выдавливает» мономер практически полностью и в результате этого мономерный голод усиливается в еще большей степени.

По-видимому, скорость бимолекулярного обрыва цепи всегда будет уменьшаться в условиях образования стереокомплекса, возникающего при взаимодействии изотактических и синдиотактических макромолекул иной природы [34]. Однако константа скорости роста может, в ряде случаев, увеличиваться. Например, при полимеризации метакриловой кислоты (МАК) (рис. 16) в присутствии изотактической полиметакриловой кислоты (ПМАК) наблюдается существенное увеличение общей скорости полимеризации. Возрастание общей скорости процесса полимеризации, очевидно, обусловлено увеличением концентрации мономера непосредственно вблизи активного центра за счет образования водородных связей между молекулами мономера и изотактическими полимерными цепями, образующими стереокомплекс с растущими макрорадикалами. В результате общая скорость образования полимера в присутствии изотактических полимерных цепей ПМАК увеличивается в несколько раз по сравнению с полимеризацией МАК при добавлении синдиотактической ПМАК и атактического ПММА.

### Заключение

Проведение радикальной полимеризации в лабильных анизотропных средах: жидких кристаллах, в стероокомплексах макромолекул, в условиях образования полимерных цепей, характеризующихся возникновением мезофазы за счет взаимодействия боковых заместителей, приводит к снижению скорости бимолекулярного обрыва цепи.

В некоторых формах жидкого кристалла и в предпереходном состоянии создаются благоприятные кинетические условия на стадии роста цепей.

Идеальной системой, в предельном случае, являлась бы совокупность дискретных микрореакторов, исключающих взаимодействие дислоцированных в них радикалов роста, при условии сохранения лабильности мономерного вещества, реализуемой при переходе из одной формы состояния вещества в другую.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
27 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, Ж. физ. химии, 17, 391, 1943.
2. R. Norrish, R. Smith, Nature, 150, 336, 1942.
3. С. С. Медведев, Доклад на Всесоюзной конференции по эмульсионной полимеризации, Одесса, июнь, 1969.
4. Ю. Б. Америк, Диссертация, 1966.
5. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
6. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, J. Polymer Sci., C23, 231, 1968.
7. И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A9, 2236, 1967.
8. И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Е. М. Малахов, Высокомолек. соед., A9, 2591, 1967.
9. D. Heijen, H. Geelen, Polymer, 3, 591, 1962.
10. G. W. Gray, Structure and Properties of Liquid Crystals, London, 1962.
11. И. И. Константинов, Ю. Ю. Байрамов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
12. Ю. Б. Америк, Тезисы доклада на Всесоюзном симпозиуме «Структурные проблемы современной химии и физики полимеров», Москва, 1967.

13. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТЛ, 1956.
14. И. И. Константинов, Диссертация, 1970.
15. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., В11, 824, 1969.
16. А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Тезисы доклада на Международном симпозиуме по жидким кристаллам, Западный Берлин, 1970.
17. Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теорет. физ., 9, 952, 1939.
18. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Кристаллография, 13, 290, 1968.
19. В. А. Кабанов, Диссертация, 1966.
20. И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Тезисы доклада на I Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1970.
21. Н. Kaufman, A. Sashen, A. Alfrey, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3190, 1948.
22. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
23. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 165, 1097, 1965.
24. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
25. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, J. Polymer Sci., C16, 1383, 1967.
26. С. Якабхази, Г. Моравец, Н. Морозов, Химия и технол. полимеров, 1964, № 2, 135.
27. Х. С. Багдасарьян, Радикальная полимеризация, изд-во «Наука», 1966.
28. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Торонто, 1968.
29. А. А. Батурина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Тезисы доклада на I Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1970.
30. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2598, 1969.
31. О. В. Каргина, М. В. Ульянова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 340, 1967.
32. Е. Осада, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 194, 2, 1970.
33. W. H. Watanabe, C. F. Ryan, R. C. Eletshen, J. Phys. Chem., 65, 896, 1961.
34. О. В. Орлова, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Г. В. Виноградов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Лейден, 1970.
35. Ю. А. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская, Э. А. Разумовская, Л. М. Шульпина, Высокомолек. соед., А12, 2103, 1970.
36. О. В. Орлова, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 178, 889, 1968.
37. P. Burnett, C. Swain, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2273, 1945.

---

**RADICAL POLYMERIZATION IN ANISOTROPIC MEDIA  
IN CONDITIONS OF WEAK INTERMOLECULAR INTERACTION**

**B. A. Krentzel', Yu. B. Amerik**

Summary

Polymerization in anisotropic media in conditions of weak intermolecular interaction such as in liquid crystals, pretransition state, in conditions where liquid crystalline polymers and stereocomplexes are formed is characterized by high values of total rates of polymerization and of the forming of a high molecular weight polymer (except during the polymerization of cholesteric liquid crystals and stereocomplexes). In all observed cases the kinetic parameter  $k_p/k_t^n$  increases. Favourable conditions to form polymer chains are created by a decrease in the chain termination rate and by increase in the rate of chain propagation.

---