

УДК 541.64.542.952

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИСКОТИЧЕСКОГО МОНОМЕРА В МАССЕ И В РАСТВОРЕ¹

© 1999 г. О. А. Отмахова*, М. А. Коваль*, В. Н. Василенц**,
 Т. И. Юранова**, Р. В. Тальрозе*, Н. А. Платэ*,
 Н. Ringsdorf***, Р. Schuhmacher***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
 117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук
 142432 Московская обл., п/о Черноголовка

***Institute of Organic Chemistry, University of Mainz Becher-Weg 18–20, Mainz, Germany

Поступила в редакцию 13.12.98 г.
 Принята в печать 30.03.99 г.

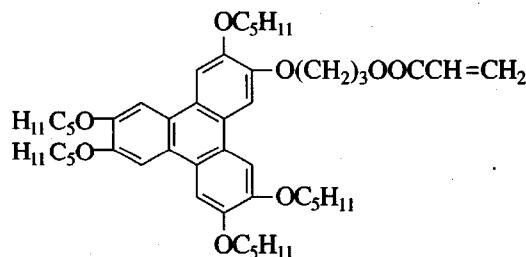
Исследована полимеризация акрилового мономера дискотического строения в массе и в растворе. Установлено, что состав и степень полимеризации акриловых сополимеров на основе дискотического мономера и гидроксиэтилакрилата существенно зависит от состава растворителя. Высказано предположение о том, что присутствие структурных "заготовок" в мономерной системе служит определяющим условием полимеризации мономеров с трифениленовым заместителем, способных к образованию ЖК-фазы дискотического типа.

ВВЕДЕНИЕ

Значительные успехи в области химии ЖК-систем в последние годы связаны, в частности, с синтезом соединений, способных к формированию дискотических мезофаз. К их числу относятся производные трифенилена, дibenзопирена, гексаацилоксибензола, гексаалкинилбензола [1–8] и т.д. Разнообразие в упаковке дискогенных молекул обеспечивает существование дискотических ЖК-фаз различного типа, например, нематическая N_D или колончатые N_C и D_{ho} -фазы. В последнем случае стопки дискогенных молекул образуют колонки, которые в свою очередь плотно упаковываются параллельно друг другу, формируя гексагональную фазу.

К числу уникальных свойств колончатой дискотической мезофазы следует отнести одномерную фотопроводимость, регистрируемую вдоль длинной оси колонок [10–13], и высокую подвижность носителей зарядов, на три порядка превосходящую их подвижность в монокристаллах ароматических соединений. С точки зрения разработки но-

вых полимерных фотопроводников особый интерес представляют ЖК-полимеры дискотического строения, в которых формирование дискотической фазы сочеталось бы со способностью материала в целом к образованию пленок и волокон, а также к фиксации упорядоченной дискотической фазы ниже температуры стеклования T_c . В основе создания ЖК-полимеров дискотического типа [1, 2, 14–18] лежат основные подходы, разработанные ранее для термотропных полимеров, когда мезогенные группы соответствующего строения вводятся в состав либо основных, либо боковых цепей макромолекул. В этой связи целью настоящей работы является исследование возможности получения дискотического полимера гребнеобразного строения в условиях радикальной термической полимеризации мономера

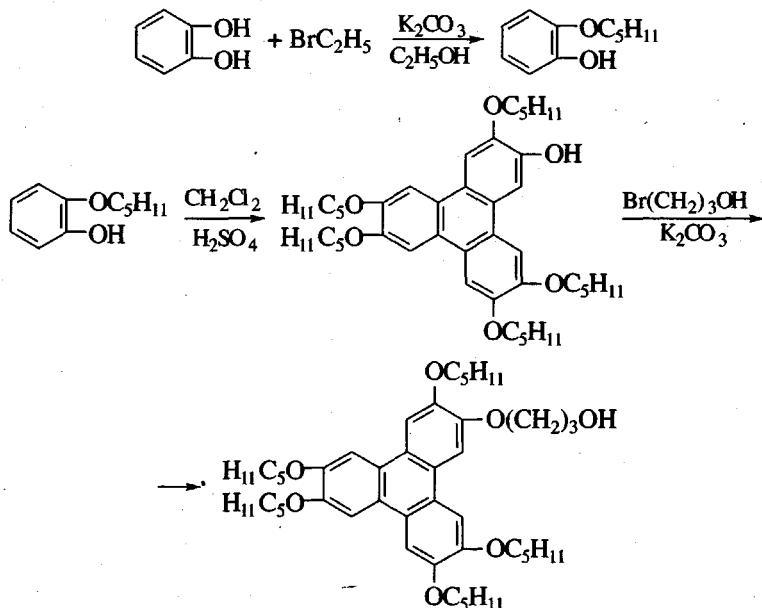


¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32590а и 97-03-32844а).

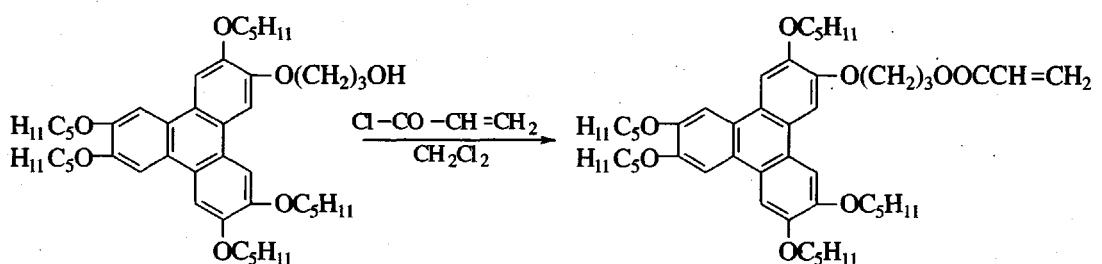
в растворе и его радиационной полимеризации в массе, а также сопоставление структуры и свойств образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер получали по следующей схеме:



Синтез 1-гидрокси-2-пентилоксибензола проводили согласно методике [19] с выходом 85%. 3-Гидроксипропилокси-2,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена (ПТФ-3А) вели по стандартной методике с участием акрилоилхлорида



Выход мономера $T_{\text{пп}} = 68^\circ\text{C}$ и температурой просветления $T_{\text{пр}} = 97.9^\circ\text{C}$ составил 56%. Идентификацию мономера проводили методом ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м. д.) = 7.84 + 7.81 (2×5 , 6Н, Ar-H), 6.42 (д, 1Н, $\text{COCH}=\text{CH}_2$), 6.13 (д, 1Н, $\text{COCH}=\text{CH}_2$), 5.81 (д, 1Н, $\text{COCH}=\text{CH}_2$), 4.47 (т, 2Н, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCO}$), 4.31 (т, 2Н, $(\text{O}/\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.21 (т, 10Н, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.36–2.22 (м, 2Н, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.00–1.86 (м, 10Н, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.65–1.35 (м, 2ОН, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$).

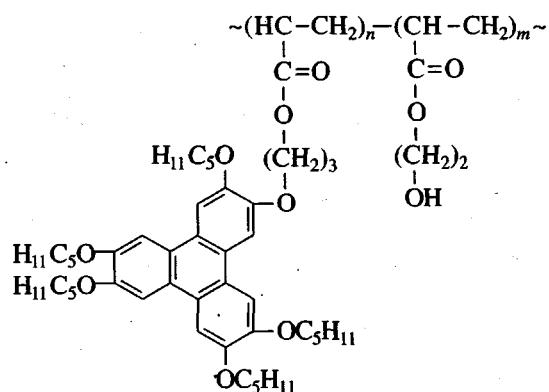
Образцы мономера, использованные для радиационной полимеризации, готовили из расплава в виде тонких слоев толщиной 0.1 мм между двумя кремниевыми пластинками. Кремниевые ячейки с мономером помещали в стеклянные ампулы, которые откачивали до 1.33 Па, а затем облучали γ -лучами, давая различные дозы (источник ^{60}Co) с мощностью дозы 1 кГр/ч. Облучение вели при температуре 80°C , которая отвечала температурной области существования дискотической фазы мономера.

Таблица 1. Идентификация полос в спектре ЯМР¹Н

Содержание звеньев ПТФ-ЗА в сополимере, мол. %		Спектр ЯМР ¹ Н
УФ	ЯМР ¹ Н	
35	30	7.9 (6H, Ar—H), 4.1 (19, OCH ₂), 1.7 (42, CH ₂), 0.9 (15, CH ₃)
40	30	7.9 (6H, Ar—H), 4.1 (21, OCH ₂), 1.7 (57, CH ₂), 0.9 (15, CH ₃)
44	60	7.9 (6H, Ar—H), 4.1 (18, OCH ₂), 1.7 (37, CH ₂), 0.9 (15, CH ₃)

Степень конверсии полимера определяли по изменению концентрации двойных связей с помощью ИК-фурье спектроскопии на спектрометре "Perkin-Elmer 1720X". Количественное определение двойных связей проводили с учетом базовой линии, рассчитывая оптическую плотность полосы деформационных колебаний группы CH₂=CH в акриловых мономерах при 1635 см⁻¹ (S_1). Учитывая радиационную стабильность трифениленовых групп, в качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1600 см⁻¹, отвечающую колебаниям связи C—C бензольного кольца (S_2). Таким образом, концентрацию двойных связей в необлученном мономере $c(0)$ рассчитывали по формуле $c(0) = KS_1(0)/S_2$, а концентрацию двойных связей в облученном образце в момент времени t $c(t)$ — по формуле $c(t) = KS_1(t)/S_2$. Относительную концентрацию двойных связей считали равной $c(t)/c(0) = (S_1(t)/S_2)/(S_1(0)/S_2)$. Одновременно с этим величину конверсии оценивали прямым взвешиванием остатка образца после отмытия мономера.

Синтез гомополимера и сополимеров общей формулы



проводили радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров в смеси бензола с метанолом различного состава при температуре 65°C в течение 35 ч. В качестве инициатора использовали ДАК (0.05% от общей массы мономеров). Выход сополимеров составлял 60–80%. Идентификацию сополимеров осуществляли методами ИК-спектроскопии (характерные полосы поглощения в ИК диапазоне: ν_{OH} = 3400 см⁻¹, ν_{C=O} = 1732 см⁻¹, ν_{C-Cap} = 1616, 1500 см⁻¹, ν_{C—O—Cap} = 1260, 1050 см⁻¹) и ЯМР¹Н (табл. 1). Состав сополимеров определяли методом УФ-спектроскопии, используя значение коэффициента экстинкции, установленное по стандартной методике и равное 260 м²/моль (±2%), а также методом спектроскопии ЯМР¹Н (ошибка эксперимента составляет ±10–15%). В последнем случае расчет проводили по отношению числа метиленовых протонов к общему числу протонов в сополимере (табл. 1).

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом обратной эбулиоскопии и методом малоуглового светорассеяния на малоугловом фотометре рассеянного лазерного света фирмы "MILTON ROW" с использованием гелий-неонового лазера с длиной волны 6330 Å. Инкременты и показатели преломления измеряли на дифференциальном лазерном рефрактометре KMX-16 фирмы "MILTON ROW".

Фазовое поведение исследованных систем изучали на дифференциальном сканирующем калориметре "METTLER" марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 при скорости нагревания 5 град/мин. Поляризационно-микроскопические наблюдения проводили на микроскопе "ПОЛАМ Л-312", снабженном нагревательным столиком фирмы "METTLER".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [19] впервые упомянута возможность фотополимеризации мономера ПТФ-ЗА *in situ* в присутствии 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона в качестве инициатора, однако отмечено, что добавка инициатора в количестве 1% и выше способствует сильному понижению температуры изотропного перехода T_{pr} и разрушению ЖК-фазы. То же относится и к термическому инициированию, когда полимеризация осуществляется в мезофазе выше температуры плавления мономера.

Для проверки возможности полимеризации мономера *in situ* в отсутствие добавок инициатора мы провели радиационную полимеризацию дискотического мономера при температуре 80°C,

соответствующей температуре существования мезофазы. На рис. 1 приведена зависимость конверсии от дозы радиационного облучения. Увеличение дозы до 0.7 Мрад сопровождается ростом конверсии вплоть до 60%, которая практически не изменяется при дальнейшем повышении дозы. Достижение стационарной конверсии в данном случае может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, при радиационном облучении наряду с процессами полимеризации происходят и процессы деструкции, которые могут ограничить степень превращения. С другой стороны, учитывая, что мономер, и соответствующий радикал содержат объемный заместитель, стерически затрудняющий диффузию мономера к активному центру, а сама полимеризация осуществляется в мезофазе, можно ожидать, что реакция существенным образом контролируется топологией системы в целом. Последнее предположение представляется нам более предпочтительным, поскольку, как отмечено в работе [18], предельная конверсия, которую удалось достичь как при фото-, так и при термополимеризации указанного мономера в ЖК-фазе, также не превышала 60%, хотя в последнем случае речь не может идти о деструкции мономера в процессе полимеризации. Помимо этого очевидно, что с ростом конверсии вязкость ЖК-фазы в процессе полимеризации значительно увеличивается, что также может привести к ограничению конверсии.

Продукт полимеризации *in situ* представляет собой олигомер со степенью полимеризации, не превышающей десяти. При этом область ЖК-существования существенно расширяется: $T_{\text{пп}}$ олигомера возрастает на 58°C по сравнению с мономером (рис. 2), и ЖК-фаза фиксируется ниже T_c , которая лежит в области 85°C.

В отличие от радиационной полимеризации *in situ*, химически инициированная (с участием ДАК) полимеризация ПТФ-3А в растворе в бензole, который является хорошим растворителем для данного мономера, не приводит к образованию полимерного продукта. Причина необычного поведения ПТФ-3А связана, по-видимому, с особенностью строения самого мономера и соответствующего ему радикала. В этом случае может оказаться, что доступ активного радикала к двойной связи мономера в существенной степени затруднен стерическими препятствиями, обусловленными присутствием объемного заместителя. Однако тот факт, что полимеризация в масце тем не менее происходит, позволяет предположить, что необходимым условием протекания полимеризации

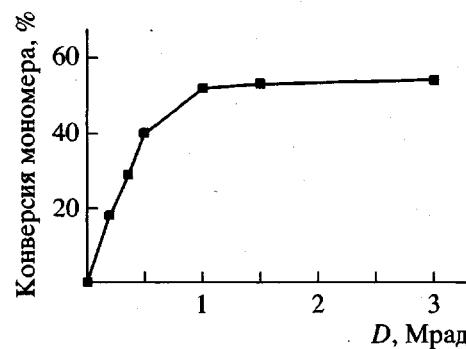


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера ПТФ-3А от дозы облучения при радиационной полимеризации. $T = 80^\circ\text{C}$.

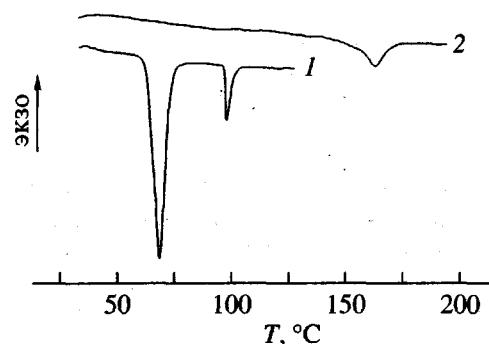


Рис. 2. Кривые ДСК мономера ПТФ-3А (1) и гомополимера на его основе (2).

такого мономера с объемным заместителем является определенная организация и взаимная упаковка его молекул. Последнее достигается как в ЖК-, так и в изотропном расплавах, но ее невозможно осуществить в хорошем растворителе. Если это предположение верно, то замена бензола растворителем, который способствовал бы агрегации мономерных молекул, могла бы стимулировать полимеризацию в растворе.

Как видно из табл. 2, в отличие от бензольных растворов полимеризация в растворе в метаноле, который является "плохим" растворителем для мономера и осадителем для полимера, действительно приводит к образованию олигомерного продукта. Он имеет степень полимеризации, равную 8–10, что совпадает со степенью полимеризации олигомера, полученного радиационной полимеризацией в масце, и характеризуется той же $T_{\text{пп}} = 156^\circ\text{C}$.

Приведенный результат служит в определенной степени подтверждением возможной роли агрегации молекул дискоотического мономера с образованием "заготовок", внутри которых и осуществляется полимеризация. Схематически процесс

Таблица 2. Температура изотропизации и степень полимеризации продуктов полимеризации мономера ПТФ-ЗА, полученных в различных условиях

Условия полимеризации	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	P_n
ЖК-расплав	156	10
Бензол	—	—
Метанол	156	10
Метанол + ГЭА (10 мол. %)	165	260*

Примечание. ГЭА – гидроксиэтилакрилат.

* Приведено значение P_w .

полимеризации мономера в хорошем и плохом растворителях представлен на рис. 3.

Следует отметить, что гомополимеризация как в массе, так и в растворе метанола идет с образованием олигомеров. Вместе с тем существенное увеличение ММ продукта полимеризации удалось наблюдать при введении в мономерную смесь сомономера – ГЭА. Как видно из табл. 2, 10 мол. % ГЭА оказывается достаточным, чтобы принципиальным образом увеличить ММ продукта полимеризации. Однако при небольшом содержании хорошо растворимого сомономера в метаноле (вплоть до 10 мол. %) ни одним из использованных спектральных методов не удалось обнаружить присутствие звеньев ГЭА в составе сополимера, т.е. продукт полимеризации существенно обеднен звеньями ГЭА. Следует полагать, что присоединение мономера ГЭА к растущей цепи дискотиче-

ской системы (прорастающей в пределах агрегата) существенно меняет активность радикала. В этом случае звено ГЭА на конце растущей цепи играет роль “шарнира” и в силу стерических соображений обеспечивает возможность присоединения дискотического мономера в виде структурных заготовок к растущей цепи, способствуя тем самым росту цепи в целом (рис. 3).

Рассмотрим детально, каково влияние растворителя на процесс сополимеризации, имея в виду состав сополимера и степень конверсии, при условии сохранения постоянного состава исходной мономерной смеси (табл. 3). Как отмечено выше, при реакции в бензole не удается зарегистрировать образование продукта сополимеризации. Введение небольших количеств метанола сразу же стимулирует процесс образования полимера, причем образующийся сополимер существенно обогащен звеньями ГЭА. При дальнейшем увеличении содержания метанола доля дискотических звеньев в составе сополимера возрастает, хотя и остается ниже их содержания в исходной смеси при использовании равных объемов растворителей бензол : метанол (50 : 50). И только в растворах, где метанол превалирует (80 : 20), состав образующегося сополимера близок к составу исходной мономерной смеси.

Полученные результаты свидетельствуют прежде всего о том, что, как и в случае гомополимера, необходимым условием встраивания дискотических молекул в полимерную цепь является ограниченная растворимость мономера в растворе. Это может означать, что в реакции сополимеризации принимают участие скорее не единичные молекулы мономера, а их агрегаты. Последнее позволяет предполагать, что в сополимере присутствуют блоки ПТФ-ЗА, длина которых определенным образом связана с размером агрегатов дискотических молекул в исходном растворе. Если это так, то ухудшение качества растворителя при переходе от бензола к метанолу может приводить к некоторому увеличению размеров агрегатов, встраивающихся в цепь, и как следствие, повышать содержание дискотических звеньев в сополимере.

Переходя к обсуждению влияния состава мономерной смеси на состав продукта сополимеризации (табл. 3), напомним, что при использовании смеси растворителей состава 50 : 50 об. % отмечено обогащение образующегося полимера немезогенными звеньями. Как видно из табл. 3, существенное увеличение содержания дискотического мономера в исходной смеси сопровождается лишь незначительным ростом доли мезогенных звеньев в сополимере, и образующиеся сополимеры

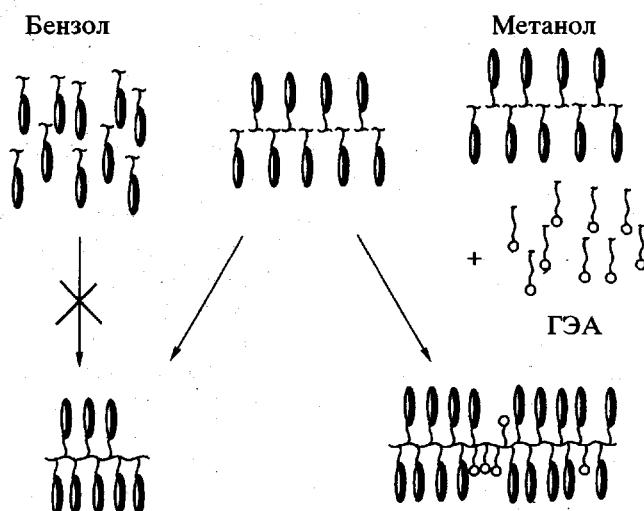


Рис. 3. Схематическое представление о полимеризации и сополимеризации ПТФ-ЗА в растворах.

Таблица 3. Основные характеристики полимеризующейся системы и конечного продукта полимеризации мономера ПТФ-3А

Растворитель бензол : метанол	Содержание ПТФ-3А, мол. %			Выход, %	Температура фазового перехода, °C	$M \times 10^{-4}$			
	в смеси мономеров	в сополимере							
		УФ	ЯМР ¹ H						
100 : 0		Продукт полимеризации отсутствует							
80 : 20	50	13	—	40	—	—			
50 : 50	40	27	—	50	109	6.4			
50 : 50	50	35	30	60	107	—			
50 : 50	60	40	30	86	112	5.4			
50 : 50	90	44	60	83	104	5.1			
20 : 80	50	55	—	50	163	—			
0 : 100	60	60	—	75	162	100			
0 : 100	85	—	100	80	165	21			
0 : 100	90	—	—	80	165	—			

обогащены немезогенными звеньям ГЭА независимо от состава мономерной смеси. При этом следует отметить сравнительное постоянство ММ продуктов сополимеризации в смесевой композиции растворителей (50 : 50), которая также практически не зависит от состава смеси мономеров.

Таким образом, исследование процессов полимеризации и сополимеризации с участием акриловых мономеров дискотического строения в растворе показало, что сам факт образования полимера и состав сополимера в существенной степени определяется растворимостью исходных и конечных продуктов в реакционной смеси. При этом ухудшение растворимости как тех, так и других способствует протеканию процессов гомо- и сополимеризации, возрастанию ММ конечного продукта, а также увеличению содержания дискотических звеньев в полимерной цепи. Анализ полученных результатов позволяет сделать достаточно однозначный вывод о том, что состав и ММ исследуемых сополимеров можно регулировать, варьируя состав растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kreuder W., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. № 12. P. 807.

2. Kreuder W., Ringsdorf H., Tshirner P. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 5. P. 367.
3. Wenz G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 8. P. 577.
4. Chandrasekhar S. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 1. P. 3.
5. Bengs H., Rekel R., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 7. P. 439.
6. Tabushi I., Yamamura K., Okada Y. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 12. P. 2502.
7. Collard M., Lillya C. P. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 5. P. 1829.
8. Tinh H., Gasparoux H., Destrade C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 65. № 1. P. 307.
9. Bassler H. // Phys. Stat. Solidi B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
10. Haarer D. // Angew. Makromol. Chem. 1990. V. 183. № 1. P. 197.
11. Kepler R.G. // Phys. Rev. 1960. V. 119. № 4. P. 1226.
12. Simon J., Tournilhac F., Andre J. // New J. Chem. 1987 V. 11. № 2. P. 383.
13. Bengs H., Closs F., Frey T., Funhoff D., Siemensmeyer K., Ringsdorf H. // Liq. Cryst. 1993. V. 15. № 2. P. 565.

14. Herrmann-Schonherr O., Wendorff J. H., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 12. P. 791.
15. Ringsdorf H., Tshirner P., Herrmann-Schonherr O., Wendorff J. H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 188. № 6. P. 1431.
16. Tsucruk V. V., Janietz D. // Langmuir. 1996. V. 12. № 9. P. 2825.
17. Janietz D., Festac R., Schmidt C., Wendorff J. H. // Liq. Cryst. 1984. V. 5. № 1. P. 106.
18. Schuhmacher P. // Thesis. Mainz University, 1995. P. 146.

Polymerization of a Discotic Monomer in Bulk and Solution

O. A. Otmakhova*, M. A. Koval'*, V. N. Vasilets, T. I. Yuranova**, R. V. Tal'roze*,
N. A. Platé*, H. Ringsdorf***, and P. Schuhmacher*****

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Institute of Energy Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

***Institute of Organic Chemistry, University of Mainz,
Becher-Weg 18–20, Mainz, Germany

Abstract—Polymerization of discotic acrylic monomer was studied in bulk and solution. It was shown that the composition and the degree of polymerization of acrylic copolymers based on the discotic monomer and hydroxyethyl acrylate are significantly affected by the composition of solvent. It is suggested that the presence of structural “stocks” in the monomer system is a decisive factor in the polymerization of monomers bearing triphenyl substituents, which are capable of forming LC phases of the discotic type.