

ЛИТЕРАТУРА

1. Берестнева Г. Л., Коршак В. В., Чеснокова А. Е., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 836.
2. Flory P. J. // J. Amer. Chem. 1941. V. 43. № 11. Р. 3091.
3. Калякин Н. Н., Рабинович И. В., Сапожников В. П., Камелева Г. П., Кронгауз Е. С., Коршак В. В., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 6. С. 457.
4. Кузнецов А. И., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Миронцева Г. А., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 396.
5. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Коршака В. В. М., 1976. С. 632.
6. Data Bank ^{13}C vol-Copyright Bruylants, Kagerike, 1976. Р. 1000.
7. Grundeman E., Raubah H. // Acta Polymerica. 1979. В. 30. № 2. S. 83.
8. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеева С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2236.
9. Hergenrother P. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 18. Р. 1779.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.IV.1988

УДК 541.64 : 539.2

ДИНАМИКА ПОВОРОТА ДИРЕКТОРА В ГРЕБНЕОБРАЗНОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ С ЦИАНБИФЕНИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

Киреев Е. В., Строганов Л. Б., Губина Т. И., Костромин С. Г.,
Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А.

Внимание исследователей динамики полимерных жидкких кристаллов (ПЖК) до сих пор было сосредоточено на относительно быстрых движениях молекулярных фрагментов (10^{-1} – 10^{-8} с). С точки зрения полимерной науки наибольший интерес представляют, напротив, медленные движения, сопоставимые во временной шкале с движениями цепей макромолекул.

В работах [1, 2] методом широкополосной ПМР-спектроскопии изучена кинетика поворота директора ПЖК с мезогенными группами в основной цепи [1] и в боковых ответвлениях [2]. В обоих случаях продемонстрирована возможность удовлетворительного описания эксперимента моделью «монодоменного» поворота директора n , предполагающей неизменность в процессе поворота идеальной «монодоменной» структуры, равенство момента кручения, действующего со стороны магнитного поля на магнитно-анизотропные группы, моменту вязкого трения в жидкокристалле и приводящей к следующему уравнению, описывающему кинетику поворота директора [3]:

$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \beta_0 \exp(-t/\tau), \quad \tau = \gamma H^{-2} \Delta \chi^{-1}. \quad (1)$$

Здесь β – угол между директором ПЖК (n) и направлением магнитного поля (H); β_0 – β в начальный момент времени $t=0$; τ – характеристическое время переориентации директора, определяемое коэффициентом вращательной вязкости ПЖК γ и анизотропией диамагнитной восприимчивости $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Характеристические времена τ оказываются на 3–5 порядков больше, чем в низкомолекулярных жидкких кристаллах, а коэффициенты вращательной вязкости γ составляют 10^5 – 10^6 П, что по порядку величины соответствует сдвиговой вязкости полимерного расплава. Это обусловлено тем, что в процессе поворота директора мезогенные группы вовлекают в движение полимерные цепи, динамика которых и определяет аномально

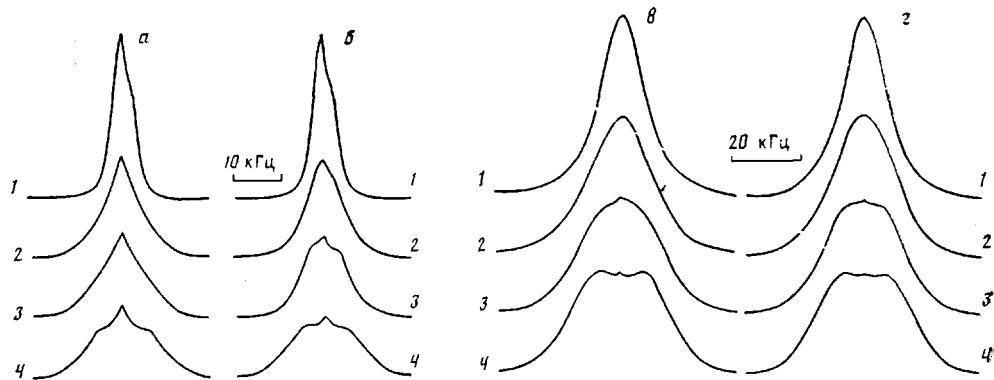


Рис. 1

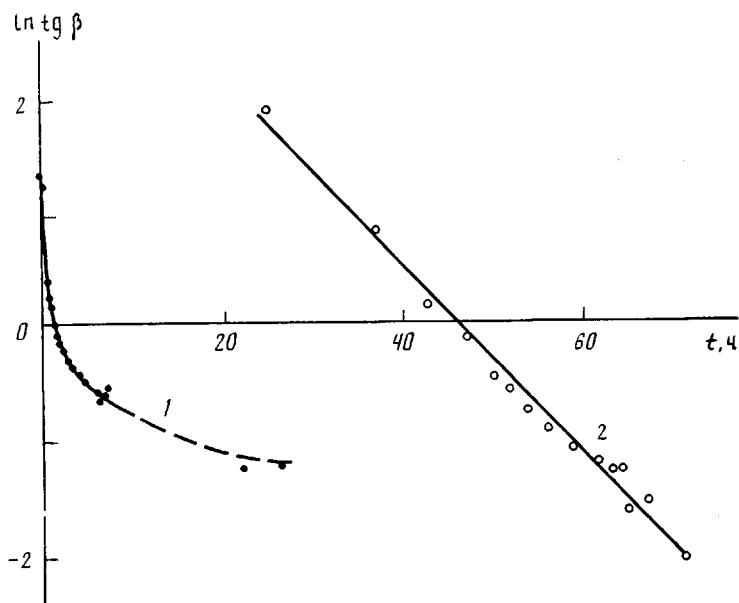


Рис. 2

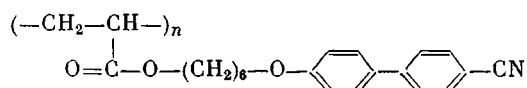
Рис. 1. Ряд спектров ПМР из временной $f(\omega, t)$ (а, б) и угловой $F(\omega, \beta_i)$ (в, г) зависимостей в нематической (а, в) и возвратной нематической (б, г) фазах полиме-ра I. Время после поворота образца на начальный угол, мин: а: 1 – 0, 2 – 230, 3 – 410, 4 – 1360; в: 1 – 2060, 2 – 3120, 3 – 3350, 4 – 4270. Угол поворота образца, град: б: 1 – 70, 2 – 43, 3 – 35, 4 – 0; г: 1 – 75, 2 – 31, 3 – 21, 4 – 0

Рис. 2. Кинетические зависимости угла поворота директора полимера I п в логарифмических координатах уравнения (1). 1 – N-фаза, 2 – RN-фаза

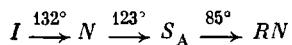
большое характеристическое время и высокую вращательную вязкость ПЖК.

Цель настоящей работы – исследование методом широкополосной ПМР-спектроскопии кинетики поворота директора в нематических фазах гребнеобразного ПЖК с цианбифенильными мезогенными группами.

Объект исследования – поли{1-[6-(4-циан-4'-бифенилокси)гексилоксикарбонил]-этилен} (I), синтезированный по методике [4]



\bar{M}_n полимера I, по данным ГПХ, 10^5 (степень полимеризации $\bar{P}_n=290$), коэффициент полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,3$. По данным рентгеноструктурного анализа, поляризационной микроскопии и ДСК I существует в трех жидкокристаллических фазах: нематической N , смектической S_A и возвратной нематической RN , температуры фазовых переходов показаны ниже



Макроскопическую ориентацию в N - и RN -фазах создавали медленным охлаждением (0,02 град/мин) изотропного расплава до температур 124 и 62° соответственно в магнитном поле спектрометра (1,88 Тл).

Спектры регистрировали модуляционным методом ($v_{\text{мод}}=35$ Гц) на спектрометре TESLA BS-487B (диаметр образца 5 мм), переоборудованном для наблюдения широких линий и оснащенного гониометром с точностью установки угла $1'$.

За кинетикой поворота директора следили по спектрам ПМР $f(\omega, t)$, записанным через определенные промежутки времени t после быстрого поворота предварительно ориентированного образца на начальный угол $\beta_0=70-90^\circ$. Полученные таким образом зависимости $f(\omega, t)$ приведены на рис. 1, а, для нематической и на рис. 1, в, для возвратной нематической фазы.

Чтобы перейти от временной зависимости $f(\omega, t)$ к кинетике поворота директора $\beta(t)$, использовали подробную угловую зависимость формы линии спектра $F(\omega, \beta_i)$. Для этого образец целиком поворачивали на угол β_i относительно магнитного поля, после чего быстро (<5 мин) регистрировали спектр ПМР. Далее для каждого спектра $f(\omega, t)$, записанного в момент времени t , находили наиболее «похожий» спектр угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$. Если при этом точно выполняется условие

$$f(\omega, t)=F(\omega, \beta_i), \quad (2)$$

можно утверждать, что: а) переориентация в исследуемом образце проходит через ту же последовательность физических состояний, как и при повороте образца как целого (монодоменность сохраняется в процессе переориентации); б) угол макроскопического директора n с полем в момент времени t равен β_i (переход от $f(\omega, t)$ к $\beta(t)$).

Условие (2) достаточно хорошо выполняется для возвратной нематической фазы (рис. 1, в, г). В спрямляющих уравнение (1) координатах при этом получается линейная зависимость (рис. 2), что позволяет надежно определить характеристическое время (12 ч) и оценить коэффициент вращательной вязкости соединения I ($\gamma=15 \cdot 10^5$ П при $\Delta\chi=10^{-7}$).

Существенное различие формы линии спектров $f(\omega, t)$ и $F(\omega, \beta_i)$ однозначно свидетельствует против «монодоменной» переориентации в высокотемпературной нематической фазе (рис. 1, а, б) и делает невозможным описанный выше переход от $f(\omega, t)$ к $\beta(t)$ с использованием угловой зависимости как калибровки. Если использовать в качестве калибровки угловую зависимость второго момента спектра $M_2(\beta_i)$ и перейти от $f(\omega, t)$ к $\beta(t)$ и затем к спрямляющим координатам (рис. 2), то оценка характеристического времени из различных участков кинетической кривой меняется более, чем на порядок.

Таким образом, основные результаты работы заключаются в следующем: предложен новый метод исследования динамики директора в жидкких кристаллах по угловым и времененным зависимостям спектров ПМР, позволяющий независимо следить за монодоменностью переориентации и получать оценки характеристических времен и вращательной вязкости; продемонстрировано хорошее соответствие экспериментально изученной кинетики поворота директора ПЖК в возвратной нематической фазе модели монодоменной переориентации; выявлены существенные различия динамики директора в высокотемпературной нематической фазе ПЖК с моделью монодоменной переориентации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moore J. S., Stupp S. I. // Macromolecules. 1987. V. 20, № 3. P. 282.
2. Пискунов М. В., Олоновский А. Н., Стrogанов Л. Б., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1396.
3. Де Жени П. Физика жидких кристаллов. М., 1977.
4. Shibaev V. P., Kostromin S. G., Plate N. A. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. P. 651; A. с. 887574 СССР // Б. И. 1981. № 45.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.IV.1988.

УДК 541.64 : 547.313 : 546.82

ОБ ОСОБЕННОСТИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ НА $TiCl_4 : MgCl_2$

Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И.,
Пономарева Е. Л.

Сополимеризацию этилена с α -олефинами широко используют для улучшения свойств ПЭ, получаемого на титан-магниевых катализаторах [1–3]. В то же время большинство работ в этой области носит патентный характер и не позволяет сделать однозначных выводов о механизме сополимеризации [4–7].

Нам казалось целесообразным исследовать влияние сомономеров различного строения на процесс сополимеризации этилена на $TiCl_4 : MgCl_2$, состав и ММР получаемого полимера.

Использованные в работе мономеры (гексен-1, децен-1, 4-метилпентен-1) очищали фракционной перегонкой и сушили под окисью алюминия. Диизобутилалюминийгидрид очищали вакуумной перегонкой при давлении 150 Па. При этом отбирали фракцию с температурой кипения 120°. Носитель катализатора $MgCl_2$ получали обработкой при 90° металлического магния трехкратным мольным избытком бутилхлорида в среде гептана. Содержание углеводородного компонента в полученном продукте не превышало 1 вес.%. Катализатор получали обработкой $MgCl_2$ раствором $TiCl_4$ в гексане при 80°. Содержание $TiCl_4$ в катализаторе составляло 2,0 вес.%.

Полимеризацию проводили в среде гексана при 80°, концентрации диизобутилалюминийгидрида 2,8 ммоль/л, этилена 0,31 моль/л, водорода 0,01 ммоль/л и катализатора в пересчете на $TiCl_4$ $5,2 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л. О скорости полимеризации судили по расходованию этилена, концентрацию которого в реакционной среде поддерживали постоянной с колебаниями в пределах $\pm 5\%$. Константу скорости полимеризации k_p определяли исходя из скорости поглощения этилена, предполагая первый порядок скорости реакции по этилену и хлориду титана и нулевой порядок по катализатору [8]. Зависимость k_p от времени полимеризации представляли уравнением вида $k_p = k_p^0 \exp(-k_{dt} t)$, из которого находили значения констант скорости полимеризации в начальный момент реакции k_p^0 и скорости дезактивации катализатора k_d . Отклонение экспериментальных значений k_p от расчетных не превышало 5%. Ошибка в определении k_p^0 и k_d по трем параллельным опытам не превышала $\pm 15\%$.

Определение параметров ММР синтезированных образцов проводили на гель-хроматографе GPC-200 «Waters» при 135° в σ -дихлорбензole с набором стирогелевых колонок фирмы «Waters» 10^6 , 10^5 , 10^4 и 10^3 Å по методике [9].

Введение в реакционную среду гексена-1, децина-1, 4-метилпентена-1 вызывает повышение начальной скорости полимеризации и скорости дезактивации катализатора (табл. 1). При дальнейшем повышении концентрации α -олефина c_α значения k_p^0 уменьшаются. Для всех α -олефинов значения k_p^0 и k_d с ростом c_α меняются симбатно. Максимальное значение k_p^0 , наблюдавшееся при $c_\alpha = 0,5$ –0,7 моль/л, уменьшается при переходе