

УДК 541(64+127).537.63

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИЭПОКСИДА¹

© 1995 г. Л. Л. Гурьева*, К. В. Ермолаев*, В. П. Тарасов*,
В. И. Пономарев**, Л. Н. Ерофеев*, Б. А. Розенберг*

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

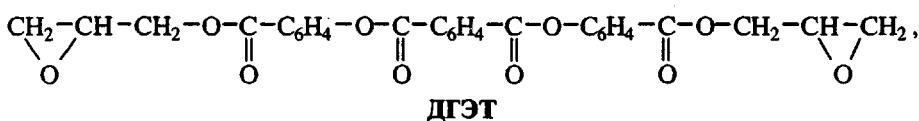
**Институт структурной макрокинетики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 18.07.94 г.

Методами калориметрии, ЯМР и рентгенографии исследовано влияние магнитного поля на процесс образования сетчатого полимера из диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной) кислоты в ЖК-фазе. Показано, что магнитное поле замедляет скорость анионной полимеризации диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной кислоты). Коэффициент упорядочения в процессе самоотверждения указанного полимера уменьшается до предельного значения, равного 0.5, в то время как при анионной полимеризации происходит практически полная разориентация. Ориентация сетчатого полимера может быть сохранена, если процесс анионной полимеризации диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной кислоты) проводить по заданному температурному режиму.

В последние годы интенсивно развиваются работы по синтезу и исследованию упорядоченных сетчатых полимеров в связи с возможностями применения их в конструкционных материа-

лах и микроэлектронике [1]. Ранее сообщалось о получении такого полимера путем отверждения в магнитном поле диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной) кислоты



обладающего термотропными ЖК-свойствами в интервале 158 - 250°C [2, 3]. ДГЭТ отверждается по реакции анионной полимеризации, инициируемой третичными аминами [4], а также самоотверждается по реакции внедрения эпоксидных групп в сложноэфирные группы, содержащиеся в молекулах ДГЭТ [5].

Как было показано ранее [2], мономер в нематическом ЖК-состоянии легко ориентируется в магнитном поле с достаточно высокой степенью упорядочения ($s = 0.8$). В процессе сшивки бифункционального мономера в ЖК-фазе возможно как сохранение исходного упорядочения, так и разориентация междузловых цепей образующегося сетчатого полимера. Выяснение влияния магнитного поля на кинетику изменения упорядочения в ходе отверждения указанного мономера было предметом настоящей работы.

Второй вопрос, интересовавший нас в этом исследовании, заключался в выяснении влияния магнитного поля на кинетику процесса отверждения. В немногих работах, посвященных изучению влияния ориентационной упорядоченности ЖК-мономеров на их реакционную способность, были исследованы в основном реакции радикальной полимеризации монофункциональных ЖК-мономеров с образованием линейных полимеров [6, 7]. В указанных публикациях продемонстрировано как ускоряющее воздействие [6], так и отсутствие влияния [7] ЖК-состояния и ориентирующего магнитного поля на процессы радикальной полимеризации ЖК-мономеров. Ускорение полимеризации жидкокристаллического метакрилата под воздействием магнитного поля вызвано, по мнению Рингсдорфа и сотр. [6], уменьшением скорости обрыва цепей на границах доменов, которые исчезают в магнитном поле с образованием монодомена. В то же время при радикальной полимеризации бифункционального диакрилата с образованием сетчато-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4705) и Международного научного фонда (гранты REA000 и REA300).

го полимера наблюдаются близкие скорости полимеризации в ЖК- и изотропном состоянии [8].

В отличие от приведенных мономеров ДГЭТ отверждается по механизму анионной полимеризации [4] и по молекулярному механизму "внедрения" [5]. В работе [4] нами было обнаружено, что практически отсутствует влияние ЖК-состояния на реакционную способность функциональных групп ДГЭТ (энергия активации процесса отверждения в ЖК- и изотропном состоянии мономера совпадают). Эти результаты давали основание ожидать слабого влияния магнитного поля на реакционную способность функциональных групп в процессе отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДГЭТ синтезировали и очищали по методике [3]. Кинетику изменения упорядочения при самоотверждении и анионной полимеризации ДГЭТ в магнитном поле напряженностью 1.45 Тл изучали методом ЯМР на многоимпульсном спектрометре РИ-2303 на резонансной частоте протонов 60 МГц. Образцы ДГЭТ помещали в датчик спектрометра, быстро нагревали до температуры 169°C, соответствующей ЖК-состоянию, выдерживали при этой температуре в течение определенного времени, регистрируя при этом спектры, и быстро охлаждали до комнатной температуры.

Параметры ориентации полученных образцов оценивали по ЯМР-спектрам, а также методом рентгенографии. Текстуррентгенограммы образцов полимеров после выдержки при температуре ЖК-состояния и охлаждения до комнатной температуры в магнитном поле снимали на рентгеновской аппаратуре, используя монохроматическое и полихроматическое излучение с фотографической и ионизационной регистрацией дифракционной картины.

Влияние магнитного поля на кинетику процесса отверждения ДГЭТ изучали с помощью изотермического калориметра ДАК-1-1А, сравнивая кинетические кривые отверждения исходного ДГЭТ и образцов, предварительно выдержаных определенное время в магнитном поле при 169°C. Кинетические кривые тепловыделения обрабатывали по уравнению Тиана [9].

В качестве катализатора анионной полимеризации ДГЭТ использовали диметилдибензиламмонийхлорид в количестве 0.09%. Смесь ДГЭТ с катализатором приготавливали соосаждением из раствора в хлороформе.

Температуры фазовых переходов в процессе анионной полимеризации ДГЭТ определяли на поляризационном оптическом микроскопе с нагревательным столиком типа Бютиус.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образования ориентированных структур при отверждении ДГЭТ в магнитном поле

В настоящее время не существует модели, которая описала бы изменение спектров ЯМР в процессе полимеризации ориентированных ЖК-мономеров и могла предсказать степень ориентации при образовании полимера. Для определения по спектрам ЯМР параметра ориентации исходного ЖК-мономера, помещенного в магнитное поле, можно использовать модель, описанную в работе Строганова и сотр. [10]. Однако эта модель пригодна для неизменяющейся химической системы и не учитывает химических и стерических изменений, происходящих при образовании сетчатого полимера, что может приводить к исчезновению ориентационного порядка на макроуровне, хотя на микроуровне возможно его сохранение.

В настоящей работе изменение спектров ЯМР при полимеризации ориентированного жидкокристаллического ДГЭТ описывали как суперпозицию двух эталонных спектров, соответствующих исходной ЖК-фазе и полностью заполимеризованной фазе.

Самоотвержение ДГЭТ в магнитном поле. При помещении образца ДГЭТ в магнитное поле при температуре 169°C в начальный момент времени происходило быстрое плавление образца. При этом в спектре ЯМР наблюдался переход от широкой линии, соответствующей твердому телу, к узкой линии, характерной для жидкости [11]. По мере ориентации молекул ДГЭТ в магнитном поле линия спектра в течение 1 мин расщепляется (рис. 1а) и принимает вид, аналогичный описанному в работах [10, 12]. Величина расщепления Δv , равная 14.5 кГц, указывает на то, что оно вызвано диполь-дипольным взаимодействием между протонами ароматических колец в *ортоположении* и может быть представлено как

$$\Delta v = \frac{3\mu\gamma}{2\pi r^3} (3\cos^2\theta - 1), \quad (1)$$

где μ и γ – дипольный момент и гиromагнитное отношение протона; θ – угол между вектором, соединяющим взаимодействующие протоны, и направлением внешнего магнитного поля; r – расстояние между протонами. Очевидно, что Δv в формуле (1) прямолинейно связана с параметром ориентации полимера, определяемым по формуле [12]

$$s = \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle / 2. \quad (2)$$

При выдерживании образца ДГЭТ в магнитном поле происходит изменение спектра мономера, связанное как с дальнейшим упорядочением фазы мономера (это выражается в прогрессивном сужении линий дублета), так и с формированием менее упорядоченной фазы при

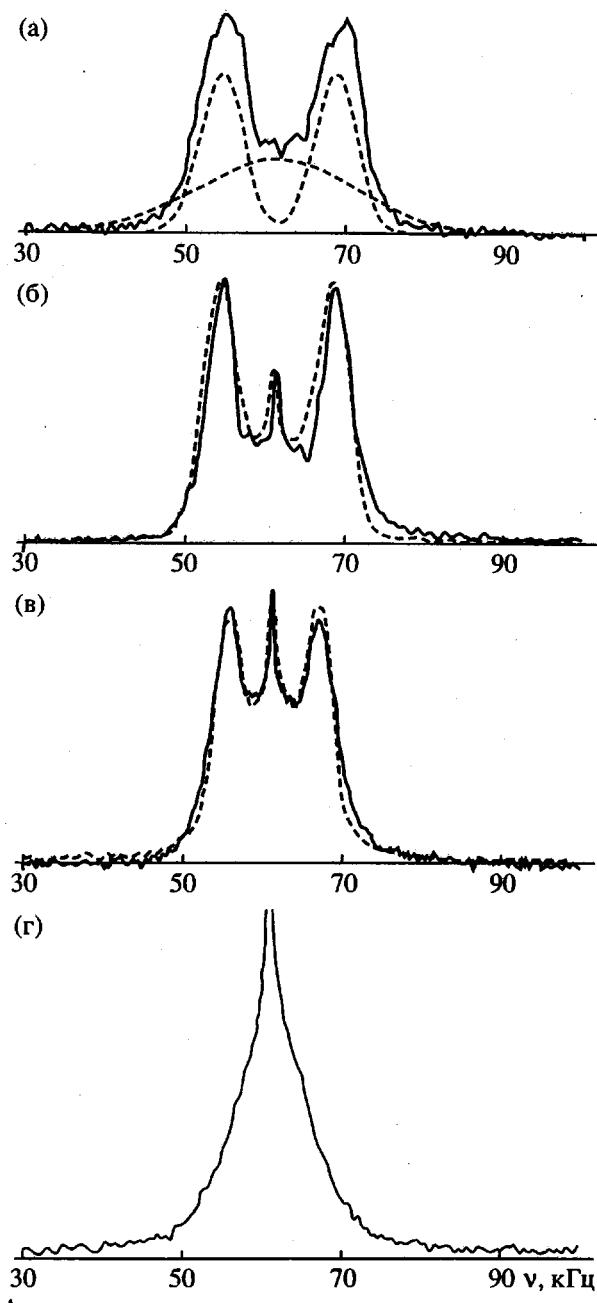


Рис. 1. ЯМР-спектры ЖК-полимера, полученные в процессе самоотверждения ДГЭТ в магнитном поле напряженностью 1.47 Тл при 169°C. Время выдержки в поле (ч): 0.1 (а) (штриховая линия – первый эталонный спектр); 1 (б), 2 (в) и 12 (г) (второй эталонный спектр). Штриховые линии на рис. (б) и (в) соответствуют расчетным спектрам на основе эталонных спектров (а) и (г).

превращении мономера в олигомер и далее в полимер (рис. 1). В процессе отверждения изменяется соотношение содержания фаз расходящегося мономера и образующегося полимера. Поэтому спектры, снятые с интервалом в 1 ч, хорошо описываются суперпозицией двух эталонных спект-

ров, соответствующих ЖК-фазе и малоподвижной фазе образующегося полимера.

Первый эталонный спектр, изображенный штриховой линией на рис. 1а, соответствует ЖК-фазе исходного мономера. Он представлен дублетом, состоящим из гауссовых линий одинаковой ширины, что соответствует форме линии ЯМР сигнала протонов, объединенных в пары, ориентированные вдоль магнитного поля [13], и одной широкой гауссовой линией, которая отвечает диполь-дипольному взаимодействию между протонами гибкоцепной связки со случайнym распределением угла θ . Отношение интегральных интенсивностей дублета и одиночной линии соответствует отношению числа протонов бензольного кольца и гибкоцепной связки. Ширину линий в дублете и полуширину одиночной линии определяли из начального экспериментального спектра (рис. 1б); они являлись подгоночным параметром при построении суперпозиции эталонных спектров. Расщепление Δv в каждом конкретном спектре определяли по расстоянию между линиями дублета.

В качестве второго эталонного спектра, соответствующего полностью заполимеризованной фазе, был взят экспериментальный спектр, полученный через 12 ч после начала реакции (рис. 1г), который не меняется при дальнейшей экспозиции образца в магнитном поле при температуре отверждения. Его вид соответствует спектру аморфного, не жидкокристаллического полимера [14]. Ранее было показано [4], что к этому времени образуется сетчатый полимер ($\alpha_g = 0.7$).

Таким образом, расчетный спектр представляется суперпозицией упорядоченной части системы, выраженной дублетом и включающей мономер и низкомолекулярные олигомеры, и неупорядоченной части, представленной центральным пиком и соответствующей аморфному полимеру (рис. 1, штриховые линии).

Изменение в ходе отверждения ДГЭТ отношения α_s интегральных интенсивностей спектра неупорядоченной фазы и суммарного спектра, составляющих расчетный спектр (рис. 1), соответствует изменению доли неупорядоченной фазы в образце (рис. 2а). Из рис. 2 видно, что изменение упорядочения не симметрично кинетической кривой тепловыделения, полученной калориметрическим методом в ходе отверждения в отсутствие магнитного поля (кривая б), и процесс изменения ориентации заканчивается при степени химической конверсии 0.85, хотя химическая реакция продолжает развиваться. Правомерность такого сравнения при использовании кинетики процесса отверждения в отсутствие магнитного поля основана на том факте, что магнитное поле очень слабо влияет на скорость отверждения ДГЭТ, как это будет показано ниже. Охлаждение заполиме-

ризованного образца до комнатной температуры приводит к уширению спектра (рис. 3). Как следует из рис. 3, определенная анизотропия формы линии сохраняется, что свидетельствует о структурном упорядочении полученного сетчатого полимера.

Для определения параметра ориентации $s = \langle (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle$ при отверждении ДГЭТ по реакции внедрения, по данным величины расщепления Δv ЯМР-спектра (рис. 1) по формуле (1), т.е. для калибровки ЯМР-метода и определения величины множителя $3\mu\gamma/\pi^2$, был использован рентгенографический метод, позволяющий определить в качестве аналога параметра s функцию разориентации f молекулярных цепей относительно направления оси ориентации по углу ϕ разориентации ЖК-цепей относительно вектора ориентации [15] по формуле

$$f = \frac{3 \cos^2 \langle \phi \rangle - 1}{2}, \quad (3)$$

где ϕ – угол размытия дуг по азимуту широкоуглового рентгеновского рассеяния на текстур-рентгенограммах (рис. 4). Очевидно, что s и f характеризуют степень ориентации ЖК-полимера. Для нахождения множителя в формуле (1) достаточно измерить f_0 и величину расщепления ЯМР-спектра Δv_0 на начальной глубине превращения ДГЭТ, когда оба эти параметра равны и близки к единице. Это было сделано для образца с 5%-ной конверсией ДГЭТ, для которой, как показали измерения, $f_0 = 0.80$. Правомерность такого подхода подтверждается оценкой величины r в формуле (1), которая составляет 1.6 Å, что близко к величине межатомного расстояния между протонами бензольного кольца. Значения s для дальнейших стадий реакции рассчитаны по формуле (1) при использовании постоянного множителя, определенного при $s_0 = f_0 = 0.80$. Следует отметить, что оценка параметра s методом ЯМР возможна непосредственно в реагирующей системе, что представляет существенное преимущество по сравнению с рентгенографическим методом.

Из таблицы видно, что параметры f и s уменьшаются в процессе самополимеризации ДГЭТ до предельного значения $s = 0.5$ при предельной конверсии. Близкая величина параметра порядка полимеров на основе диглицидиловых эфиров 4,4'-дигидрокси- α -метилстильбена была получена Обером с сотр. [1].

Анионная полимеризация ДГЭТ в магнитном поле. Спектры ЯМР (рис. 5), полученные непосредственно в ходе анионной полимеризации ДГЭТ под действием катализатора R_4NCl в магнитном поле при 169°C, аналогичны спектрам самоотверждения ДГЭТ (рис. 1), однако скорость их изменения значительно выше. Уже в начальный момент времени появляется центральный

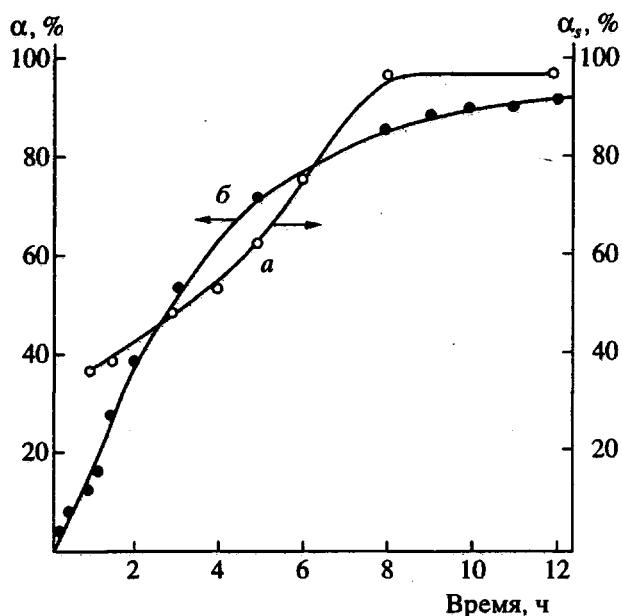


Рис. 2. Кинетические кривые самоотверждения ДГЭТ, полученные при 169°C: а – отсутствие магнитного поля по тепловыделению в изотермическом калориметре; б – в магнитном поле ($H = 1.47$ Тл) по изменению соотношения интегральных интенсивностей α_s эталонных спектров в расчетном спектре ЯМР.

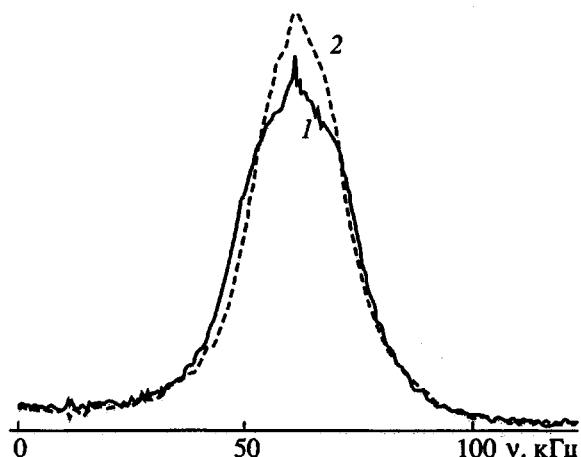


Рис. 3. Спектры ЯМР, полученные при выдержке ДГЭТ в магнитном поле напряженностью 1.47 Тл при 169°C в течение 12 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры при направлении директора относительно направления магнитного поля: 1 – параллельно ($\theta = 0^\circ$), 2 – перпендикулярно ($\theta = 90^\circ$).

пик менее упорядоченной фазы полимера, который до глубины превращения 0.45 слабо увеличивается с одновременным сужением линий дублета (рис. 5а, 5б). При $\alpha = 0.45$ происходит быстрый рост центрального пика и одновременно резкое уменьшение линий дублета (рис. 5в), что свидетельствует о быстром исчезновении ЖК-фазы.

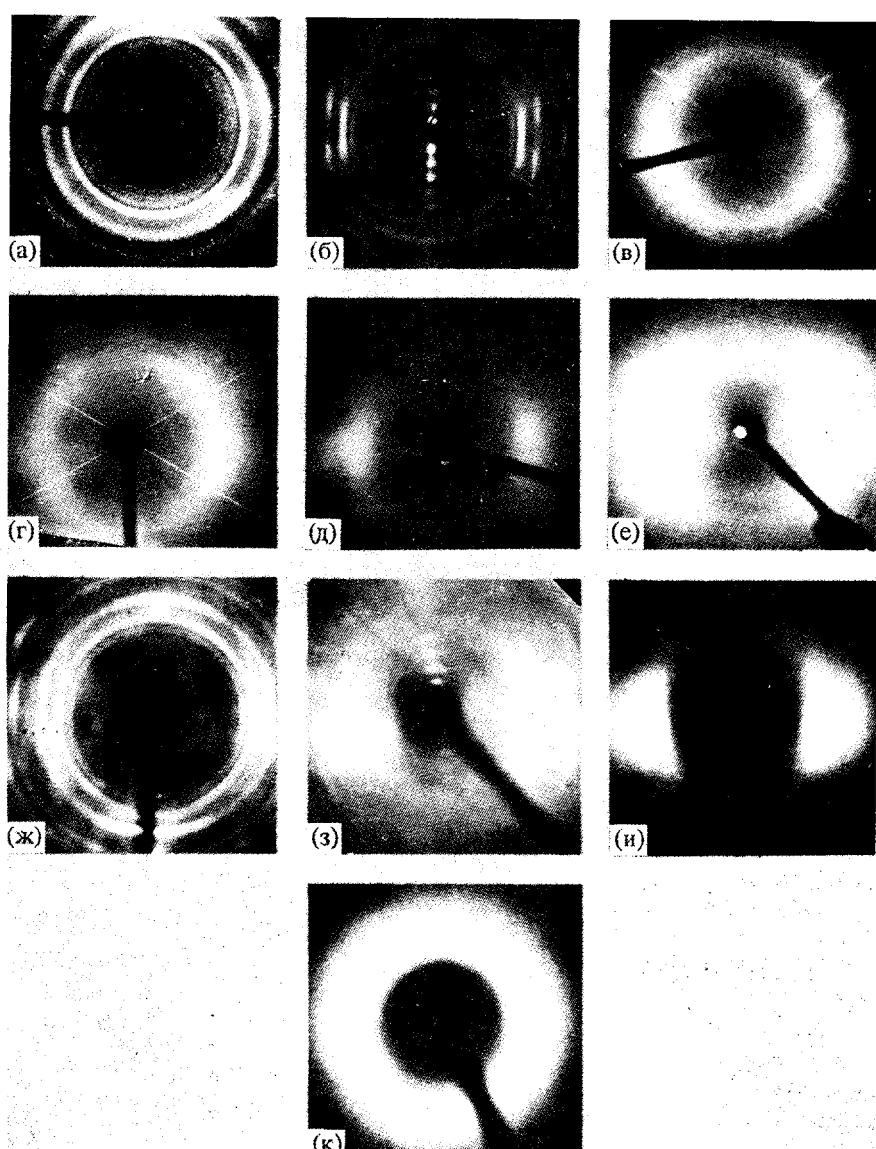


Рис. 4. Текстуррентгенограммы образцов, полученных в зависимости от температуры и времени выдержки в магнитном поле ($H = 1.47$ Тл) при самоотверждении ДГЭТ (а - е) и при отверждении ДГЭТ с катализатором ($[R_4NCl] = 0.09\%$) (ж - к). Температура 169 (б - г, ж - к) и 180°C (д, е); а - исходный порошок ДГЭТ; время выдержки 10 (б), 180 (в, е), 720 (г), 60 (д, и), 15 (ж), 35 (з) и 190 мин (к).

Текстуррентгенограммы соответствующих образцов представлены на рис. 4ж - 4и. Приведенные в таблице параметры ориентации s и f для анионной полимеризации не изменяются до глубины превращения $\alpha = 0.3$ и равны 0.5 ± 0.1 , затем постепенно уменьшаются и, достигнув значения 0.34 при $\alpha = 0.45$, быстро падают до низких значений, а затем и до нуля. При охлаждении такого разориентированного образца до 160°C система вновь переходит в ЖК-состояние, образуя дублет пиков в спектре ЯМР (рис. 5г). Дальнейшее выдерживание этих образцов в магнитном поле до полной глубины превращения вызывает уменьшение параметра ориентации до низкой величины $s = 0.14$ (таблица); выдерживание же их

до полного превращения ДГЭТ при 169°C приводит к полной макроскопической разориентации полимера (рис. 5д), что подтверждается текстуррентгенограммой на рис. 4.

Приведенные данные указывают на иной характер образования ориентированной структуры по сравнению с самоотверждением ДГЭТ по реакции внедрения эпоксидных групп в сложноэфирные группы. На ориентацию межузловых цепей в сетчатом ЖК-полимере может влиять как структурный, так и кинетический факторы. Строение сетчатого полимера, образующегося при анионной полимеризации, изображено на схеме I. При реакции внедрения эпоксигрупп в сложноэфирные связи сетчатый полимер содержит

жит три вида узлов, изображенных на схемах I и IIa, IIb.

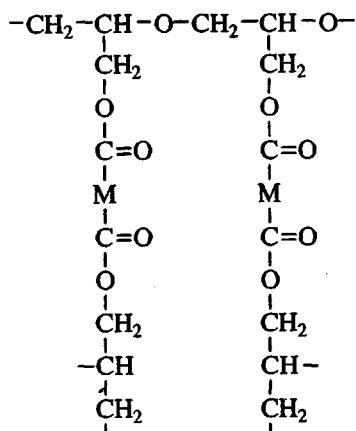


Схема I

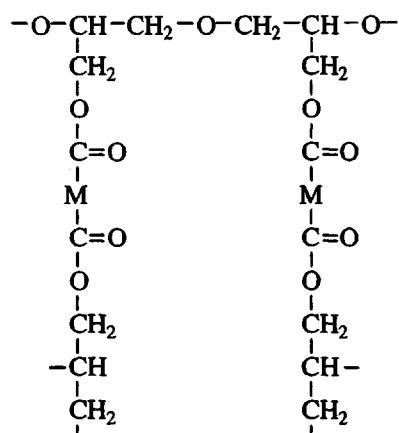


Схема IIa

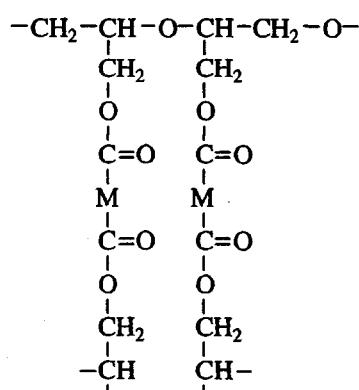
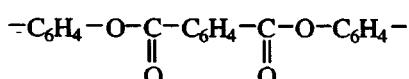


Схема IIb

где символом M обозначен мезогенный фрагмент



Узлы, показанные на схемах IIa и IIb, образуются при аномальном присоединении (внедрении) эпоксигруппы к сложноэфирной группе [5, 16].

Ориентационные параметры *s* и *f* при полимеризации ДГЭТ в магнитном поле в зависимости от температуры, глубины превращения *α* и наличия катализатора $[\text{R}_4\text{NCl}] = 0.09\%$

Время выдержки в магнитном поле, мин	<i>α</i>	<i>f</i>	<i>s</i>
Без катализатора при 169°C			
5	0.025	0.8	0.8
60	0.15	—	0.75
90	0.29	—	0.74
180	0.52	0.6	0.65
300	0.71	—	0.58
360	0.78	—	0.47
720	0.92	0.5	—
Без катализатора при 180°C			
6	0.25	0.6	—
180	0.58	0.45	—
540	0.9	0.45	—
С катализатором при 169°C			
5	0.05	0.5	0.5
15	0.09	0.5	0.5
30	0.21	—	0.51
35	0.26	0.5	0.5
60	0.47	—	—*
С катализатором при 160°C**			
65	0.49	—	0.32
68	0.51	—	0.39
120	0.68	—	0.11
150	0.75	—	0.14
180	0.8	—	0.14
540	0.87	—	0.14
300***	0.93	0	0

* Исчезновение ЖК-фазы.

** Понижение температуры до появления ЖК-фазы при 160°C.

*** При 169°C.

При реакции внедрения по схеме IIa наличие пар близкорасположенных жестких мезогенных фрагментов, обеспечивающих сильное межмолекулярное взаимодействие, по-видимому, препятствует разориентации цепей полимера в ходе отверждения. В то же время более длинные и гибкие связки (в схеме IIb), вероятно, также способствуют сохранению ориентации межузловых цепей полимера.

При анионном механизме полимеризации ДГЭТ (схема I) более короткие (по сравнению со схемой II), следовательно, и менее гибкие межузловые цепи стерически препятствуют росту цепей, который может происходить только после изменения пространственного положения, задаваемого магнитным полем.

Структурные различия полимеров, образующихся по разным механизмам, достаточно ярко отражаются в их фазовой диаграмме. Фазовая

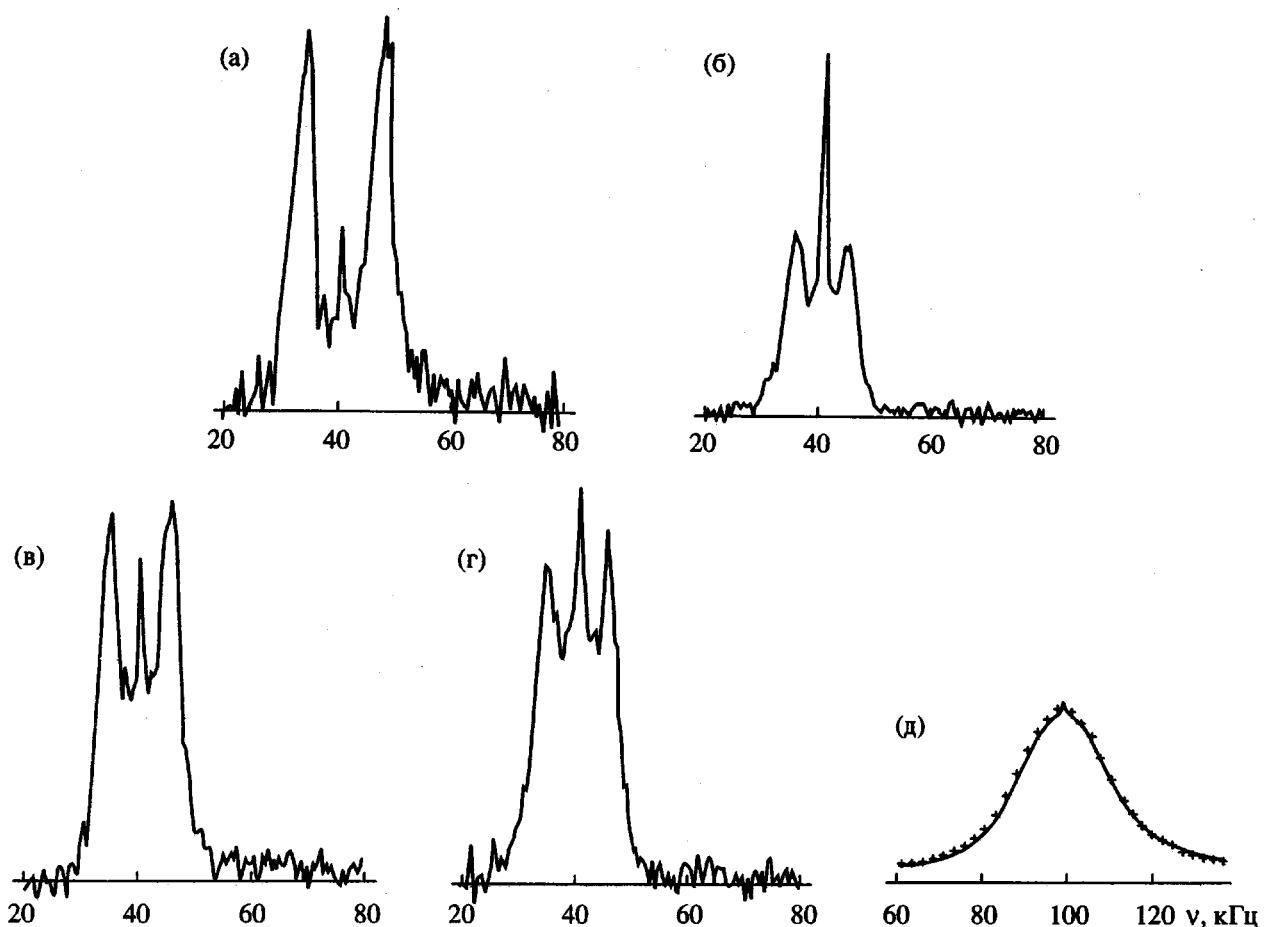


Рис. 5. Спектры ЯМР, полученные при выдержке смеси ДГЭТ с катализатором ($[R_4NCl] = 0.09\%$) в магнитном поле ($H = 1.47$ Тл) при $169^\circ C$. Время выдержки в поле (мин): 5 (а), 55 (б), 60 (в), 68 (г) и 300 (д). В части д приведены спектры охлажденного до комнатной температуры образца при направлении директора относительно направления магнитного поля: параллельно – сплошная линия; перпендикулярно – точки.

диаграмма, полученная при анионной полимеризации ДГЭТ в отсутствие магнитного поля на поляризационном оптическом микроскопе (рис. 6), показывает более узкий интервал существования мезофазы по сравнению с приведенной в работе [4] фазовой диаграммой самоотверждения ДГЭТ.

Рассмотренные примеры утверждают, что способность к сохранению ориентации существенно зависит от длины и гибкости межузловых цепей. В то же время следует иметь в виду, что увеличение длины гибкой межузловой цепи должно приводить к двум противоположным эффектам: сохранению ориентации при образовании сетчатого полимера из ЖК-мономера и понижению ориентации исходного мономера и, как следствие, образующегося полимера вплоть до полной потери последней при достаточно большой длине гибкой связки. Подобное экстремальное влияние длины межузловой цепи на степень ориентации сетчатого полимера на основе 4,4'-дигидрокси- α -метилстильбена наблюдали в работе Обера [1].

Второй важный фактор, который определяет способность отверждающейся системы к сохранению ориентации, может быть связан с кинетикой процесса отверждения. Высокая скорость процесса отверждения и наступающие вследствие этого быстрые изменения реологических свойств системы препятствуют ориентации мезогенных фрагментов образующегося полимера в магнитном поле. Скорость анионной полимеризации ДГЭТ в несколько раз выше по сравнению с реакцией внедрения [4]. Большая скорость реакции анионной полимеризации ДГЭТ приводит к фиксации разориентированной реакцией неравновесной структуры прежде, чем произойдет их ориентация под действием магнитного поля. Степень ориентации можно повысить (таблица), если катализитическое отверждение ДГЭТ проводить по температурному режиму, заданному фазовой диаграммой (рис. 6), программированным снижением температуры в ходе отверждения.

Из полученных результатов следует, что процесс образования сетки в реакции полимеризации

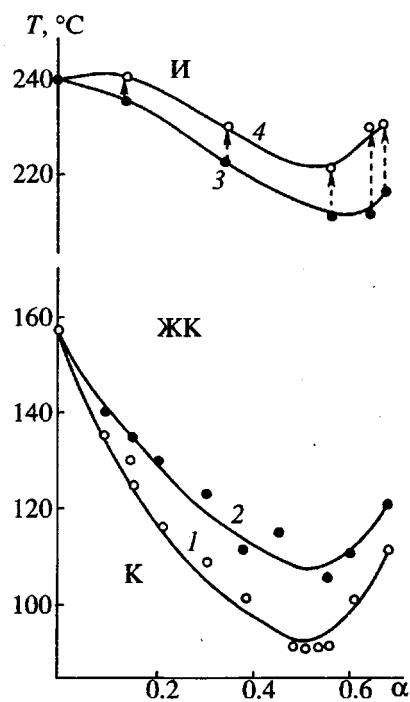


Рис. 6. Температуры фазовых переходов ДГЭТ в процессе катализитической полимеризации ($[R_4NCl] = 0.09\%$), полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа. Скорость нагревания 40 град/мин. Смесь ДГЭТ с катализатором нагревали и выдерживали при 169°C до соответствующей степени конверсии α , затем охлаждали и нагревали снова, определяя температуры фазовых переходов. 1, 2 – переход кристалл–нематик (1 – при охлаждении после выдерживания при 169°C до соответствующих α ; 2 – при повторном нагревании); 3, 4 – переход нематик–изотропный расплав при нагревании: 3 – начало, 4 – конец.

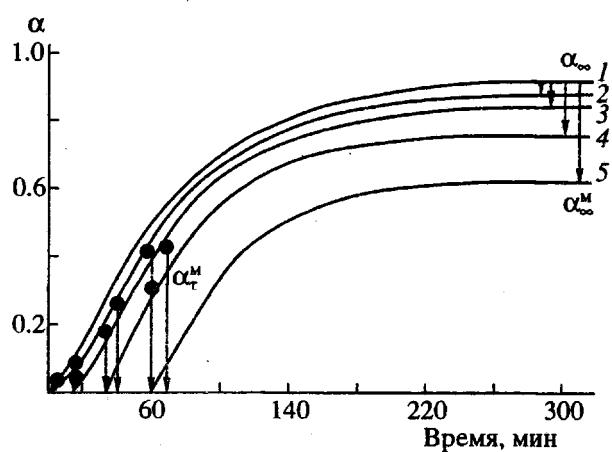


Рис. 7. Кинетические кривые катализитической полимеризации ДГЭТ ($[R_4NCl] = 0.09\%$) в отсутствие магнитного поля (1) и после выдержки в магнитном поле ($H = 1.45$ Тл) (2 - 4). Время выдержки τ (мин): 15 (2), 30 (3) и 60 (4). Кинетическая кривая 5 катализитической полимеризации ДГЭТ в магнитном поле построена по значениям $\alpha_{\tau}^M = \alpha_{\infty} - \alpha_{\infty}^M$.

ДГЭТ уменьшает степень ориентации полимерных цепей вдоль направления магнитного поля, но по-разному: анионная полимеризация значительно сильнее разориентирует межузловые цепи по сравнению с реакцией внедрения эпокси-групп в сложноэфирные связи.

Влияние магнитного поля на кинетику полимеризации ДГЭТ

На рис. 7 приведены кинетические кривые катализитического отверждения ДГЭТ, полученные калориметрически в отсутствие магнитного поля (кривая 1) и после выдержки в магнитном поле спектрометра ЯМР при 169°C (кривые 2 - 4). Глубину превращения ДГЭТ в магнитном поле α_{τ}^M определяли калориметрически по разнице предельных глубин превращения ДГЭТ в отсутствие магнитного поля α_{∞} и после предварительной выдержки в магнитном поле ($H = 1.45$ Тл) в течение определенных промежутков времени при 169°C α_{τ}^M : $\alpha_{\tau}^M = \alpha_{\infty} - \alpha_{\infty}^M$. Построен начальный участок кинетической кривой отверждения ДГЭТ в магнитном поле (рис. 7, кривая 5), из которого видно, что магнитное поле незначительно замедляет процесс катализитической полимеризации ДГЭТ. Полную кривую построить не удалось из-за быстрого исчезновения ЖК-фазы при $\alpha = 0.45$, как показано выше.

Таким образом, скорость образования густосшившего сетчатого полимера из ДГЭТ слабо зависит от макроскопической упорядоченности его молекул, так же как и от его молекулярной организации на микроуровне [4]. Слабый эффект влияния магнитного поля на скорость реакции отверждения, наблюдаемый в данной работе, возможно, связан с низкой величиной напряженности магнитного поля. Вероятно, при больших значениях напряженности магнитного поля можно ожидать более существенные кинетические эффекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barclay G., Ober C.K., Papathomas K., Wang D. // Polym. Mater. Sci. Eng. Proc. of the ACS Div. Polym. Mater. Sci. and Eng. 1990. V. 63. P. 356.
- Цукрук В.В., Гурьева Л.Л., Тарасов В.П., Шилов В.В., Ерофеев Л.Н., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 168.
- Гурьева Л.Л., Белов Г.П., Бойко Г.Н., Кущ П.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 67.
- Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1606.
- Косихина С.А., Гурьева Л.Л., Кущ П.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 22.

6. Perplies E., Ringsdorf H., Wendorff J.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1975. V. 13. P. 243.
7. Paleos C.M., Labes M.H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1970. V. 11. P. 385.
8. Doorkamp A.T., Alberda van Ekenstein G.O.R., Tan Y.Y. // *Polymer.* 1992. V. 33. № 13. P. 2863.
9. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 477.
10. Stroganov L.B., Prokhorov A.N., Galiullin R.A., Kireev E.V., Shibaev V.P., Platé N.A. // *Polym. Sci. USSR.* 1992. V. 34. № 1. P. 89.
11. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.
12. Blumstein R.B., Stickles E.M., Gauthier M.M., Blumstein A., Volino F. // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 177.
13. Pake G.E. // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. P. 327.
14. Doskocilova D., Schneider B., Trokoval J. // *J. Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1974. V. 39. P. 2947.
15. Цукрук В.В., Шилов В.В. Структура полимерных жидких кристаллов. Киев: Наукова думка, 1990. С. 57.
16. Куц П.П., Лагодзинская Г.В., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 708.

The Effect of Magnetic Field on the Curing Kinetics for a Liquid-Crystalline Diepoxyde

L. L. Gur'eva*, K. V. Ermolaev*, V. P. Tarasov*,
V. I. Ponomarev**, L. N. Erofeev* and B. A. Rozenberg*

* Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

** Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – The effect of magnetic field on the curing kinetics for network polymer based on diglycidyl ester of terephthaloyl-bis(4-hydroxy benzoic acid) in liquid-crystalline phase was studied using calorimetry, NMR, and X-ray diffraction. The magnetic field was shown to inhibit anionic polymerization of diglycidyl ester of terephthaloyl-bis(4-hydroxy benzoic acid). The ordering in the course of spontaneous hardening of the polymer decreases to the ultimate value of 0.5, whereas in anionic polymerization, virtually complete disordering is attained. The ordering of network polymer can be preserved if the polymerization of diglycidyl ester of terephthaloyl-bis(4-hydroxy benzoic acid) is performed according to a programmed temperature history.