

УДК 541.64:539.3:543.422.27

© 1992 г. А. А. Дадали, А. Н. Лущик, О. Г. Полузектов

**ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРИЕНТАЦИЮ И ВРАЩАТЕЛЬНУЮ
ПОДВИЖНОСТЬ СПИНОВОГО ЗОНДА
В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ**

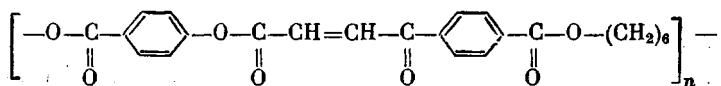
Методом ЭПР с длиной волны 3 см и 2 мм обнаружено появление областей с ориентационным упорядочением фрагментов макромолекул ароматических полиэфиров под действием сдвиговой деформации. В качестве спиновых зондов использованы нитроксильные радикалы сильно анизотропной формы. Определена зависимость параметра упорядочения (степень взаимной ориентации главных молекулярных осей спиновых зондов) от угла сдвиговой деформации полимеров на наковальнях Бриджмена. Ориентационные эффекты молекулярных осей спиновых зондов связаны с возникновением областей параллельной упаковки соседних макромолекул полимеров. Определены молекулярно-динамические параметры вращения зондов: времена и энергии активации вращения в изотропном и анизотропном приближении, зависимость углов ограниченных колебаний главных молекулярных осей спиновых зондов от угла сдвиговой деформации.

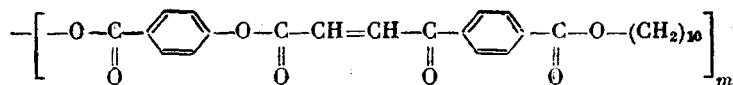
Сдвиговая деформация при высоком давлении стимулирует глубокие структурные преобразования в твердых телах [1]. Среди таких преобразований важное место занимают явления переупаковки макромолекул полимера и возникновение определенного молекулярного упорядочения. Под молекулярным упорядочением понимается ориентация макромолекул преимущественно в направлении действия приложенного механического напряжения.

Аналогичными молекулярными эффектами сопровождаются все практические важные технологические процессы, связанные с механической обработкой полимеров: прокатка, экструзия, получение высокопрочных волокон. Однако данные о микроскопических характеристиках упаковки макромолекул, диффузионно-кинетические параметры полимеров, подвергаемых таким механическим воздействиям, отсутствуют. Поэтому задача настоящей работы – определение методом ЭПР возможности ориентации макромолекул полимера под действием сдвиговой деформации на наковальнях Бриджмена, а также выяснение молекулярно-динамических характеристик примесных низкомолекулярных частиц (спиновых зондов) в этих полимерах.

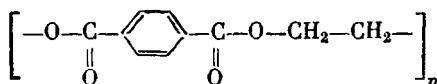
Эффекты изменения упаковки макроцепей исследовали на примере следующих ароматических полимеров:

ЖК-термотропного сополиэфира полиметилен-1,2-этендикарбонилди-*n*-оксибензоата (ПМЭОБ)



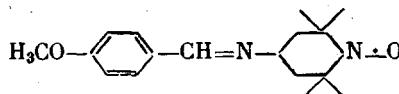


с $T_{\text{пл}}=145-150^\circ$, $T_c=40^\circ$ и ПЭТФ



с $T_c=70^\circ$ и $T_{\text{пл}}=260^\circ$.

Спиновый зонд



вводили в ПМЭОБ из общего растворителя (хлороформа) с начальной концентрацией 10^{-2} моль/л, а в пленки ПЭТФ — диффузией из раствора радикала в ацетоне в течение 7–20 сут. Образцы ПМЭОБ и ПЭТФ подвергали вакуумной сушки. До откачки под вакуумом пленки ПЭТФ ориентировали вытяжкой при комнатной температуре (степень вытяжки 4,5).

Всего исследовали три группы образцов. Образцы ПМЭОБ получали отливкой раствора в хлороформе с последующей откачкой (группа I), затем переводили в ЖК-состояние (при 190°) и быстро охлаждали на воздухе (группа II). Ориентацию проводили в области ЖК-температур сдвигом между стеклянными подложками (группа III).

Образцы подвергали деформации сдвига на наковальнях Бриджмена, выполненных из высокопрочной очищенной корундовой керамики (Al_2O_3) с диаметром рабочей площадки 8 мм при постоянном давлении 6,5 кбар и комнатной температуре. После сдвига из образца удаляли наиболее деформированную центральную часть с диаметром 3 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре фирмы «Radiopan» с $\lambda=3$ см и спектрометре с $\lambda=2$ мм [2]. Полимерные образцы в спектрометре с $\lambda=2$ мм располагали так, что внешнее магнитное поле было перпендикулярно к поверхности пленок. Точность терmostатирования ± 1 К.

Количественной характеристикой ориентационных эффектов служит параметр упорядоченности γ . Для измерения этого параметра в низкомолекулярных жидких кристаллах эффективен метод спинового зонда с использованием ЭПР-спектроскопии в трехсантиметровом диапазоне [3]. Кроме того, спиновый зонд чувствителен к ориентационным эффектам и в высокомолекулярных веществах. На это указывает анизотропия спектров ЭПР, полученных для радикалов с жесткой структурой на основе стероидов при экструзии ЖК-полимеров [4] и после ориентационной вытяжки полиэтилена [5]. Однако в этом случае для количественной оценки параметра γ требуется сложный теоретический синтез спектров. Точность таких оценок невелика из-за сильного перекрывания линий, соответствующих различным ориентациям молекулярных осей радикала относительно магнитного поля.

На рис. 1, а–г приведены ЭПР-спектры зонда ($\lambda=3$ см) в ориентированном образце ПМЭОБ при комнатной температуре (т. е. ниже T_c). Видно, что форма линии зависит от угла β между осью ориентации пленки и внешним магнитным полем спектрометра. Однако разрешение спектров недостаточно для определения параметра порядка, что не позволяет даже качественно судить об ориентационных явлениях.

Эффективным методом количественного определения молекулярной ориентации является ЭПР-спектроскопия двухмиллиметрового диапазона [6]. Сущность метода основана на полном разрешении канонических компонент сверхтонкой структуры в спектрах нитроксильных радикалов в этом диапазоне.

Характерные спектры ($\lambda=2$ мм) ориентированного и изотропного полимера ПМЭОБ представлены на рис. 1 (спектры δ – κ). После ориента-

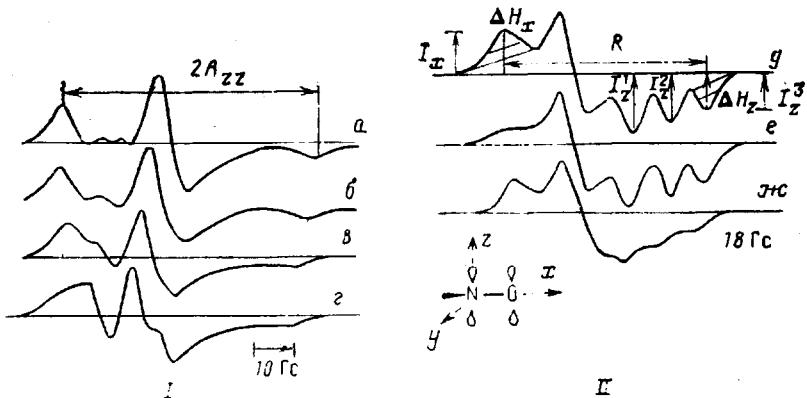


Рис. 1. Спектры ЭПР спинового зонда в термотропном полимере ПМЭОБ (III) (полученном вытяжкой), записанных на радиоспектрометрах с длиной рабочей волны $\lambda=3$ (I) и 2 мм (II) в зависимости от угла β взаимной ориентации оси вытяжки образца полимера и направления постоянного магнитного поля ЭПР-спектрометра: $a-e - \beta = 90, 60, 30$ и 0° соответственно; ∂ – невытянутый образец ПМЭОБ (I), 295 К; e – вытянутый ПМЭОБ (III), 295 К; ж – невытянутый ПМЭОБ (I), 322 К

ции образца интенсивность канонической X -компоненты (ось X направлена вдоль связи N–O) в спектре нитроксильного радикала сильно уменьшается. Это показывает, что самая длинная молекулярная ось зонда расположена преимущественно в плоскости пленки.

Параметр порядка γ оценивали по формуле

$$\gamma = 1 - (I_x I_z^{2, \text{изо}}) / (I_x^{\text{изо}} I_z^2),$$

где $I_x, I_z^2, I_x^{\text{изо}}, I_z^{\text{изо}}$ – интенсивности канонических компонент X и Z в случае ориентированного и изотропного образцов (рис. 1, спектр ∂).

Параметр γ характеризует долю частиц, ориентированных длиной осью в плоскости образца. Значение $\gamma=0$ для изотропного распределения ориентации молекулярных осей зонда в объеме, $\gamma=1$ для полной ориентации осей зондов в плоскости образца. Следует подчеркнуть, что определяемый таким образом параметр не зависит от подвижности (динамических характеристик) радикала [6].

Сдвиговая деформация на наковальнях Бриджмена влияет на структуру предварительно ориентированных и неориентированных образцов [4]. Первая группа исследованных образцов представляла собой изначально неориентированные пленки ПМЭОБ и ПЭТФ. На рис. 2 (кривые 1 и 2) показана зависимость значений параметра порядка γ от угла сдвига α этих образцов на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре (т. е. ниже T_c). Видно, что значение γ монотонно растет с увеличением α и достигает при $\alpha=420^\circ$ значений $\gamma \approx 0,60$ и 0,35 для ПМЭОБ (группа II) и ПЭТФ соответственно.

На значение параметра порядка, очевидно, влияет размер жестких участков макромолекул, включающих ароматические кольца. Для ПМЭОБ длина таких участков значительно больше, чем для ПЭТФ. По-видимому, это является причиной более сильной ориентации макроцепей ПМЭОБ в направлении действия напряжения сдвига. Таким образом, сдвиговая деформация вызывает эффекты ориентации макромолекул полимера в направлении действия механических напряжений.

Этот вывод подтверждает и зависимость параметра порядка γ от α для образцов группы II, которые были предварительно, до деформации

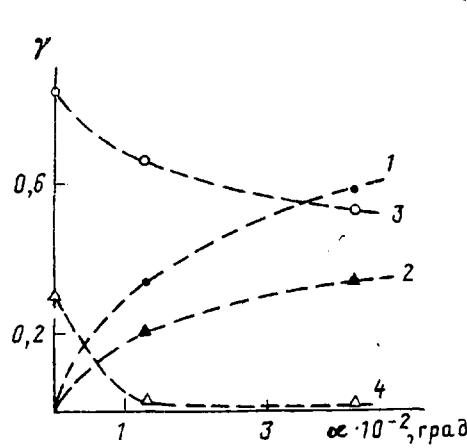


Рис. 2

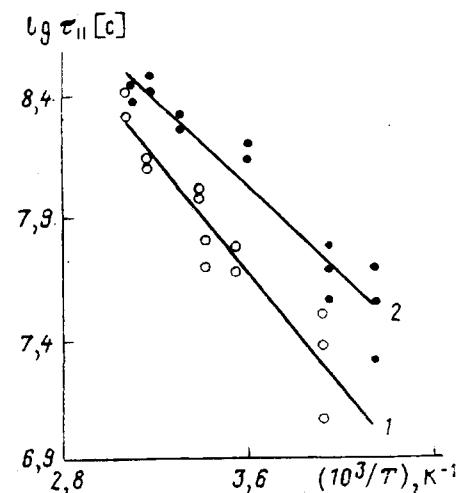


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость параметра упорядоченности γ от угла сдвига на наковальнях Бриджмена α для предварительно неориентированных образцов ПМЭОБ (II) (1) и ПЭТФ (2), а также для изначально ориентированных ПМЭОБ (III) (3) и ПЭТФ (4)

Рис. 3. Температурная зависимость времени корреляции вращения радикала τ_{11} в термотропном ориентированном (III) (1) изотропном ПМЭОБ (I) (2)

на наковальнях Бриджмена, ориентированы. В результате сдвига (рис. 2, кривые 3 и 4) значение γ монотонно падает от $\sim 0,85$ до $\sim 0,55$ и от $\sim 0,30$ до ~ 0 при угле $\alpha = 420^\circ$ для ПМЭОБ (III) и ПЭТФ соответственно.

Определяемый методом спинового зонда параметр порядка γ косвенно характеризует структуру полимеров. Вероятно, в процессе ориентации макромолекул спиновый зонд встраивается между жесткими участками макроцепей благодаря своей геометрической анизотропии и сильным взаимодействиям между ароматическими группами. При этом радикальный фрагмент, возможно, расположен в области гибких полиметиленовых связей. Как видим, ориентация молекулярных осей спиновых зондов в матрице характеризует ориентационные процессы в полимере под действием сдвиговой деформации.

Итак, при сдвиге полимеров на наковальнях Бриджмена развивается пластическая деформация полимера. Она приводит к ориентационным эффектам в молекулярной упаковке макроцепей, которые связаны с взаимным упорядоченным расположением жестких участков макромолекул.

Как известно, ориентация полимера оказывает сильное влияние на подвижность спинового зонда [7]. Анализ релаксационных изменений формы линии спектров ЭПР двухмиллиметрового диапазона в зависимости от температуры [8, 9] позволяет определить характеристики молекулярной динамики: модель переориентационного движения, параметры анизотропии вращения, угол конуса колебаний оси наиболее быстрого вращения молекул зондов.

Эти параметры определены для ПМЭОБ. Форма линии ЭПР хорошо соответствует случаю анизотропного вращения радикалов с параметром анизотропии вращения $N = (\tau_\perp/\tau_{11}) \approx 10$ [8], где τ_{11} — время корреляции вращения зонда относительно самой длинной молекулярной оси, совпадающей с осью X фрагмента N—O, а τ_\perp — относительно двух других осей, перпендикулярных X (рис. 1).

Значения τ_{11} рассчитывали по спектрам диапазона с $\lambda = 2$ мм с помощью

выражения

$$\tau_{\parallel} = (\Delta H_z \gamma \pi)^{-1},$$

где ΔH_z — уширение канонической высокопольной компоненты Z в спектре ЭПР на полувысоте [9] (рис. 1, спектр δ).

На рис. 3 приведены температурные зависимости времени корреляции вращения τ_{\parallel} радикала в ориентированной и изотропной пленках ПМЭОБ (I и III) в координатах уравнения Аррениуса. Энергия активации вращательной диффузии радикала вокруг длинной молекулярной оси в полимере с изотропным расположением зонда (I) равна $16,8 \pm 1,5$ кДж/моль, а в ориентированном (III) — в 2 раза больше, $32,6 \pm 6,0$ кДж/моль. Энергию активации рассчитывали в области температур 233–322 К, т. е. ниже T_c .

Очевидно, что в процессе ориентации термотропного полимера ПМЭОБ в области ЖК-температур происходит изменение взаимодействий между ароматическими фрагментами макромолекул, что влияет на подвижность зонда, который встраивается между жесткими участками молекулярных цепей. Этим можно объяснить увеличение энергии активации вращения вокруг длинной оси зонда почти в 2 раза.

Значение времени τ_{\perp} , а следовательно, и энергию активации вращения относительно осей Y и Z определить не удалось из-за слабой интенсивности X -компоненты в спектре для ориентированного ЖК-полимера ПМЭОБ (рис. 1). Следует отметить, что ширина X -компоненты не менялась с температурой для неориентированного ПМЭОБ (I). Такой результат обусловлен [10] сложным характером движения спинового зонда. Наряду с медленной диффузионной неограниченной переориентацией могут происходить быстрые, но ограниченные по амплитуде вращения зонда. Они приводят к частичному усреднению магниторезонансных параметров радикала (главных значений тензора сверхтонкого взаимодействия).

Проверка этого предположения проведена с помощью известной методики [10]. Сущность ее состоит в следующем. При переходе от диапазона $\lambda=3$ см к двухмиллиметровому диапазону регистрации спектров ЭПР увеличивается частотная протяженность спектров. Следовательно, растет и ширина частотных интервалов, которые усредняются реориентационным движением. Механизм поворота радикала определяет величины релаксационных сдвигов компонент в спектре. Эти сдвиги различны в двухмиллиметровых и трехсантиметровых диапазонах спектров ЭПР. Их сопоставление и позволяет судить о справедливости этой модели движения.

На рис. 4, a показаны зависимости относительных сдвигов крайних компонент в спектрах трехсантиметрового диапазона (изменение $2A_{zz}$, рис. 1, спектр a) от сдвигов крайних компонент в спектрах двухмиллиметрового диапазона (изменение расщепления R между X -компонентой и высокопольной Z -компонентой, рис. 1, спектр δ) для ПМЭОБ (группы I, II). Теоретическая зависимость рассчитана для модели изотропной броуновской диффузии зонда. Отклонение экспериментальной кривой от теоретической в случае неориентированного ПМЭОБ (I, II) указывает на то, что преобладают быстрые, но ограниченные по амплитуде колебания длинной молекулярной оси радикала [10]. Ориентация полимера, очевидно, должна приводить к уменьшению этого угла, а следовательно, и к уменьшению сдвигов X -компоненты в спектре двухмиллиметрового диапазона. Поэтому величина ΔR для ориентированного полимера должна быть меньше, чем для неориентированного при одинаковых значениях $2\Delta A_{zz}$, что действительно наблюдается (рис. 4, a). Более того, для ориентированного ПМЭОБ (группа III) экспериментальная зависимость ($2\Delta A_{zz}$ от ΔR) совпала с теоретической, рассчитанной для изотропной вращательной

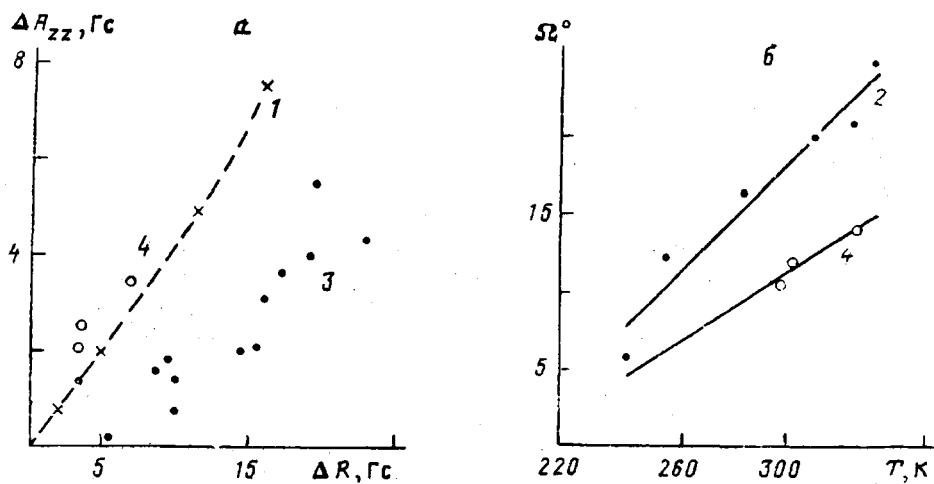


Рис. 4. Зависимость для ПМЭОБ: а – параметров $2\Delta A_{zz}$ от ΔR (пояснения в тексте) и б – угла раствора конуса Ω , в котором происходят качания длинной оси радикала, от температуры. 1 – теория, 2 – неориентированный ПМЭОБ (I), 3 – неориентированный ПМЭОБ (II), 4 – ориентированный ПМЭОБ (III)

броуновской диффузии. Следует отметить низкую точность последних измерений ($\approx 80\%$), обусловленную слабой интенсивностью X -компоненты ЭПР-спектра в спектрах ориентированных образцов. Несмотря на это, результат убедительно доказывает, что угол быстрых колебаний длинной оси радикала уменьшается после ориентации образца.

Если предположить, что быстрые качания длинной оси зонда происходят в жестком конусе, то из сдвигов X -компонент в спектрах с $\lambda=2$ мм можно оценить углы раствора этого конуса Ω в зависимости от температуры [10]. Полученные результаты показаны на рис. 4, б. Так, для неориентированной пленки ПМЭОБ (I) он составил при 300 К 18° . После ориентации в ЖК-состоянии (группа III) это значение уменьшилось до $\approx 10^\circ$. Как видим, ориентация полимера вызывает уменьшение угла быстрых ограниченных качаний длинных осей спиновых зондов, а рост температуры увеличивает данный угол. Это указывает на то, что при ориентации полимера изменяется структура образцов: возрастают взаимодействие между жесткими участками макромолекул. В результате увеличивается энергия активации вращения зонда и уменьшается угол качания его самой длинной молекулярной оси.

Авторы благодарны В. Г. Куличихину и Т. Н. Борониной за любезно предоставленные образцы ЖК-сополиэфира и радикала, а также А. Л. Бучаченко за проявленный интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дадали А. А., Ластенко И. П., Бучаченко А. Л. // Матер. XI Междунар. конф. AIRAPT «Высокие давления в науке и технике». Т. 2. Киев, 1989. С. 392.
2. Галкин А. А., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Кабуин Н. Н., Крымов В. Н., Курочкин В. И., Лебедев Я. С., Оранский Л. Г., Шувалов В. Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 4. С. 284.
3. Matsunaga K., Kotake Y., Kuwata K. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 140. № 1. P. 327.
4. Mueller K., Wasser H.-K. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1983. V. 21. № 10. P. 785.
5. Metrovitch E. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2629.
6. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1363.
7. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1683.

8. Dadali A. A., Wasserman A. M., Buchachenko A. L., Irzak V. I. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 5. P. 525.
9. Полуэктов О. Г., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лукьяненко Л. В., Сидоров О. Ю., Лебедев Я. С. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2079.
10. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Крымов В. Н., Полуэктов О. Г. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 8. С. 1011.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
19.03.91

A. A. Dadali, A. N. Lushchik, O. G. Poluektov

**SHEAR STRAIN EFFECT ON MOLECULAR ORIENTATION
AND ROTATIONAL MOBILITY OF THE SPIN PROBE
IN AROMATIC POLYESTERS**

S u m m a r y

Appearance of regions with orientational ordering of macromolecules parts in aromatic polyesters under the action of shear strain has been proved by the ESR method with the wave length being equal to 3 cm and 2 mm. Very anisotropic nitroxyl radicals are used as spin probes. The dependence of the ordering parameter (the degree of mutual orientation of main molecular axes of spin probes) on the shear strain angle has been determined on the Bridgeman anvils. Orientational effects of molecular axes of spin probes are related with appearance of regions of the parallel packing of adjacent polymer macromolecules. The molecular-dynamic parameters of the probes rotation: times and activation energies of rotation in isotropic and anisotropic approximation and the dependence of the angles of limited vibrations of main molecular axes of spin probes on the shear strain angle are determined.