

УДК 541.64:543.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА VECTRA МЕТОДОМ ЭПР<sup>1</sup>

© 1998 г. А. Л. Коварский\*, С. И. Лопатин\*\*, В. В. Каспаров\*,  
Н. А. Тихонов\*\*, Э. Ф. Олейник\*\*\*

\* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*\* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 04.02.98 г.

Принята в печать 22.04.98 г.

Выполнен анализ сигнала ЭПР, обнаруженного в образцах термотропного ЖК-сополиэфира Vectra. Показано, что параметры спектра содержат информацию о термической предыстории образца: амплитуда сигнала зависит от интенсивности процесса термоокислительной деструкции, а его ширина определяется характером упаковки ЖК-областей. Обнаружено увеличение областей делокализации неспаренного электрона вследствие уплотнения мезофазы при отжиге полимера вблизи температуры плавления. Приведены результаты расчета скоростей и энергии активации образования свободных радикалов в сополиэфире и их сравнение с соответствующими параметрами для ПЭТФ.

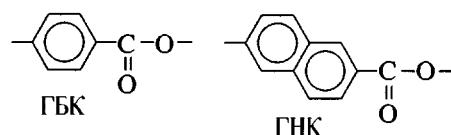
### ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллические полимерные материалы вызывают повышенный интерес как исследователей, так и технологов. Для этих полимеров характерно сочетание высоких прочностных свойств в широком температурном интервале с легкостью переработки в изделия литьем под давлениями экструзией. Примером такой системы являются сополиэфиры, полученные поликонденсацией 4-гидроксибензойной кислоты (ГБК) и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты (ГНК). Сополиэфиры с различным соотношением звеньев выпускаются фирмой "Hoechst Celanese Corp." под общим названием Vectra. Исследования, выполненные различными физическими методами [1–15], показали, что в сополимере есть кристаллическая фаза, содержание которой составляет 5–10% и увеличивается до 25–30% при отжиге. Температура плавления лежит в интервале 280–300°C.

Наряду с кристаллической фазой в полимере существует ЖК-составляющая смектического типа, содержание которой изменяется от 70 до 90%. Выше температуры плавления осуществляется переход из смектического в нематическое ЖК-состояние. Значения температуры стеклования, определенные различными методами, составляют 100°C (ДСК) [11, 12], 107°C (механическая релаксация) [7], 120°C (ЯМР) [5, 6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали статистические сополиэфиры марки Vectra A950 с содержанием звеньев ГБК 73 мол. % и звеньев ГНК 27 мол. %



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32762а).

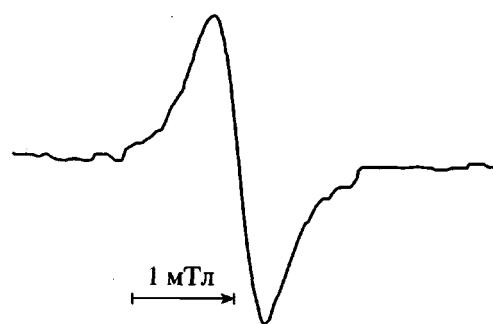


Рис. 1. Спектр ЭПР сополимера Vectra при 298°C.

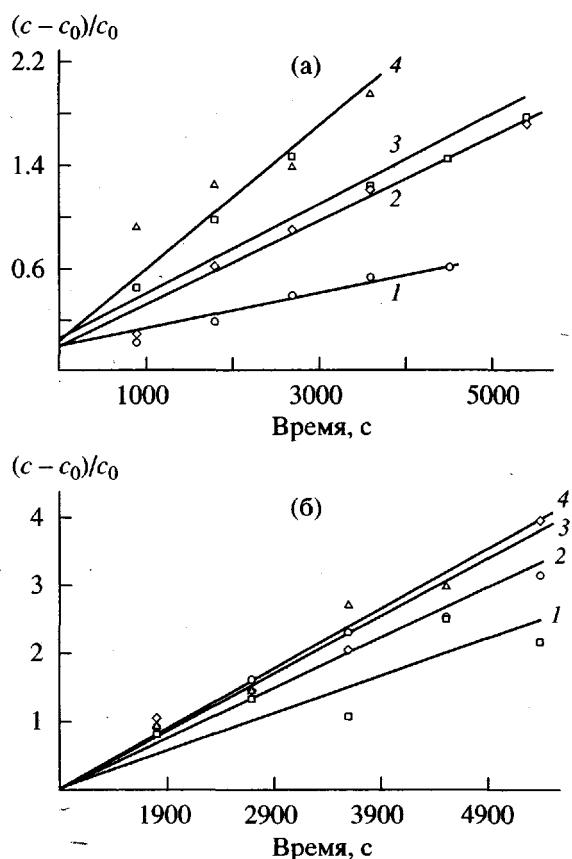


Рис. 2. Кинетические кривые накопления парамагнитных центров в образцах Vectra (а) и ПЭТФ (б) в интервале температур 300 (1), 310 (2), 320 (3) и 330°C (4). В случае ПЭТФ за начальную концентрацию радикалов принята концентрация после отжига в течение 15 мин.

Сополимер обладает следующими основными характеристиками:  $T_{\text{пл}} = 280^\circ\text{C}$ ; плотность 1.4 г/см<sup>3</sup>. Образцы представляли собой пластины толщиной 3 мм, полученные на фирме-производителе литьем под давлением в интервале 300–320°C. Для

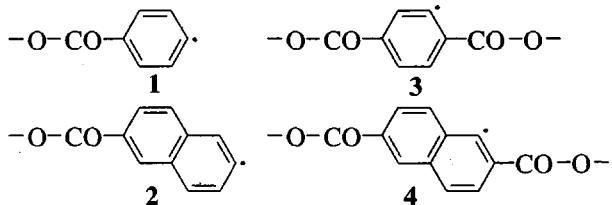
сравнения исследовали образцы ПЭТФ в виде промышленной электроизоляционной пленки толщиной 0.5 мм и с плотностью 1.38 г/см<sup>3</sup>. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре в открытых ампулах на спектрометре "Bruker" ER-200D. Максимальная ошибка в определении абсолютного значения концентрации парамагнитных частиц составляла около 100%; относительное изменение концентрации регистрировали с точностью 10%. Температуру отжига образцов поддерживали с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

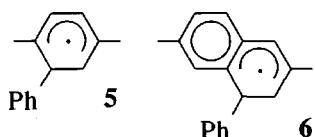
Исследования показали, что исходные образцы Vectra A950 дают сигнал ЭПР, состоящий из одной симметричной линии гауссовой формы с шириной между экстремумами 0.68–0.7 мТл и *g*-фактором  $2.0029 \pm 0.0003$  (рис. 1). Сигнал не насыщается в диапазоне мощностей СВЧ- поля до 100 мВт – зависимость амплитуды сигнала от корня квадратного из мощности является линейной, а форма линии не изменяется, оставаясь гауссовой. Это свидетельствует о коротком времени магнитной релаксации в системе. Концентрация парамагнитных центров составляет  $(8\text{--}10) \times 10^{15}$  спин/г. Обнаруженные парамагнитные частицы характеризуются исключительно высокой устойчивостью – при нагревании полимера до температуры плавления ( $280^\circ\text{C}$ ) их гибели не наблюдается. Отжиг образцов выше  $T_{\text{пл}}$  приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров (рис. 2а). Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что появление сигнала ЭПР обусловлено процессом деструкции сополимера при его переработке в условиях, указанных выше. Для установления природы парамагнитных частиц необходимо привлечение комплекса дополнительных аналитических методов, однако полученные данные и анализ литературы позволяют сделать определенные выводы.

На основании закономерностей радикального процесса деструкции ароматических полиэфиров [16, 17] легко предсказать, что актом инициирования этого процесса в сополимере Vectra является либо распад связи C–O с последующим выделением CO и CO<sub>2</sub> (термическая деструкция) либо отрыв атома водорода от связи C–H с образованием

гидроперекисной группы (термоокислительная деструкция). В обоих случаях на начальной стадии деструкции образуются фенильные и нафтильные свободные макрорадикалы



К аналогичному выводу пришли авторы работ [18, 19], наблюдавшие одиночную линию ЭПР в волокнах ПЭТФ и полиэтилен-2,6-нафталинди-карбоксилата, подвергнутых  $\gamma$ -радиолизу. Полученные сигналы, состоящие из одиночной линии шириной около 2 мТл, авторы отнесли к радикалам типа 3 и 4. Хорошо известно, однако, что радикалы 1–4 обладают высокой реакционной способностью, и их наблюдение при высоких температурах (до 280°C) крайне маловероятно. Более устойчивыми являются радикалы гексадиенильного типа, образующиеся из структур 1–4, например [20]



При глубоких степенях превращения образуются окрашенные продукты, включающие, по-видимому, полиядерные структуры [16, 17]. Отжиг ПЭТФ при высоких температурах (300–330°C) вызывает густую окраску образца, что свидетельствует о значительной концентрации окрашенных продуктов деструкции. Сополимер Vectra значительно более устойчив к пиролизу и при тех же условиях отжига его окраска меняется незначительно. По-видимому, сопряженные ароматические структуры не дают существенного вклада в спектр ЭПР сополимера, принадлежащий скорее всего структурам 5 и 6.

Таким образом, большие времена жизни paramagnитных центров и отсутствие СТС в спектрах ЭПР позволяют сделать вывод о том, что макрорадикалы, наблюдаемые в исследуемом сополимере, относятся к группе устойчивых радикальных структур, обладающих высокой степенью де-

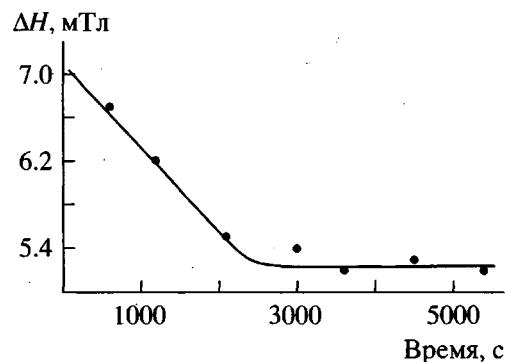


Рис. 3. Изменение ширины линии ЭПР в процессе отжига образца Vectra при 275°C.

локализации спиновой плотности. Наблюданная линия ЭПР является огибающей индивидуальных линий СТС на протонах колец, что подтверждается ее гауссовой формой [21].

Анализ теории ЭПР позволяет оценить размеры области делокализации неспаренного электрона. Если принять, что электрон взаимодействует с  $n$  протонами, то наблюдаемая линия является результатом наложения  $n + 1$  индивидуальных компонент с шириной  $\Delta H_i$  и, согласно работе [21], выражение для ширины наблюдаемого синглета будет иметь вид

$$\Delta H_{\text{eff}} = \sqrt{(\Delta H_i)^2 + (\Delta H_0)^2 / (n - 1)}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_0$  – расщепление, соответствующее взаимодействию одного электрона с одним ядром. Для взаимодействия одного  $p$ -электрона на CH-фрагменте с протоном  $\Delta H_0 = 2.25$  мТл [22]. Уравнение (1) содержит труднодоступный для определения параметр  $\Delta H_i$ . Поэтому мы можем лишь установить нижнюю границу для  $n$ , приняв  $\Delta H_i = 0$ . В данном случае выражение для  $n$  принимает вид

$$n \geq 1 + (\Delta H_0 / \Delta H_{\text{eff}})^2 \quad (2)$$

Подставляя в выражение (2) экспериментальное значение  $\Delta H_{\text{eff}} = 0.68$ –0.7 мТл, получим  $n \geq 12$ . Это означает, что область делокализации включает не менее трех бензольных колец ( $\sim 18$  Å).

Отжиг сополимера при 275°C в течение 45 мин вызывает сужение линии с 0.68 до 0.53 мТл при стационарной концентрации ПМЦ (рис. 3). Это уменьшение  $\Delta H_{\text{eff}}$  соответствует, согласно уравнению (2),

увеличению области делокализации до пяти или более бензольных колец ( $n \geq 19$ ;  $\geq 30 \text{ \AA}$ ). Дальнейший отжиг (до 11 ч) не сопровождается изменением  $\Delta H_{\text{eff}}$ .

С увеличением температуры отжига время, за которое происходит сужение линии, сокращается. Так, при  $330^\circ\text{C}$  это время составляет 4–5 мин. Отметим, что форма линии не изменяется в результате ее сужения.

Можно указать два основных процесса, приводящих к делокализации неспаренных электронов – химический и структурно-физический. Первый связан с удлинением цепи сопряжения в результате образования, например, сопряженных фениленовых структур; второй – с созданием более плотной межмолекулярной упаковки колец, в результате которой становится возможным обмен электрона между ними с частотой, превышающей расстояние между линиями СТС на протонах, выраженное в частотных единицах ( $\sim 10^7 \text{ c}^{-1}$ ). Такими упорядоченными областями могут быть кристаллические или ЖК-области полимера.

Чтобы ответить на вопрос о том, какой из механизмов делокализации преобладает, были проведены исследования на прогретых при  $320^\circ\text{C}$  образцах с различным режимом охлаждения. Одна серия образцов была подвергнута закалке погружением в жидкий азот, а другая охлаждалась медленно (8 град/мин). Ширина спектра ЭПР в закаленных образцах составляла 0.65 мТл и была заметно больше, чем в образцах, охлажденных медленно (0.58 мТл). Отсюда следует вывод, что при отжиге и последующем медленном охлаждении формируется более плотная упаковка колец, способствующая увеличению области делокализации неспаренного электрона по межмолекулярному механизму. Очевидно, что наблюдаемые эффекты не связаны с изменением химической структуры, поскольку в этом случае ширина линии в обеих сериях образцов должна была быть одинаковой.

К такому же выводу приводит анализ данных по сужению линии ЭПР при изотермическом отжиге. Хорошо известно [17], что образование сопряженных структур характерно для самых глубоких стадий деструкции, тогда как сужение линии ЭПР наблюдается на начальной стадии отжига и прекращается через  $\sim 4$  мин при  $330^\circ\text{C}$  и

$\sim 50$  мин при  $275^\circ\text{C}$ . Напомним, что отжиг при  $275^\circ\text{C}$  существенно не изменяет число парамагнитных центров в течение 11 ч и, значит, активных процессов деструкции не происходит.

Таким образом, главной причиной делокализации спиновой плотности и сужения линии ЭПР является образование более упорядоченной микроструктуры мезоморфных областей в результате отжига. Данный вывод подтверждается результатами исследования этого же сополиэфира методами измерения времени жизни позитронов и РТЛ [23]. Показано, в частности, что отжиг полимера в том же температурном интервале ( $275^\circ\text{C}$ ) приводит к значительному уменьшению свободного объема в мезофазе.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что кристаллическая фаза, имеющаяся в небольшом количестве в сополимере, по-видимому, не является областью преимущественной локализации радикалов, и изменения в ширине линии ЭПР с ней не связаны. Отметим, что аналогичное сужение линии наблюдается также при  $300$ – $330^\circ\text{C}$ , т.е. выше  $T_{\text{пл}}$ , что свидетельствует о преимущественной роли мезофазы в этих процессах.

Рассмотрим теперь данные по кинетике накопления свободных радикалов при высокотемпературном отжиге образцов. Как следует из рис. 2, в образцах Vectra повышается концентрация парамагнитных центров в зависимости от времени. Аналогичный характер кинетических кривых получен для ПЭТФ. Отметим, что в исходных образцах ПЭТФ сигнала ЭПР не наблюдается; парамагнитные частицы появляются лишь через 5–10 мин после его отжига при температурах, указанных на рис. 2б. При количественной обработке кинетических кривых следует учитывать два параллельных процесса – мономолекулярную реакцию образования радикалов (иницирование) и бимолекулярную реакцию рекомбинации (обрыв). Общее уравнение, описывающее эти процессы, включает в себя начальную скорость  $w_0$ , константу рекомбинации  $k_r$  и стационарную концентрацию радикалов  $c_\infty$  [24]:  $c = c_\infty \cdot [1 - \exp(-bt)]/[1 + \exp(-bt)]$ , где  $b = 2\sqrt{w_0 k_r}$ . Однако, поскольку в исследованном интервале времен отжига стационарного режима деструкции не наблюдалось, мы можем лишь оценить начальную скорость процесса по углу

наклона кривых. Полученные значения  $w_0$  приведены ниже.

Полимер	$w_0 \times 10^{-12}$ , спин/г с			
	300°C	310°C	320°C	330°C
Vectra	1.1	2.6	2.8	4.5
ПЭТФ	4.2	5.6	9.5	9.8

Эффективные энергии активации, рассчитанные по этим данным, составляют 122.6 и 88.4 кДж/моль для сополиэфира и ПЭТФ. Как следует из литературных данных [17], энергии активации термической деструкции ПЭТФ, полученные различными методами, лежат в интервале 189–360 кДж/моль, что существенно превышает значения, полученные в настоящей работе. Причина расхождений заключается, по-видимому, в конкуренции процессов образования и рекомбинации свободных макрорадикалов и различной температурной зависимости этих процессов. Более строгий анализ кинетики процесса требует существенного расширения временного интервала отжига.

Итак, результаты настоящей работы показали, что сигнал ЭПР в сополиэфире Vectra несет информацию о термической предыстории образца: количество парамагнитных частиц показывает, в каком температурно-временном режиме перерабатывался или эксплуатировался полимер, а ширина линии ЭПР позволяет судить о его структурно-физическом состоянии – характере упаковки ЖК-областей.

Авторы выражают благодарность Dr.H. Jaffe (Hoechst Celanese Corp., N.J., USA) за предоставление для исследований образцов сополимера Vectra.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butzbach G.D., Wendorff J.H., Zimmermann H.J. // Polymer. 1986. V. 27. P. 1337.
2. Kaito A., Kyotani M., Nakayama K. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1035.
3. Spontak R.J., Windle A.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. № 1. P. 61.
4. Hanna S., Lemmon T.J., Spontak R.J., Windle A.H. // Polymer. 1992. V. 33. № 1. P. 3.
5. Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
6. Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5191.
7. David L., Etienne S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1993. V. 31. № 9. P. 21111.
8. Naoki S., Akira N. // J. Tosoh. Res. 1992. V. 36. № 1. P. 87.
9. Fuje C.A., Fahie B.J., Lyerla J.R., Economy J., Niessner N., Muchlebach A., Facey J.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1623.
10. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
11. Yonetake K., Sagiya T., Koyama K., Masuko T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1009.
12. Cao M.Y., Wunderlich B.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 521.
13. Flores A., Ania F.J., Caleja B., Ward I.M. // Polymer. 1993. V. 34. P. 2915.
14. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
15. Древаль В.Е., Лущейкин Г.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1958.
16. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Madorsky S.L. Thermal Degradation of Organic Polymers. New York: Wiley, 1964.
18. Rogovski R.S., Pezdirtz G.F. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 11. P. 2111.
19. Rogovski R.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 10. P. 1911.
20. Нонхibel Д., Уолтон Дж. // Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
21. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения АН СССР, 1962.
22. McConnell H.J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 24. P. 632.
23. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. (в печати).
24. Коварский А.Л., Жорин В.А., Давыдов Е.Я. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 565.

## EPR Study of the Liquid-Crystalline Vectra Copolyester

A. L. Kovarskii\*, S. I. Lopatin\*\*, V. V. Kasparov\*,  
N. A. Tikhonov\*\*, and E. F. Oleinik\*\*\*

\* Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* Mendeleev University of Chemical Engineering,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

\*\*\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—EPR signals from the samples of thermotropic liquid-crystalline (LC) Vectra copolyester were observed and analyzed. It is shown that parameters of the EPR signal provide information on the sample prehistory: the signal amplitude depends on the intensity of thermooxidative degradation, while the linewidth is determined by the character of molecular packing in the LC regions. It is established that the regions of unpaired electron delocalization increase as a result of mesophase densification upon the polymer annealing in the vicinity of the melting temperature. The results of calculation of the rate and activation energy of the reaction of free radical formation in the copolyester are presented and compared with analogous parameters for PET.