

УДК 541(515+64):539.2

## МАКРОРАДИКАЛЫ В ПОЛИФЕНИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ<sup>1</sup>

© 2000 г. Н. Г. Квачадзе, И. А. Горшкова, Э. Е. Томашевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

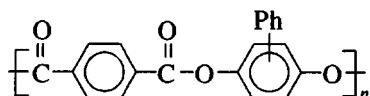
Поступила в редакцию 26.07.99 г.

Принята в печать 28.09.99 г.

Зарегистрированы спектры ЭПР свободных радикалов в полифенил-*n*-фенилентерефталате при механическом, радиационном и тепловом воздействии на полимер. В результате механического разрушения и рентгеновского облучения при комнатной температуре в ароматическом сополиэфире образуются феноксильные макрорадикалы. Такие же радикалы в малых концентрациях возникают вследствие термодеструкции при фильерной вытяжке волокон из расплава. Термообработка приводит к гибели исходных радикалов и образованию более стабильных, предположительно хиноидных форм фенилфеноксильных макрорадикалов, параметры СТВ которых определены по спектру двойного электронно-ядерного резонанса.

Образование свободных радикалов, характеризующих начальные или промежуточные стадии деструктивных процессов в твердых полимерах, широко исследовалось методом ЭПР. Результаты, полученные для целого ряда карбо- и гетероцепочных полимеров, отражены в монографиях [1–3]. В настоящей работе предпринята попытка исследовать образование макрорадикалов в полностью ароматическом сополиэфире, являющимся одним из представителей перспективного класса ЖК-полимеров.

Сополиэфир полифенил-*n*-фенилентерефталат (ПФФТ)



был синтезирован в лаборатории А.Ю.Билибина в ИВС РАН. Для проведения опытов использовали неориентированные и ориентированные образцы высокомолекулярного полимера, имеющие предельные числа вязкости 3.5–4.0 дL/g. Фильерную вытяжку из расплава и термообработку

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32624).

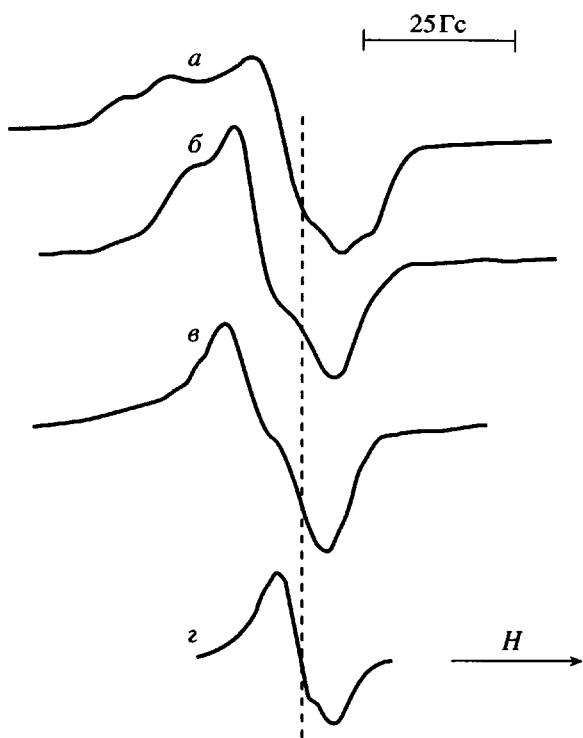
ориентированного полимера осуществляли по методике [4].

В работе проследили образование макрорадикалов в ПФФТ при различного рода воздействиях на полимер: механическом, радиационном и тепловом. Механическое разрушение полимера и рентгеновское облучение образцов проводили при комнатной температуре, термообработку – в широком интервале температур, вплоть до 330°C. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре, работающем на частоте 35 ГГц и в магнитных полях 12.5 × 10<sup>3</sup> Гс. Спектры двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) записывали на лабораторном спектрометре [5] при –100...–150°C.

### МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

На рис. 1а показан спектр ЭПР радикалов в ПФФТ, зарегистрированный в продуктах измельчения ориентированных волокон в атмосферных условиях при комнатной температуре.

При разрыве скелетных связей в ПФФТ возможно образование свободных радикалов ацильного, фенильного и феноксильного типов. Эти радикалы различаются спектроскопическими характеристиками: величиной *g*-фактора и значениями констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Средние значения *g*-фактора по данным измерений для простых радикалов ацильного, фе-

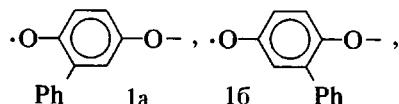


**Рис. 1.** Спектры ЭПР макрорадикалов в измельченных (а) и облученных неориентированных (б) и ориентированных (в, г) образцах ПФФТ при комнатной температуре. а–в – спектры в восьмимиллиметровом диапазоне, г – спектр в трехсантиเมตรовом диапазоне, в, г – ось ориентации облученных волокон перпендикулярна направлению магнитного поля. Штриховая линия показывает положение сигнала дифенилпикрилгидразила ( $g = 2.0036$ ).

нильного и феноксильного видов соответственно равны 2.0010; 2.0024 и 2.0047 [1]. Величины изотропного сверхтонкого расщепления на *ортос*-, *метас*- и *пара*-протонах в радикале  $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$  составляют 17.4 ; 6.0 и 2.0 Гс [6], тогда как в радикале  $\dot{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_5$  они равны соответственно 6.7, 1.8 и 10 Гс [7–9]. Введение заместителей оказывает влияние на значение констант СТВ. По реакционной способности наиболее активными являются  $\sigma$ -электронные ацильные и фенильные радикалы. Стабилизация таких радикалов возможна лишь при низких температурах.

Для спектра радикалов, образующихся в результате механодеструкции ПФФТ, характерна анизотропия  $g$ -фактора, среднее значение которого близко к значению  $g$ -фактора феноксильных радикалов, а также наличие следов СТС.

Регистрируемый спектр можно отнести к феноксильным радикалам



образующимся вследствие разрыва эфирной связи в ПФФТ. Радикалы 1а и 1б различаются по положению бокового фенильного кольца относительно фениленовой группы радикала.

Распределение спиновой плотности в этих радикалах должно быть примерно таким же, как и в полифеноксильных макрорадикалах, наблюдавшихся в облученном поли-2,6-диметилфениленоксиде в твердом состоянии и в растворе в бензоле [3, 10]. На основании данных, полученных в работе [10], константы изотропного СТВ для *ортос*- и *метас*-протонов фениленовой группы радикалов 1а и 1б можно принять равными  $a_o = 5.5$ –6.0 Гс и  $a_m = -1.2$  Гс. СТВ с протонами фенильного заместителя невелико. Так, в 2,4,6-трифенилфеноксиле расщепления на *ортос*- и *пара*-протонах 2,6-фенильных колец равны  $a_o = a_p = 0.7$  Гс, на *метас*-протонах  $a_m = 0.38$  Гс [11, 12]. Таким образом, основной вклад в плохо разрешенную СТС спектра ЭПР радикалов в ПФФТ должно вносить взаимодействие неспаренного электрона с одним (1а) или двумя (1б) *ортос*-протонами фениленовой группы.

Радикалы в измельченном полимере сохраняются при комнатной температуре в течение недели. Гибель большей части радикалов сопровождается упрощением структуры спектра ЭПР, что может быть связано с ускоренной рекомбинацией менее экранированных заместителем радикалов 1б.

#### РЕНТГЕНОВСКОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

Рентгеновское облучение полимера осуществлялось при комнатной температуре, поглощенная доза не превышала 20 кДж/кг. В результате облучения в ПФФТ наблюдалось преимущественное образование феноксильных радикалов. Концентрации радикалов сразу после облучения достигали величин порядка  $10^{18}$  г<sup>-1</sup>. Рекомбинация радикалов в облученном ПФФТ при комнатной температуре идет с заметной скоростью. Спустя 24 ч после облучения интенсивность спектра ЭПР уменьшается в несколько раз, при этом меняется форма спектра.

На рис. 1б–1г показаны спектры ЭПР неориентированных и ориентированных образцов ФФТ через 24 ч после облучения при комнатной температуре. Форма спектров в основном определяется анизотропией  $g$ -фактора. Это видно из

сравнения спектров неориентированного и ориентированного образцов, записанных на микроволновой частоте 35 ГГц (рис. 1б, 1в) и на частоте 9.4 ГГц в трехсантиметровом диапазоне длин волн (рис. 1г). Главные значения *g*-фактора, оцененные с применением компьютерной реконструкции спектров, составляют  $g_1 = 2.0072$ ,  $g_2 = 2.0046$ ,  $g_3 = 2.0025$ . Максимальное значение  $g_1$  отвечает расположению оси ориентации макромолекул в полимере вдоль магнитного поля  $g_1 = g_{||}$ .

При облучении в условиях комнатной температуры в ПФФТ сохраняются в основном феноксильные радикалы, представляющие собой промежуточные продукты радиолиза. Для изучения первичных процессов необходимо проведение опытов при низких температурах. Косвенно о характере первичных и вторичных процессов в ПФФТ можно судить по результатам изучения радиолиза ПК [2, 13]. В ПК наблюдалось образование захваченных электронов и ион-радикалов, а на более поздних стадиях радикалов фенильного и феноксильного типов, а также выделение газообразных продуктов деструкции – CO и CO<sub>2</sub> [13].

### ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Возникновение и превращение радикалов в ПФФТ было также прослежено при тепловом воздействии на полимер. Синтезированный ароматический сополиэфир, полученный в виде порошка, изначально содержит небольшое количество парамагнитных центров, дающих слабый сигнал ЭПР. Четко регистрируемый спектр ЭПР наблюдается после кратковременного нагревания полимера до температуры плавления и быстрого охлаждения до комнатной температуры. Радикалы в плавленом ПФФТ стабильны при комнатной температуре, а их концентрация составляет величину порядка  $10^{16}$  г<sup>-1</sup>.

Термообработка полимера приводит к изменению интенсивности и формы спектра ЭПР. Интенсивность сигнала ЭПР уменьшается после нагревания образцов до 100–130°C, спектр сужается и смещается к высокополевому краю, а затем его интенсивность возрастает. Концентрация радикалов после прогревания образцов при 330°C достигает величины порядка  $10^{17}$  г<sup>-1</sup>. Дальнейшее нагревание ведет к явной деструкции полимера, образцы темнеют.

Аналогичные процессы имеют место и в ориентированном полимере. В образцах ПФФТ, полученных фильерной вытяжкой из расплава, также регистрируются радикалы, дающие стабильный сигнал ЭПР. При нагревании ориентированных волокон на воздухе или в вакууме интенсивность

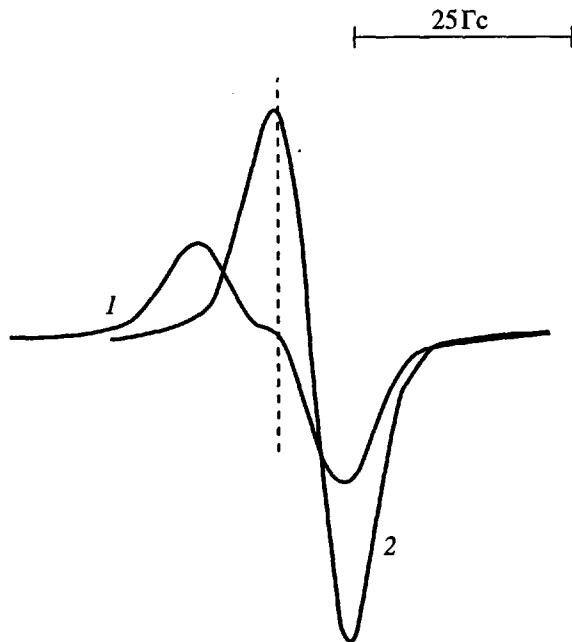


Рис. 2. Спектры ЭПР ориентированного волокна ПФФТ, сформованного из расплава, до (1) и после (2) термообработки. Ось ориентации волокна перпендикулярна направлению магнитного поля.

спектра ЭПР вначале уменьшается, а затем возрастает. Подобные изменения наблюдались и в случае облученных образцов ПФФТ, содержащих повышенные концентрации феноксильных радикалов.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР ориентированного образца ПФФТ, записанные при малом уровне СВЧ-мощности (~0.1 м Вт) при комнатной температуре сразу после фильерной вытяжки из расплава и после термообработки, завершенной при 330°C.

Зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР от температуры отжига полимера в вакууме представлена на рис. 3. С повышением температуры вначале происходит рекомбинация радикалов, дающих широкий спектр ЭПР, а затем идет образование и нарастание концентрации радикалов с узким спектром ЭПР. Изменение формы спектра отражает изменение величины *g*-фактора и его анизотропии. Радикалы, регистрируемые после охлаждения расплава или после фильерной вытяжки из расплава, обладают анизотропным *g*-тензором, таким же, как феноксильные радикалы в измельченных или облученных образцах. Спектр ЭПР радикалов в термообработанных образцах представляет собой бесструктурную линию, ширина которой между точками максимального наклона составляет 10 Гц, а величина *g*-фактора  $g = 2.0030$ . Спектры, записанные при расположении

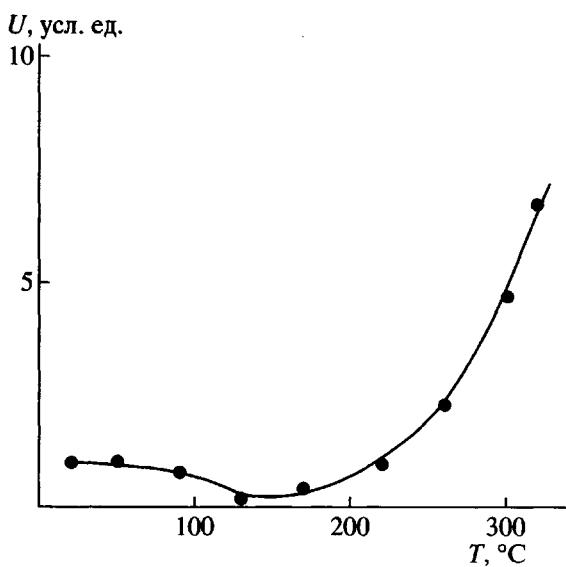


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР радикалов в ориентированном волокне ПФФТ от температуры отжига при ступенчатом увеличении температуры с выдержкой по 50 мин.

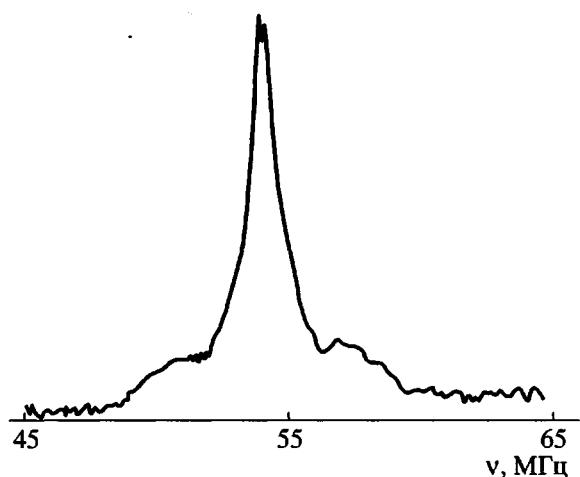


Рис. 4. Спектр ДЭЯР термообработанного волокна ПФФТ.

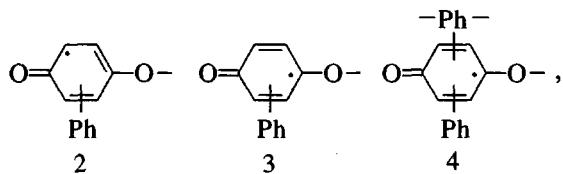
ориентированных волокон вдоль и поперек магнитного поля, показали, что анизотропия  $g$ -фактора радикалов, возникающих после термообработки, мала:  $g_{\parallel} - g_{\perp} \approx 3 \times 10^{-4}$ .

Достаточно высокая интенсивность спектров ЭПР радикалов в образцах, подвергнутых отжигу при 330°C, позволила зарегистрировать спектр ДЭЯР. Спектр ДЭЯР (рис. 4) термообработанного полимера состоит из нескольких накладывающихся друг на друга полос разной интенсивности и ширины, отражающих изотропное и анизотроп-

ное СТВ неспаренного электрона с различно расположеными протонами. Дифференцирование спектра по частоте позволяет выделить три полосы поглощения. Ширина полос между точками максимального и минимального наклонов составляет  $\Delta\nu_1 = 1$ ,  $\Delta\nu_2 = 3.7$  и  $\Delta\nu_3 = 9.4$  МГц. Наиболее интенсивная узкая линия с центром на частоте свободного протонного резонанса (~54 МГц) принадлежит, по-видимому, матричным протонам. Менее интенсивные полосы обусловлены СТВ с протонами ароматических колец в радикале. Полная протяженность спектра равна 10 МГц, следовательно, максимальные расщепления на протонах ароматического кольца не превосходят 3.5 Гц. Величины расщеплений находятся в интервале значений, характерных для фенилзамещенных феноксильных радикалов.

По величине  $g$ -фактора радикалы, зарегистрированные после охлаждения расплава полимера или после фильерной вытяжки из расплава, соответствуют радикалам феноксильного типа. Можно предположить, что такие радикалы являются продуктом термодеструкции ПФФТ и образуются в полимере с высокой ММ из-за разрыва части эфирных связей в процессе плавления. При быстром охлаждении расплава радикалы не успевают рекомбинировать и стабилизируются в твердом полимере. При нагревании охлажденного полимера до 100–130°C часть захваченных радикалов рекомбинирует, а часть превращается в более стабильные радикалы иного строения.

Основные спектроскопические изменения, вызванные термообработкой образцов ПФФТ, заключаются в уменьшении величины  $g$ -фактора радикалов от 2.0047 до 2.0030. Это означает перемещение неспаренного электрона от атома кислорода и его локализацию на фениленовой группе. По-видимому, при высоких температурах в полимере сохраняются преимущественно хиноидные формы фенилзамещенных радикалов



одна из которых (4) образуется в процессе сшивания с участием фенильных и феноксильных радикалов. При термической обработке в ЖК-полимере происходят изменения кристаллической структуры [14], а при малых скоростях нагревания возможно протекание процессов дополиконденсации и сшивания [4]. Специфический механизм сшивания с образованием трифункциональных фрагментов в

реакциях перегруппировки Фриса предложен в работе [15].

Следует отметить, что формование из расплава и отжиг волокон ПФТ были осуществлены в тех же режимах, которые применялись для получения высокопрочного полимера [4]. Полученные нами результаты показывают, что наряду с ориентацией и структурными изменениями в ЖК-полимере происходит термическая или термоокислительная деструкция с образованием, гибелью, трансформацией и частичной стабилизацией свободных радикалов. Эти процессы могут оказывать влияние на прочностные свойства полимера и должны приниматься во внимание при оптимизации условий формования и термообработки ЖК-полимеров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пищалецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов радиационной химии. М.: Химия, 1972. С. 480.
2. Милинчук В.К., Клинишонт С.Я., Пищалецкий С.Я. Макrorадикалы. М.: Химия, 1980. С. 264.
3. Ranby B., Rabek J.F. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
4. Савицкий А.В., Билибин А.Ю., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 143.
5. Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 6. С. 112.
6. Kasai P.H., Hedaya E., Whipple E.B. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 4364.
7. Походенко В.Д. Феноксильные радикалы. Киев: Наукова думка, 1969. С. 196.
8. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. С. 408.
9. Neta P., Fessenden R.W. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 5. P. 523.
10. Symons C.R., Yandell J.K. // J. Chem. Soc. A. 1970. № 8. P. 1995.
11. Dimroth K., Berndt A., Bär F., Schweig A., Volland R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1967. V. 6. № 1. P. 34.
12. Hyde J. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 1. P. 68.
13. Hama Y., Shinohara K. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 3. P. 651.
14. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
15. Kricheldorf H.R., Ruger F., Schwarz // Macromolecules. 1991. V. 24. № 18. P. 4990.

### Macroradicals in Poly(phenyl-*p*-phenylene terephthalate)

N. G. Kvachadze, I. A. Gorshkova, and E. E. Tomashevskii

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Abstract**—Effects of the mechanical, radiation, and thermal factors on the EPR spectra of free radicals in poly(phenyl-*p*-phenylene terephthalate) were studied. The mechanical fracture and X-ray irradiation at room temperature led to the formation of phenoxy macroradicals. Small concentrations of these radicals were also formed as a result of thermal degradation of the polymer during jet drawing from melt. Thermal treatment led to the loss of the initial radicals and the formation of more stable ones, presumably representing quinoid forms of phenylphenoxy macroradicals. The hyperfine interaction parameters of radicals were determined from the ENDOR spectra.