

ОБ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПРЕДКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ

*Г. Л. Берестнева, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская,
В. А. Карагин, П. В. Козлов*

Известно, что полимеры могут обладать упорядоченным расположением молекулярных цепей не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии [1]. Такое упорядочение может доходить, например, до осуществления дальнего порядка в расположении центров макромолекул при отсутствии ориентации боковых групп цепей [2]. Для кристаллизации внутри такой группы правильно расположенных полимерных молекул (пачки цепей) необходимо небольшое количество энергии, чтобы осуществить лишь ориентацию боковых групп. В состоянии предкристаллической упорядоченности могут находиться не только отдельные пачки, но и структурные элементы большего размера. Поэтому у некоторых полимеров можно наблюдать быстрое протекание процесса кристаллизации с образованием весьма крупных структур (таких, например, как сферолиты), если перевести полимер из стеклообразного в высокоэластическое состояние, т. е. повысить гибкость молекулярных цепей. При наложении механического поля на полимер, обладающий предкристаллической упорядоченной структурой, возможно разрушение этой структуры¹, причем даже в такой степени, что образование больших кристаллических областей типа сферолитов при последующем повышении температуры станет невозможным. Однако такое воздействие вряд ли может исключить кристаллизацию внутри отдельных мелких структурных элементов: например, ориентацию боковых групп цепей в пачках. Дальнейшее же значительное растяжение помещенного в механическое поле полимера может привести к образованию некоторой новой упорядоченности во взаимном расположении молекулярных цепей, образованию новых уже ориентированных структур. Элементы таких структур, конечно, отличаются от элементов, из которых состояли неориентированные структуры.

Проверка этих положений на кристаллизующемся полимере представляет большой интерес.

В качестве объекта исследования выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Этот полимер интересен тем, что кристаллизация в нем протекает очень быстро. Высокая скорость процесса кристаллизации сама по себе уже свидетельствует о наличии предкристаллической структуры. В то же время скачкообразный процесс кристаллизации может сопровождаться возникновением поверхности раздела (появляются макрокристаллические образования — сферолиты), что приводит к помутнению закристаллизовавшихся образцов, если процесс кристаллизации прошел достаточно глубоко. Таким образом, ПЭТФ интересен и тем, что кристаллизация этого полимера может быть обнаружена не только методами структурного анализа или термодинамическими методами исследования, но и путем простого визуального наблюдения.

Образцы в виде пленок ПЭТФ подвергали следующим видам обработки: а) превели; б) обрабатывали ацетоном; в) растягивали при комнатной температуре на 250 и 450%. Изучение изменений структуры полимера, происходящих при рас-

¹ Подобное изменение структуры полимера, приводящее к уменьшению плотности молекулярной упаковки при его ориентации, наблюдалось ранее [3—6].

тяжении пленок ПЭТФ, производили при помощи оптических (определение двулучепреломления) и термодинамических методов исследования (сорбция паров ацетона и определение интегральных тепловых эффектов смачивания в ацетоне). Кроме того, определены изменения значений удельных весов пленок при растяжении. Для изучения изменения кристалличности получены рентгенограммы некоторых образцов.

Изотермы сорбции сняты при помощи пружинных весов при 25° [7]. Тепловые эффекты смачивания определены в адабатическом калориметре [8]. Значения удельных весов получены при помощи метода градиентных труб [9]. Величина двулучепреломления измерена компенсационным методом [10].

На рис. 1 приведены изотермы сорбции ацетона образцами нерастянутой и растянутых пленок из ПЭТФ. В таблице сведены экспериментальные данные для различных образцов пленок, полученные: 1) при вы-

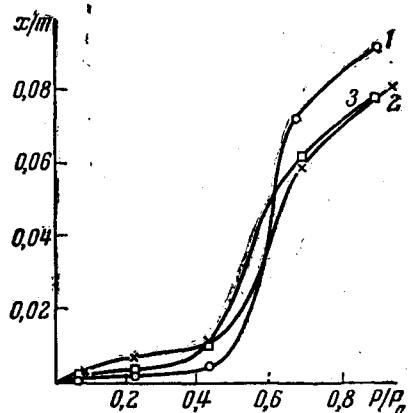


Рис. 1. Изотермы сорбции ацетона пленками ПЭТФ:

1 — неориентированная; 2 — вытянутая на 250%; 3 — вытянутая на 450%

риала приводит к некоторому снижению величины общей поверхности, которая, однако, остается выше величины удельной поверхности нерастянутой пленки. Эти данные свидетельствуют о том, что плотноупакованная, а следовательно, упорядоченная, структура пленок из ПЭТФ становится после некоторого растяжения рыхлоупакованной (удельная поверхность увеличивается почти в 6 раз), т. е. менее упорядоченной. По мере дальнейшего растяжения происходит новое уплотнение молекулярной упаковки. Отсюда следует, что большое растяжение полимера приводит к возникновению новой упорядоченной структуры, причем степень порядка в этом случае меньше, чем у исходного образца: удельная поверхность максимально растянутой пленки примерно в 2,5 раза выше, чем у нерастянутой.

Изменение свойств пленок из ПЭТФ в зависимости от их структуры

Характеристика пленок	Удельная поверхность, m^2/g	Удельный вес, g/cm^3	Двулучепреломление	Теплота смачивания ацетоном, кал/г
Исходная, изотропная	4,45	1,3430	0,0002	7,57
Вытянутая на 250% при 20°	25,9	1,3400	0,1710	—
Вытянутая на 450% при 20°	11,9	1,3500	0,1755	0,82

На рис. 2 приведены микрофотометрические кривые, полученные при фотометрировании по радиусу рентгенограмм пленок ПЭТФ, подвергнутых различной обработке¹. Сравнение кривых исходного образца (невытянутая пленка) и максимально растянутого образца (вытяжка 450%)

¹ Рентгенограмму ориентированного образца фотометрировали по направлению ориентации.

числении удельной поверхности из сорбционных данных по уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ), применяемому при бесконечном количестве адсорбированных слоев [11]; 2) при определении интегральных тепловых эффектов смачивания ацетоном; 3) при измерении двулучепреломления; 4) при определении удельного веса.

Из данных таблицы следует, что на первой стадии вытяжки происходит значительное увеличение общей внутренней поверхности пленки. Это явление, по-видимому, обусловлено разрушением упорядоченной (и поэтому довольно плотной) молекулярной структуры изотропного образца, возникшей при формировании пленки. Дальнейшая вытяжка материала

приводит к некоторому снижению величины общей поверхности, которая, однако, остается выше величины удельной поверхности нерастянутой пленки. Эти данные свидетельствуют о том, что плотноупакованная, а следовательно, упорядоченная, структура пленок из ПЭТФ становится после некоторого растяжения рыхлоупакованной (удельная поверхность увеличивается почти в 6 раз), т. е. менее упорядоченной. По мере дальнейшего растяжения происходит новое уплотнение молекулярной упаковки. Отсюда следует, что большое растяжение полимера приводит к возникновению новой упорядоченной структуры, причем степень порядка в этом случае меньше, чем у исходного образца: удельная поверхность максимально растянутой пленки примерно в 2,5 раза выше, чем у нерастянутой.

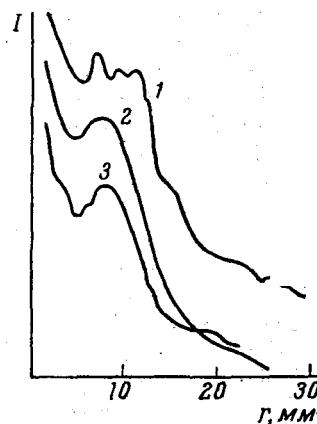
риала приводит к некоторому снижению величины общей поверхности, которая, однако, остается выше величины удельной поверхности нерастянутой пленки. Эти данные свидетельствуют о том, что плотноупакованная, а следовательно, упорядоченная, структура пленок из ПЭТФ становится после некоторого растяжения рыхлоупакованной (удельная поверхность увеличивается почти в 6 раз), т. е. менее упорядоченной. По мере дальнейшего растяжения происходит новое уплотнение молекулярной упаковки. Отсюда следует, что большое растяжение полимера приводит к возникновению новой упорядоченной структуры, причем степень порядка в этом случае меньше, чем у исходного образца: удельная поверхность максимально растянутой пленки примерно в 2,5 раза выше, чем у нерастянутой.

показывает наличие в последнем некоторого порядка в расположении элементов молекулярной структуры, тогда как в изотропном образце имеется лишь аморфное галло. Эти данные также свидетельствуют о том, что при ориентации пленок из аморфного ПЭТФ получается качественно иная упорядоченность, чем та, которая существовала в неориентированном образце: если в первом случае упорядоченность имеется в структурных элементах, размеры которых невелики (микроэлементы), то во втором случае существует упорядоченность элементов, размеры которых намного больше (отсутствует когерентное рассеяние рентгеновских лучей под большими углами).

Предположения об изменении структуры пленок из ПЭТФ при вытяжке, сделанные на основании данных об изменении общей поверхности, естественно, подтверждаются и данными об изменении удельного веса. На первой стадии вытяжки также происходит некоторое разрыхление образца (уд. вес уменьшается), а затем при дальнейшем растяжении новое упорядочение структуры приводит к уплотнению материала (уд. вес возрастает). Однако плотность максимально ориентированного образца выше плотности изотропной пленки. Это несоответствие данных об изменении

Рис. 2. Микрофотометрические кривые образцов пленок ПЭТФ:

1 — неориентированная, обработанная ацетоном; 2 — исходная неориентированная; 3 — вытянутая на 450 %



общей поверхности и удельного веса пленок связано, по-видимому, с наличием в пленке макропор, т. е. пор очень большого размера; известно, что наличие макропустот может заметно влиять на данные плотности материала из ПЭТФ [13]. В данном случае «заличивание» таких пор при ориентации пленки, по-видимому, и приводит к значительному уплотнению образца, растянутого на 450 %. Кстати, так как «заличивание» макропор начинается уже на первой стадии вытяжки, то этим же явлением можно объяснить отсутствие столь резкой разницы в значении удельного веса нерастянутого и растянутых образцов по сравнению со значениями общей поверхности этих пленок. Следует отметить, что ориентационное «заличивание» макропустот не оказывает существенного влияния на изменение общей поверхности, вычисленной по сорбционным данным. В этом случае фактором, обусловливающим изменение поверхности, является наличие плотноупакованных структурных микрообразований.

Ориентация молекулярных цепей, сопровождающая вытяжку пленки, должна изменить величину двойного лучепреломления. Действительно, как видно из данных таблицы, при растяжении пленки происходит изменение величины двойного лучепреломления. Эти экспериментальные данные показывают также, что максимальное разрыхление молекулярной упаковки происходит тогда, когда образец уже сильно ориентирован (переведен в «шейку»), т. е. разрушение предкристаллической структуры пленки связано с изменением расположения структурных элементов, характерного для первоначальной неориентированной структуры. Вытяжка же предварительно растянутой (на 250%) пленки приводит к небольшому изменению величины двойного лучепреломления. По-видимому, увеличение порядка при дальнейшей вытяжке вызвано не перемещением самих молекулярных цепей или больших участков этих цепей, а изменением в расположении небольших элементов структуры, например поворотом части цепи, т. е. осуществлением таких конформаций полимерных молекул, которые могут привести к упорядочению структуры, а

следовательно, к увеличению плотности упаковки молекул. О том, что упорядочение структуры происходит за счет перемещения небольших структурных элементов, свидетельствует и появление рефлексов на рентгенограмме вытянутого образца.

Таким образом, при ориентации пленки из ПЭТФ происходит разрушение так называемой предкристаллической упорядоченной структуры изотропного аморфного полимера. По мере дальнейшей вытяжки образца структура его вновь вынужденно упорядочивается, но степень порядка в этом случае меньше, чем в исходном материале.

Как указывалось выше, увеличение гибкости цепей полимера, имеющего предкристаллическую структуру, должно привести к кристаллизации, т. е. к установлению дальнего порядка не только в расположении центров молекул, но и в ориентации боковых групп молекул. При этом может происходить помутнение образца вследствие образования сферолитов. Действительно, при прогреве или обработке ацетоном изотропных пленок ПЭТФ они мутнеют. Из данных рис. 2 видно, что у пленки, обработанной ацетоном, появилась богатая дифракционная картина: рентгенограмма дает несколько интерференционных колец. Эти данные свидетельствуют об образовании нового дальнего порядка в расположении цепных молекул.

Естественно, что процесс кристаллизации полимера при обработке его веществами, повышающими гибкость цепей, должен сопровождаться выделением тепла. Тепловой эффект смачивания неориентированной пленки ацетоном равен 7,57 кал/г (см. таблицу). Смачивание же ацетоном ориентированной пленки сопровождается очень слабым выделением тепла, что свидетельствует о возможности кристаллизации иного вида, затрагивающей лишь небольшие структурные области (например, внутрипачечная кристаллизация), ибо предкристаллическая упорядоченность больших элементов структуры отсутствует. При достаточно высокой температуре прогрева, однако, можно добиться помутнения растягиваемых пленок [1,2], так как в этом случае вследствие значительного повышения гибкости молекулярных цепей облегчается протекание релаксационных процессов, что приводит к уплотнению молекулярной упаковки, образованию предкристаллической структуры и, наконец, кристаллизации и возникновению сферолитов.

Следовательно, наличие в образцах аморфного ПЭТФ предкристаллической структуры подтверждается тем, что для образования кристаллического порядка достаточно небольшого повышения гибкости молекулярных цепей.

Выводы

- Показано, что в изотропных пленках полиэтилентерефталата существует предкристаллическая упорядоченность.

- На первой стадии ориентации эта структура разрушается, однако при последующей ориентации создается новая упорядоченная структура.

Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фотоинститут

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
25 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колloidн. ж., 19, 131, 1957.
- А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
- Х. У. Усманов, В. А. Каргин, В сб. «Доклады к 7-й конференции по высокомолекулярным соединениям», Изд. АН СССР, стр. 169, 1952.
- В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, 100, 105, 1955.

5. А. А. Тагер, Докторская диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, М., 1956 г.
6. Ю. С. Липатов, Успехи химии, **36**, 768, 1957.
7. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **10**, 455, 1948.
8. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., **16**, 58, 1954.
9. Л. Н. Tung, W. C. Taylor, J. Polymer Sci., **19**, 598, 1956; **21**, 144, 1956.
10. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов. Высокомолек. соед., **1**, 126, 1959.
11. S. Brunaer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
12. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева. Высокомолек. соед., **2**, 590, 601, 1960.
13. A. B. Thompson, D. W. Wood, Nature, **176**, 78, 1955.

THE ORDERED PRE-CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYMERS

**G. L. Berestneva, V. A. Berestnev, T. V. Gatorskaya, V. A. Kargin,
P. V. Kozlov**

S u m m a r y

The total surface area, specific weight, birefringence and heat effects of wetting of polyethyleneterephthalate films have been determined. A pre-crystalline structure has been shown to exist in the unoriented film. This enhances somewhat the flexibility of the polymer chains, facilitating the crystallization process. The pre-crystallization structure breaks down in the first stage of the drawing process. However a new ordered structure is created during the subsequent orientation.
