

УДК 678.01:53:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ ЧАСТЯХ ВОЛОКОН
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

И. И. Новак, В. А. Сучков, Л. П. Зосин

Изучение ориентации макромолекул представляет интерес в связи с тем, что ориентация является одним из факторов [1], предопределяющих разрывную прочность полимера. С этой целью были предприняты опыты по исследованию изменений ориентации молекулярных цепей полиэтилентерефталатных волокон при их вытяжке с использованием метода ИК-спектроскопии, позволяющего получать данные о молекулярной упорядоченности отдельно в аморфных и кристаллических областях полимера.

В качестве полос поглощения, чувствительных к кристаллической и аморфной частям полиэтилентерефталата, согласно данным работ [2], были взяты частоты 502 и 437 см^{-1} . Первая из них относится к колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$, в которой атом кислорода колеблется вдоль оси молекулы и вторая — к деформационным колебаниям атомов $\text{C}-\text{O}$ [3].

Для определения из данных дихроизма $R = D_{\parallel} / D_{\perp}$ степени ориентации $\cos^2 \Theta$ макромолекул в образце полиэтилентерефталата (ПЭТФ) использовали формулу [4]:

$$\frac{R-1}{R+2} = \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}, \quad (1)$$

в которой Θ — угол между осями волокна и сегмента макромолекулы; α — угол между направлением переходного момента колебания и осью сегмента; D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности частоты, измеренные при параллельном и перпендикулярном направлениях электрических векторов E относительно щели спектрометра.

Из формы колебаний частоты 502 см^{-1} следует, что угол $\alpha_{502} = 0$ и поэтому согласно формуле (1) степень ориентации макромолекул в аморфной части может быть определена из формулы:

$$\cos^2 \Theta_{502} = \frac{R_{502}}{R_{502} + 2}. \quad (2)$$

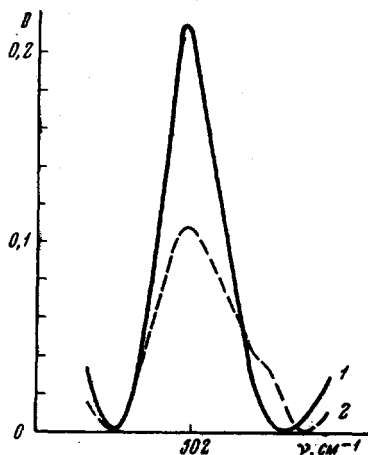


Рис. 1. Полоса поглощения 502 см^{-1} ориентированного волокна (диаметр 25 мк) ПЭТФ:

1 — E параллелен щели; 2 — E перпендикулярен щели

Значения оптических плотностей D_{\parallel} и D_{\perp} , полосы 502 см^{-1} (рис. 1), необходимые для вычисления R_{502} , отсчитывали от базовой линии в максимуме полосы. Определить угол α_{437} из вида колебаний для частоты 437 см^{-1} , связанной с деформацией угла, образованного связями С—С и С—О, не представляется возможным.

Однако α_{437} может быть найден экспериментально из измерений дихроизма R_{437} и рентгеновской дифракции, которая позволяет непосредственно измерить ориентацию кристаллов и, следовательно, величину фактора ориентации $(3\cos^2\Theta - 1) / 2$.

Экспериментальная часть

Образец в виде пучка неориентированных волокон ПЭТФ диаметром $35\text{--}40 \text{ мк}$ промышленного производства под действием подвешенного к нему груза вытягивали в вертикальной печи при температуре 120° . Удлинение λ вычисляли из отношения длины l ориентированного образца к длине исходного l_0 .

Из пучка выбирали однородное по диаметру отдельное моноволокно, которое для измерения ИК-дихроизма плотно в один ряд укладывали на рамку, как описано в работах [2]. Из оставшейся части пучка изготовляли намоткой на специальную рамку образцы для определения ориентации кристаллитов на рентгеновском дифрактометре УРС-50И с регистрацией интенсивности рассеяния по точкам.

ИК-спектры моноволокна исследовали в поляризованном свете с помощью микроприставки ПМО-2 к спектрометру ИКС-12 с призмой из CsI.

Несмотря на то, что образец состоял из $8\text{--}10$ отдельных волокон, не наблюдали потерю света из-за большой сходимости пучка света (с апертурой $0,9$) в отличие от почти параллельного пучка (при апертуре $\sim 0,1$) света в обычных спектрометрах. Это обстоятельство открывает новые возможности для исследования спектров очень тонких волокон (диаметром $5\text{--}10 \text{ мк}$) во всем диапазоне микроприставки (до 50 мк).

Результаты эксперимента и обсуждение

Определение направления переходного дипольного момента для полосы 437 см^{-1} . На рис. 2, а представлена «кристаллическая» полоса поглощения 437 см^{-1} ориентированного волокна ПЭТФ, измеренная в по-

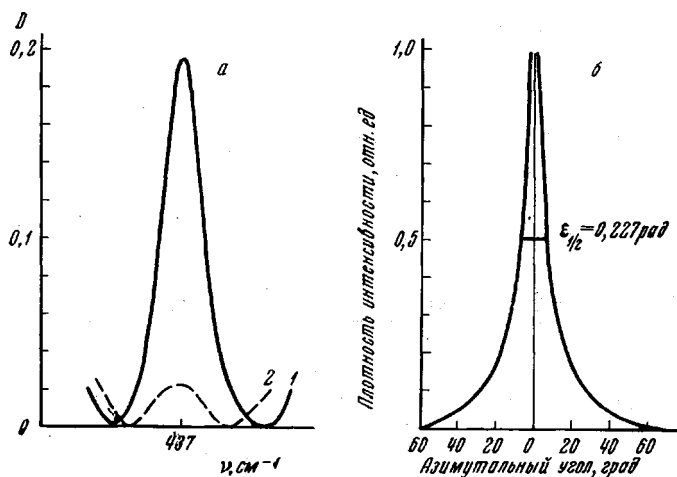


Рис. 2. Полоса поглощения 437 см^{-1} (а) и азимутальная зависимость интенсивности дифракции (отражение 100) (б) для ориентированного волокна ПЭТФ:

1 — E параллелен щели; 2 — E перпендикулярен щели

ляризованном свете. Оптические плотности D измеряли в максимуме полосы от базовой линии. Рис. 2, б иллюстрирует распределение интенсивности рентгеновского рассеяния от кристаллитов того же волокна от плоскости $[100]$, по полуширине $\epsilon_{1/2}$ которого находили относительно направления растяжения истинное угловое распределение осей с кристал-

литов, которое является гауссовым, как показано в работе Слущкера и Громова [5]. Отсюда из нижеследующей формулы находим фактор ориентации макромолекул, включенных в кристаллиты:

$$\frac{\overline{3 \cos^2 \Theta} - 1}{2} = \frac{\int_0^\pi e^{-q^2 \Theta^2} \cdot \sin \Theta \cdot (3 \cos^2 \Theta - 1) d\Theta}{2 \int_0^\pi e^{-q^2 \Theta^2} \cdot \sin \Theta d\Theta}, \quad (3)$$

где параметр q связан с полушириной $\varepsilon_{1/2}$ соотношением $q = 0,83 / \varepsilon_{1/2}$. Величины интегралов формулы (3) вычисляли приближенными методами [6].

Определив для волокон ПЭТФ различного удлинения λ по «кристаллической» полосе 437 см^{-1} отношение $(R - 1) / (R + 2)$ и из рентгеновского рассеяния по формуле (3) фактор ориентации кристаллитов $(3 \cos^2 \Theta - 1) / 2$, построили графическую зависимость, представленную на

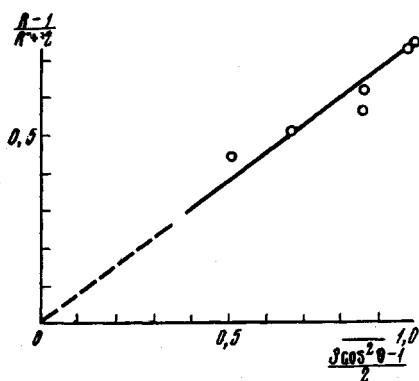


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины $(R - 1) / (R + 2)$ для частоты 437 см^{-1} от фактора ориентации кристаллитов $(3 \cos^2 \Theta - 1) / 2$ волокон ПЭТФ

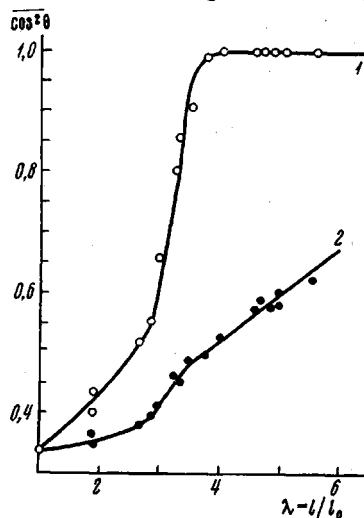


Рис. 4

Рис. 4. Изменение степени ориентации макромолекул $\overline{\cos^2 \Theta}$ в волокнах ПЭТФ в зависимости от λ :

1 — в кристаллах; 2 — аморфных областях

рис. 3. Можно видеть, что в пределах погрешности измерений экспериментальные данные ложатся на прямую, проходящую через точку начала координат, которая соответствует неориентированному образцу с дихроизмом $R = 1$ и $\cos^2 \Theta = 1/3$.

Из наклона этой линейной зависимости был найден угол между осью сегмента и направлением переходного дипольного момента, величина которого оказалась равной $\alpha_{437} = 25^\circ$. Отсюда из соотношения (1) получили формулу для определения степени ориентации макромолекул в кристаллической части волокон ПЭТФ:

$$\overline{\cos^2 \Theta}_{437} = \frac{1,24R - 0,24}{R + 2}. \quad (4)$$

Исследование молекулярной ориентации в волокнах ПЭТФ. Рассмотрены результаты изучения изменения ориентации макромолекул в аморф-

ной и кристаллической частях при вытяжке волокна ПЭТФ. Пользуясь формулами (2) и (4), определены степени их ориентации при различных величинах λ , и по этим данным построены графические зависимости, представленные на рис. 4. Видно, что по мере увеличения величины λ степень ориентации молекул как в кристаллической, так и аморфной частях увеличивается, причем при равной деформации молекулярные цепи в кристаллах ориентированы гораздо сильнее, чем в неупорядоченных областях ПЭТФ. Кроме того, можно видеть, что кристаллиты уже при вытяжке в 3,5 раза практически полностью ориентированы ($\overline{\cos^2 \Theta} \approx 1$), тогда как степень ориентации молекул в аморфной части продолжает нарастать и после этого удлинения.

Если сравнить данные работы [1] с результатами настоящей работы, то можно видеть, что изменение ориентации молекул в кристаллической и аморфной частях с вытяжкой полиэтилентерефталатных волокон имеет такой же характер, как и в образцах капрона. Можно, по-видимому, утверждать, что в кристаллизующихся полимерах при начальной вытяжке (примерно 3—4-кратной) кристаллиты почти полностью ориентируются, в то время как в аморфных областях молекулярные цепи ориентированы слабо ($\overline{\cos^2 \Theta} \approx 0,6$) и еще имеют значительный запас для дальнейшего увеличения ориентации.

В ряде исследований [7, 8] с помощью малоугловой рентгеновской дифракции было показано, что ориентированный ПЭТФ обладает фибриллярным строением с чередующимися кристаллическими и аморфными участками, составляющими так называемый большой период. Если привлечь результаты наших измерений, то можно, по-видимому, считать, что молекулы в фибриллах в кристаллических частях имеют полную ориентацию и далеко несовершенную в аморфных участках.

Выводы

1. С помощью измерений ИК-дихроизма и рентгенографии показано, что угол между вектором переходного дипольного момента полосы 437 см^{-1} и осью сегмента молекулы полиэтилентерефталата (ПЭТФ) равен 25° .

2. При одном и том же удлинении степень ориентации $\overline{\cos^2 \Theta}$ молекул ПЭТФ, находящихся в кристаллитах, значительно выше этой величины для молекулярных цепей в аморфных областях.

3. При 3—4-кратной вытяжке кристаллиты достигают полной ориентации, в то время как макромолекулы в аморфной части имеют еще значительный запас в ориентации.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
8 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегрень, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1203, 1965.
2. И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 2742, 1967; И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, *Высокомолек. соед.*, **B10**, 242, 1968.
3. C. Y. Liang, S. Grimm, *J. Molec. Spectr.*, **3**, 554, 1954.
4. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, *Высокомолек. соед.*, **6**, 706, 1964.
5. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, *Физика твердого тела*, **5**, 2185, 1963.
6. В. И. Крылов, Л. Т. Шульгина, *Справочная книга по численному интегрированию*, изд-во «Наука», 1966.
7. W. O. Statton, G. M. Godard, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1111, 1957.
8. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Физика твердого тела*, **6**, 3601, 1964.

**MOLECULAR ORIENTATION IN CRYSTALLINE
AND AMORPHOUS REGIONS OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE FIBERS**

I. I. Novak, V. A. Suchkov, L. P. Zosin

S u m m a r y

By means of infrared spectroscopy changing of orientation of macromolecules in amorphous and crystalline regions at drawing of polyethyleneterephtalate fibers has been studied. At elongation by 3—4 times molecules in crystallites are fully oriented, on the contrary in amorphous regions the chains do not approach limit orientation even at maximum elongation.