

УДК 541.64:539.26

**РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛЕНОК
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

***Л. Л. Разумова, Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев,
Л. А. Мельников, Г. Е. Заиков.***

Рентгенодифракционным методом показано наличие двух кристаллических модификаций полиэтилентерефталата (ПЭТФ), проведено сравнение пленок полиэтилентерефталата различного изготовления и последующей обработки.

Цель исследования — рентгенографическое изучение структурных особенностей пленок ПЭТФ, а также сравнение пленок ПЭТФ, различающихся способом получения или последующей обработкой.

Структура ПЭТФ считается достаточно изученной. ПЭТФ может иметь и так называемую «совершенную» кристаллическую структуру, и полностью аморфную; наблюдали и ряд переходных форм в ряду аморфный — кристаллический ПЭТФ [1—4]. Для кристаллической структуры ПЭТФ Добени, Банином и Броуном выбрана триклиническая элементарная ячейка и определено расположение в ней молекул ПЭТФ [1]. Позднее размещение каждого атома цепей ПЭТФ в этой элементарной ячейке уточнено на основе данных дифракции электронов [5]. Казалось интересным выяснить, в какой мере структура пленок ПЭТФ соответствует его известным структурным формам.

Для исследований использовали следующие разновидности пленок ПЭТФ: пленки Д, изготовленные на Дорогомиловском химическом заводе (толщиной 100–200 мкм); пленки М, толщиной 500 мкм, изготовленные в лабораторных условиях из того же материала, что и Д, но при охлаждении от 130° до комнатной температуры в течение 3 час.; английскую пленку (И); пленки, изготовленные на Кусковском химическом заводе, толщиной 20 (К-20) и 70 мкм (К-70).

Большеугловые рентгенограммы получали на фильтрованном медном излучении на плоскую и цилиндрическую фотокассеты.

В таблице представлены величины межплоскостных расстояний наблюдавшихся рефлексов и их интенсивности в визуальной оценке по десятибалльной шкале. Рентгенограммы получены при направлении рентгеновского луча перпендикулярно к поверхности пленок. Отметим, что для образцов, обладающих плоскостной текстурой (которая имеет место в случае исследованных пленок), интенсивности рефлексов нельзя использовать для определения кристаллической структуры: на таких рентгенограммах отсутствуют или существенно ослаблены рефлексы кристаллографических плоскостей, параллельных плоскости текстуры; однако в случае наличия априорных данных об исследуемой структуре, характеристики интенсивности рефлексов рентгенограммы могут представить некоторую дополнительную информацию.

Из таблицы видно, что по набору рефлексов рентгенограммы четырех типов исследованных исходных пленок различаются в той или иной степени. Пленки Д аморфны. Пленки И, К и М обладают кристаллической структурой; при этом (судя по наличию дальних рефлексов) дальний порядок в структуре наилучший для пленок И, затем для пленок М и К-20, и еще ниже — для пленок К-70.

Для более детального обсуждения рентгенодифракционных данных нужно было связать наблюдавшиеся на рентгенограммах рефлексы с реальной пространственной структурой ПЭТФ. Оказалось, что наши рентгенограммы нельзя проиндцировать на основе элементарной ячейки кристалличес-

Значения межплоскостных расстояний и интенсивность рефлексов некоторых образцов ПЭТФ

Структура Банна [1]	—	—	011	—	010	—	—	111	110	—	100	111	—	101;	020	—	—	201;	131	210	—	124	200	—	—	—	
	—	—	5,42	—	5,07	—	—	4,18	3,96	—	3,45	3,22	—	2,75	2,54	—	—	2,08	1,96	—	1,82	1,73	—	—	—	—	
	—	—	8	—	10	—	—	6	10	—	10	6	—	2	2	—	—	2	1	—	2	2	—	—	—	—	
Структура Астбери [6]	—	—	—	101	—	100	—	102	011	010	012	110	111; 111;	110	202;	111	210	201	021	022	020	202	303	—	—	220	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	111; 011	—	201	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
И	—	—	—	5,22	—	4,78	—	4,23	3,92	3,71	3,48	3,22	3,03	3,06	2,71	2,60	2,30	2,20	2,09	2,00	1,96	1,86	1,80	1,74	—	1,61	—
	—	—	—	5,20	—	4,78	—	—	—	3,75	3,37	3,22	2,96	—	2,60	2,27	2,23	2,04	—	—	1,82	1,78	1,64	1,63	1,60	1,45	—
M	~10	6,3	5,79	5,26	—	4,79	4,48	4,12	3,92	3,73	3,44	3,25	3,03	2,75	2,61	2,26	—	2,05	1,96	1,87	1,81	1,76	1,65	—	—	—	
	1~10	2	1	8	—	8	1	4	6	8	3	10	4	1	2	1	—	3	1	3	2	3	3	—	—	—	
K-70	~10	6,4	—	5,37	—	4,90	—	4,22	—	—	—	3,48	3,22	—	2,70	—	—	2,08	1,91	—	—	—	—	—	—	—	
	2	5	—	10	—	4	—	2	—	—	6	1	—	—	2	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	
K-70 + H ₂ SO ₄	~10	6,4	—	5,30	—	4,84	—	4,14	—	—	3,45	3,18	—	2,71	—	—	—	2,17	1,91	—	—	—	—	—	—	—	
	2	5	—	10	—	4	—	4	—	—	5	1	—	—	2	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	
K-20	~10	6,5	—	5,24	—	4,79	—	4,12	—	—	3,42	3,25	3,01	—	2,62	2,30	—	2,08	1,98	1,87	1,83	1,78	1,69	—	—	—	
	2	1	—	10	—	6	—	1	—	—	6	4	2	—	6	1	—	2	1	3	1	2	2	—	—	—	
K-20 + КОН	~10	—	—	5,34	—	4,90	—	4,05	—	—	3,44	—	3,07	2,75	2,63	2,32	—	2,08	1,95	1,90	—	1,78	1,67	—	—	—	
	1	—	—	10	—	6	—	4	—	—	8	—	4	6	4	2	—	6	4	2	—	1	1	—	—	—	
Д	~10	—	—	—	—	—	—	—	4,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	6	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
D + КОН	~10	—	—	—	—	5,0	—	—	4,0	—	3,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	6	—	—	—	—	10	—	—	8	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
D - 160°/5', I	~10	—	—	—	5,03	—	—	3,93	—	3,32	—	—	2,71	—	—	—	2,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4	—	—	—	10	—	—	10	—	10	—	—	2	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
D - 160°/5', II	~10	—	—	5,25	—	4,89	—	4,01	3,77	3,32	—	—	2,68	—	—	2,06	—	1,89	—	1,79	1,68	—	—	—	—	—	
	1	—	—	10	—	8	—	6	8	10	—	—	4	—	—	2	—	2	—	2	1	—	—	—	—	—	

П р и м е ч а н и е . Для каждого образца верхняя из двух строк — наблюдаемые межплоскостные расстояния d , Å; нижняя — их интенсивность в десятибалльной шкале. Для расчетных структур ([1] и [6]) верхняя строка — индексы, вторая — d , третья — интенсивности.

К статье Л. Л. Разумовой и др., к стр. 861

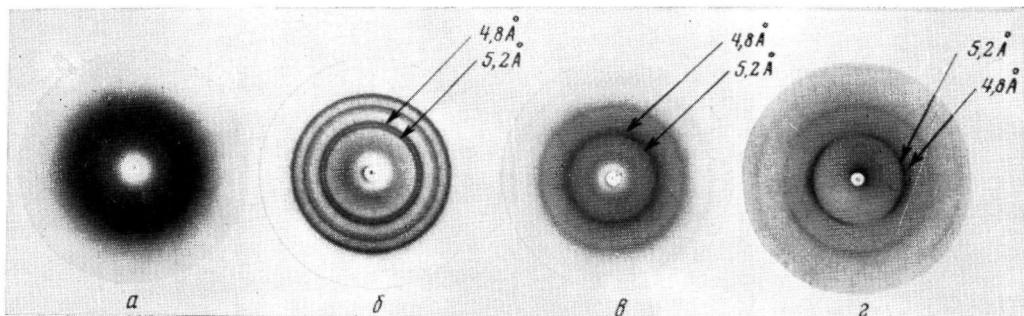


Рис. 2. Рентгенограммы, полученные на плоскую фотокассету, для пленок Д (а), М (б), К (в) и И (г). Стрелками показаны пары рефлексов 5,2 и 4,8 Å

К статье Е. В. Герт и др., к стр. 887

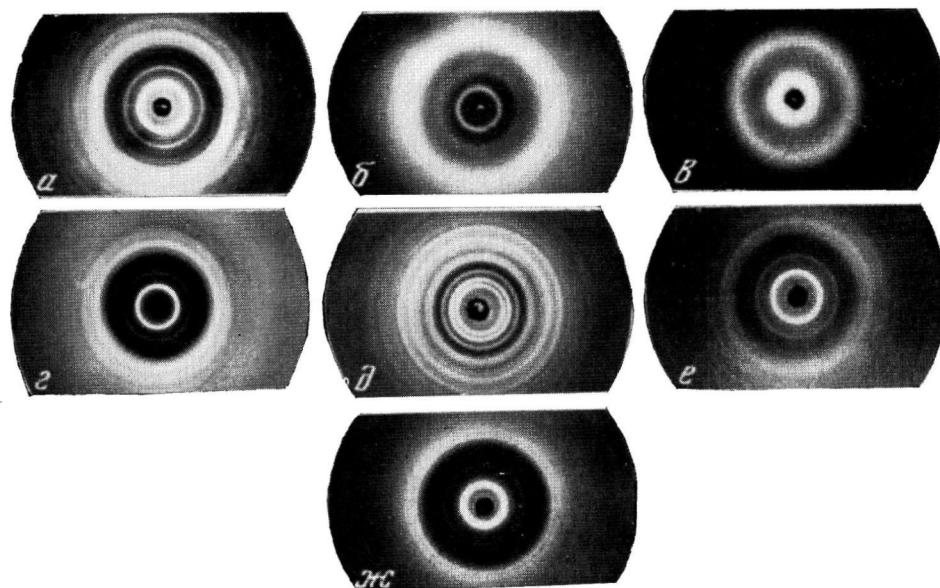


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 2,69-БЦ (а), 2,90-ВЦ (б) и 2,48-БЦ (в), расплавленных и медленно охлажденных; 2,48-БЦ, набухшего в этаноле и прогретого при 90° (г); АБЦ, отожженного при 220° (д), БВЦ-1 (е) и БВЦ-2 (ж), закристаллизованных из расплавов

ской структуры ПЭТФ, предложенной Банном [1]. Для наших кристаллических пленок удовлетворительно подошло индицирование (таблица) на основе элементарной триклинической ячейки, предложенной Астбери и Броуном [6]. Данные [6] о структуре ПЭТФ в работе [1] были оценены как некорректные, однако, как показало наше исследование, в этих двух работах были изучены различные структурные модификации ПЭТФ.

Особенности этих двух кристаллических структур становятся наглядными, если сравнить межцепные расстояния в структуре Астбери и струк-

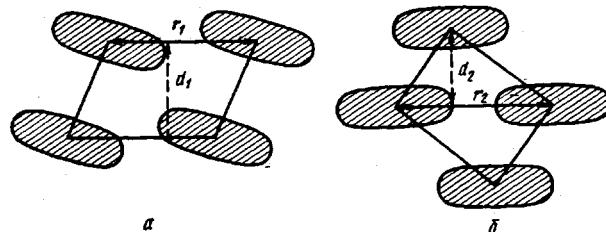


Рис. 1. Схема межцепных расстояний в структуре Банна [1] (β -модификация) (а) и в структуре Астбери [6] (α -модификация) (б). Сечения молекул ПЭТФ плоскостью, перпендикулярной оси с цепями, представлены в виде овалов по углам проекций граней ab на ту же плоскость. Масштаб проекций рис. а и б одинаков. Пояснения см. текст

туре Банна. На рис. 1 представлены для обеих структур проекции грани ab элементарной ячейки на плоскость, перпендикулярную ребру ячейки c . Пренебрегая очень небольшим отклонением осей полимерных цепочек от оси c в структуре Банна, находим из рентгенодифракционных данных следующие расстояния между цепями ПЭТФ в этих структурах: в структуре Банна расстояния между цепями в направлении плоскости слоев (составляющей $\sim 15^\circ$ относительно плоскости бензольного кольца) $r_1=5,9 \text{ \AA}$, между слоями $d_1=3,7 \text{ \AA}$; в структуре Астбери расстояния между полимерными цепями в слое оказываются больше ($r_2=6,3 \text{ \AA}$), а между слоями меньше ($d_2=3,2 \text{ \AA}$). Это, вероятно, можно объяснить следующим образом. Формирование кристаллической структуры Банна [1] определяется собственной структурой полимерных цепей плюс одноосное растяжение. При этом образуются слои, приблизительно параллельные плоскостям бензольного кольца молекул, причем слои не плоские: показано [4, 5], что часть атомов каждой мономерной единицы полимерной цепи, в том числе и атомов бензольного кольца, лежит за плоскостью (010), а часть — впереди нее. Очевидно, в условиях одноосного растяжения ПЭТФ выгодна эта плотная в направлении оси c укладка цепей в неплоские слои и координация этих слоев, приводящие к формированию структуры Банна [1]. Пленки, как правило, образуются в условиях, когда на полимер воздействуют те или иные внешние силы, перпендикулярные к плоскости пленки. Для промышленных пленок — это давление вальцов при прокатке пленок; для пленки М — это, очевидно, может быть эпитаксия, влияние подложки [7], приводящее к совмещению молекул с плоскостью подложки; возможно, имеет место и межмолекулярная ориентация за счет координации плоских бензольных колец. В этих условиях оказывается более выгодной структура из плоских слоев; при этом, естественно, расстояния между плоскими слоями меньше, а в слое — больше, чем в структуре с неплоскими слоями. Мы полагаем, что следует считать структуру, которую наблюдал Астбери, а также мы в пленках ПЭТФ, самостоятельной структурной модификацией. Будем называть эту структуру α -модификацией ПЭТФ, а структуру Банна — β -модификацией.

Наилучшим образом с расчетной плоской структурой (с α -модификацией) совпадают данные для пленок И в том смысле, что здесь эта моди-

фикация представляется единственной: образец по структуре однофазен (рис. 2). Как мы уже отмечали, для пленок ПЭТФ характерна плоскостная анизотропия той или иной степени (у нас наименьшая плоскостная анизотропия — для образцов М). Пленки И имеют, помимо плоскостной, еще и некоторую дополнительную осевую анизотропию, связанную, видимо, с некоторым натяжением пленок И при их прокатке (рис. 2, г). С текстурой пленок И связано отсутствие на их рентгенограммах некоторых рефлексов, характерных для данной модификации; очевидно, соответствующие кристаллографические плоскости ПЭТФ в пленке И достаточно параллельны плоскости пленки (см. вклейку к стр. 839).

В составе пленок К и М — более одной структурной фазы. Об этом прежде всего свидетельствуют «лишние» рефлексы, которых не может дать кристаллический ПЭТФ; это рефлексы периодов ~ 10 и $6,3 \text{ \AA}$ (в М — также и рефлекс $\sim 4,5 \text{ \AA}$). Бонарт [2] и Линдер [4] указывают, что рефлекс $\sim 10 \text{ \AA}$ является рефлексом плоскости (001)* в паракристаллических, переходных структурных фазах ПЭТФ (где нарушена либо только трехмерная координация молекулярных слоев, либо вообще нет слоев, а имеется лишь упорядоченность цепных молекул по уровню). Видимо, такого рода переходная фаза (или фазы) имеются в пленках К и М паряду с кристаллической. Периоды $\sim 6,3$ и $4,5 \text{ \AA}$ по величине могут, вообще говоря, соответствовать ван-дер-ваальсовой упаковке цепных молекул ПЭТФ соответственно в направлении плоскости бензольных колец и в перпендикулярном ему направлении. В М возможно присутствие небольшого количества второй кристаллической фазы (β -модификация). Об этом свидетельствует наличие рефлекса $\sim 5,5 \text{ \AA}$, что отличает эту рентгенограмму от рентгенограмм α -модификации.

В группе пленок К различались совершенством структуры пленки различной толщины: для более тонких пленок К-20 по сравнению с пленками К-70 рефлексы на рентгенограммах наблюдались при больших углах рассеяния (т. е. лучше дальний порядок в их кристаллической структуре) и относительно слабее были рефлексы паракристаллической фазы (т. е. меньше относительное содержание ее в пленках).

Процедура обработки пленок ПЭТФ некоторыми химическими реагентами в различной мере оказывается на кристаллических и аморфных пленках. Обработка пленок К-70 серной кислотой не привела к рентгенографически наблюдаемым изменениям их структуры. Невелики и изменения на рентгенограммах при травлении пленок К-20 щелочью. Травление же аморфных пленок Д ведет к развитию упорядоченности в их структуре; ранее на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие упаковке молекул ПЭТФ в слои ($\sim 5 \text{ \AA}$) и взаимной упаковке слоев ($\sim 3,5 \text{ \AA}$); о принадлежности развивающейся структуры к той или иной модификации по этой паре рефлексов судить пока преждевременно.

Термическое воздействие на пленки Д, без обработки щелочью, также способствует развитию в них кристаллической структуры. В результате термообработки при 160° в течение нескольких минут (2—5 мин.) в пленках Д появлялись основные рефлексы кристаллической структуры либо α -, либо β -модификации (таблица), хотя размер кристаллитов в этом случае меньше, чем в пленках И, М и К (судя по ширине линий рентгенограмм). Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Daubeny, C. W. Bunn, C. F. Brown, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.
2. R. Bonart, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 213, 1, 1966.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
4. W. L. Linder, Polymer, 14, 9, 1973.
5. Ю. А. Томашпольский, Г. С. Маркова. Высокомолек. соед., 6, 274, 1964.
6. W. T. Asbury, C. F. Brown, Nature, 158, 871, 1946.
7. W. Kleber, F. Weis, Naturwissenschaften, 44, 231, 1957.