

УДК 536.4:541.64:539.107

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО
НЕОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

**Ю. И. Митченко, С. А. Грибанов, А. Н. Дьячков,
Э. М. Айзенштейн**

На основании экспериментальных результатов, полученных с помощью ЯМР, парамагнитного радикал-зонда, калориметрии, дилатометрии, оптических измерений и др. обоснована модель доменного строения аморфного ПЭТФ и установлены некоторые особенности межмолекулярной упаковки в аморфном и аморфно-кристаллическом полимере. Обсуждена последовательность превращения структуры и характер молекулярной подвижности при переходе от исходной доменной структуры в стеклообразном состоянии через область расстекловывания в частично-кристаллическое состояние.

Структура исходного аморфного полимера определяет как свойства полимера, так и характер структурных превращений при различных воздействиях. Однако возможности прямого изучения структуры аморфных полимеров весьма ограничены. Поэтому изучение закономерностей превращения исходной аморфной структуры полимера при различных воздействиях и объяснения их на основе структурной модели служит как целям выяснения механизма этих превращений, так и способом проверки, уточнения исходной модели.

Удобным объектом изучения в этом отношении является ПЭТФ, который сравнительно легко может быть получен в аморфном состоянии и подвергнут существенным фазовым и структурным перестройкам путем теплового и деформационного воздействия.

В настоящей работе приводятся результаты исследований структуры аморфного ПЭТФ и ее превращений главным образом в результате тепловых воздействий, обоснована применимость доменной модели [1] для описания строения аморфного полимера и на ее основе объясняются закономерности превращения исходной аморфной структуры.

Для исследований использовали аморфные образцы с $M_v=2,5 \cdot 10^4$ в виде слабо-ориентированных нитей (коэффициент двойного лучепреломления (ДЛП) $\Delta n=0,003$) и неориентированной пленки ПЭТФ. Тепловые эффекты превращений структуры полимера фиксировали дифференциальным микрокалориметром теплового потока при постоянной скорости нагрева 2 град./мин.

Спектры ЭПР радикал-зонда получены на спектрометре ЭПА-2М. Радикал-зонд (стабильные иминоксильные радикалы типа 2,2,6,6-тетраметилпиперидин и 2,2,6,6-тетраоксипиперидин-1-окси) вводили в полимер выдерживанием образца в парах радикала при комнатной температуре. Оценку времени корреляции τ_c движения радикал-зонда проводили по формуле [2]

$$\tau_c = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H (\sqrt{I_1/I_{-1}} - 1), \quad (1)$$

где ΔH — ширина компоненты; $m_N=1$, $I_{\pm 1}$ — интенсивность первых производных линий ЭПР с $m_N=\pm 1$. Для случая медленного вращения τ_c оценивали согласно [3].

Величины τ_c использовали для определения коэффициента вращательной диффузии $D_{\text{вр}}$ радикал-зонда.

Спектры ЯМР записывали на спектрометре широких линий с автодинным генератором на частоте 28 МГц. Частоты корреляции молекулярного движения v_c определяли по ширине линий ЯМР по формуле

$$2\pi v_c = (8\ln 2)^{-1} \delta H \{ \operatorname{tg}[\pi/2(\delta H^2 - B^2)(C^2 - B^2)^{-1}] \}^{-1}, \quad (2)$$

где δ_H — ширина линии в переходной области, B и C — ширина линии при температурах выше и ниже переходной области.

Из температурной зависимости v_c определялась энергия активации E_a молекулярного движения с погрешностью $\sim \pm 10\%$.

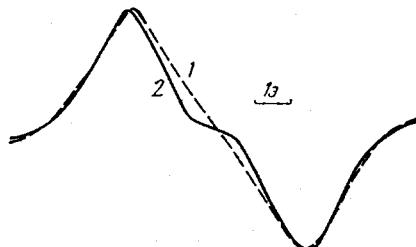


Рис. 1. Форма линии поглощения ЯМР для исходного аморфного (1) и для высококристаллического (экстрагированного) (2) ПЭТФ

Величина второго момента S_2 линии поглощения ЯМР для поликристаллического тела определяется экспериментально или рассчитывается по межпротонным расстояниям r_{ij} по формуле

$$S_2 = 6/5 \cdot I(I+1) g^2 \beta^2 \sum_{i>j} r_{ij}^{-6}, \quad (3)$$

где все обозначения стандартные [4].

Расчет величины второго момента по данным в работе [5] координатам атомов кристаллической решетки в предположении, что химические связи атомов водорода в группе C_2H_4 и фенильном ядре равновесны и ненапряжены, дает величину $S_2 = 10,4 \text{ э}^2$. Это совпадает с результатами расчетов, приведенных в [6]. Однако данные электронографического исследования кристаллической структуры ПЭТФ [7] не подтверждают предположения о ненапряженности в связях атомов водорода в фенильном ядре и группе C_2H_4 . В частности, для группы C_2H_4 длина связей CH составляет $\sim 1,1 \text{ \AA}$, а $\angle H-C-H = 90^\circ$. Расчет, учитывающий деформации химических связей атомов водорода, дает величину $S_2 = 14,0 \pm 0,6 \text{ э}^2$.

Экспериментальные величины S_2 , полученные при 77° К, т. е. в условиях, исключающих влияние молекулярного движения [6], для аморфного и высококристаллического неориентированного полимера равны ($S_2 = 14,0 \pm 0,5 \text{ э}^2$). Кроме того, анализ формы линий поглощения ЯМР методом линейных анаморфоз показал, что для этих образцов ПЭТФ сохраняется гауссова форма линий в температурном интервале 77—393° К, т. е. сохраняется одинаковый характер регулярного расположения молекул, дающих вклад в линии поглощения.

Чтобы сопоставление расчета коррелировало с экспериментом, измерение S_2 проведено также на высококристаллических образцах, у которых гидролизом и экстракцией, согласно описанной в работе [8] методике, была удалена значительная часть аморфной фазы. В этом случае экспериментальное значение S_2 практически не менялось, но несколько изменилась форма кривой (рис. 1). Она стала подобна кривой, получаемой для ориентированных образцов ПЭТФ [4].

Таким образом, совпадение значения второго момента для аморфного, аморфно-кристаллического и поликристаллического полимера между собой и с расчетными значениями при напряженных связях атомов водорода ($S_2 = 14,0 \pm 0,6 \text{ э}^2$) делают ненужным предположение [6] о беспорядоченной

упаковке молекул в аморфной фазе для объяснения большей экспериментальной S_2 , чем расчетное значение ($10,4 \text{ \AA}^2$), и показывает, что упаковка макромолекул в аморфной и кристаллической фазе практически одинакова.

Причина напряженности химических связей атомов водорода не ясна. С одной стороны, параметры решетки в работах [5, 7] позволяют для транс-конформации ПЭТФ реализовать упаковку молекул с использованием не деформированных вандерваальсовых радиусов атомов, т. е. взаимная упаковка молекул в решетке не должна приводить к напряженности. С другой стороны, нижеследующие данные позволяют относить напряженность к свойству плотноупакованного состояния ПЭТФ. Сразу после быстрого

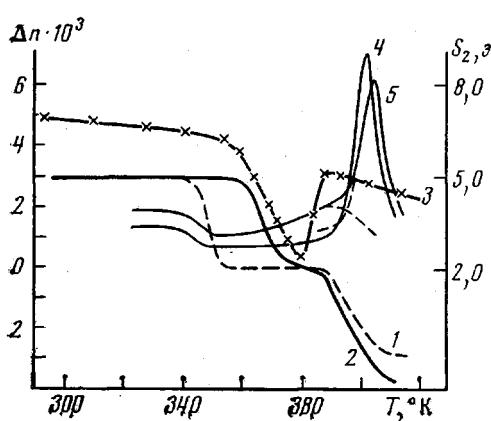


Рис. 2

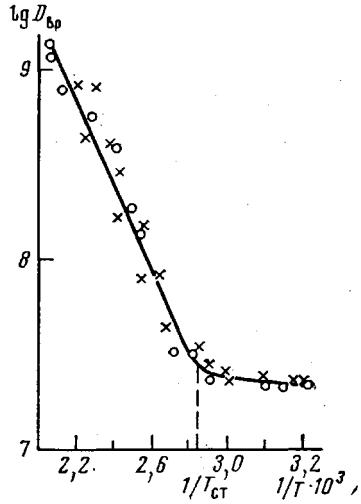


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента ДЛП Δp для слабоориентированной нити в свободном состоянии (1) и в изометрических условиях (2); величины второго момента (3) и термограммы закаленной пленки (4) и выдержанной 10 мин. при 493°K при закалке из расплава (5). Пунктирными линиями у кривой 5 показано графическое разделение пика кристаллизации на два образующих его пика

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии D_{bp} от температуры

охлаждения расплава второй момент значительно ниже обычного значения, и с течением времени при комнатной температуре приближается к нему. Видимо, закалка от части фиксирует наиболее вероятное для расплава ненапряженное состояние связей, и постепенная самопроизвольная перестройка переводит их в напряженное состояние. Скорость перехода при этом зависит от структуры образца. Для пленки, полученной резким охлаждением в воде находящегося между листами фольги расплава, $S_2=11,8 \text{ \AA}^2$, а при прогреве в калориметре имеем обычную для аморфного полимера термограмму. Для расплава, выдержанного при охлаждении несколько минут при 493°K , а затем закаленного в силиконовом масле, $S_2=12,6 \text{ \AA}^2$, а на термограмме появляется дополнительный пик холодной кристаллизации (рис. 2, кривая 5), появление которого связано с тем, что возникшие при 493°K кристаллические центры препятствуют перестройке части закаленного аморфного полимера даже при нагреве. Через несколько суток пребывания при комнатной температуре дополнительный пик уже не проявляется, а второй момент достигает нормальных значений.

Напряженность химических связей в кристаллическом и аморфном ПЭТФ служит дополнительным подтверждением идентичности упаковки молекул. Учитывая, что теоретическая форма линии ЯМР группы C_2H_4 и фенильного ядра в ПЭТФ не имеет явно выраженных признаков дублетной

структур [9], наблюдавшееся нами проявление дублетности поликристаллического ПЭТФ (рис. 1), необходимо считать характеристикой состояния плотной упаковки молекул ПЭТФ, возможно, обусловленного той же причиной, что и напряженность связей. В аморфном и аморфно-кристаллическом состояниях полимера дублетность не проявляется из-за вклада, даваемого небольшим количеством более рыхлого дефектного полимерного материала.

Исследования с помощью парамагнитного зонда показывают, что в аморфном полимере концентрация радикал-зонда достигает $(1,0-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оценка локального распределения радикал-зонда в ПЭТФ, согласно [10], показывает, что он равномерно распределен по объему полимера. Поскольку длительное насыщение полимера молекулами радикал-зонда не изменяло спектр ЭПР, то пространства в полимере, в которые проникает зонд, достаточно малы, так как не допускают обменного взаимодействия молекул радикала. Из этого следует, что среднее расстояние между молекулами радикал-зонда составляет 60–120 Å.

Необходимо отметить, что эти характеристики получены для образцов аморфного полимера, в которых ниже T_c радикал-зонд имеет только заторможенное вращение. Однако возникновение в полимере каких-либо деформаций (возможно, даже за счет больших градиентов температур при резком охлаждении), нарушающих относительно плотную упаковку доменов, приводит к образованию более крупных пустот и тем самым способствует обменным взаимодействиям для молекул радикал-зонда.

Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что аморфный

Рис. 4. Температурная зависимость величины S_2 для исходного (1) и отожженного 10 час. при 90° (2), 50 час. при 86° (3) и 54 часа при 90° (4) образцов ПЭТФ

ПЭТФ представляет собой систему плотноупакованных участков макромолекул полимера (доменов) и небольших междоменных пространств, причем плотность укладки цепей в доменах близка плотности укладки молекул в кристаллитах. Расстояние между молекулами радикал-зонда может быть характеристикой размера доменов. Полученные таким образом значения хорошо согласуются с размерами доменов аморфного ПЭТФ (50–100 Å), определенными электронной микроскопией [1].

Таким образом, полученные результаты, так же как результаты работ [1, 11], свидетельствуют в пользу доменного строения аморфных полимеров. Реорганизация доменной структуры аморфного неориентированного ПЭТФ при термическом воздействии обуславливает основные закономерности изменения экспериментальных величин, представленных на рис. 2, 3, 4.

В дополнение к результатам, представленным графически на рис. 2, 3, 4, необходимо отметить следующее. В температурном интервале 77–393° К линия ЯМР остается синглетной и лишь при более высоких температурах наряду с широкой линией появляется узкая. Отжиг полимера вблизи 383° К ведет к постепенному уширению синглетной линии. Предельное уширение линии ЯМР при отжиге достигается раньше, чем завершается холодная кристаллизация: ДТА показывает, что на кривых для отожженного полимера, как и для исходного аморфного, наблюдается скачок теплопемкости при той же T_c и пик холодной кристаллизации при несколько меньшей температуре и с меньшим (примерно на 1/3) тепловым эффектом.

Температурная зависимость коэффициента вращательной диффузии $D_{\text{вр}}$ радикал-зонда, несмотря на существенные перестройки структуры в процессе первого нагрева до $\approx 500^\circ \text{K}$, является полностью обратимой. Измене-

ние $D_{\text{вр}}$ при $T > T_c$ соответствует активационному процессу с $E_a = 11 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ и не зависит от размеров радикал-зонда.

На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что ниже T_c в доменах осуществляются только вращательно-колебательные движения в группах C_2H_4 с $E_a \sim 5 \text{ ккал/моль}$, обусловливающие медленное изменение ширины линии ЯМР в этой температурной области. Движение молекул в междоменных областях и соответственно самих доменов также сильно заторможено, и коэффициент диффузии радикал-зонда мал и почти не изменяется (рис. 3).

Переход через T_c , отмечаемый скачком теплоемкости и началом интенсивного роста $D_{\text{вр}}$ (рис. 3), не меняет второго момента линии ЯМР. Это возможно, если начавшееся движение цепей внутри доменов обладает весьма высокой степенью синхронности и относительное движение самих цепей практически не изменилось. С некоторым приближением можно считать, что при расстекловывании наблюдается относительное движение доменов или их фрагментов. Повышение температуры снижает синхронность молекулярного движения, что приводит к увеличению интенсивности движения и обуславливает сужение линии ЯМР. Энергия активации этого процесса составляет около 30 ккал/моль. Так как даже при наименьшей ширине (вблизи 383° К) линия поглощения ЯМР не является линией лоренцовского типа, движение макромолекул нельзя рассматривать как независимое микроброуновское. Можно предполагать, что осуществляется вращательно-колебательное движение частей макромолекул при сохранении доменов как единой структурной единицы.

Сохранение некоторых структурных единиц в аморфном полимере выше температуры стеклования следует также из характера температурной зависимости двуплечепреломления нитей, получивших незначительную ориентацию ($\Delta n = 0,003$) в процессе их получения (рис. 2, кривые 1, 2). Если бы связанные между собой структурные единицы отсутствовали при $T > T_c$, то движение свободных цепей привело бы к падению Δn уже при T_c в образце как с закрепленными концами, так и со свободными. Однако в закрепленном образце лишь при более высоких температурах, когда увеличивается относительное движение макромолекул внутри доменов, достигается возможность релаксации и происходит разориентация. Показательно, что температурный интервал падения Δn в этом случае согласуется с интервалом падения второго момента (рис. 2).

Происходящее выше T_c постепенное уширение синглетной линии ЯМР (рис. 2) свидетельствует о вновь наступающем постепенном и однородном по объему образца торможении движения молекул, предшествующем полному завершению холодной кристаллизации. По-видимому, этот эффект обусловлен постепенным взаимным упорядочением фенильных колец соседних молекул, непрерывно увеличивающим синхронность их движения.

Течение процесса упорядочения, вероятно, определяется кооперативным характером движения, требующего относительно высоких энергий активации и, соответственно, различной температурной зависимости скорости процесса. Приближенная оценка энергии активации равна $\sim 70 \text{ ккал/моль}$. При температурах $\approx 363^\circ \text{К}$ эффект упорядочения обнаруживается лишь после десятков часов отжига, тогда как вблизи 380°К – завершается примерно за 1 час. На рис. 4 показано влияние предварительного отжига на ход температурной зависимости S_2 . Создаваемое предварительным отжигом упорядочение не только препятствует снижению величины S_2 в интервале 360 – 390°К , т. е. реализации более интенсивного движения фенильных колец, но и затрудняет достижение большего упорядочения при дальнейшем нагреве.

Таким образом, наблюдаемый на температурной зависимости S_2 минимум при 380°К (рис. 4) обусловлен, по-видимому, кинетическими факторами и отражает различия в процессах реализации, с одной стороны, более интенсивного молекулярного движения при прогреве исходного аморфного полимера и, с другой стороны, более высокой степени упорядоченности, оч-

видно, предшествующей холодной кристаллизации и препятствующей интенсивному движению молекул.

Сохранение кооперативного характера движения молекул заставляет рассматривать холодную кристаллизацию, состоящую, как минимум, из двух процессов. Один состоит в установлении более высокого внутридоменного порядка, другой — из агрегации доменов.

Сделанное ранее заключение о подобии межмолекулярных расстояний внутри доменов и кристаллитов дает основание предполагать, что уменьшение удельного объема при холодной кристаллизации в основном связано с агрегацией доменов. Именно поэтому после завершения холодной кристаллизации при некоторой минимальной температуре (вблизи 373° К) величина момента S_2 даже при комнатной температуре практически не изменяется по сравнению с исходной для аморфного.

Очевидно, взаимное упорядочение фенильных колец является частью процесса установления внутридоменного порядка. Следующая, более высокая степень порядка включает конформационный *гос* — *транс*-переход. Согласно данным работы [12], этот переход может обеспечивать основную часть теплового эффекта кристаллизации. В зависимости от особенностей исходной структуры аморфного образца упорядочение фенильных колец и *гос* — *транс*-переход могут частично перекрываться, судя по отмеченному выше снижению теплового эффекта кристаллизации сразу по достижении полной заторможенности при отжиге нити.

Результаты исследований изотермической кристаллизации аморфного ПЭТФ при температуре вблизи 373° К с одновременной регистрацией кинетики изменения объема и выделения тепла (по методике, подобной описанной в работе [13]) показали, что оба эти параметра меняются одинаково. Наиболее вероятно, это вызвано тем, что процессы конформационной перестройки внутри доменов и агрегации доменов взаимосвязаны и один из них является необходимым условием для осуществления второго.

При температурах выше 390—400° К в ПЭТФ независимо от исходного фазового состояния начинается интенсивное микроброуновское движение молекул межкристаллитных областей, дающее узкую линию в спектре ЯМР. Этот процесс сопровождается также непрерывным увеличением подвижности молекул внутри кристаллитов, что приводит к снижению S_2 широкой линии. Увеличение подвижности молекул внутри кристаллитов, однако, сопровождается увеличением интенсивности, четкости рефлексов на рентгенограммах [14]. Очевидно, размытие рефлексов за счет молекулярного движения компенсируется ростом размеров кристаллитов за счет объединения более мелких.

Так как характер изменения ширины узкой компоненты линии ЯМР одинаков для образцов, закристаллизованных в существенно различных условиях, то, следовательно, состояние макромолекул в межкристаллитных областях мало зависит от количества и совершенства кристаллической фазы. Таким образом, рассмотренные закономерности молекулярного движения и перестройки структуры в аморфном ПЭТФ при термическом воздействии обусловлены не столько движением макромолекул как индивидуальных единиц, а согласованным движением молекул, составляющих агрегаты с относительно высоким уровнем макромолекулярного порядка. Вероятно, что наблюдаемая при низких температурах в закаленном застеклованном ПЭТФ микрогетерогенность до некоторой степени отражает флуктуационный порядок, существующий в расплаве полимера. Существование микрогетерогенности структуры аморфного ПЭТФ необходимо учитывать также при рассмотрении процессов ориентации путем деформации.

В заключение авторы выражают благодарность Е. П. Краснову за полезную дискуссию при обсуждении результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., *B6*, 465, 1972.
 2. В. Б. Стюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., *A10*, 616, 1968.
 3. А. В. Лазарев, В. Б. Стюков, Докл. АН СССР, *197*, 627, 1971.
 4. И. Я. Слоним, А. И. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
 5. R. Daubeny, C. Bunn, Proc. Roy. Soc., *A226*, 531, 1954.
 6. R. Land, R. E. Richards, I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., *55*, 225, 1959.
 7. Ю. Я. Томашпольский, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., *6*, 274, 1964.
 8. A. Miygi, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., *10*, A-2, 2073, 1972.
 9. U. Eichhoff, H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *241*, 928, 1970.
 10. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Буяченко, Докл. АН СССР, *201*, 1385, 1971.
 11. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *A15*, 1154, 1973.
 12. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, *169*, 626, 1966.
 13. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1972.
 14. H. G. Kilian, H. Halboth, E. Jenckel, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *B172*, 166, 1960.
-