

УДК 541.64:539.199

СВЯЗЬ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ С ДЕФОРМАЦИЕЙ БОЛЬШОГО ПЕРИОДА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков,
В. С. Куксенко*

Методами ИК-спектроскопии и рентгенографии под большими и малыми углами в ориентированном ПЭ при его растяжении исследованы конформационные переходы и их связь с деформацией большого периода и деформацией внутрифибриллярных аморфных областей. Показано, что конформационные переходы, целиком реализующиеся аморфных областях ПЭ, происходят направленно — свернутые *гωш*-изомеры переходят в вытянутые *транс*-изомеры и что деформирование аморфных прослоек осуществляется по механизму поворотно-изомерных превращений. Введено понятие элементарного акта деформации, которым в ПЭ является $G - T$ -переход.

В работе [1] Волькенштейн развел теорию о поворотно-изомерном механизме деформации отдельной полимерной цепочки, а непосредственные экспериментальные исследования с помощью метода ИК-спектроскопии показали наличие поворотно-изомерных превращений при растяжении некоторых полимеров [2]. При дальнейшем детальном изучении ориентированного ПЭ была обнаружена линейная однозначная связь между деформацией образца и относительной концентрацией различных поворотных изомеров (конформеров) [3, 4]. Однако для ориентированных кристаллических полимеров деформация протекает далеко неоднородно и практически сосредоточена в аморфных областях. Это обусловлено резким различием в механических свойствах кристаллических и аморфных областей. Согласно электронно-микроскопическим и рентгенографическим исследованиям [5–8], структура ориентированных аморфно-кристаллических полимеров может быть представлена схемой, приведенной на рис. 1. Объем полимера состоит из микрофибрилл, расположенных вдоль оси ориентации полимера. Вдоль фибрилл чередуются кристаллические и аморфные области с периодом чередования $d = 100 - 300 \text{ \AA}$. Кристаллические области, как правило, составляют 0,7–0,8 величины большого периода. При растяжении такого ориентированного образца деформация кристаллических участков на 1–2 порядка ниже деформации большого периода ε_d , относительная же деформация аморфных прослоек в 2–3 раза превышает деформацию больших периодов и макродеформацию [9, 10].

Поэтому в данной работе была проведена количественная оценка конформационных переходов в абсолютных единицах при деформировании ПЭ. Кроме того, оценены параметры элементов надмолекулярной структуры ПЭ и истинная деформация аморфных областей, позволившая сопоставить абсолютное число конформационных переходов и удлинение образца, вызываемое ими, с истинной деформацией аморфных областей.

Исследовали ориентированные пленки ПЭ низкого давления с кратностью вытяжки, равной 10. Нагружение и запись величины деформации образца осуществляли с помощью специального устройства [11], помещаемого непосредственно в световой пучок ИК-спектрометра DS-403G, либо на рентгеновском малоугловом гонио-

метре с щелевой коллимацией фирмы «Ригаку Денки». Измерения производили при комнатной температуре. Концентрацию поворотных изомеров с определяли методом ИК-спектроскопии по формуле

$$c = D/Kl = D_{\parallel} + 2D_{\perp}/3Kl, \quad (1)$$

где $D = \lg(I_0/I)$ — оптическая плотность в максимуме полосы поглощения; I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего ИК-излучения; D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности при параллельно и перпендикулярно поляризованном свете; l — толщина пленки; K — коэффициент поглощения для поворотного изомера. Основные конформационно-чувствительные полосы, используемые в настоящей работе, а также их отнесение представлены в таблице. Величину большого периода d (рис. 1) оценивали из углового положения максимума мериодического рефлекса φ_m по формуле

$$d = \lambda / \varphi_m, \quad (2)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, равная 1,54 Å. Размер кристаллита в направлении оси фибриллы оценивали по полуширине большеголового рефлекса [002], расположенного под углом 74°38'.

На рис. 2 приведены ИК-спектры исследуемых конформационно-чувствительных полос в исходном и деформированном состояниях при относительном удлинении образца $\varepsilon = 20\%$. Видно, что в растянутом ПЭ интенсивности полос, ответственных за свернутые изомеры, уменьшились. Интенсивность же аморфной компоненты (720 см^{-1}), характеризующей вытянутые изомеры, наоборот, возрасла.

Рис. 3 отражает характер изменения поглощения рассматриваемых полос в слое единичной толщины с ростом деформации. При растяжении образца, вплоть до разрыва, происходят линейный рост числа транс-изомеров T в аморфных областях (аморфная компонента полосы 720 см^{-1}), поскольку, согласно формуле (1), величина оптического поглощения прямо пропорциональна числу поворотных изомеров, и линейное уменьшение числа гош-изомеров G ($1075, 1350$ и 1370 см^{-1}).

Было также обнаружено незначительное уменьшение числа T в кристаллических областях (1894 и 730 см^{-1}). Подобное явление можно объяснить «выдергиванием» T -цепочек из кристаллита и переходом в аморфную область.

Уже из этих экспериментальных данных следует, что основные конформационные превращения при растяжении ПЭ происходят в аморфных областях. Кроме того, можно предположить, что при деформировании образца идет «перекачка» свернутых G -конформаций в вытянутые T . Чтобы проверить эти соображения, нужно просуммировать число G и T по всем конформационно-чувствительным полосам во всей области деформирования. Переход к абсолютным концентрациям $G-T$ -изомеров представляет интерес также при сопоставлении макродеформации образца с деформацией, обусловленной $G-T$ -переходами.

Согласно формуле (1), чтобы перейти от относительных концентраций изомеров к истинным, необходимо знание коэффициентов поглощения для исследуемых поворотных изомеров в абсолютных единицах. Для их определения были проведены дополнительные исследования нормальных пара-

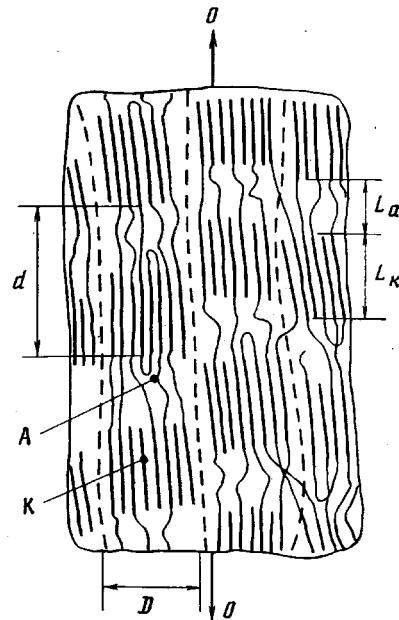


Рис. 1. Фибриллярная модель строения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров:

A — аморфная область; K — кристаллическая область; d — размер большого периода; L_K — размер кристаллита; L_a — размер аморфной прослойки; D — диаметр фибриллы

финов, являющихся модельными соединениями для ПЭ, методом ИК-спектроскопии [12]. Полученные коэффициенты представлены в таблице.

При суммировании T - и G -конформаций учитывались, во-первых, переход T из кристаллитов в аморфные прослойки по полосе 1894 см^{-1} , во-вторых — возможность повторяемости одних и тех же T и G в различных конформерах. Результаты суммирования представлены на рис. 4, *a*, из которого видно, что для каждого значения деформации увеличение числа T приблизительно равно убыли G (рис. 4, *b*), т. е. при растяжении образца действительно наблюдается баланс в изменении числа G и T , свидетельствующий о переходе свернутых G -изомеров в вытянутые T -изомеры в аморфных об-

Отнесение и коэффициенты поглощения для основных конформационно-чувствительных полос в ПЭ [12, 15]

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	Конформация	Коэффициент поглощения $A \cdot 10^{-21}, \text{см}^2 \cdot \text{CH}_2$
720	Маятниковые колебания групп CH_2 : в аморфной области в кристаллите	$-T_m-, 7 \geq m \geq 2$ $-T_m-, m \geq 7$	2,8 10,0
730	Маятниковые колебания групп CH_2 в кристаллите	$-T_m-, m \geq 7$	10,0
1075	Скелетные колебания связи С—С в аморфной области	$-TGT-$	0,6
1370	Веерные колебания групп CH_2 в аморфной области	$-GTG*-$	2,8
1350	То же	$-GG-$	2,8
1894	Комбинация полос 720, 730 см^{-1} , активных в ИК-спектре, и полосы 1168 см^{-1} , активной в спектре комбинационного рассеяния	$-T_m-, m \geq 7$	0,15

ластиах. Из 4, *a* также следует, что при разрыве образца не все G , имеющиеся в недеформированном ПЭ, переходят в T (остается $\sim 60-70\%$ исходной величины). Это можно объяснить наличием складок и концов молекулярных цепочек в аморфных областях [13], которые дают вклад в общее число G , но участия в поворотно-изомерных переходах при деформировании не принимают, т. е. представляют собой «балласт» по отношению к изомерам, участвующим в $G-T$ -переходах. Кроме того, в силу разной длины молекулярных цепочек в аморфных прослойках при растяжении появляются «перенапряженные» связи, полностью выпрямленные T -цепочки, которые препятствуют осуществлению конформационных переходов в слабо напряженных макромолекулах. После накопления определенного критического числа разрывов таких перенапряженных цепей происходит разрыв всего образца [14], который не дает возможности дальнейшему протеканию $G-T$ -переходов.

Определив изменение абсолютного числа $G-T$ -изомеров при растяжении ПЭ, попытаемся оценить удлинение образца, вызываемое конформационными переходами, а также сопоставить это удлинение с истинной деформацией аморфных участков. С целью нахождения деформации внутривибраторных аморфных областей были измерены малоугловые меридиональные рефлексы при различных деформациях образца. На рис. 5, *a* приведено распределение интенсивности малоуглового рефлекса при различных деформациях образца. Можно видеть, что максимум дифракции при растяжении смещается в сторону меньших углов. Это означает, что вели-

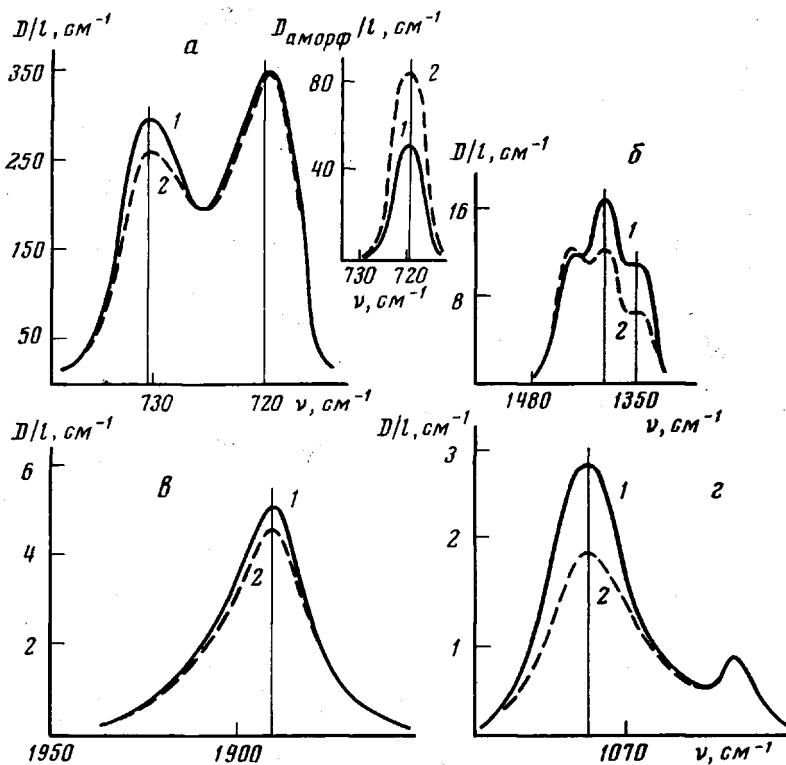


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ПЭ в недеформированном состоянии при $\varepsilon=0$ (1) и 20% (2) в областях 700–750 (а), 1300–1400 (б), 1850–1950 (в) и 1020–1120 см^{-1} (г)

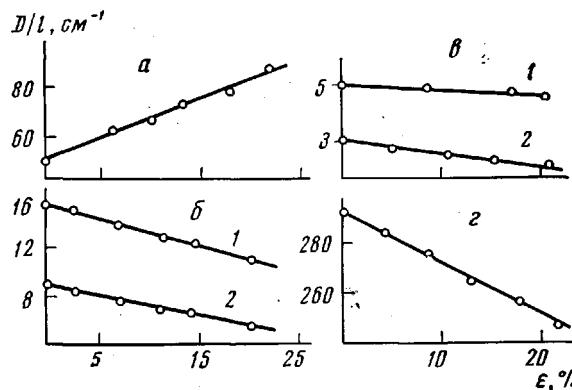


Рис. 3. Зависимость поглощения в слое единичной толщины для различных конформационно-чувствительных полос в ПЭ от величины ε :
 а — 720 см^{-1} ($-T_m-$, $7 \geq m \geq 2$); б: 1 — 1370 см^{-1} ($-GTG^*$ —); 2 — 1350 см^{-1} ($-GG-$); в: 1 — 1894 см^{-1} ($-T_m-$, $m \geq 7$); 2 — 1075 см^{-1} ($-TGT-$); г — 730 см^{-1} ($-T_m-$, $m \geq 7$)

чина большого периода увеличивается. На рис. 5, б (кривая 1) приведена связь между относительной деформацией большого периода ε_d и макродеформацией. Отметим, что для многих предельно вытянутых полимеров [10] макродеформация ε совпадает с деформацией больших периодов. Это означает, что вся макродеформация суммируется только из деформаций больших периодов. Для ПЭ, как видно из рис. 5, б, макродеформация обгоняет деформацию больших периодов. Это означает, что для данного мате-

риала макродеформация состоит из деформации больших периодов и некоторого прокалывания микрофибрилл относительно друг друга. Поэтому можно полагать, что конформационные переходы могут иметь место как при деформации внутрифибриллярных аморфных прослоек, так и в межфибриллярных при прокалывании макрофибрилл. Однако если деформация внутрифибриллярных аморфных прослоек поддается количественной оценке (и это будет сделано ниже), то какой-нибудь надежной

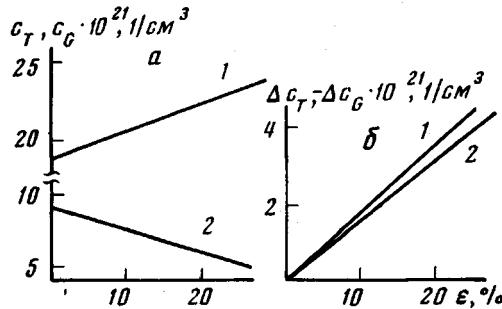


Рис. 4. Зависимость суммарного числа T - (1) и G -изомеров (2) (c_T, c_G) (а) и изменение их суммарного числа $\Delta c_T, \Delta c_G$ по отношению к исходной концентрации $T - G$ -изомеров в ПЭ с ростом величины относительного удлинения (б)

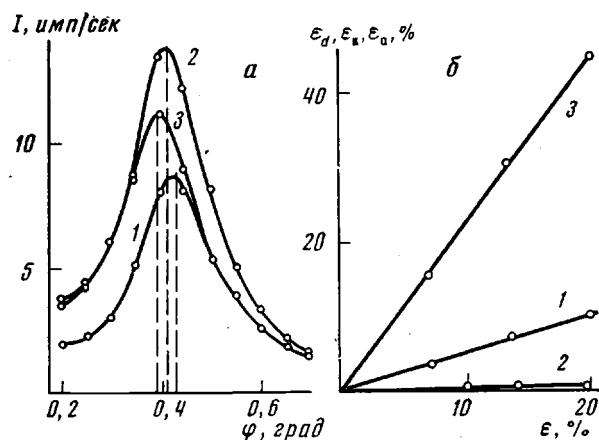


Рис. 5. Поведение малоуглового меридионального рефлекса в ориентированном исходном ПЭ (1) и после его растяжения на 6,5 (2) и 20% (3) (а) и сопоставление относительной деформации больших периодов (1), кристаллитов (2), аморфных прослоек (3) и макродеформации ε

оценки деформации межфибриллярных аморфных участков сделать из рентгенодифракционных данных трудно. Из структурных представлений можно лишь полагать, что она не превышает значение макродеформации, тогда как деформация внутрифибриллярных аморфных прослоек, как будет показано, в несколько раз превышает макродеформацию.

Для оценки истинной деформации внутрифибриллярных аморфных прослоек необходимо знать размеры кристаллической области вдоль оси ориентации и ее деформацию. Размер кристаллической области L_k , оцененный из полуширины большеуглового рефлекса [002], оказался равным 160 Å. Кроме того, по сдвигу максимума рефлекса [002] при растяжении образца

была измерена деформация кристаллитов вдоль оси растяжения (кривая 2, рис. 5, б). Можно видеть, что деформация кристаллитов ε_k в 30 раз меньше деформации больших периодов, т. е. практически вся деформация большого периода определяется деформацией внутрифибриллярных аморфных прослоек.

Деформацию аморфных прослоек легко рассчитать, зная отношение величины кристаллита L_k к большому периоду d , т. е. $K=L_k/d$, по формуле

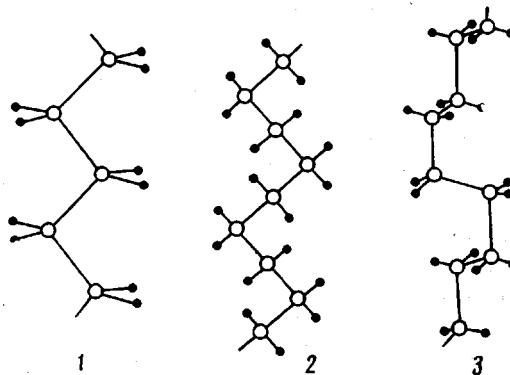
$$\varepsilon_a = (\varepsilon_d - \varepsilon_k K) / (1 - K), \quad (3)$$

или, учитывая малость деформации ε_k ,

$$\varepsilon_a = \varepsilon_d / (1 - K) \quad (4)$$

На рис. 5, б (кривая 3) приведена рассчитанная по этой формуле зависимость деформации внутрифибриллярных аморфных прослоек ε_a от величины макродеформации. Прежде всего отметим, что ε_a в 5 раз превышает деформацию большого периода и примерно в 2,5 — макродеформацию. Учитывая это обстоятельство, можно полагать, что основное количество конформационных переходов обусловлено аномально высокой деформацией внутрифибриллярных аморфных прослоек, и достаточно обосновано количественное сопоставление числа таких переходов с истинной деформацией аморфных прослоек.

Для проведения количественных расчетов используем фибриллярную модель строения ориентированных полимеров, представленную на рис. 1. Деформационные свойства таких полимеров в значительной степени определяются структурой участков макромолекул в их аморфных областях [10]. Так как в аморфных прослойках реализуются как вытянутые, так и свернутые G -изомеры [4, 15], то в связи с этим примем следующие модели



макромолекул в аморфных прослойках ПЭ [15] (1— T -, 2— G -, 3— $G-T$ -изомеры). Длина мономерного звена из одних T (два последовательно связанных T) составляет 2,54 Å, из одних G (два последовательно связанных G) — 1,45 Å, из G и T — 1,53 Å. Рассматривая эти три крайние возможности, видим, что микрудлинение x , вызванное переходом $1G$ в $1T$, составляет $\sim 0,7$ Å.

Использование в качестве модели трех типов молекулярных цепочек, расположенных вдоль оси ориентации образца, исключает возможность его удлинения за счет «подориентации». Поворотные изомеры в аморфных областях в принципе могут быть расположены под углом к оси ориентации полимера. Прежде чем такие изомеры примут участие в конформационных переходах, они должны расположиться вдоль оси ориентации. С помощью метода ИК-спектроскопии эффект удлинения образца за счет подориентации макромолекул можно учесть введением $\cos^2 \theta$ (θ — угол между осью ориентации и осью конформера). Элементарное удлинение Δx , связанное

с подориентацией поворотного изомера, определяется по формуле

$$\Delta x = x_0 - x_1 = x_0 (1 - \overline{\cos^2} \vartheta), \quad (5)$$

где x_0 — длина конформера; x_1 — проекция длины x_0 на ось ориентации. Согласно (16), $\overline{\cos^2} \vartheta$ для маятниковых колебаний групп CH_2 и скелетных колебаний С—С-связи определяется по формуле

$$\overline{\cos^2} \vartheta = 2 - R/R + 2, \quad (6)$$

а для веерных колебаний групп CH_2 по формуле

$$\overline{\cos^2} \vartheta = R/R + 2, \quad (7)$$

где $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ — дихроичное отношение.

Полагая, что деформация большого периода целиком определяется деформацией аморфной прослойки (малостью деформации кристаллита пренебрегаем), и считая, что растяжение аморфной области происходит по механизму поворотно-изомерных превращений, произведем оценку макродеформации по набору удлинений, вызванных $G-T$ -переходами. Большой период изучаемого ПЭ по данным малоуглового рентгеновского рассеяния составляет 203 \AA , при этом размер аморфной прослойки $L_{a_0} = 43$, а кристаллита $L_k = 160 \text{ \AA}$. Количество отрезков цепей N в 1 см^3 , находящихся во внутрифибриллярных аморфных прослойках (принимая, что весь объем полимера состоит из микрофибрилл с плотностью аморфных прослоек порядка 0,7 от плотности кристалла [10]), находим

$$N = 0,7/S_u d, \quad (8)$$

где S_u — сечение одной полиэтиленовой цепочки [17]. Тогда можно получить число $G-T$ -переходов $n(\varepsilon)$, приходящихся на один такой отрезок цепи, при деформации ε

$$n(\varepsilon) = \Delta c(\varepsilon)/N, \quad (9)$$

где $\Delta c(\varepsilon)$ — изменение числа $G-T$ -переходов при макродеформации образца ε по сравнению с недеформированным состоянием. Теперь, принимая за элементарный акт деформации переход $G-T$ и удлинение цепочки при одном таком переходе $x=0,7 \text{ \AA}$, можно оценить относительную деформацию цепочки, а следовательно, и деформацию аморфной прослойки ε_{a_p}

$$\varepsilon_{a_p} = \frac{x n(\varepsilon)}{L_{a_0}}. \quad (10)$$

На рис. 6 приведено сопоставление деформации аморфной прослойки, рассчитанной по формуле (7) и измеренной экспериментально (рис. 5, б, кривая 3). Прежде всего можно отметить довольно хорошее совпадение между рассчитанной и экспериментально измеренной деформациями аморфных прослоек. Расхождение между ε_{a_p} и ε_a легко объяснить грубоствью модели, принимаемой в расчете ε_{a_p} . Прежде всего, отсутствие учета межфибриллярных аморфных прослоек, в которых конформационные переходы также могут иметь место, является первой причиной, приводящей к ошибке. Вторая серьезная ошибка может возникнуть при оценке N , находящихся в аморфных прослойках. Несмотря на введение коэффициента $\rho_a/\rho_k = 0,7$, полученного в работе [10], мы наверняка завышаем число таких отрезков, не учитывая изогнутости отрезков цепей в аморфных участ-

ках. Кроме того, не все цепи, находящаяся в аморфных участках, однаково участвуют в конформационных переходах. Все это приводит к занижению числа переходов $n(\varepsilon)$ на единицу деформации ε , а следовательно, и к занижению рассчитанной по формуле (7) деформации ε_a . Учет этих обстоятельств может позволить более точно оценивать долю деформации, обусловленную конформационными переходами. Однако уже такая близость рассчитанной и экспериментально измеренной деформаций позволяет считать, что основная доля деформации аморфных областей, а следовательно, и всего полимера, может быть объяснена механизмом поворотно-изомерных превращений, элементарным актом которого является одиночный $G - T$ -переход.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
18 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 78, 879, 1951.
2. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
3. И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Механика полимеров, 1976, № 1.
4. У. Г. Гафуров, И. И. Новак, Механика полимеров, 1973, 584.
5. K. Hess, H. Kiessing, Naturwissenschaften, 31, 171, 1943.
6. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B8, 83, 1973.
7. D. C. Prevorsek, P. S. Harget, A. C. Reimschessel, R. K. Sharma, J. Macromolec. Sci., B8, 127, 1973.
8. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 7, 1041, 1965.
9. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 302, 1963.
10. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
11. А. И. Слуцкер, Э. К. Томашевский, Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
12. П. М. Пахомов, Высокомолек. соед., A17, 2608, 1975.
13. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1191, 1971.
14. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
15. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
16. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
17. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.