

УДК 541.64:539.199

О ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНА

**В. В. Жиженков, П. М. Пахомов, Е. А. Егоров,
В. Е. Корсуков**

Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии изучен механизм гибкости макромолекул выше температуры стеклования в линейном ПЭ. Выяснена связь между числом звеньев, участвующих в интенсивном сегментальном движении («подвижная фракция»), и соотношением *транс*-гош-изомеров в аморфных областях полимера. Ослабление молекулярной подвижности при растяжении полимера происходит так, что в среднем переход одного гош-изомера в *транс*-составление вызывает торможение около пяти звеньев полимерной цепи.

Гибкость полимерных молекул (способность менять конформацию в процессе теплового движения [1]) определяется в значительной степени соотношением между свернутыми (гош-) и выпрямленными (*транс*-) изомерами. Это соотношение зависит как от температуры, так и от деформации полимерных цепей. Изменение молекулярного движения в растянутых полимерах изучали ряд авторов [2–5]. Наблюдаемое при растяжении полимера торможение подвижности молекул (механическое стеклование) объяснено в работе [2] в основном обеднением конформационного набора полимерных цепей при растяжении, т. е. изменением термодинамической гибкости. В работе [6] выполнен теоретический расчет на модели ориентированного полимера в предположении, что выше температуры стеклования подвижными являются звенья, находящиеся в гош-конформации. Но оказалось, что доля подвижных звеньев, оцененная из данных ЯМР, не равна, а лишь пропорциональна числу гош-звеньев [7]. В последнее время разработана методика прямого наблюдения за отрезками полимерных цепей различной конформации (конформерами) с помощью ИК-спектроскопии [8, 9].

Данная работа заключалась в экспериментальном изучении связи между изменением равновесной концентрации гош-изомеров и уменьшением подвижности макромолекул при растяжении полимеров. Для этого сопоставляли данные, полученные ЯМР- и ИК-спектроскопией.

ЯМР-¹Н-спектры регистрировали на спектрометре с автодинным датчиком с рабочей частотой 30 МГц. ИК-измерения проводили на спектрофотометрах DS-403G и UR-20. Спектрометры оборудованы приспособлениями для растяжения образцов в широком интервале температур [3, 10]. Исходным материалом для исследования служила неориентированная пленка ПЭ высокой плотности. Пленку ориентировали либо непосредственно в спектрометрах при рабочих температурах (295 и 338° К), либо (при изучении больших кратностей вытяжки) вначале предварительно ориентировали в печке или методом локального нагрева [11], а затем дотягивали в спектрометрах. Образцы представляли собой полоски пленок толщиной 10–150 мкм (для ИК-измерений) или стопки таких полосок общим сечением 4 мм² (для ЯМР-измерений). Ось ориентации образцов была перпендикулярна магнитному полю спектрометра ЯМР. Наблюдение за поворотными изомерами осуществляли в поляризованном свете по основным конформационно-чувствительным полосам, представленным в таблице. Концентрацию конформеров с определяли по формуле $c = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3kd}$

(D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности в максимуме полосы поглощения при параллельной и перпендикулярной поляризации электрического вектора, d — толщина пленки, k — коэффициент поглощения конформера). Определение равновесной концентрации *гош*-изомеров C_g в аморфных областях полимера производили суммированием *гош*-изомеров по указанным в таблице конформерам. При этом учитывали, что один и тот же *гош*-изомер может принадлежать одновременно разным конформерам. Так, например, в отрезке макромолекулы конформации G^*TG выделенный жирным шрифтом *гош*-изомер входит в конформеры G^*TG и GG и соответственно дает вклад в полосы поглощения 1370 и 1350 см^{-1} . Поэтому число *гош*-изомеров, найденное из ИК-спектров без учета этого обстоятельства, будет завышенным. В на-

Коэффициенты поглощения и приписывание конформационно-чувствительных полос в полиэтилене [8, 12]

$v, \text{ см}^{-1}$	Тип колебания	Конформер	$k \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{CH}_2$
720	Маятниковые колебания CH_2 -групп в аморфных областях	T_m $7 \geq m \geq 2$	2,8
1075	Скелетные колебания С—С-связей	—TGT—	0,6
1350	Веерные колебания CH_2 -групп в аморфной области	—GG—	2,8
1370	Веерные колебания CH_2 -групп в аморфной области	—GTG *—	2,8

шем случае наибольшую ошибку вносят *гош*-изомеры, принадлежащие одновременно G^*TG - и GG -конформерам, а также TGT-конформерам. Для устранения ошибки были рассмотрены все возможные перестановки в последовательности вида AG^*TGB , где А и В попаременно принимают значения G, G^* и T, полагая, что любой из этих изомеров встречается с равной вероятностью. Такая процедура показала, что из девяти *гош*-изомеров полосы 1370 см^{-1} надо учитывать только пять, так как остальные четыре *гош*-изомера участвуют в образовании полос 1075 и 1350 см^{-1} . Найденная таким образом концентрация C_g отражает поведение 80–90% изомеров, имеющихся в аморфной области. Действительно, суммарное число *гош*- и *транс*-изомеров в 1 см^3 аморфной области полимера, определенное нами по указанным полосам поглощения (таблица), составляет $(2,8-3,0) \cdot 10^{22}$, тогда как для полностью аморфного ПЭ оценка по плотности [13] дает приблизительно $3,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Дефицит поворотных изомеров (10–20%), по-видимому, возникает из-за того, что не принимаются во внимание конформационно-чувствительные полосы, интенсивность которых крайне мала. Погрешность определения C_g по описанной методике составляет 30–40%, что значительно превышает погрешность измерения.

Гибкость макромолекул количественно характеризовали отношением площади узкой компоненты спектра ЯМР к его общей площади. Значение C_m (иногда именуемое «подвижной фракцией») равно доле звеньев, участвующих в интенсивном микроброуновском движении (частота корреляции выше 10^4 Гц), т. е. фактически находящихся выше T_c . Разделение спектров на компоненты проводили, как в работе [14], с учетом температурного изменения спектров кристаллитов. При таком способе разделения систематическая ошибка не превышала 15–20%. Для сравнения концентрации подвижных звеньев с концентрацией *гош*-изомеров в работе использовали значение C_m/A , приведенное к аморфной области полимера (A — степень аморфности материала). Степень аморфности для ориентированного в 10 раз ПЭ определяли по данным работы [9], в которой проведено рентгенографическое исследование на аналогичных образцах. Она составила приблизительно 20%, что хорошо совпадает со степенью аморфности, полученной в настоящей работе методом ЯМР. Для неориентированных образцов и всех остальных кратностей вытяжки степень аморфности материала определяли методом ЯМР [15] при температуре, предшествующей началу интенсивного движения в дефектных областях кристаллитов, и изменили в пределах 28–18%.

Для раздельного изучения влияния на гибкость макромолекул температуры и деформирования были выполнены две серии опытов: 1) регистрировали ЯМР- и ИК-спектры ненагруженного образца в интервале температур $153-393^\circ \text{ К}$. Образец предварительно ориентировали до

15-кратной вытяжки при температуре 373°К; 2) при фиксированной температуре регистрировали спектры образцов, которые растягивали в спектрометре до различных кратностей вытяжки и выдерживали под нагрузкой во время записи спектра. Кратность вытяжки λ менялась от 1 до 15.

Результаты первой серии опытов приведены на рис. 1. При температуре 373°К отношение C_m/A достигает 100%, т. е. все звенья аморфной области находятся в микроброуновском движении. Рост C_m и C_g при более

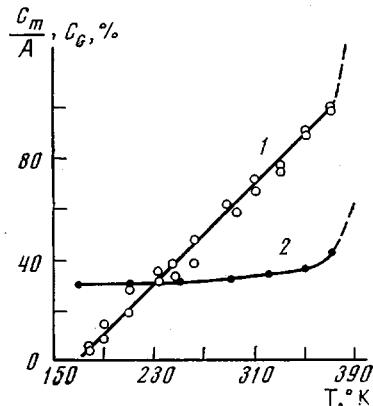


Рис. 1

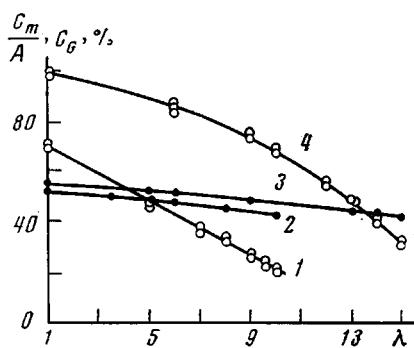


Рис. 2

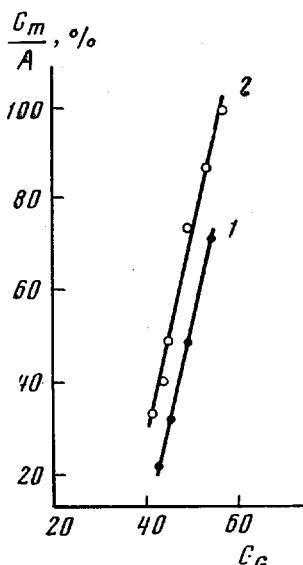


Рис. 3

высоких температурах объясняется движением в дефектных областях и разрушением кристаллитов [15]. Из рис. 1 видно, что в аморфной области полимера с повышением температуры концентрация гош-изомеров меняется слабо, оставаясь в пределах 30–40%, тогда как доля подвижных звеньев непрерывно растет от 0 до 100%. Таким образом, сравнение C_g и C_m/A подтверждает вывод работы [7], что увеличение подвижной фракции с температурой определяется в основном размежеванием сегментального движения звеньев, а не возрастанием концентрации гош-изомеров в полимерных цепях. Из рис. 1 следует также, что подвижными оказываются не только гош-, но и транс-изомеры, так как количество подвижных звеньев значительно превышает количество свернутых изомеров.

Рис. 1. Температурные зависимости концентрации «подвижной фракции» (1) и концентрации гош-изомеров (2) для аморфных областей ориентированного ПЭ ($\lambda=15$)

Рис. 2. Изменение содержания подвижных звеньев (1, 4) и гош-изомеров (2, 3) в аморфных областях ПЭ при растяжении при 295 (1, 2) и 338°К (3, 4)

Рис. 3. Связь между содержанием свернутых изомеров и долей подвижных звеньев в аморфных областях при деформировании ПЭ при 295 (1) и 338°К (2)

Изменение гибкости (кинетической и термодинамической) полимерных цепей в зависимости от растяжения отражено на рис. 2. Концентрации C_m/A и C_a приведены для температур 295 и 338° К. По мере растяжения подвижность макромолекул уменьшается, уменьшается и концентрация *гош*-изомеров, т. е. качественно эти величины меняются симбатно. Существенными являются количественные различия. Уменьшение количества подвижных звеньев происходит гораздо резче, чем убывает число свернутых изомеров. Соотношение между *гош*-звеньями и подвижными звеньями при деформировании иллюстрирует рис. 3. Представленные на рис. 3 прямые отвечают разным температурам. Тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс приблизительно равен 5. Это означает, что в процессе деформирования полимера при исчезновении одного *гош*-изомера (*гош*-*транс*-переход) тормозится в среднем 5 звеньев.

Этот результат хорошо согласуется с теоретическими представлениями о кинетической гибкости макромолекул полимера. В литературе [16, 17] обсуждали различные поворотно-изомерные модели, способные описать мелко- и среднемасштабное движение полимерных цепей. Во всех этих моделях кинетическая единица, участвующая в движении как целое, должна содержать свернутые изомеры. Соотношение между *гош*-изомерами и полным числом звеньев для разных кинетических единиц близко к полученному в данной работе.

Опыты с растяжением подтверждают сделанное выше заключение, что не только *гош*-, но и *транс*-звенья могут восприниматься как подвижные. Однако их подвижность определяется наличием свернутых изомеров в цепи. Постоянство наклона прямых (рис. 3) при вариации внешних условий, по-видимому, отражает то обстоятельство, что торможение движения макромолекул аморфных областей в реальных полимерах происходит фрагментами, в которых на один *гош*-изомер в среднем приходится четыре *транс*-изомера.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН ССР

Поступила в редакцию
20 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров, «Сов. энциклопедия», 1972, т. 1, стр. 615.
2. С. Н. Журков, Е. А. Егоров, Докл. АН ССР, 152, 1155, 1963.
3. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Физика твердого тела, 8, 3583, 1966.
4. P. E. McMahon, J. Polymer Sci., 4, A-2, 501, 1966.
5. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., B14, 357, 1972.
6. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1966, 143.
7. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., A10, 451, 1968.
8. П. М. Пахомов, Высокомолек. соед., A17, 2612, 1975.
9. П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
10. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 23.
11. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН ССР, 186, 132, 1969.
12. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
13. Д. Я. Цвянкин, Диссертация, 1970.
14. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 27, 115, 1957.
15. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
16. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
17. Сб. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972.