

УДК 541.64 : 539(199+3)

ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО НАБОРА ПРИ УДЛИНЕНИИ ГИБКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Новак И. И., Цобкалло Е. С., Пахомов П. М.,
Корсуков В. Е.*

Методом поглощательной ИК-спектроскопии проведено наблюдение за изменением концентрации и ориентации различных поворотных изомеров при ориентационной вытяжке ПЭ и ПЭТФ. Показано, что при многократных удлинениях образца сохраняется баланс в содержании поворотных изомеров: уменьшение числа свернутых *гош*-изомеровравняется притоку вытянутых *транс*-изомеров. Ориентационная вытяжка полимеров сопровождалась существенными изменениями конформационного набора и ориентации поворотных изомеров.

Все предлагаемые априори молекулярные механизмы деформации полимеров можно грубо разделить на две группы: межмолекулярные и внутримолекулярные [1]. Межмолекулярный механизм заключается в том, что деформация полимера складывается из взаимных проскальзываний молекул друг относительно друга. При внутримолекулярном же механизме удлинение тела объясняется конформационными перестройками внутри молекул, причем макромолекула рассматривается как равновесная смесь поворотных изомеров [2], в которой под действием растягивающей силы происходит смещение равновесия в содержании изомеров в сторону увеличения числа вытянутых *транс*-изомеров и уменьшения числа свернутых *гош*-изомеров, что в конечном итоге и ведет к удлинению цепи.

В настоящее время уже имеется ряд исследований, в которых методом ИК-спектроскопии экспериментально подтверждено существование поворотно-изомерных перестроек при ориентации полимеров [3, 4]. Однако вследствие отсутствия детального отнесения полос поглощения в ИК-спектрах полимеров и значений абсолютных коэффициентов поглощения эти работы носили качественный характер. Цель данной работы — попытка установить количественное соответствие между содержанием различных конформеров, их ориентацией и удлинением полимерных образцов при ориентационной вытяжке.

В данной работе объектом исследования служили пленки ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с $M_n=2 \cdot 10^4$, высокой плотности (ПЭВП) с $M_n=10^5$ и ПЭТФ с $M_n=1,8 \cdot 10^4$ и толщинами 20–100 мкм, причем изучали образцы, которые при растяжении не образовывали шейки. Кроме того, в основном все образцы были приведены к термодинамическому равновесию, что достигалось посредством их отжига при 100° в течение 30 мин, и медленным охлаждением до температуры исследования. Концентрацию различных поворотных изомеров определяли методом ИК-спектроскопии, используя разработанную ранее методику [5]. Запись спектров поглощения проводили с помощью спектрофотометра DS-403G. Специальное устройство, помещенное в кюветную камеру спектрофотометра, позволяло растягивать образец до заданного значения деформации и одновременно записывать ИК-спектры полимера. Измерения проводили в поляризованном свете. Величины экстинкций D/d пропорциональны концентрации поглощающих осцилляторов (в нашем случае концентрации поворотных изомеров)

$$\frac{D}{d} = \frac{D_x + D_y + D_z}{3d} = Kc, \quad (1)$$

где D_x и D_y — оптические плотности, измеренные при параллельной и перпендикулярной поляризации света относительно оси вытяжки (ИК-излучение распространяется

няется в направлении оси z), D_z – оптическая плотность, измеренная при перпендикулярной поляризации света относительно оси вытяжки (ИК-излучение распространяется в направлении оси y^*); c – концентрация поглощающих осцилляторов; d – толщина пленки; K – коэффициент поглощения.

Отнесение анализируемых конформационных полос поглощения в ИК-спектре ПЭ и ПЭТФ, а также значения абсолютных коэффициентов поглощения этих полос взяты нами из работ [6–9].

Одновременно с концентрацией изомеров измеряли и их ориентацию на направления x , y , z . Степень ориентации относительно оси вытяжки $\cos^2 \theta_x$ двухосно ориентированной пленки в общем случае вычисляли по формуле [10] **

$$\frac{D_x - D_y + D_z}{D_x + D_y + D_z} = \left(\frac{3}{2} \frac{\cos^2 \theta_x}{\cos^2 \theta_x - \frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \right), \quad (2)$$

где θ – угол между осью ориентации и осью молекулярного сегмента; α – угол между направлением изменения переходного момента и осью молекулярного сегмента.

Для одноосно ориентированных образцов формула (2) принимает следующий вид:

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

где R – дихроизм данной полосы поглощения.

Экспериментальное исследование ИК-спектров при растяжении неориентированных пленок ПЭ и ПЭТФ позволило отметить, что существенно меняется интенсивность конформационных полос поглощения. Влияние деформации на ИК-спектры поглощения указанных полимеров в областях частот 1320–1400, 710–730 (для ПЭ) и 830–910 см^{-1} (для ПЭТФ) показано на рис. 1, из которого следует, что при растяжении образцов интенсивность поглощения полос, ответственных за вытянутые *транс*(T)-изомеры, увеличивается, а полос, ответственных за свернутые *гош*(G)-изомеры, падает, что означает изменение содержания данных конформеров. Кроме того, рис. 1, *a*, *b* указывают на то, что меняется и дихроизм конформационных полос, т. е. изменяется ориентация поворотных изомеров в пространстве. Зависимости экстинкций конформационных полос от величины деформации для ПЭНП, ПЭВП и ПЭТФ показаны на рис. 2, причем для ПЭ эти экспериментальные зависимости получены при двух температурах – 20 и 50°. Как видно из рис. 2, *a*, *в*, концентрация свернутых изомеров в образцах ПЭ (полосы 1350, 1370, 1075 см^{-1}) линейно падает *** при увеличении деформации вплоть до разрыва образца. С другой стороны, концентрация вытянутых изомеров T_m ($2 \leq m \leq 7$) в аморфной области ПЭ растет по линейному закону, о чем свидетельствует увеличение экстинкции полосы поглощения 720 см^{-1} (рис. 2, *б*, *г*). Кроме того, отмечено уменьшение концентрации *транс*-изомеров в кристаллических областях ПЭ (полоса поглощения 730 см^{-1}).

Ориентационная вытяжка сопровождается уменьшением числа свернутых и увеличением числа вытянутых изомеров и в образцах ПЭТФ, однако характер зависимости для конформационных полос поглощения 897 и 845 см^{-1} уже не является линейным (рис. 2, *д*). Если сравнить меж-

* Для того чтобы определить оптическую плотность D_z , образец устанавливали под углом ϕ (40–50°) к направлению распространения света и определяли величину $n^2[D(\phi) - D_y] + D_y \sin^2 \phi$ $D(\phi)$, связанную с D_z следующим образом [6]: $D_z = \frac{n^2[D(\phi) - D_y] + D_y \sin^2 \phi}{\sin^2 \phi}$ [4],

где n – показатель преломления вещества.

** Значения $\cos^2 \theta_y$, $\cos^2 \theta_z$ получали из формулы (2) циклической перестановкой индексов.

*** Процесс уменьшения числа свернутых изомеров для образцов, не подвергавшихся предварительному отжигу, начинается только при $\epsilon > 70$ –80%. Изменения концентрации *GTG*- и *GG*-изомеров при меньших значениях ϵ не наблюдались (возможно эти изменения очень малы).

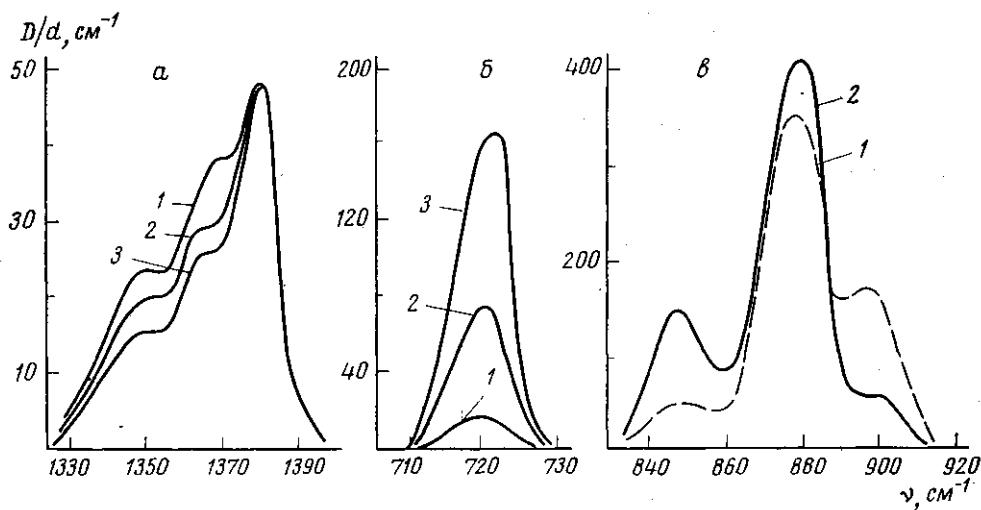


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:

a, б — ПЭ, относительное удлинение $\epsilon=0$ (1) и 200% при параллельной (2) и перпендикулярной поляризации света (3); *в* — ПЭТФ $\epsilon=0$ (1) и 400% (2) (величину D/d определяли по формуле (1))

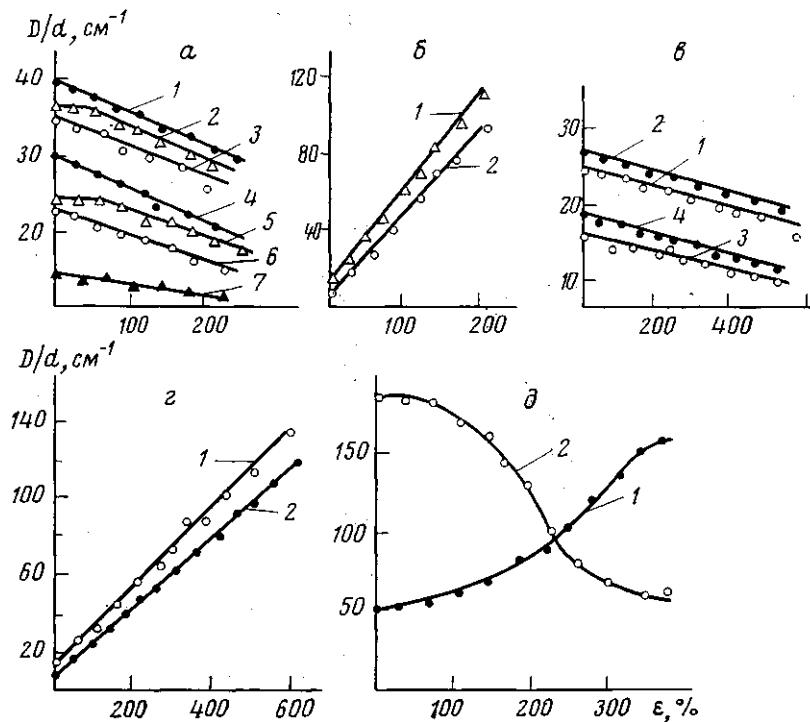


Рис. 2. Зависимость экстинкций конформационных полос поглощения от величины ϵ для ПЭНП (*a, б*); ПЭВП (*в, г*) и ПЭТФ (*д*):

а: 1—3 — 1370; 4—6 — 1350; 7 — 1075 cm^{-1} при 50 (1, 4) и 20° (2, 3, 5—7); 1—3 — GTG; 4—6 — GG; 7 — TGT-изомеры; 2, 5 — неотожженные; 3, 6 — отожженные образцы; *б*, *г* — 720 cm^{-1} (T_m ; $2 \leq m \leq 7$) при 20 (1) и 50° (2); *в* — 1370 (1, 2); 1350 cm^{-1} (3, 4) при 20 (1, 3) и 50° (2, 4); *д*: 1 — 845 (T); 2 — 897 cm^{-1} (G) при 20°

ду собой концентрации *гош*- и *транс*-изомеров, соответствующие разным температурам, но одному значению относительного удлинения, то видно, что повышение температуры влияет на содержание конформеров следующим образом: концентрация *гош*-изомеров увеличивается, а *транс*-изомеров уменьшается, что согласуется с поворотно-изомерным приближе-

нием (2). Растяжение полимерных образцов также приводит к существенному изменению ориентации конформеров (рис. 3). Из рис. 3, а, б видно, что удлинение образцов ПЭ сопровождается ориентацией молекулярных сегментов на ось вытяжки, причем наиболее эффективно этот процесс проходит для *T*-сегментов как в кристаллических, так и в аморфных областях. Значительно слабее меняют ориентацию изомеры *GTG* и *GG*. Процессы ориентации молекулярных сегментов в образцах ПЭТФ, вызванные их удлинением, носят более сложный характер (рис. 3, в, г), что, возможно, связано с изменением ориентации надмолекулярных элементов.

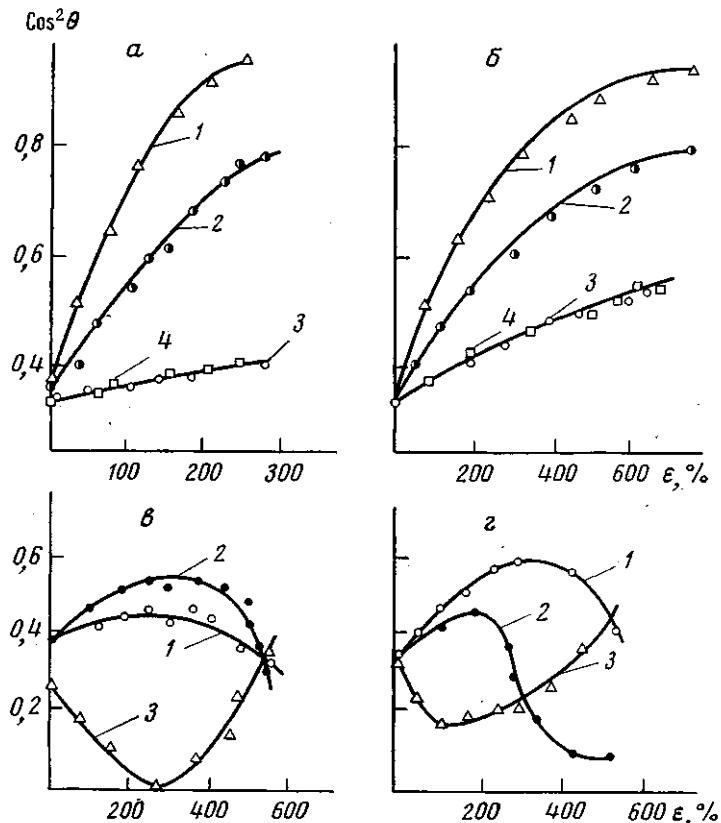


Рис. 3. Изменение ориентации конформеров в зависимости от величины ϵ для ПЭНП (а), ПЭВП (б), ПЭТФ для *T*- (в) и *G*-изомеров (г):

а, б — *T_m*-изомеров в кристаллической (1) и аморфной фазах (2); *GTG*- (3) и *GG*-изомеров (4); в, г: 1 — $\cos^2 \theta_x$, 2 — $\cos^2 \theta_y$, 3 — $\cos^2 \theta_z$

В работе [14] показано, что деформация ориентированных полимеров может быть набрана из *G-T*-переходов. Представляет интерес проверить, наблюдается ли при ориентационной вытяжке неориентированных полимеров баланс между уменьшением числа *G*-изомеров и увеличением числа *T*-изомеров, как это имело место при растяжении предварительно ориентированных полимеров. Использование значений коэффициентов поглощения для различных конформационных полос позволяет выяснить, в какой связи находятся изменения абсолютных концентраций *G*- и *T*-изомеров при растяжении полимерных образцов.

Для определения суммарной концентрации *G*-изомеров в образцах ПЭНП были учтены полосы поглощения 1370, 1350 и 1075 cm^{-1} ввиду того, что соответствующие им свернутые конформации наиболее вероятны

и составляют подавляющую долю в общем числе конформеров [7, 12]. Суммарное число *T*-изомеров было получено с учетом их содержания в аморфной и кристаллической фазах (полосы поглощения 720 и 730 см^{-1}). Из рис. 4, *a* видно, что для каждого значения относительного удлинения образцов ПЭНП увеличение числа *T*-изомеров равно уменьшению числа *G*-изомеров*.

Аналогичный анализ экспериментальных результатов был проведен и для ПЭТФ, причем абсолютные концентрации конформеров вычисляли непосредственно из экстинкций полос поглощения 845 и 897 см^{-1} , так как эти полосы отражают содержание сразу всех *транс*- и *гош*-изомеров соответственно. Рис. 4, *b* иллюстрирует баланс между конформерами при

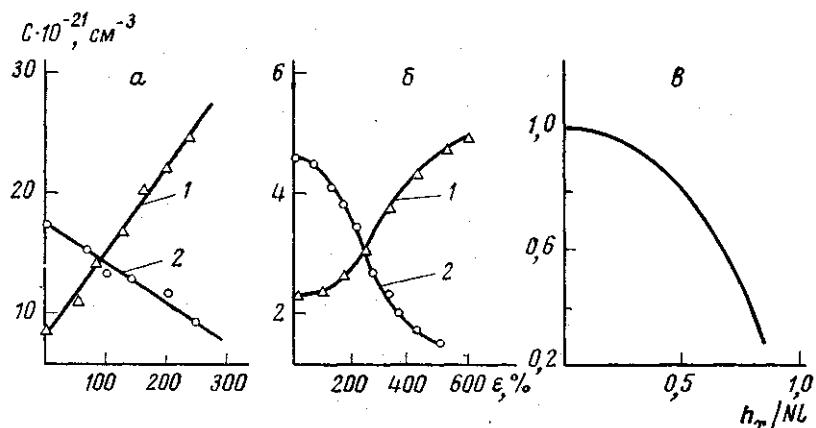


Рис. 4. Изменение суммарного числа *T*- (1) и *G*-изомеров (2) (c — концентрация конформеров) при удлинении ПЭНП (*a*), ПЭТФ (*b*) и расчетная зависимость изменения относительного числа *G*-изомеров при распрямлении молекулярной цепочки n_x/Nl (n_x — расстояние между концами цепи, Nl — контурная длина цепи) (*c*)

удлинении этого полимерного материала. Для сравнения с нашими экспериментальными результатами на рис. 4, *c* приведена теоретическая зависимость относительного числа *G*-изомеров от относительной длины изолированной цепочки, взятая из работы [12]. Расчет сделан для случая кубической решетки. Методом ЯМР в работе [13] показано, что в неориентированном ПЭ степень свернутости молекул равна 0,5, поэтому при сопоставлении экспериментальных результатов для ПЭ с теоретической зависимостью надо учитывать то, что $n_x/Nl \geq 0,5$. Такое сравнение показывает, что качественно зависимости сходны. Однако строгое количественное сравнение неправомерно, поскольку, во-первых, расчет сделан для изолированной цепи, а эксперимент для блока, во-вторых, рассчитана грубая модель.

Таким образом, установлено количественное соответствие между уменьшением числа свернутых и увеличением числа вытянутых изомеров при растяжении гибкоцепных полимеров, причем показано, что общее количество конформеров на всех стадиях ориентационной вытяжки остается постоянным. Одновременно наблюдалось увеличение ориентации изомеров на ось деформирования (ПЭ) и изменение ориентации изомеров в пространстве (ПЭТФ). Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для количественных оценок деформации, однако это требует привлечения модельных соображений.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
22 XI 1976

* Точность вычисления величин абсолютных концентраций изомеров по формуле (1) 25–30%, что связано в основном с неточностью определения коэффициентов поглощения, которая составляет ~20%.

Литература

1. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975, стр. 191.
2. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
3. И. И. Новак, В. И. Веттергель, С. П. Петрова, Высокомолек. соед., A17, 2608, 1975.
4. W. Glens, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 473, 1970.
5. И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Механика полимеров, 1975, № 6, 1077.
6. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
7. П. М. Пахомов, Высокомолек. соед., A17, 2608, 1975.
8. И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., B10, 242, 1968.
9. J. Dechant, Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Berlin, 1972.
10. И. И. Новак, В. И. Веттергель, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
11. П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
12. А. А. Даринский, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС, 1974.
13. P. Schmedling, H. G. Zachmann, Colloid. and Polymer Sci., 253, 527, 1975.

CONFORMATIONAL SET CHANGE WITH THE ELONGATION OF THE FLEXIBLE POLYMERS

Novak I. I., Tzobkallo E.S., Pakhomov P. M., Korsukov V. E.

Summary

The change of the concentration and orientation of the different rotational isomers during the orientational stretching of polyethylene and poly(ethylene terephthalate) has been studied by the IR-spectroscopic technique. The keeping of the balance of the rotational isomers composition during the repeated elongation has been shown. The decrease of the coiled *gosh*-isomers number is equal to the increase of the stretched *trans*-isomers number. The orientational stretching is accompanied by the change of the conformational set and the rotational isomers orientation.