

УДК 541.64:539.2:543.422.4

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИТОВ ПАКЕТНОЙ И СКЛАДЧАТОЙ  
МОРФОЛОГИИ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ МЕТОДОМ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ***Баранова С. А., Грибанов С. А., Ключник Б. Н.,  
Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Геллер В. Э.*

На основании известных закономерностей изменения структуры полиэтилентерефталата при деформационных и термических воздействиях выполнено отнесение трех компонент сложной *транс*-полосы  $\text{CH}_2$ -маятниковых колебаний при  $845 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах ПЭТФ-нитей. Показано, что компонента с частотой  $838 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями *транс*-изомеров в неупорядоченных аморфных областях полимера. Полоса  $846 \text{ см}^{-1}$  вызвана колебаниями *транс*-изомеров, образующих агрегаты с промежуточным между аморфным и кристаллическим характером упорядочения и кристаллизующихся при температурных воздействиях по пакетному механизму. Полоса  $853 \text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям *транс*-изомеров в кристаллитах из регулярно сложенных цепей.

Изучение поведения различных полос в ИК-спектрах поглощения ПЭТФ при температурных, деформационных и других воздействиях дает ценные сведения о внутри- и надмолекулярных перестройках структуры [1—3]. Информативность метода может быть значительно увеличена, если кроме интенсивности широких полос в спектрах известно происхождение и число составляющих их индивидуальных компонент.

Недавно было показано [4], что *транс*-полоса маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -групп гликолевого остатка  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  при  $845 \text{ см}^{-1}$  имеет триплетную структуру, компоненты которой характеризуются волновыми числами максимумов  $\nu_{\text{макс}} = 838 (T_1)$ ,  $846 (T_2)$  и  $853 \text{ см}^{-1} (T_3)$  и полуширинами  $\Delta\nu_{1/2} = 16, 14$  и  $12 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Отнесение этих *транс*-полос, т. е. установление их связи с определенными элементами структуры ПЭТФ, позволит более детально исследовать закономерности структурообразования при различных воздействиях на полимер. Так как интенсивность указанных полос обнаруживает отчетливую зависимость от условий деформирования и термообработки, представляется оправданным, изменяя структуру полимера и используя уже известные закономерности этих изменений, связать их с природой полос  $T_1, T_2$  и  $T_3$ .

Нити для анализов формовали на прядильной машине промышленного типа из стандартного ПЭТФ со среднечисленной молекулярной массой  $2,5 \cdot 10^4$ . Ориентационное вытягивание проводили на лабораторном стенде при  $20, 70$  и  $240^\circ$  до кратностей  $\lambda = 4, 6$  и  $7,2$  соответственно. Отжиг нитей осуществляли в изотермических условиях в вакууме при температурах  $50-250^\circ$  в течение 1 часа, а усадку — в кипящей воде в течение 1—2 сек. Степень усадки определяли из соотношения  $\frac{l_0 - l}{l_0} \cdot 100\%$ , где  $l_0$  и  $l$  — длина исходного и подвергнутого усадке образца соответственно.

Гидролиз нитей проводили при  $185^\circ$  в течение 5, 10 и 13 час. с последующим отмыванием продуктов деструкции этанолом и водой при температурах их кипения. Согласно данным работы [5], в результате получается высококристаллический продукт с незначительным содержанием некристаллической фазы.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20 с селеновым поляризатором по методике, разработанной в работах [6, 7]. Все этапы

Значения поглощения  $D/t$  конформационно-чувствительных полос 838, 846, 853, 898 и 988  $\text{см}^{-1}$  и двулучепреломления  $\Delta n$  в зависимости от условий получения образцов

$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$D/t = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3t}$									
	Исходная невтянутая нить	Условия вытягивания и термообработки нитей								
		20°, $\lambda=4$			70°, $\lambda=6$			240°, $\lambda=7,2$		
		исходная	100° (усадка 50%)	240°	исходная	100° (усадка 17%)	240°	исходная	100° (усадка 1—2%)	240°
838 ( $T_1$ )	45	60	30	0	50	30	10	10	5	0
846 ( $T_2$ )	30	85	95	170	125	130	130	140	145	150
853 ( $T_3$ )	15	35	35	105	40	55	145	130	120	140
898 ( $G$ )	115	30	65	25	25	50	25	15	20	20
988	—	—	—	105	—	—	120	100	110	120

Двойное лучепреломление

{ 0,007 | 0,200 | 0,080 | 0,190 | 0,215 | 0,170 | 0,210 | 0,225 | 0,210 | 0,220

обработки спектров (переход из шкалы пропускания  $T$  в шкалу оптической плотности  $D$ , отнесение  $D$  к единичной толщине слоя образца, разделение спектра на индивидуальные полосы поглощения) проводили с помощью ЭВМ Напри-К [8], для чего были разработаны соответствующие алгоритмы и составлены программы расчетов.

Значения поглощения  $D/t$  индивидуальных полос оценивали по формуле

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

где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — оптические плотности, измеренные при параллельной и перпендикулярной относительно оси нити поляризации излучения,  $t = \frac{\pi d}{4}$  — эффективная толщина образца ( $d$  — диаметр нити,  $\text{см}$ ). Определенное по формуле (1) поглощение полос пропорционально концентрации соответствующих изомеров.

Рентгенограммы рассеяния под большими углами снимали на установке УРС-60. Использовали  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, отфильтрованное Ni-фольгой\*.

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  измеряли на поляризационном микроскопе МИН-8 с компенсатором Федина.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения различным способом обработанных образцов ПЭТФ-нитей и контуры рассчитанных в соответствии с работой [8] трех *транс*-конформационных полос: 838 ( $T_1$ ), 846 ( $T_2$ ), 853  $\text{см}^{-1}$  ( $T_3$ ) и полос 873 и 898  $\text{см}^{-1}$ . Влияние механических и температурных воздействий на поглощение перечисленных полос иллюстрируют данные таблицы. Видно, что при вытягивании в условиях, исключающих релаксацию (20°,  $\lambda=4$ ), происходит разворачивание макромолекул, в результате чего увеличивается содержание *транс*-конформеров  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и уменьшается содержание *гаш*-конформеров ( $G$ ), которому соответствует полоса поглощения маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -групп гликолевого остатка с  $\nu_{\text{макс}}=898 \text{ см}^{-1}$  [1]. Повышение температуры и кратности вытягивания приводит к уменьшению концентрации  $T_1$  и увеличению  $T_2$ . Количество  $T_3$  заметно возрастает только при высокотемпературном деформировании. При усадке ПЭТФ-нитей основным процессом, по-видимому, является переход из  $T_1$  в  $G$  и общая разориентация макромолекул, о чем свидетельствует уменьшение  $\Delta n$ . Отжиг нитей при 240° вызывает еще большее понижение содержания  $T_1$ . При этом в образцах, вытянутых при 20 и 70°, в 3—4 раза увеличивается концентрация  $T_3$ . Во всех случаях значительного увеличения содержания  $T_3$  появляется полоса 988  $\text{см}^{-1}$ . Ее относят к колебаниям цепей в регулярной складчатой конформации [9].

\* Авторы благодарят В. А. Пантаева за предоставленные рентгенограммы.

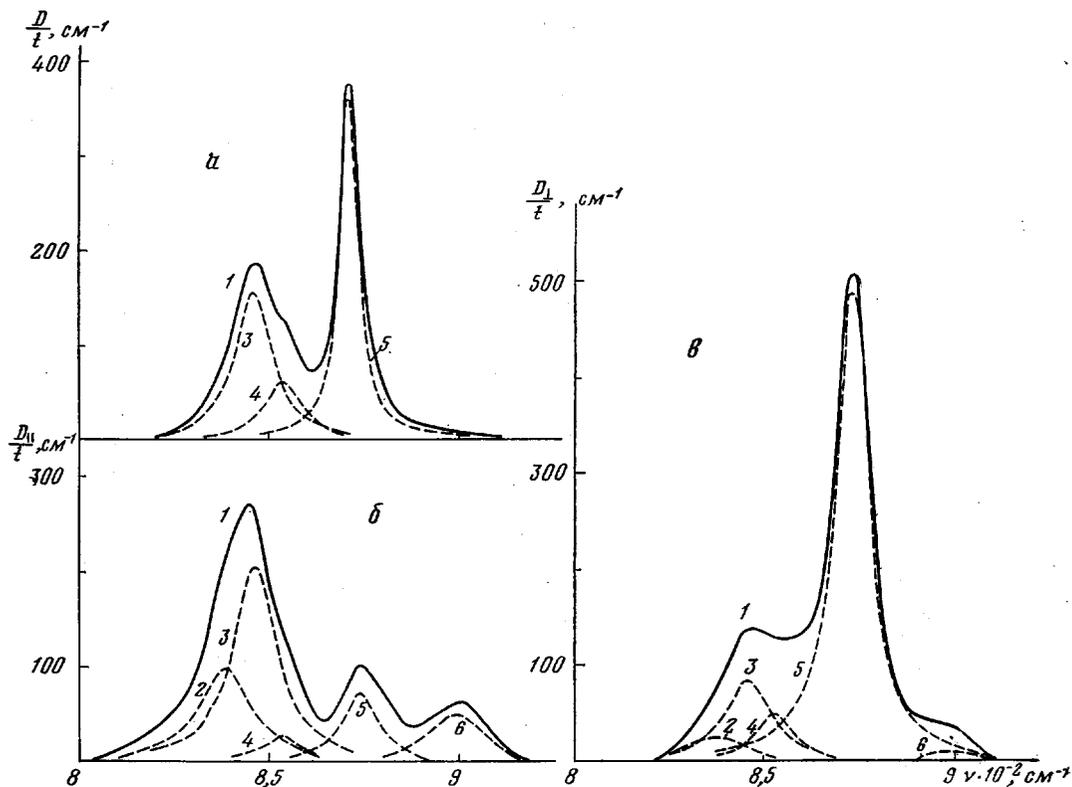


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПЭТФ-нитей:

а — гидролизованная; б, в — вытянутая ( $\lambda=6$ ,  $T=70^\circ$ ) при параллельной (б) и перпендикулярной (в) поляризации излучения. 1 — Экспериментальный контур; 2—6 — рассчитанные контуры полос: 2 — 838, 3 — 846, 4 — 853, 5 — 873, 6 — 898  $\text{см}^{-1}$

Влияние температуры на конформационные превращения макромолекул более детально прослежено на примере отжига исходной неориентированной ( $\Delta n=0,007$ ) и ориентированной ( $20^\circ$ ,  $\lambda=4$ ,  $\Delta n=0,200$ ) нитей.

Зависимость поглощения полос 846 и 853  $\text{см}^{-1}$  от температуры отжига (рис. 2) показывает, что изменение содержания конформеров  $T_2$  и  $T_3$  существенно связано как с исходной структурой образца, так и с условиями термообработки. При отжиге неориентированной нити концентрация  $T_2$  начинает увеличиваться при температурах выше  $80^\circ$  и далее возрастает вплоть до  $225^\circ$ . В случае ориентированной нити увеличение содержания  $T_2$  наблюдается только в узком интервале температур  $50-110^\circ$ . Количество  $T_3$  увеличивается при отжиге ориентированной нити выше  $110-120^\circ$ , неориентированной — выше  $190^\circ$ . Образование  $T_3$  не связано с уменьшением содержания  $T_2$ , а сопровождается уменьшением  $G$  и  $T_1$  (в неориентированной нити) или только  $T_1$  (в ориентированной нити) (рис. 3). Появляющаяся при  $150^\circ$  полоса 988  $\text{см}^{-1}$  изменяется симбатно с изменением полосы 853  $\text{см}^{-1}$ .

Рентгенограмма ориентированного образца (рис. 4) свидетельствует о наличии аморфной текстуры, которая в основном формируется участками макромолекул в *транс*-конформации, ориентированными вдоль оси растяжения вполне закономерно, как в кристаллическом ПЭТФ. Порядок в поперечном направлении (азимутальные повороты звеньев и межцепные расстояния) нарушен [10]. Усадка такого образца приводит к некоторому улучшению межмолекулярного порядка (рис. 4), хотя общая ориентация заметно ухудшается. Наблюдаемое в результате усадки перераспределение

конформационного состава позволяет предположить, что  $T_1$  представляет собой неустойчивую *транс*-конформацию; фрагменты макромолекул в  $T_1$  находятся, вероятно, в наименее упорядоченных областях образца.

Существующую межмолекулярную упорядоченность, по-видимому, следует связывать с *транс*-изомерами  $T_2$  и  $T_3$ . Рост содержания  $T_2$  (рис. 2) и одновременное улучшение межмолекулярного порядка (рис. 4) при низкотемпературном отжиге указывают на то, что  $T_2$  первоначально соответствует устойчивым агрегатам *транс*-изомеров, постепенно переходящим в кристаллиты в условиях малой молекулярной подвижности. (Данные

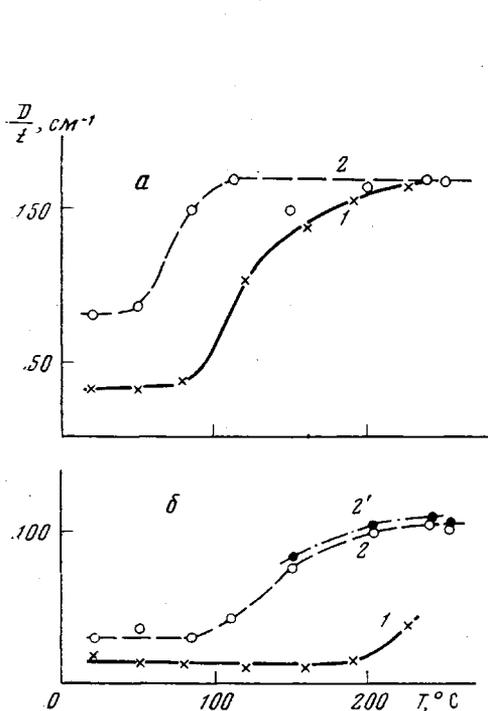


Рис. 2. Зависимость поглощения  $D/t$  полос 846 (а), 853 (2) и 988  $\text{см}^{-1}$  (2') (б) от температуры отжига невытянутой (1) и вытянутой нити (2 и 2')

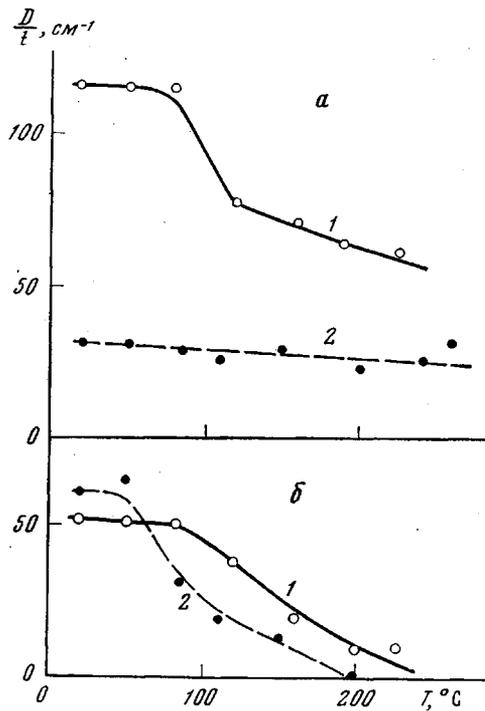


Рис. 3. Зависимость поглощения  $D/t$  полос 898 (а) и 838  $\text{см}^{-1}$  (б) от температуры отжига невытянутой (1) и вытянутой нити (2)

ЯМР для аналогичного случая указывают на заметное увеличение молекулярной подвижности только при температурах выше  $110^\circ$  [11].) На фоне рассеяния от аморфной текстуры уже при  $85^\circ$  возникают рефлексы от кристаллографических плоскостей. В этих условиях межмолекулярное упорядочение может происходить только за счет небольших поворотов или взаимного подстраивания отдельных звеньев или их фрагментов. Эта точка зрения соответствует известным из литературы предположениям, что холодная кристаллизация ПЭТФ осуществляется без значительных относительных перемещений макромолекул и ведет к образованию кристаллов пакетной морфологии, состоящих из пучков макромолекул [12]. Такие кристаллиты содержат как выпрямленные макромолекулы, проходящие в другие кристаллиты, так и молекулы, образующие петли и нерегулярные складки соответственно тому пространственному положению, которое цепи заняли при охлаждении расплава при формировании нитей и последующей деформации. Основной особенностью взаимного расположения кристаллизующихся в форму  $T_2$  участков цепей является их параллельное (но не обязательно прямолинейное, в частности для недеформированного полимера) расположение на достаточной для образования кристаллитов длине

При растяжении нити почти все способные кристаллизоваться макромолекулы распрямились, образовав области с упорядоченной плотной ( $T_2$ ) и неупорядоченной разрыхленной упаковкой ( $T_1$ ). При термообработке такого образца рост  $T_2$  происходит, в частности, за счет подстраивания участков  $T_1$ .

Явление доворотов фрагментов звеньев при кристаллизации достаточно прямо прослеживается по изменению полуширины полосы  $873\text{ см}^{-1}$  в

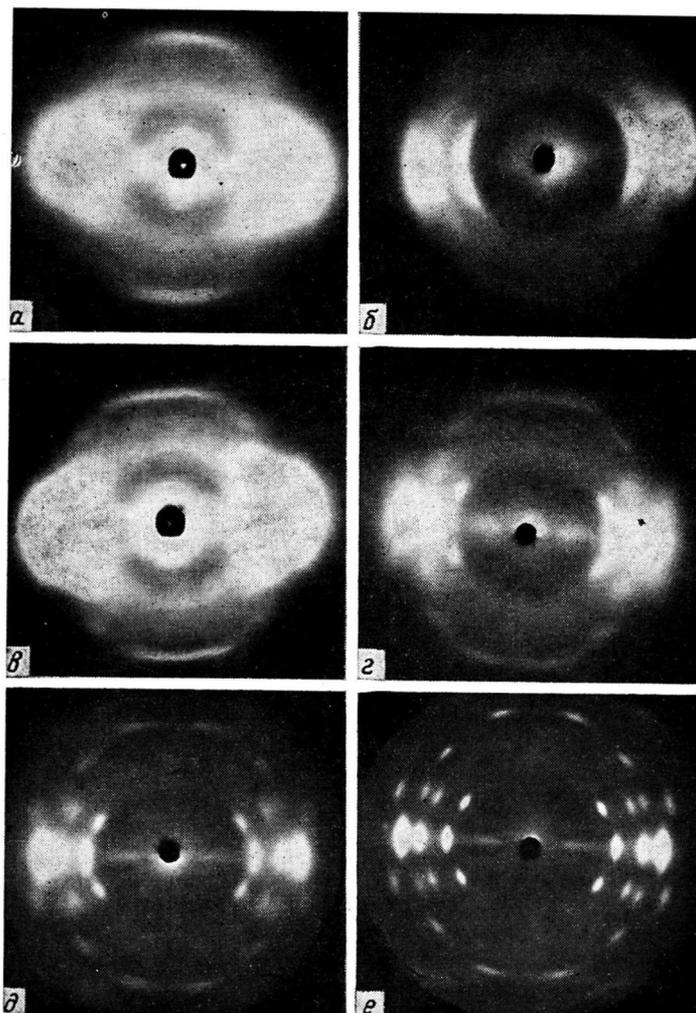


Рис. 4. Рентгенограммы ПЭТФ-нитей:

*a* — вытянутая в 4 раза при  $20^\circ$ ; *b-e* — то же после термообработки (*b* — в свободном состоянии при  $100^\circ$  (усадка 50%), *e-e* — в изометрических условиях при  $85, 110, 150, 250^\circ$  соответственно)

процессе отжига ориентированной нити. Полоса  $873\text{ см}^{-1}$  обусловлена взаимодействием деформационных колебаний групп  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  с неплоскими деформационными колебаниями групп  $\text{C}\text{H}$  ароматического кольца [13]. В кристаллическом состоянии этиленгликолевый фрагмент (ЭГ-фрагмент) сосуществует с планарным (симметрия  $D_{2h}$ ) терефталатным фрагментом (ТФ-фрагментом) [14]. В некристаллическом состоянии возможны повороты вокруг связи  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  с созданием неплоской (симметрия  $D_{2v}$ ) формы ТФ-фрагмента. Появляется набор вращательных состояний групп  $\text{C}=\text{O}$  с

близкими частотами колебаний, что приводит к уширению полос поглощения  $C=O$  [15]. Если связывать существование неплоского ТФ-фрагмента только с *gosh*-конформацией макромолекулы [14], то при кристаллизации вместе с неизбежным переходом к плоскому ТФ-фрагменту и уменьшением полуширины полосы  $873\text{ см}^{-1}$  должно наблюдаться уменьшение содержания *gosh*-изомеров. Однако при отжиге ориентированной нити кристаллизация при  $T \geq 85^\circ$  и сопутствующее уменьшение  $\Delta\nu_{1/2}$  полосы  $873\text{ см}^{-1}$  (рис. 5) идут при практически неизменном содержании *gosh*-формы (рис. 3). Это возможно только в том случае, если существует конформация, в которой неплоская форма ТФ-фрагмента сочетается с *транс*-формой ЭГ-фрагмента (неплоская *транс*-конформация). Вращение ТФ-фрагмента требует наличия высоких температур [16], поэтому вытягивание при комнатной температуре приводит, очевидно, лишь к созданию *транс*-формы ЭГ-фрагмента. Сохраняющаяся при этом непланарность ТФ-фрагмента до некоторой степени может быть ответственна за азимутальный беспорядок макромолекул, образующих аморфную текстуру в вытянутой нити. Улучшение межмолекулярного порядка при отжиге выше  $85^\circ$  достигается за счет перехода ТФ-фрагмента в планарное состояние, о чем свидетельствует уменьшение  $\Delta\nu_{1/2}$  (рис. 5).

Заметный рост *транс*-формы  $T_3$  начинается в условиях все возрастающей молекулярной подвижности, следовательно, образование ее должно происходить при более существенных межмолекулярных перемещениях. Учитывая совпадение температурной зависимости содержания  $T_3$  и количества регулярных складок ( $988\text{ см}^{-1}$ , рис. 2), форму  $T_3$  отнесли к кристаллитам из регулярно сложенных на себя цепей.

Наличие в закристаллизованных образцах двух полос поглощения, соответствующих  $T_2$  и  $T_3$ , приводит к выводу, что последние обладают определенным различием в структуре. Попытка связать это различие с дефектностью кристаллической решетки не оправдала себя. Отжиг при высоких температурах (вплоть до  $250^\circ$ ) совершенствует кристаллическую решетку (рис. 4), но соотношение  $T_2$  и  $T_3$  существенно не меняется. Проверилось влияние переходной области от кристаллической к аморфной структуре. С этой целью рассматривали спектры образцов, у которых некристаллическая часть удалена путем гидролиза и отмывки (рис. 1). Характер спектров независимо от времени гидролиза одинаков: почти полностью исчезают полосы, соответствующие  $G$  и  $T_1$ , сохраняются полосы  $T_2$ ,  $T_3$  и  $988\text{ см}^{-1}$ . Это подтверждает то, что  $T_2$  и  $T_3$  действительно являются двумя типами кристаллитов.

Наблюдаемые различия температурных зависимостей  $T_2$  и  $T_3$  для невытянутой и вытянутой нитей обусловлены явлением ускорения кристаллизации при ориентировании полимера [17]. Совпадение предельных значений содержания  $T_2$  в том и другом случаях позволяет считать, что ориентирование распрямляет параллельно уложенные участки цепей, но не меняет значительно их взаимного расположения.

Таким образом, предложенное отнесение полос  $838$ ,  $846$ ,  $853\text{ см}^{-1}$  позволяет оценивать количественные соотношения и ориентацию фрагментов макромолекул в *транс*-конформации, входящих в состав неупорядоченных аморфных областей ( $T_1$ ), а также кристаллитов пакетной ( $T_2$ ) и складчатой ( $T_3$ ) морфологии.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
5 IX 1978

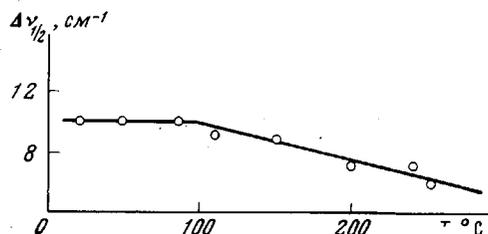


Рис. 5. Зависимость полуширины  $\Delta\nu_{1/2}$  полосы  $873\text{ см}^{-1}$  от температуры отжига вытянутой нити

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Ward, Text. Res. J., 31, 650, 1961.
2. С. А. Баранова, В. Э. Геллер, Л. В. Папулова, М. В. Шаблыгин, Химич. волокна, 1970, № 2, 17.
3. И. И. Новак, Е. С. Цобкалло, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., А20, 17, 1978.
4. С. А. Баранова, П. М. Пахомов, М. В. Шаблыгин, Б. Н. Ключник, Л. С. Царева, С. А. Грибанов, Ж. прикл. спектроскопии, 29, 521, 1978.
5. A. Mijake, V. Wunderlich, J. Polymer Sci., 10, A-2, 2073, 1972.
6. Н. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин, Высокомолек. соед., 4, 1155, 1962.
7. М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1963, № 6, 51.
8. Б. Н. Ключник, С. А. Баранова, Л. С. Царева, Химич. волокна, 1978, № 5, 26.
9. J. L. Koenig, M. J. Hannon, J. Macromolec. Sci., B1, 119, 1967.
10. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
11. С. А. Грибанов, Ю. И. Митченко, А. Н. Дьячков, Э. М. Айзенштейн, Высокомолек. соед., А17, 2469, 1975.
12. Р. Тюдзе, Т. Каваи, Физическая химия полимеров, «Химия», 1977, стр. 205.
13. A. Mijake, J. Polymer Sci., 38, 497, 1959.
14. T. R. Manley, D. A. Williams, Polymer, 10, 339, 1969.
15. A. J. Melveger, J. Polymer Sci., 10, A-2, 317, 1972.
16. U. Eichhoff, H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 241, 928, 1970.
17. F. S. Smith, R. D. Steward, Polymer, 5, 283, 1974.

---

### IDENTIFICATION OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE CRYSTALLITES OF PACKET AND FOLD MORPHOLOGY USING THE IR SPECTROSCOPY

*Baranova S. A., Gribanov S. A., Klyushnik B. N., Pakhomov P. M., Shablygin M. V., Geller V. E.*

#### Summary

Based on the well-known regularities of structure variations of polyethyleneterephthalate under deformative and thermal actions, the attributions has been carried out for three components of complex trans-band of CH<sub>2</sub>-pendulum oscillations in IR-spectra of PETP-fibers at 845 cm<sup>-1</sup>. It was shown that the component with the frequency 838 cm<sup>-1</sup> is caused by the *trans*-isomer oscillations within nonordered amorphous domains of the polymer. The band at 846 cm<sup>-1</sup> is determined by oscillations of the *trans*-isomers, producing the aggregates with such a character of ordering that is intermediate between amorphous and crystalline one, and crystallizing along the packet mechanism under temperature actions. The band at 853 cm<sup>-1</sup> corresponds to the *trans*-isomers oscillations within crystallites consisting with the regular folded chains.

---