

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1980

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ НА КОНФОРМАЦИОННУЮ РЕГУЛЯРНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В АМОРФНЫХ ОБЛАСТИХ ПОЛИМЕРОВ

*Веттегрен В. И., Титенков Л. С., Зеленев Ю. В.,
Жижженков В. В., Егоров Е. А.*

Изучена зависимость интегрального коэффициента поглощения от температуры для ряда инфракрасных полос, соответствующих регулярно построенным участкам молекул изотактического полипропилена, полиэтилентерефталата и поликарбоната. Найдены значения энタルпии и энтропии процесса нарушения конформационной регулярности молекул для различных интервалов температур. Установлено, что полученные значения зависят от типа молекулярного движения в полимерах. Оценка концентрации сегментов, включенных в регулярные последовательности в аморфных областях поликарбоната и изотактического полипропилена, показала, что повышение температуры от -150° до комнатной уменьшает концентрацию таких мономерных звеньев в $\sim 1,5\text{--}2$ раза.

Известно, что увеличение интенсивности теплового движения при повышении температуры может нарушить конформационную регулярность полимерных молекул. Это явление наблюдалось для растворов изотактического ПС и ПП в сероуглероде [1]. Нас заинтересовало, в какой степени тепловое движение способно нарушать конформационную регулярность полимерных молекул в блочных полимерах. С этой целью была исследована зависимость интегрального коэффициента поглощения инфракрасных полос, соответствующих стереорегулярным участкам макромолекул, от температуры для пленочных образцов полимеров.

Опыты проводили на пленках следующих полимеров: поликарбоната ($M=20\,000$, толщина $50\text{ }\mu\text{м}$), изотактического ПП ($M=150\,000$, $30\text{ }\mu\text{м}$, степень микротактичности 96%), ПЭТФ ($M=100\,000$, $20\text{ }\mu\text{м}$). Пленки были получены прессованием из расплава и затем отожжены при температуре, близкой к температуре плавления, в течение нескольких часов.

ИК-спектры пропускания пленок записывали на спектрофотометрах UR-20 и DS-403G. Для получения спектров образцов при температурах от -150° до комнатной использовали кювету, конструкция которой аналогична описанной в работе [2]; для температур от комнатной до $+250^{\circ}$ использовали высокотемпературную кювету фирмы «Jasco» (Япония). Одновременно со спектрами пропускания записывали спектры свечения образцов и проводили коррекцию спектров пропускания с целью учета искажений, вызванных свечением. Для измерений были выбраны следующие ИК-полосы: для ПП 975 cm^{-1} (спираль, построенная из *транс*- и *гош*-изомеров, длиной не менее четырех мономерных единиц [3]), 998 cm^{-1} (спираль длиной не менее 12 мономерных единиц [3]), 840 cm^{-1} (спираль неизвестной длины); для поликарбоната (ПКА) 930 cm^{-1} (регулярные участки, построенные из *транс*-изомеров [4]); для ПЭТФ 976 cm^{-1} (участки цепи из *транс*-изомеров [5]). Все отобранные полосы возникают из-за валентных колебаний углерод-углеродных связей скелета полимерных молекул, смешанных в различной степени с колебаниями боковых групп [3-5].

Кроме того, для тех же образцов были изучены изменения второго момента спектра ЯМР при повышении температуры. Конструкция спектрометра ЯМР и терmostатирующего приспособления описаны в работе [6].

При обработке результатов измерений особое внимание было обращено на способ проведения базовой линии, от которой отсчитывается поглощение. Обычно [7] за базовую линию принимают прямую, проходящую через максимумы пропускания в окрестности изучаемой полосы, либо прямую, касающуюся одного из максимумов и параллельную оси частот. Мы полагаем, что более корректным является следующий способ проведения базовой линии. Образец полимера нагревается до температуры выше температуры плавления и записывается спектр поглощения. В таких условиях, как показывает эксперимент, интенсивность большей части полос, в том числе и изучаемых (кроме 975 см⁻¹ для ПП), падает до нуля. В дальнейшем базовую линию строили путем параллельного переноса кривой, полученной в таких условиях, до касания ее спектральной кривой при данной температуре в максимуме пропускания. Преимущества такого способа очевидны — он позволяет автоматически учесть искажения, обусловленные наложением на изучаемую полосу поглощения, вызванного нарушением правил отбора. Для исследованных нами сравнительно слабых полос эти искажения являются наиболее существенными.

Результаты измерений демонстрируются на рис. 1 на примере полосы 930 см⁻¹ для ПКА. Видно, что при повышении температуры интегральный коэффициент поглощения A уменьшается, причем зависимость $A(T)$ при определенных температурах меняет наклон. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость второго момента спектра ЯМР $\Delta\bar{H}^2$ от температуры. Как видно из рис. 1, зависимости $A(T)$ и $\Delta\bar{H}^2(T)$ имеют

Конформационная регулярность аморфных областей ПКА, ПЭТФ и ПП; энталпия и энтропия процессов ее нарушения

Полимер	$v, \text{см}^{-1}$	Температура перехода, К		$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$\Delta S, \text{ккал/моль}\cdot\text{град}$	$\eta (\%)$ при температуре, К	
		ИК	ЯМР			90—140	300
ПКА	930	200—210	~200	1,9	3,5	60	30
		380—390	340—370	2,6	5,5		
		~470	~470	26	—		
ПЭТФ	970	170—180	180—190	1,5	1,3	—	—
		~510	~510	36	—		
ПП	998	180—190	190—210	1,3	0,8	90	60
		~270	270—290	3,0	7,7		
	972	390—400	390—420	13	—	—	—
		~270		3,5	9,8		
		370—390		7,6	18		
	840	~420		2,1	4,6	80	60
		~290		3,9	—		
		~390		22,0	—		

особенности приблизительно при одних и тех же температурах (см. также таблицу). Качественно такие же результаты были получены и для изученных полос поглощения в ПЭТФ и ПП. Во всех случаях интегральный коэффициент поглощения A уменьшается при повышении температуры и зависимость $A(T)$ изменяет наклон при определенных температурах. Значения этих температур приведены в таблице. Там же для сравнения даны значения температур, при которых резко изменяется величина второго момента спектра ЯМР. Как следует из таблицы, значения температур, полученных из данных ИК-спектрометрии и ЯМР, близки друг к другу. Ранее изломы зависимости $A(T)$ были описаны в работах [8—10]. Они отождествлялись с температурными переходами в полимерах.

Известно, что резкое изменение второго момента спектра ЯМР происходит при включении нового типа теплового движения. Поэтому можно полагать, что совпадение температур, при которых изменяется наклон зависимости $A(T)$ и резко падает величина второго момента спектра ЯМР, не является случайным. Действительно, при повышении температуры тепловое движение нарушает конформационную регулярность полимерных молекул и это вызывает уменьшение интегрального коэффициента поглощения полос, соответствующих колебаниям регулярно построенных участ-

ков макромолекул. Естественно, что включение новых типов движения ведет к более интенсивному нарушению конформационной регулярности полимерных молекул и проявляется в виде изменения наклона зависимости $A(T)$.

Отметим, что зависимость $A(T)$ обратима, т. е. при достаточно медленном понижении температуры экспериментальные точки укладываются на кривые, полученные при нагревании. Это позволяет считать, что они полу-

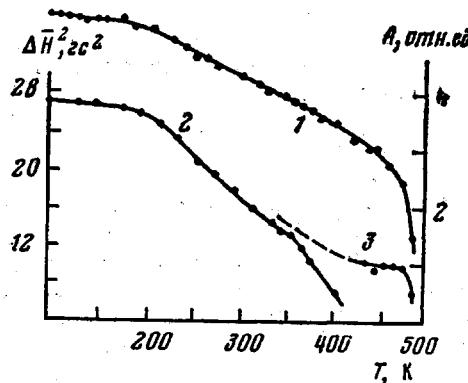


Рис. 1

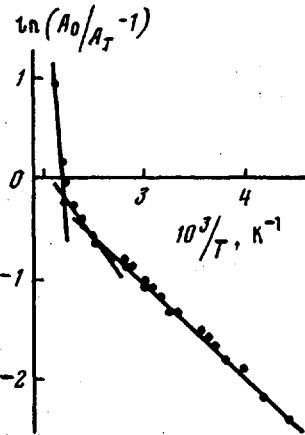


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости интегрального коэффициента поглощения полосы 930 см^{-1} в ПКА (1) и второго момента спектра ЯМР ПКА (2, 3); 2 – узкая полоса, 3 – широкая полоса

Рис. 2. Зависимость $\ln(A_0/A_T - 1)$ от обратной температуры для полосы 930 см^{-1} в ПКА получены в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Следовательно, мы можем воспользоваться соотношением Больцмана

$$\frac{c_0 - c_{\text{пер}}}{c_{\text{пер}}} = \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right), \quad (1)$$

где c_0 – общая концентрация мономерных звеньев в образце; $c_{\text{пер}}$ – концентрация мономерных звеньев, включенных в регулярно построенные последовательности определенной длины; ΔH и ΔS – энталпия и энтропия процесса нарушения конформационной регулярности последовательностей; R – универсальная газовая постоянная; T – температура опыта (в градусах Кельвина). Умножив числитель и знаменатель левой части этого выражения на мольный коэффициент поглощения k и учитывая, что по закону Ламберта – Бера $A = kc$, находим, что между $\ln \frac{A_0 - A_T}{A_T}$ и обратной температурой должна существовать линейная зависимость.

Как видно из рис. 2, экспериментальные точки действительно укладываются на отрезки ломаной кривой, которая испытывает изломы при температурах, соответствующих включению новых типов молекулярного движения. Из данных рис. 2 мы нашли значения энталпии и энтропии процесса нарушения конформационной регулярности полимерных молекул для различных интервалов температур. (При расчетах принимали, что $A_0 \approx A_{120} \text{ K}$). Полученные результаты приведены в таблице. Из таблицы видно, что энталпия плавления достигает $10\text{--}30 \text{ ккал/моль}$. Однако при температурах ниже температуры плавления энталпия нарушения конформационной регулярности макромолекул невелика и составляет не сколько ккал/моль . Отсюда следует, что тепловое движение при температурах ниже температуры плавления способно чрезвычайно легко нарушать конформационную регулярность макромолекул в аморфных областях полимера.

Представляет интерес оценить степень конформационной регулярности макромолекул в аморфных областях при различных температурах. Полагая, что при температуре на 20–30° ниже температуры плавления достаточно длинные регулярно построенные последовательности (~10 мономерных звеньев) в аморфных областях полимеров отсутствуют (и, следовательно, поглощение образца определяется только поглощением кристаллитов), мы можем оценить значение мольного коэффициента поглощения

$$k = \frac{A_{(T=T_{\text{пл}})}}{\kappa}, \quad (2)$$

где κ – степень кристалличности образца. Тогда, используя закон Ламберта – Бера, можно найти для аморфных областей относительную долю η мономерных звеньев, входящих в состав регулярных последовательностей определенной длины, для любой температуры

$$\eta = \frac{c_{\text{ам. рег}}}{c_{\text{ам}}} = \frac{\kappa}{1 - \kappa} \left(\frac{A_T}{A_{(T=T_{\text{пл}})}} - 1 \right) \quad (3)$$

Для исследованных образцов значения степени кристалличности, определенные из плотности образцов, составляли для ПКА 40, для ПП 50%.

Значения η , определенные для $T=120$ К и комнатной температуры, приведены в таблице. Как видно, макромолекулы ПКА и ПП в аморфных областях имеют при низких температурах чрезвычайно высокую конформационную регулярность. При комнатной температуре концентрация сегментов, включенных в регулярные последовательности, в 1,5–2 раза ниже, чем при $T=120$ К. Эти результаты наглядно показывают, что конформационная регулярность полимерных молекул в аморфных областях в большой степени зависит от температуры. Это необходимо учитывать как при построении моделей аморфных областей, так и при определении из данных ИК-спектроскопии степени тактичности полимеров.

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

Поступила в редакцию
16 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kobayashi, K. Tsimura, H. Todokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.
2. A. Caraculacu, B. Schneider, Chem. listy, 59, 1229, 1965.
3. H. Todokoro, J. Chem. Phys., 42, 1432, 1965.
4. J. Jakes, P. Schmidt, B. Schneider, Collekt. Czechosl. Chem. Commun., 30, 996, 1965.
5. A. Miyake, J. Polymer Sci., 38, 479, 1959.
6. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Физика твердого тела, 8, 3583, 1966.
7. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 22.
8. A. Anton, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2117, 1968.
9. H. Hannon, J. Koenig, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1085, 1969.
10. Y. Huang, J. Koenig, J. Appl. Polymer. Sci., 15, 1237, 1971.

THE EFFECT OF THERMAL MOTION ON CONFORMATIONAL REGULARITY OF MACROMOLECULES IN AMORPHOUS REGIONS OF POLYMERS

Vettegren' V. I., Titennov L. S., Zelenov Yu. V.,
Zhizhenkov V. V., Yegorov Ye. A.

Summary

For a number of IR bands corresponding to the regular fragments of molecules of isotactic polypropylene, polyethyleneterephthalate and polycaproamide the dependence of integral coefficient of absorption of temperature has been studied. Within various temperature intervals the values of enthalpy and entropy were found for the process of violation of conformational regularity of molecules. It was ascertained that the values obtained depend only on the type of a molecular motion in polymers. An estimation of segment concentration included in regular sequences in amorphous regions of polycaproamide and isotactic polypropylene showed that the increase of temperature from -150° to room one diminishes the concentration of such monomeric units in ~1,5–2 times.