

УДК 541.64:539.199:532.78

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ВЫЗВАННОЙ ДЕЙСТВИЕМ
ЖИДКОЙ СРЕДЫ**

Пахомов П.М., Горсуков В.Е., Побкалло Е.С.

Методом поглощательной инфракрасной спектроскопии исследована кинетика конформационных переходов при кристаллизации ПЭТФ в жидкой среде. Оценено влияние межмолекулярных взаимодействий на молекулярные перегруппировки. Показано, что ослабление межмолекулярного взаимодействия ведет к снижению эффективной энергии активации конформационных переходов.

Переход блочного полимера из аморфного состояния в кристаллическое может быть осуществлен несколькими способами: отжигом, ориентационной вытяжкой и действием жидких низкомолекулярных веществ (растворитель, пластификатор и т. д.) [1, 2]. Кристаллизация полимера связана с существенными изменениями конформационного состава. При этом конформационный набор обусловлен разностью энергетических состояний поворотных изомеров. Сильные межмолекулярные взаимодействия могут привести к значительному увеличению активационного барьера для *гош-транс*-переходов. В настоящей работе изучено влияние межмолекулярных взаимодействий на кинетику *гош-транс*-переходов в блочном ПЭТФ.

Образцами для исследования служили полученные методом закалки пленки ПЭТФ; молекулярная масса 18 000, степень кристалличности, оцененная по способу, предложенному в работе [3], не превышала 20%, толщина пленок составляла величину от 10 до 30 мкм.

Кристаллизацию ПЭТФ осуществляли главным образом в ацетоне (полярный растворитель). В ряде случаев использовали нитробензол и диоксан (полярный и неполярный соответственно). Выбор данных жидких сред определялся их наибольшей эффективностью растворения [4]. Введение в полимер малых молекул растворителя, блокирующих полярные группы в процессе сорбции, позволяет существенно ослабить межцепные взаимодействия [5], что приводит к снижению температуры стеклования.

Анализ конформационного состава ПЭТФ проводили с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры полимера записывали на спектрофотометре UR-20. О кинетике *гош-транс*-переходов при кристаллизации аморфного ПЭТФ в растворителе судили по полосам поглощения 898 см^{-1} (маятниковые колебания CH_2 -групп в *гош*-конформации (аморфная фаза)) и 845 см^{-1} (маятниковые колебания CH_2 -групп в *транс*-конформации (аморфная и кристаллическая фазы)) [6].

На рис. 1 представлен ИК-спектр ПЭТФ в области $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ для исходной, выдержанной в ацетоне и термообработанной пленок. Из рисунка видно, что выдерживание ПЭТФ-пленки в ацетоне, так же как и термообработка, приводит к повышению степени кристалличности. В результате кристаллизации число *гош*-изомеров в образце (полоса 898 см^{-1}) уменьшается, а общее число *транс*-изомеров (полоса 845 см^{-1}) увеличивается. Аналогичная картина наблюдается и в других растворителях. Важно отметить, что в рассматриваемых нами жидкостях кристаллизация ПЭТФ протекает при комнатной температуре, в то время как без растворителя — при температурах выше 350К [2].

Была исследована кинетика *гош-транс*-переходов в ПЭТФ под действием ацетона при различных температурах. Выбор ацетона в качестве растворителя обусловлен тем, что его температура замерзания (178К) лежит значительно ниже, чем температура замерзания нитробензола (279К) или диоксана (285К). Это позволило изучать кинетику конформационных переходов в ПЭТФ при температурах ниже 273К.

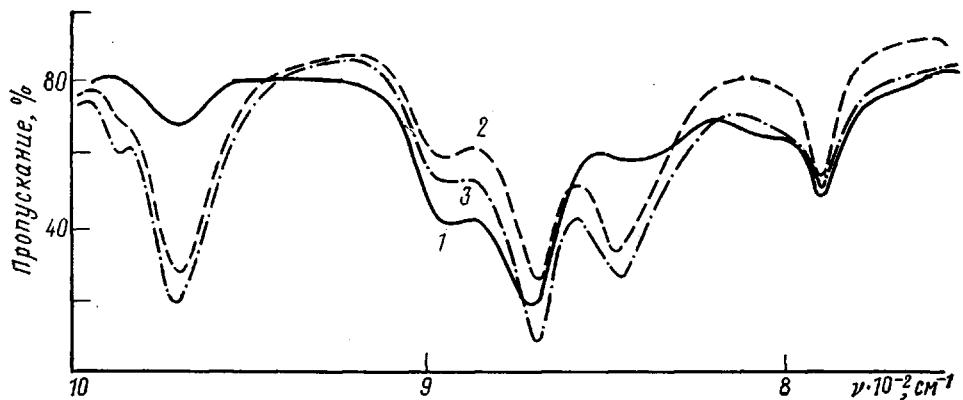


Рис. 1. ИК-спектры ПЭТФ: 1 – исходная аморфная пленка (15 мкм); 2 – пленка (15 мкм), выдержанная в ацетоне в течение 1 мин при 317К; 3 – пленка (25 мкм), термообработанная в вакууме в течение 1 ч при 508К

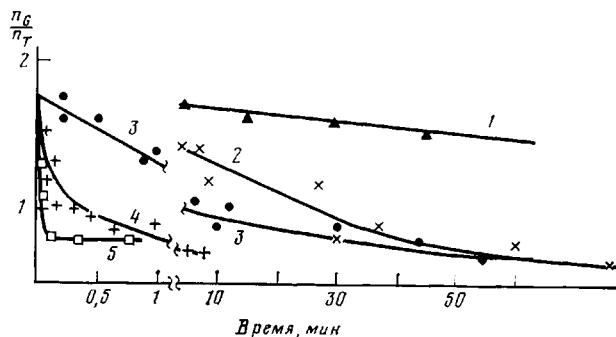


Рис. 2. Зависимость относительного содержания гош-изомеров от времени выдерживания ПЭТФ-пленки в ацетоне при температуре 251 (1), 264 (2), 275 (3), 295 (4) и 317К (5)

Аморфные пленки ПЭТФ выдерживали в течение времени t_1 в ацетоне при заданной температуре, затем высушивали сжатым воздухом комнатной температуры и регистрировали ИК-спектр. Для получения второй экспериментальной точки на кинетической кривой брали аморфную пленку и выдерживали в ацетоне при той же температуре в течение времени $t_2 > t_1$ и т. д.

Рис. 2 иллюстрирует кинетику уменьшения числа гош-изомеров G в системе ПЭТФ – ацетон при различных температурах. Концентрация транс-изомеров T при этом возрастала¹. Из рис. 2 видно, что чем выше температура ацетона, тем выше скорость конформационных переходов.

Переход изомеров из гош- в транс-форму с учетом возможности обратных перескоков через потенциальный барьер можно описать уравнением реакции первого порядка в виде

$$\frac{dn_G}{dt} = -k_1 n_G + k_2 n_T, \quad (1)$$

где n_G и n_T – концентрации гош- и транс-изомеров в момент времени t , а k_1 и k_2 – константы скорости прямого ($G \rightarrow T$) и обратного ($T \rightarrow G$) переходов. Решение дифференциального уравнения (1) имеет вид

$$n_G = A + C e^{-(k_1 + k_2)t}, \quad (2)$$

где A и C – постоянные величины, не зависящие от t . Но так как при $t=0$ $n_{G_0} = A + C$, а при $t=\infty$ $n_{G_\infty} = A$, выражение (2) запишется в виде

$$n_G = n_{G_0} + (n_{G_0} - n_{G_\infty}) e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (3)$$

¹ Для нахождения абсолютных концентраций гош- и транс-изомеров n_G и n_T были использованы коэффициенты поглощения конформационно-чувствительных полос 898 и 845 cm^{-1} , определенные в работе [7].

С другой стороны, при $t=\infty$ $dn_G/dt=0$, и выражение (1) преобразуется как

$$k_1 n_{G\infty} = k_2 (B - n_{G\infty}), \quad (4)$$

где $B = n_g + n_t$. С учетом уравнения (4) для константы равновесия получается следующее выражение:

$$K_p \equiv \frac{k_1}{k_2} = \frac{B - n_{G\infty}}{n_{G\infty}} \quad (5)$$

Из кинетических кривых рис. 2 с помощью ЭВМ по методу наименьших квадратов были определены величины (k_1+k_2) и $n_{G\infty}$. По этим величинам можно найти K_p , а также k_1 и k_2

$$k_1 = \frac{K_p}{1+K_p} (k_1+k_2) \quad k_2 = \frac{k_1+k_2}{1+K_p} \quad (6)$$

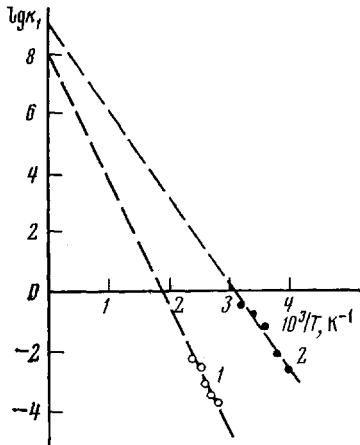


Рис. 3

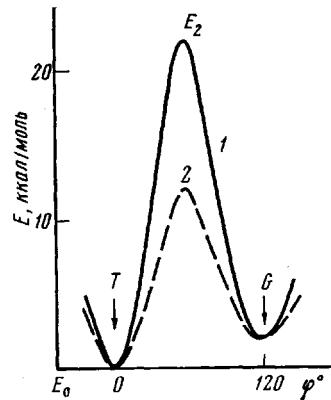


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость логарифма константы скорости гош-транс-переходов в ПЭТФ при различных условиях кристаллизации: 1 – отжиг при температуре выше температуры стеклования [2], 2 – кристаллизация в среде ацетона

Рис. 4. Качественная кривая потенциальной энергии для ПЭТФ как функция угла внутреннего вращения CH_2 -групп относительно C–C-связи: 1 – в вакууме, 2 – в среде ацетона

На рис. 3 графически изображена температурная зависимость константы скорости перехода $G \rightarrow T$ в ПЭТФ при отжиге на воздухе при температурах выше температуры стеклования и в среде ацетона. Из рис. 3 видно, что эти зависимости линейны, поэтому могут быть описаны уравнением Аррениуса

$$k_1 = k_0 \exp \left(-\frac{E_2 - E_1}{RT} \right) = k_0 \exp \left(-\frac{E_{g-t}}{RT} \right) \quad (7)$$

Аналогично для обратного перехода

$$k_2 = k_0 \exp \left(-\frac{E_2 - E_0}{RT} \right) = k_0 \exp \left(-\frac{E_{t-g}}{RT} \right), \quad (8)$$

где k_0 – предэкспонента, E_1 и E_0 – соответственно энергия гош- и транс-состояний в полимере, R – газовая постоянная, T – температура (рис. 4).

Значения эффективных энергий активации для гош-транс-переходов и разностей эффективных энергий активации прямой и обратной реакции для ПЭ и ПЭТФ приведены в таблице. Из таблицы и рис. 4 видно, что в среде ацетона высота энергетического барьера гош-транс-переходов

в ПЭТФ понижается до 15 ккал/моль и становится сравнимой с высотой барьера *гош*-*транс*-переходов при отжиге ПЭ. В то же время разность энергий для *гош*- и *транс*-состояний в ПЭТФ в зависимости от условий кристаллизации практически не изменяется. Значения $\Delta E = E_g - E_0$ в ПЭТФ и ПЭ, определенные из кинетических кривых с помощью выражений (5), (7) и (8), неплохо согласуются с результатами работ [8, 9].

В блочном ПЭ конформационные переходы носят кооперативный характер. В процессе кристаллизации ПЭ, как и при его деформации [10],

Энергетические параметры *гош*-*транс*-переходов в ПЭТФ и ПЭ

Условия кристаллизации	E_{G-T} , ккал/моль		ΔE , ккал/моль	
	ПЭТФ *	ПЭ **	ПЭТФ	ПЭ
Отжиг [2]	20±2	13±2	1,8±0,5	0,5±0,1
Жидкая среда (ацетон)	15±2	—	1,8±0,5	—

* $\Delta E_{\text{ког}} = 14-16$ ккал/моль; ** $\Delta E_{\text{ког}} = 2$ ккал/моль.

участвуют не изолированные *гош*- и *транс*-изомеры, а кинетические единицы протяженностью в несколько С—С-связей, состоящие из нескольких поворотных изомеров. Изомеры внутри такой кинетической единицы скорее всего участвуют в двухбарьерных «перескоках», что может вызывать повышение E_{G-T} в блочном ПЭ по сравнению с изолированной молекулой [11] в ~2 раза.

Можно думать, что величина $E_{G-T}=15$ ккал/моль, которая характерна для системы ПЭТФ — ацетон, также близка к трехбарьерному *гош*-*транс*-переходу и что межмолекулярное взаимодействие значительно понижается в среде ацетона. Однако межмолекулярное взаимодействие дает значительный вклад в величину E_{G-T} для ПЭТФ на воздухе в отличие от ПЭ [3]. Оценка [12] вклада межмолекулярных взаимодействий в эффективную энергию активации составляет 14–16 (ПЭТФ) и 2 ккал/моль (ПЭ) (таблица), что согласуется с полученными результатами.

Интересно отметить, что величина E_{G-T} для ПЭ совпадает с эффективной энергией активации макродеформации на начальных этапах кривой ползучести [7]. Это свидетельствует о том, что в основе кинетики деформирования и кристаллизации лежит единый механизм конформационных перестроек.

Таким образом, действие растворителя, сводящееся к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в блочном ПЭТФ за счет экранирования полярных групп, вызывает понижение энергетического барьера конформационных переходов. Это, в свою очередь, ведет к повышению кинетической гибкости полимерных цепей (термодинамическая или равновесная гибкость остается неизменной, так как в жидкой среде ΔE не изменяется). Увеличение кинетической гибкости макромолекул способствует тому, что кристаллизация полимера протекает с более высокими скоростями и при более низких температурах.

В заключение выражаем благодарность Ю. Я. Готлибу за обсуждение результатов и С. А. Барановой за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Desai A. B., Wilkes G. L. Polymer Preprints, 1974, v. 15, p. 648.
2. Пахомов П. М., Новак И. И., Шаблыгин М. В., Алешина Н. Н. Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, с. 319.
3. Новак И. И., Сучков В. А., Иванова Е. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, с. 2942.
4. Lawton E. L., Cates D. M. J. Appl. Soc., 1969, v. 13, p. 899.
5. Журков С. Н., Левин Б. Я. Докл. АН СССР, 1949, т. 71, с. 89.
6. Dechant I. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin, 1972.
7. Пахомов П. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Ленинград: ФТИ АН СССР, 1976.

8. Плиев Т. Н. Докл. АН СССР, 1966, т. 169, с. 626.
9. Новак И. И. Ж. техн. физики, 1954, т. 24, с. 18.
10. Жиженков В. В., Пахомов П. И., Егоров Е. А., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, с. 1349.
11. Santis P. de, Giglio E., Liquori A. M. J. Polymer Sci., 1963, v. A1, p. 1383.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров, М.: Химия, 1976.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе
Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10.III.1981

CONFORMATIONAL TRANSITIONS IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE
DURING THE CRYSTALLIZATION UNDER THE ACTION
OF LIQUID MEDIUM

Pakhomov P. M., Korsukov V. Ye., Tsobkallo Ye. S.

Summary

The kinetics of conformational transitions during PETP crystallization in liquid medium has been studied by IR-spectroscopy method. The influence on intermolecular interactions on molecular transformations is evaluated. The lowering of the effective energy of the activation of conformational transitions with weakening of intermolecular interaction is shown.