

УДК 541.64:539.199

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

*Баранова С. А., Грибанов С. А., Клюшиник Б. Н.,
Пахомов П. М., Геллер В. Э., Шаблыгин М. В.*

На основании закономерностей изменения интенсивностей двух компонент сложной полосы при 873 см^{-1} (внеплоскостные колебания групп СН бензольного кольца) при деформационных и термических воздействиях на нити из ПЭТФ показано, что компонента 872 см^{-1} связана с колебаниями фрагментов макромолекул в упорядоченных, а 876 см^{-1} — в неупорядоченных областях. Использование дихроизма этих компонент позволяет раздельно определять функции ориентации упорядоченных и неупорядоченных областей ПЭТФ. Среднемолекулярная ориентация, обычно определяемая из дихроизма неразделенной на компоненты полосы 873 см^{-1} , хорошо описывается суммой вкладов ориентаций макромолекул упорядоченных и неупорядоченных областей.

Макроскопические физические свойства полимеров определяются не только структурой материала, но и ориентацией макромолекул. Существует несколько методов оценки этой ориентации. К наиболее часто используемым относятся измерения рассеяния рентгеновых лучей, двойного лучепреломления Δn и дихроизма R ИК-излучения.

Ориентированный полимер, обладающий осевой симметрией, можно описать функцией распределения ориентации $\rho(\theta)$, где θ — угол между осью цепи в пределах одной структурной единицы и направлением вытяжки.

Если рассмотреть сферические гармонические функции: $P_2(\cos \theta) = -\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$; $P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$ и т. д., то функция распределения ориентации запишется следующим образом [1]:

$$\rho(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) \overline{P_n(\cos \theta)} \cdot P_n(\cos \theta)$$

и функции ориентации определяются как

$$\overline{P_n(\cos \theta)} = \int_0^\pi \rho(\theta) P_n(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

При использовании ИК-спектроскопии функция ориентации $P_2(\cos \theta)$ связывается с дихроичным отношением R следующей формулой [2]:

$$\overline{P_2(\cos \theta)} = \frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2} = \frac{2(R-1)(\operatorname{ctg}^2 \alpha + 1)}{(R+2)(2 \operatorname{ctg}^2 \alpha - 1)} = f,$$

где α — угол дипольного момента перехода данного колебания; f — введенная Фрэзером [3] для полимерных цепей, ориентированных точно вдоль направления вытяжки. Если известен угол α , то функция ориентации f может быть легко вычислена. Так, для колебательных мод с $\alpha = 90^\circ$ [4] $\overline{\cos^2 \theta} = (2-R)/(2+R)$, и связь между R и f имеет вид

$$f = \frac{1}{2} \left[3 \left(\frac{2-R}{2+R} - 1 \right) \right] \quad (1)$$

Измеряемые в ИК-диапазоне спектра f_{ir} позволяют оценить ориентацию как кристаллических, так и аморфных областей полимера, так как

обычно имеются полосы поглощения, относящиеся к обоим типам структур.

Определенная таким образом f соответствует функции ориентации Германса – Стейна [5, 6]. Измеренная на основании дифракции рентгеновых лучей, она позволяет характеризовать ориентацию кристаллических областей, измеренная в видимом диапазоне f_{opt} дает информацию о среднемолекулярной ориентации образца.

В ПЭТФ молекулярную ориентацию часто характеризуют функцией, вычисленной с помощью R полосы 873 см⁻¹ (f_{873}), обусловленной взаимодействием внеплоскостных колебаний групп СН бензольного кольца с деформационными колебаниями групп С–О–С [7]. В силу принадлежности этой полосы к колебаниям терефталатного фрагмента конформационные изменения должны влиять на нее не так сильно, как на полосы, обусловленные колебаниями гликолового остатка, и она может быть использована как индикатор общей ориентации цепей. Действительно, наличие линейной связи между f_{opt} и f_{873} [7] свидетельствует о том, что f_{873} является характеристикой общей ориентации макромолекул ПЭТФ. Учитывая, что угол α полосы 873 см⁻¹ близок к 90° [7], f_{873} легко вычисляется по формуле (1).

При изучении структуры аморфно-кристаллических полимеров возникает необходимость раздельного определения ориентации кристаллических и, что особенно важно, аморфных областей [8].

Цель данной работы – показать возможность количественной оценки ориентации макромолекул в аморфных областях волокон из ПЭТФ с помощью ИК-спектроскопии.

Исследовали нить ПЭТФ, сформованную из стандартного полимера ($M_n=2,5 \cdot 10^4$) и вытянутую до кратности $\lambda_1=4$ при 20°.

Исходный образец дотягивали до $\lambda_{ob}=6,0$ при 60–180° и отжигали в изометрических условиях в вакууме при 50–250° в течение 1 ч.

Двойное лучепреломление нитей Δn определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с компенсатором Федина.

ИК-спектры образцов в виде монослоя параллельно уложенных на пластинку из КВ элементарных нитей регистрировали на спектрофотометре UR-20 с селеновым поляризатором. Обработку и разделение спектров на индивидуальные составляющие проводили с помощью ЭВМ Наира-К [9]. Значения интенсивностей поглощения полос D/t оценивали по формуле

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

где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности полос, измеренные при параллельной и перпендикулярной относительной оси волокна поляризации падающего излучения, $t=d/4$ – эффективная толщина образца (d – диаметр элементарной нити в см). Дихроичное отношение R вычисляли как $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$. С помощью сравнительных коэффициентов экстинкции [10] оценивали относительное объемное содержание звеньев в различных конформерах C_i .

При рассмотрении структурных изменений, вызванных температурно-силовыми воздействиями на ПЭТФ, необходимо помнить о существовании различных уровней его молекулярной организации: 1) аморфных неупорядоченных областей, содержащих свернутые цепи (G -конформация) и некоторую долю выпрямленных звеньев (конформация T_1) [1]; 2) структур с промежуточной степенью упорядоченности макромолекул между триклинической кристаллической решеткой и аморфным состоянием, представляющих собой упаковку параллельно расположенных и регулярно сдвинутых относительно друг друга выпрямленных участков макромолекул, в которых нарушен азимутальный порядок терефталевых звеньев вдоль цепей [11] (в работе [12] показано, что при термических воздействиях на базе этих структур (конформеры T_2) образуются кристаллиты преимущественно пакетной морфологии); 3) кристаллитов преимущественно складчатой морфологии, построенных из цепей в *транс*-конформации (конформеры T_3).

Конформеры T_1 , T_2 , T_3 и G идентифицируются с помощью полос поглощения 837, 846 и 853 см⁻¹ [12] и 898 см⁻¹ [1] соответственно, относящихся к маятниковым колебаниям групп СН₂ гликолового остатка.

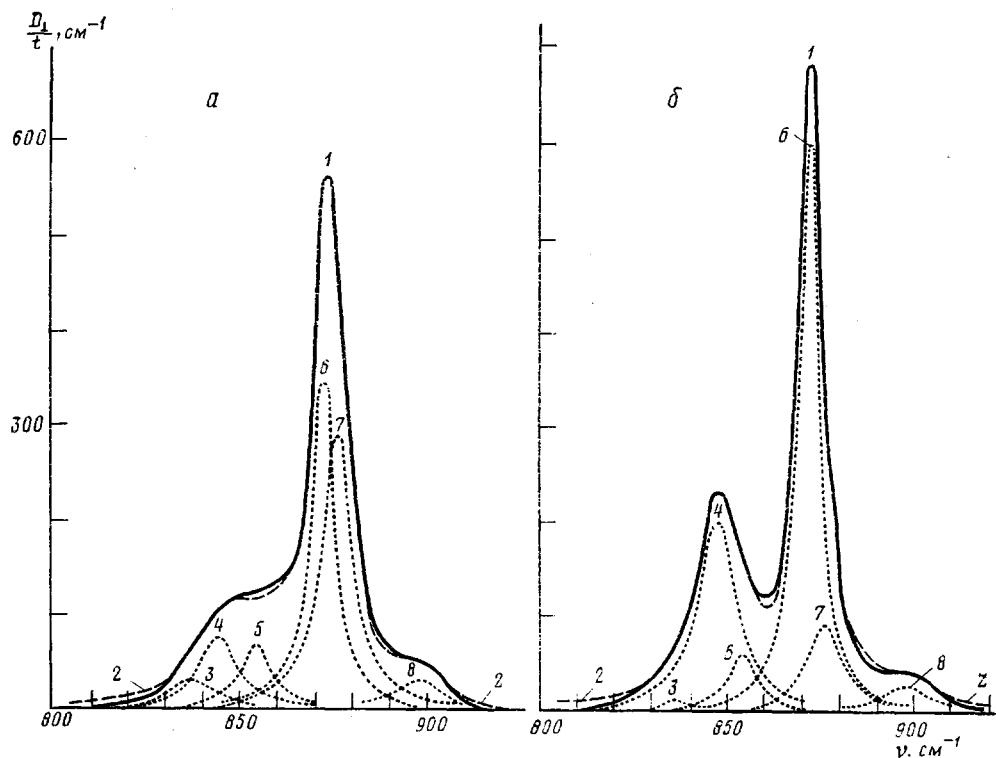


Рис. 1. Участок ИК-спектра исходного (а) и отожженного при 250° волокна ПЭТФ (б) при перпендикулярной относительно оси волокна поляризации излучения: 1 – экспериментальный контур, 2 – рассчитанный контур, 3 – 837, 4 – 846, 5 – 853, 6 – 872, 7 – 876, 8 – 898 cm^{-1}

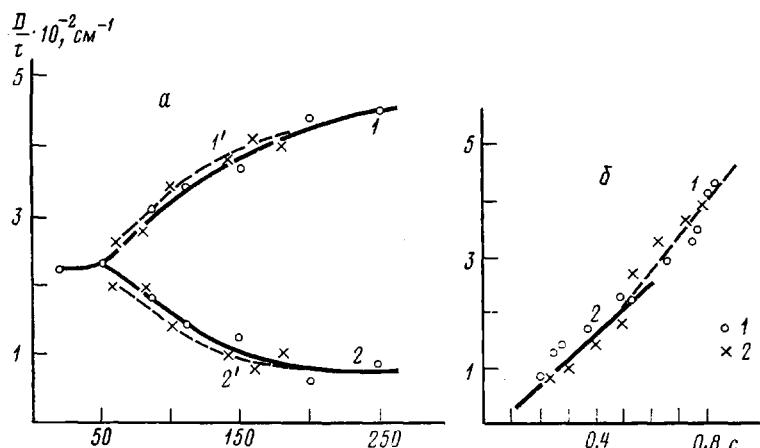


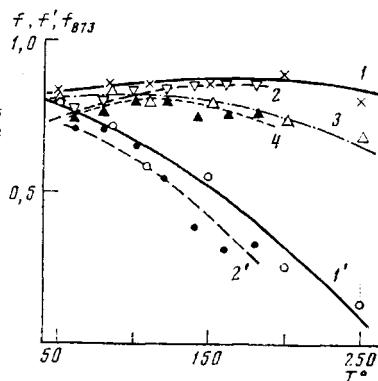
Рис. 2. Связь интенсивности полос поглощения 872 (1) и 876 см^{-1} (2) с температурой изометрического отжига или температурой деформирования образцов (а) с суммарным содержанием C конформеров T_2 и T_3 (1) и T_1 и G (2) (б). Кривые, номер которых отмечен штрихом, относятся к образцам, деформированным при различных температурах

С позиций изложенного выше можно заключить, что среднемолекулярная ориентация нитей ПЭТФ должна описываться суммой вкладов ориентаций неупорядоченных (конформеры G и T_1) и упорядоченных (конформеры T_2 и T_3) элементов структуры.

Недавно в работе [13] было показано, что полоса 873 см^{-1} , используемая для определения среднемолекулярной ориентации ПЭТФ, имеет сложную структуру и может быть разделена на две компоненты, чувствительные к ориентации (рис. 1). Высказано предположение, что одна из

компонент (872 см^{-1}) связана с колебаниями макромолекул в упорядоченных, а другая (876 см^{-1}) в неупорядоченных областях ПЭТФ. Если это предположение справедливо, то измеряя дихроичное отношение R каждой из этих полос, мы получим возможность количественно оценивать ориентацию как упорядоченных, так и неупорядоченных областей ПЭТФ. Для выяснения структурной принадлежности названных компонент рассмотрим изменение их интенсивности при вытягивании и отжиге исходной нити. Участок ИК-спектра исходного и отожженного при 250° образца с разделением сложных полос при 845 и 873 см^{-1} на индивидуальные компоненты показан на рис. 1. Учитывая σ -поляризацию полосы 873 см^{-1} и высокую среднемолекулярную ориентацию исходного и отожженного образцов ($\Delta n = 0,200$ и $0,205$ соответственно), для наглядности рассматривали только компоненту спектра, полученную при перпендикулярной отно-

Рис. 3. Зависимость функции ориентации f (1, 2), f' (1', 2') и f_{873} (3, 4) от температуры T изометрического отжига (1, 1', 3) и вытягивания (2, 2', 4) нити ПЭТФ



сительно оси волокна поляризации падающего излучения. Четко прослеживается перераспределение интенсивностей полос 872 и 876 см^{-1} , связанное с изменением структуры волокна при отжиге.

Исходный образец характеризовался следующим распределением звеньев макромолекул по элементам структуры: в G -конформации $0,20$, в $T_1 - 0,28$, в $T_2 - 0,39$, в $T_3 - 0,13$, т. е. в неупорядоченном и упорядоченном состояниях находится примерно равное количество звеньев. Интенсивности полос 872 и 876 см^{-1} одинаковы (рис. 2, а). (Следует помнить, что на рис. 1 приведена интенсивность только перпендикулярной компоненты спектра.) Значения функций ориентации f (определенной по формуле (1) из дихроизма полосы 872 см^{-1}) и f' (определенной из дихроизма полосы 876 см^{-1}) составляют $0,83$ и $0,79$ соответственно. Рентгенограмма свидетельствует о наличии в основном продольного порядка [12].

Повышение температуры отжига исходного образца приводит к уменьшению содержания конформеров T_1 и G , росту содержания конформеров T_2 и T_3 к возникновению и совершенствованию трехмерного порядка [12]. Одновременно заметно увеличивается интенсивность полосы 872 см^{-1} и уменьшается интенсивность полосы 876 см^{-1} (рис. 2, а). Аналогичные зависимости получены и для случая повышения температуры деформирования исходной нити до $\lambda_{\text{об}} = 6,0$. Отмеченные закономерности поведения полос 872 и 876 см^{-1} показывают, что первая связана с колебаниями терефталатных фрагментов в упорядоченных (состоящих из конформеров T_2 и T_3), а вторая — в неупорядоченных (состоящих из конформеров T_1 и G) областях ПЭТФ.

Это подтверждается линейной связью интенсивности полосы 872 см^{-1} с суммарным содержанием звеньев макромолекул в конформациях T_2 и T_3 , а полосы 876 см^{-1} — с суммарным содержанием звеньев в конформациях T_1 и G (рис. 2, б).

Сравнение поведения функций ориентации f и f' при повышении температуры изометрического отжига и деформирования исходной нити до постоянной кратности (рис. 3) показывает, что ориентация упорядоченных областей имеет довольно высокие значения и при указанных обработках меняется слабо, а ориентация цепей в неупорядоченных областях ка-

**Связь содержания и ориентации цепей в неупорядоченных $C_{(T_1+G)} \cdot f'$
и упорядоченных областях $C_{(T_2+T_3)} \cdot f$ со среднемолекулярной ориентацией f_{873}
для различных температур изометрического отжига и
вытягивания нитей ПЭТФ**

T°	$C_{(T_1+G)} \cdot f'$	$C_{(T_2+T_3)} \cdot f$	$C_{(T_1+G)} \cdot f' + C_{(T_2+T_3)} \cdot f$	f_{873}
Изометрический отжиг				
50	0,33	0,43	0,76	0,83
85	0,25	0,54	0,80	0,83
110	0,16	0,62	0,78	0,79
150	0,14	0,64	0,78	0,79
200	0,05	0,69	0,74	0,73
250	0,03	0,62	0,65	0,67
Вытягивание ($\lambda_{ob} = 6,0$)				
60	0,36	0,36	0,72	0,74
80	0,34	0,42	0,76	0,79
100	0,25	0,51	0,76	0,80
120	0,22	0,53	0,75	0,80
140	0,11	0,59	0,70	0,74
160	0,07	0,65	0,72	0,75
180	0,05	0,68	0,73	0,76

тастрофически падает. Аналогичный факт ухудшения ориентации цепей в G -конформации при одновременном улучшении ориентации кристаллитов и росте Δn наблюдается и при увеличении кратности вытягивания нитей ПЭТФ, начиная с $\lambda=2-3$ [14]. Ухудшение ориентации G и T_1 -конформеров на фоне возрастающей ориентации упорядоченных областей (конформеров T_2) отмечено и при увеличении скорости формования нитей в интервале 3000–5000 об/мин [10]. Следовательно, особенностью формирующейся в результате воздействия различных факторов (скорость формования, температура и кратность вытягивания, температура отжига) структуры нитей ПЭТФ является гетерогенность, во многом обусловленная различными уровнями ориентации упорядоченных и неупорядоченных областей. Это обстоятельство еще раз подчеркивает необходимость раздельного определения степени ориентации указанных областей. Однако оперирование дихроизмом полос поглощения CH_2 -маятниковых колебаний G - и T -изомеров может привести к ошибочным результатам: в работе [7] показано, что ориентация *транс*- и *гош*-конформеров не всегда отражает общую ориентацию осей цепей. При раздельном определении функции f по полосе 872 см^{-1} и функции f' (по полосе 876 см^{-1}), мы получаем возможность количественной оценки ориентации макромолекул как в упорядоченных, так и в неупорядоченных областях.

Значения функции среднемолекулярной ориентации f_{873} , определяемой по уравнению (1) из дихроизма неразделенной на компоненты полосы 873 см^{-1} , как видно из рис. 3, отражают вклад ориентации неупорядоченных и упорядоченных областей. В общем случае для аморфно-кристаллических полимеров среднемолекулярная ориентация F определяется ориентацией кристаллитов f_c , аморфных областей f_a и долей кристаллической фракции β [6]

$$F = \beta f_c + (1 - \beta) f_a \quad (2)$$

В рассматриваемом случае уравнение (2) можно записать

$$f_{873} = C_{(T_2+T_3)} \cdot f + C_{(T_1+G)} \cdot f' \quad (3)$$

Значения $C_{(T_2+T_3)} \cdot f$, $C_{(T_1+G)} \cdot f'$, их сумма и определяемые независимо значения f_{873} приведены в таблице. Данные таблицы показывают, что среднемолекулярная ориентация нитей из ПЭТФ хорошо описывается суммой вкладов ориентаций макромолекул упорядоченных и неупорядоченных областей. Из этих же данных видно, что довольно постоянно постоянные значения f_{873} маскируют заметный рост первого и уменьшение второго слагаемого

уравнения (3) при увеличении температуры вытяжки и отжига. Следовательно, описание ориентации системы только функцией f_{873} затушевывает детали процессов, происходящих в неупорядоченных областях.

Приведенный экспериментальный материал показывает, что при определении функций ориентации f (по полосе 872 см^{-1}) и f' (по полосе 876 см^{-1}) реализуется возможность количественной оценки ориентации макромолекул как в упорядоченных, так и в неупорядоченных областях, что может способствовать выяснению их роли в создании комплекса физико-механических свойств нитей ПЭТФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jasse B., Koenig J. L. *J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem.*, 1979, v. 17, № 1, p. 61.
2. Fraser R. D. *B. J. Chem. Phys.*, 1958, v. 28, № 6, p. 1113.
3. Fraser R. D. *B. J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, № 9, p. 1511.
4. Elliott A., Ambrose E. J., Temple R. B. *J. Chem. Phys.*, 1948, v. 16, № 5, p. 877.
5. Hermans P. H., Platzek P. *Kolloid-Z.*, 1939, B. 88, № 1, S. 68.
6. Stein R. S., Wilson P. R. *J. Appl. Phys.*, 1961, v. 33, № 6, p. 1914.
7. Cunningham A., Ward I. M., Willis H. A., Zichy V. *Polymer*, 1974, v. 15, № 11, p. 749.
8. Журков С. Н., Новак И. И., Левин Б. Я., Савицкий А. В., Веттегренъ В. И. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1203.
9. Клюшник Б. Н., Баранова С. А., Царева Л. С. Хим. волокна, 1978, № 5, с. 29.
10. Баранова С. А., Пахомов П. М., Клюшник Б. Н., Грибанов С. А., Геллер В. Э., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. В, 1981, т. 23, № 2, с. 104.
11. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 80.
12. Баранова С. А., Грибанов С. А., Клюшник Б. Н., Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Геллер В. Э. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 536.
13. Hutchinson I. J., Ward I. M., Willis H. A., Zichy V. *Polymer*, 1980, v. 21, № 1, p. 55.
14. Баранова С. А., Геллер В. Э., Папурова Л. В., Шаблыгин М. В. Хим. волокна, 1970, № 2, с. 17.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
7.VIII.1984

ON MOLECULAR ORIENTATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

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

Summary

On the basis of regularities of the change of intensities of two components of combined 873 cm^{-1} band (out-surface vibrations of CH groups of the benzene ring) under strain and thermal actions on PETP filament the relation of the 872 cm^{-1} component with vibrations of fragments of macromolecules in ordered regions and of the 876 cm^{-1} component – in non-ordered regions is shown. The use of dichroism of these components permits to determine the functions of orientation of ordered and non-ordered regions in PETP separately. Average molecular orientation being determined usually from dichroism of the 873 cm^{-1} band non-divided on components is well described by the sum of contributions of orientations of macromolecules in ordered and non-ordered regions.