

УДК 541.64:539.2

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ УСАДКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цаплин Б. А.,
Баранова С. А., Высоцкая З. И.**

На примере аморфного ориентированного ПЭТФ методом ИК-спектроскопии изучен молекулярный механизм усадки. Установлено, что усадочные явления в аморфном гибкоцепном полимере подчиняются поворотно-изомерному механизму, заключающемуся в перераспределении и изменении относительного содержания различных конформеров. Изучение кинетики усадки показало, что этот процесс обусловлен кооперативными конформационными перестройками в поле межмолекулярных сил.

Важной особенностью полимеров является способность существенно изменять геометрические размеры при силовых, температурных и других воздействиях. Механизм растяжения предварительно ориентированных [1] и неориентированных [2, 3] гибкоцепных полимеров установлен и достаточно подробно изучен. Согласно этому механизму, значительные относительные удлинения образца объясняются конформационными перестройками в молекулярных цепях. Вопросам усадки полимеров (сокращение продольных размеров образца) и происходящим при этом структурным изменениям также уделяется большое внимание [4–6]. Однако до сих пор отсутствует экспериментальное доказательство и детальное исследование конформационных переходов при усадке ориентированных полимеров.

Цель данной работы – изучение молекулярного механизма усадки аморфного ориентированного ПЭТФ.

Объектами исследования служили ПЭТФ-нити, сформованные из стандартного полимера ($\bar{M}_n=2,5 \cdot 10^4$) на прядильной машине промышленного типа со скоростью 600 м/мин. Исходные образцы вытягивали на лабораторном стенде в воде при 65° до кратности $\lambda=2,0$ (образец 1); 2,5 (2); 3,0 (3); 3,5 (4); 4,0 (5); 4,7 (6). Усадку образцов 1–6 осуществляли в воде по методике, изложенной в работе [7]. Характер усадки изучали в температурном диапазоне 20–100° охватывающем область расстекловывания ПЭТФ. Для этих целей использовали термостат U-10, позволяющий фиксировать температуру среды с точностью $\pm 1^\circ$. Усадку определяли по формуле

$$S = \frac{l_0 - l}{l_0} \cdot 100\%,$$

где l_0 – длина исходного образца l – длина образца после усадки. Величину усадки оценивали после выдержки образца при соответствующей температуре в течение 1 мин. Для каждой температуры брали неиспользованный образец.

Внутренние напряжения в образцах измеряли на приборе УМИВ-3. Двойное лучепреломление Δl определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с компенсатором Федина. Рентгенограммы нитей снимали на установке УРС-60. ИК-спектры образцов в виде монослоя, параллельно уложенных на пластинку из КВг, регистрировали на спектрофотометре UR-20 с селеновым поляризатором. По ИК-спектрам определяли: а) содержание транс-изомеров T_1 – фрагментов цепей в неупорядоченных аморфных областях (полоса 837 см⁻¹); б) содержание конформеров T_2 – агрегатов из параллельно расположенных плотно упакованных цепей в транс-конформации не имеющих при температуре ниже T_c азимутального порядка и кристаллизующихся при температурах выше T_c по межмолекульному механизму (полоса 846 см⁻¹); в) содержание конформеров T_3 – кристаллитов складчатой морфологии (полоса 853 см⁻¹) [8, 9]; г) G-изомеров (полоса 898 см⁻¹). Перечисленные полосы относятся к маятниковым колебаниям CH₂-групп гликолового остатка.

Изучение характера усадки образцов 1–6 в воде при нагревании до 95° показало (рис. 1), что основное изменение длины нитей происходит в области температур 60–70°. Наибольшая усадка реализуется у образ-

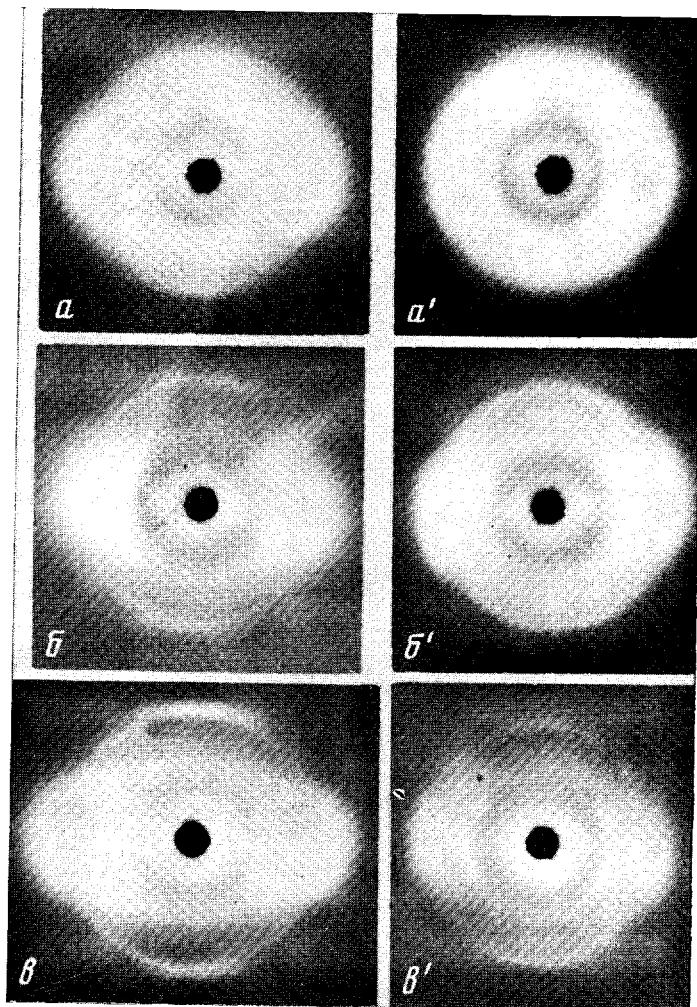


Рис. 2. Рентгенограммы ПЭТФ-нитей для образцов 2, 4, 6 исходных ($a-e$) и после усадки при 95° ($a'-e'$). Величина усадки составляет 48 (a'), 20 (b') и 15% (c')

цов 1–3. Усадка образца 6 начинается при более низких температурах, но достигает меньших значений.

Как показывают данные рентгеноструктурного анализа (рис. 2), исходные образцы характеризуются текстурой нематического типа и в зависимости от степени вытяжки имеют различную по совершенству упаковку цепей [10]. Однако даже при $\lambda=4,7$ кристаллиты с триклинической решеткой не образуются. Ориентация исходных образцов 1–6 изменяется

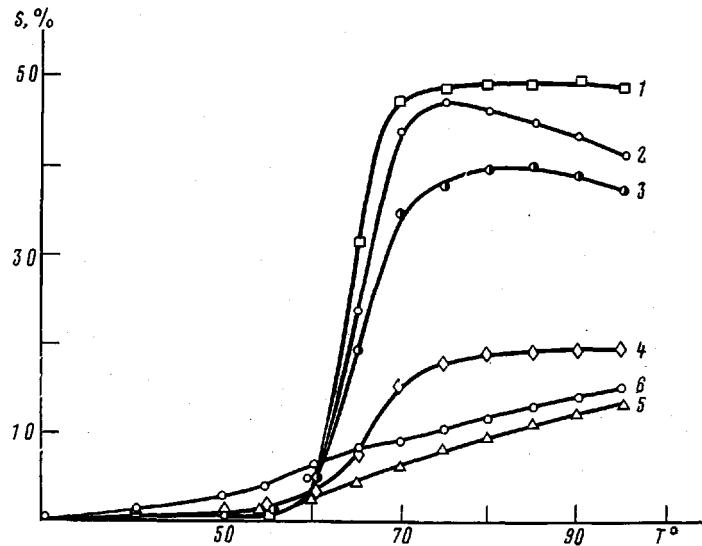


Рис. 1. Термоусадка образцов 1–6 в воде

в широких пределах (рис. 3). Образец 2 после усадки при 95° заметно разориентирован, однако рентгенограмма свидетельствует о наличии некоторого межмолекулярного порядка (рис. 2). Образец 1 при усадке ведет себя аналогично. В образце 4 после усадки наблюдается улучшение межмолекулярного порядка, о чем можно судить по появлению на рентгенограмме кристаллографической интерференции трехмерного порядка, которая еще более четко видна на рентгенограмме образца 6, подвергнутого усадке. Из этих данных следует, что наиболее удобными объектами для изучения процесса усадки являются образцы 1 и 2, так как в них происходят значительные усадочные явления и не успевает развиться кристаллизация (см. вклейку между стр. 536–537).

Остановимся на рассмотрении усадки образца 2 более подробно и постараемся выяснить, с какими явлениями на молекулярном уровне связаны развивающиеся в нем значительные макроусадочные процессы (рис. 1). Исходный образец 2 состоит из аморфной матрицы, построенной из достаточно ориентированных ($\Delta n=0,110$) цепей в G - и T_1 -конформациях (~72% звеньев), включенных в нее пакетов из выпрямленных участков макромолекул T_2 , имеющих преимущественно продольный порядок (16% звеньев) и небольшого количества (~12% звеньев) образовавшихся при охлаждении расплава в процессе формования волокна складчатых кристаллитов T_3 (рис. 4). С увеличением степени усадки образца 2 общая ориентация макромолекул уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение Δn (рис. 4, а). Наиболее существенно разориентация макромолекул происходит в области начальных усадок (до 15–20%), а затем изменяется мало. Усадка образца 2 сопровождается также изменением конформационного набора (рис. 4, б), а именно ростом числа звеньев в свернутой G -конформации за счет неустойчивых транс-конформеров T_1 . Содержание агрегатов из распрямленных цепей T_2 и кристаллитов T_3 при этом практически не меняется. В отличие от изменений двойного лучепреломления конформационные перестройки заметным образом протекают только при усадках, больших 20%.

Полученные данные (рис. 4) можно объяснить, используя поворотно-изомерную модель растяжения цепей [11], а именно малые усадки (до 15–20%) обусловлены изоэнергетическим перераспределением поворотных изомеров вдоль цепей, вызывающим их сворачивание и уменьшение ориентации. Обогащение конформационного набора полимера *G*-конформерами ($S > 20\%$) ведет к дальнейшему сворачиванию цепей, но уже без существенного изменения их ориентации.

Следует отметить, что при растяжении неориентированных гибкоцепных полимеров последовательность включения молекулярных процессов аналогична [3]: вначале происходит перераспределение поворотных изомеров вдоль цепей и значительный рост ориентации макромолекул, а затем повышается интенсивность поворотно-изомерных $G \rightarrow T$ -перестроек.

Итак, можно считать, что с точки зрения геометрического аспекта усадка аморфного ориентированного ПЭТФ на молекулярном уровне обусловлена элементарными *транс-гош* ($T_1 \rightarrow G$)-переходами. При этом вначале усадка происходит за счет перераспределения изомеров ($G \rightleftharpoons T_1$ -переходы) и уменьшения среднемолекулярной ориентации, а затем за счет обогащения матрицы свернутыми изомерами ($T_1 \rightarrow G$ -переходы).

Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления от кратности вытягивания исходных образцов

Для подтверждения поворотно-изомерного механизма усадки аморфных ориентированных ПЭТФ-нитей исследовали кинетику процесса. Температурная область для изучения усадки выбиралась таким образом,

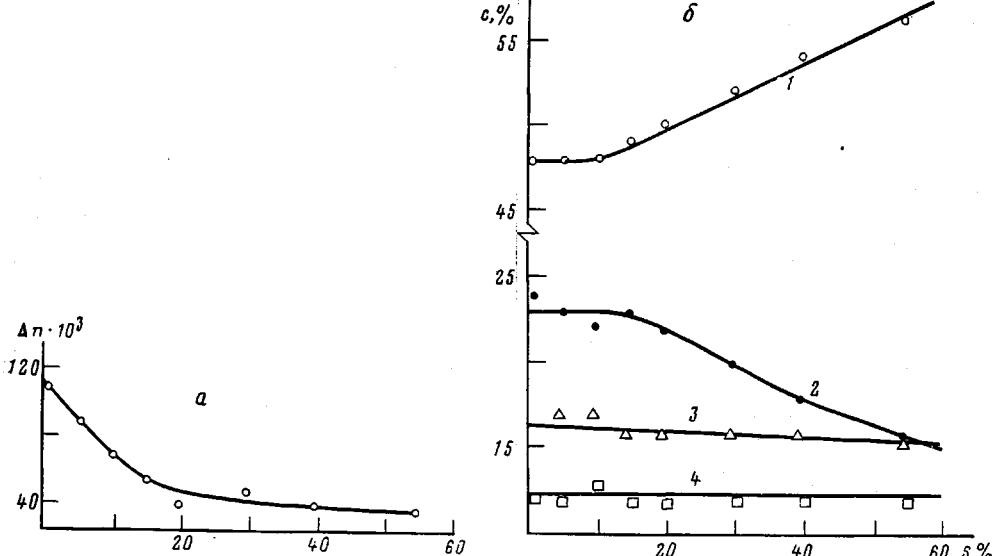
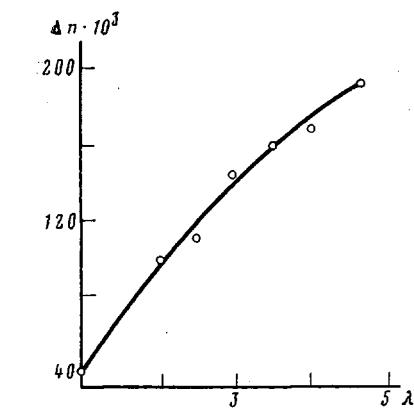


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления (а) и содержания конформеров (б) от величины усадки образца 2: 1 – G (898 см^{-1}), 2 – T_1 (837 см^{-1}), 3 – T_2 (846 см^{-1}), 4 – T_3 (853 см^{-1})

чтобы предотвратить по возможности влияние кристаллизации. Однако из характера кривых усадки видно (рис. 5), что выше 70° вслед за уменьшением длины образца наблюдается некоторое ее увеличение, связанное, по-видимому, с кристаллизацией. Чтобы исключить этот эффект из рассмотрения, константу скорости усадки для каждой кинетической кривой определяли по наклону касательной в начальной точке (рис. 5,

кривая 2). Кинетические кривые усадки с достаточной степенью точности можно описать уравнением реакции первого порядка [5]

$$S(t) = S_\infty (1 - e^{-kt}),$$

где S_∞ — равновесная усадка при данной температуре, $S(t)$ — усадка образца в момент t , k — константа скорости усадки. Результаты определения k в зависимости от температуры и внешнего растягивающего напряжения приведены в таблице. Детальный анализ этих данных показывает,

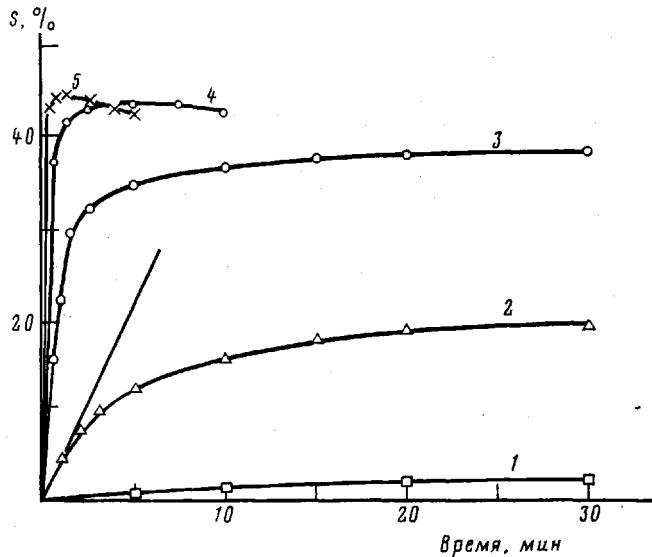


Рис. 5. Кинетические кривые усадки ПЭТФ-нити (образец 2) в воде при температуре 50 (1), 60 (2), 65 (3), 70 (4) и 75° (5)

что зависимость константы скорости k от температуры подчиняется уравнению Аррениуса с учетом поправки на внешнее $\sigma_{\text{внешн}}$ и внутреннее $\sigma_{\text{внутр}}$ напряжение, «запасенное» в образце в результате предварительного

Зависимость константы скорости усадки ПЭТФ-нити (образец 2) в воде в зависимости от внешнего напряжения и температуры испытания

T°	$k, \text{с}^{-1}$	$\lg k$	$k, \text{с}^{-1}$	$\lg k$	$k, \text{с}^{-1}$	$\lg k$
	$\sigma_{\text{внешн}} = 0,5 \text{ МПа}$		$\sigma_{\text{внешн}} = 2,6 \text{ МПа}$		$\sigma_{\text{внешн}} = 5,3 \text{ МПа}$	
40	—	—	0,0003	-4,52	—	—
50	0,003	-2,52	0,0019	-2,73	0,0004	-3,40
60	0,085	-1,07	0,049	-1,31	0,033	-1,48
65	0,27	-0,57	0,147	-0,83	0,10	-1,0
70	1,42	0,15	1,03	0,01	—	—
75	4,0	0,6	—	—	—	—

ориентационного вытягивания и имеющее энтропийную природу

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E(\sigma)}{RT} \right],$$

где в свою очередь кажущаяся энергия активации усадки $E(\sigma)$ выражается как $E(\sigma) = E' + \delta\sigma_{\text{внешн}} = (E_0 + \delta\sigma_{\text{внутр}}) + \delta\sigma_{\text{внешн}}$, где E_0 — энергия активации усадки, k_0 — предэкспонента, R — газовая постоянная. Зависимость кажущейся энергии активации усадки $E(\sigma)$ от приложенного внешнего усилия показана на рис. 6. Из рисунка видно, что чем больше $\sigma_{\text{внешн}}$, пре- пятствующее усадке, тем выше $E(\sigma)$. Экстраполяция зависимости к

$\sigma_{\text{внешн}}=0$ дает $E'=252 \pm 5$ кДж/моль. Из наклона линейной зависимости $E(\sigma_{\text{внешн}})$ определяем величину активационного объема усадки $\delta = (18,5 \pm 0,3)$ кДж/моль·МПа или (30 ± 2) нм³ [12].

Внутреннее напряжение для образца 2, измеренное в исследуемой области температур и являющееся основной причиной усадки, составляло ~ 10 МПа, что в 2 раза выше максимального внешнего напряжения, прикладываемого к образцу (таблица). Таким образом, вклад внутреннего напряжения в величину E' , определяемый как $\delta\sigma_{\text{внутр}}$, составлял $\sim 16,8$ кДж/моль, а истинное значение энергии активации усадки E_0 , вычисленное по приведенной выше формуле, -84 ± 3 кДж/моль. Это значение E_0 совпадает с энергией активации конформационных переходов в поле межмолекулярных сил при расстекловании ПЭТФ [13], т. е. кинетические исследования подтверждают поворотно-изомерный механизм усадки аморфного ориентированного ПЭТФ.

Проведем сравнение активационного объема усадки с объемом элементарной кристаллической ячейки ПЭТФ, который, согласно работе [14], составляет $\sim 0,25$ нм³. Из сопоставления объемов следует, что средний размер кинетических единиц, участвующих в усадке, довольно значителен и равняется пяти мономерным звеньям ПЭТФ в выпрямленной конформации (~ 5 нм) и более. Таким образом, изучение геометрии и кинетики усадки аморфного ориентированного ПЭТФ доказывает его поворотно-изомерный механизм усадки, заключающийся в сворачивании под действием энтропийных сил предварительно вытянутых полимерных молекул.

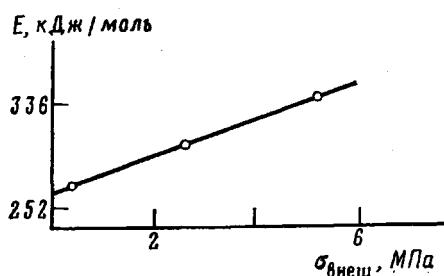


Рис. 6. Зависимость кажущейся энергии активации усадки от внешнего напряжения

дают поворотно-изомерный механизм усадки аморфного ориентированного ПЭТФ.

Проведем сравнение активационного объема усадки с объемом элементарной кристаллической ячейки ПЭТФ, который, согласно работе [14], составляет $\sim 0,25$ нм³. Из сопоставления объемов следует, что средний размер кинетических единиц, участвующих в усадке, довольно значителен и равняется пяти мономерным звеньям ПЭТФ в выпрямленной конформации (~ 5 нм) и более.

Таким образом, изучение геометрии и кинетики усадки аморфного ориентированного ПЭТФ доказывает его поворотно-изомерный механизм усадки, заключающийся в сворачивании под действием энтропийных сил предварительно вытянутых полимерных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов П. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 132.
2. Новак И. И., Побкальо Е. С., Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 17.
3. Пахомов П. М., Новак И. И., Корсуков В. Е. В кн.: Препринты II Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинингр.: 1977, т. 1, с. 43.
4. Bosley D. E. J. Polym. Sci. C, 1967, № 20, p. 77.
5. Ribnik A. S., Weigmann H. D., Rebensfeld L. Text. Res. J., 1973, v. 43, № 2, p. 176.
6. Fukuhara S., Susuki Y., Omote Sh. J. Polymer Sci. C, 1968, № 23, p. 873.
7. Kurijma J., Kawai T. J. Soc. Text. and Cellulose Ind &, Japan, 1964, v. 20, № 4, p. 215.
8. Баранова С. А., Грибанов С. А., Клюшинк Б. Н., Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Геллер В. Э. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 536.
9. Баранова С. А., Пахомов П. М., Геллер В. Э., Клюшинк Б. Н., Грибанов С. А., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 104.
10. Лавров Б. Б., Высоцкая З. П., Айзенштейн Э. М., Геллер В. Э. Химич. волокна, 1975, № 4, с. 19.
11. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 367.
12. Регель В. Р., Случкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 131.
13. Пахомов П. М., Новак И. И., Шаблыгин М. В., Алешина Н. А. Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 18, № 2, с. 319.
14. Daubeny R. P., Bunn C. W. Proc. Roy. Soc. A, 1954, v. 226, № 4, p. 531.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон
Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
20.X.1981

**MOLECULAR MECHANISM OF SHRINKAGE OF POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE**

*Pakhomov P. M., Shablygin M. V., Tsaplin B. A.,
Baranova S. A., Vysotskaya Z. P.*

S u m m a r y

The molecular mechanism of shrinkage of amorphous oriented PETP has been studied by IR-spectroscopy method. The shrinkage phenomena in amorphous flexible polymers are shown to obey the rotational isomers mechanism related with the redistribution and change of the relative content of various conformers. The kinetic study of shrinkage shows that this process is related with cooperative conformational rearrangements in the field of molecular forces.