

УДК 541.64:539(2+3)

**ИЗМЕНЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА  
И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ.  
СОПОСТАВЛЕНИЕ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ**

***Ключник Б. Н., Грибанов С. А., Халатур П. Г.,  
Баранова С. А., Дьячков А. Н.***

Методом Монте-Карло исследовано растяжение цепей ПЭТФ. Показано, что изменение конформационного состава происходит главным образом за счет увеличения числа *транс*-изомеров связи С—С гликолевого остатка. В зависимости от степени растяжения рассчитано и сопоставлено с экспериментом содержание *транс*-изомеров для данной связи. Оценки показали, что при растяжении до кратности  $\lambda \leq 4$  не должно наблюдаться существенного изменения содержания *транс*-изомеров, тогда как у аморфного полимера при температуре, близкой к  $T_c$ , это изменение велико. Такая разница объясняется индуцированной растяжением кристаллизацией.

Деформационное ориентирование является наиболее эффективным и широко применяемым способом получения полимерных нитей и пленок с высокими прочностными свойствами. Этот процесс многообразен и сложен для полного теоретического описания. Обычно решаются отдельные частные задачи для более или менее простых моделей.

Начальной целью настоящей работы было проследить на основе модельных расчетов за изменением конформационного состава растягиваемой до различных степеней изолированной высокоэластической цепи кристаллизующегося полимера с тем, чтобы в дальнейшем использовать полученные результаты для объяснения некоторых деталей процесса ориентационного деформирования блочного полимера. Попытки согласовать результаты этого достаточно строгого и подготовленного предыдущими работами [1–5] расчета с экспериментальными данными, полученными на блочном полимере, заставили сделать ряд предположений о механизме ориентационной кристаллизации и провести простейшие расчетные оценки на основе этих предположений. В результате работа оказалась состоящей из двух частей, имеющих до определенной степени самостоятельное значение, но в совокупности она описывает некоторые общие черты ориентационного деформирования реального полимера.

Существует ряд экспериментальных методов определения среднего содержания различных конформеров относительно определенных химических связей макромолекулы в растворах, расплаве, блоке [6–11]. Но, по-видимому, лишь модельные расчеты могут описать в чистом виде поведение при больших растяжениях отдельной цепи, несложненное влиянием соседей. Это может оказаться важным для понимания процесса ориентирования реального полимера.

Нами была поставлена задача получить расчетным путем количественные сведения о конформационных перестройках растягиваемой высокоэластической цепи с учетом ее реального химического строения, заторможенности и попарной коррелированности внутренних вращений. К сожалению, в рамках существующих аналитических методов расчета [1, 14] такие сведения удается получить лишь в ограниченной области малых деформаций. Расчет решеточной модели [12, 13] для наших целей

также непригоден, так как не позволяет получить результаты для конкретного полимера с его стереохимическими и энергетическими характеристиками и провести сравнение с экспериментом.

Поскольку предполагается, что после заданного растяжения цепей система полностью успевает перейти в равновесное состояние, при моделировании на ЭВМ был выбран метод Монте-Карло (динамические методы численного эксперимента (молекулярной и броуновской динамики), будучи в техническом отношении значительно более трудоемкими, не дают в рассматриваемом случае какой-либо дополнительной информации).

Объектом исследования был выбран ПЭТФ, на примере которого мож-

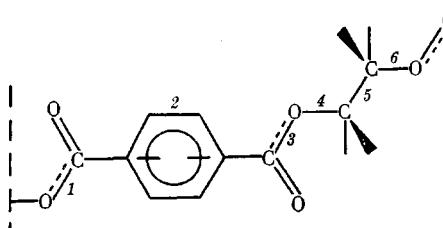


Рис. 1. Повторяющаяся единица ПЭТФ. Цифры – нумерация скелетных связей

но провести численный эксперимент и сопоставить его результаты с некоторыми опытными данными. Повторяющееся звено ПЭТФ и используемая далее нумерация скелетных связей представлены на рис. 1. Потенциальная энергия конформеров  $\Delta E_{ij}$ , задающая матрицы статистических весов поворотных изомеров скелетных связей, была вычислена в рамках метода АММВ с учетом торсионных, ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий в работе [3], там же приведены необходимые значения длин связей, валентных и торсионных углов. Способ генерирования цепей с помощью ЭВМ методом Монте-Карло подробно описан в работе [2].

Степень растяжения макромолекулы определяется величиной  $\beta = r^*/Nl$ , где  $r^*$  – задаваемое в расчете расстояние между концами макромолекулы,  $N$  – число звеньев,  $l$  – длина распрямленного повторяющегося звена. Растянутые цепи из всей совокупности генерированных ЭВМ цепей выделяли по условию  $r \geq r^*$ . Более строгим условием было бы  $r^* \leq r < r^* + \Delta r$ , но так как вероятность генерирования растянутой цепи с ростом  $r$  резко падает, первое условие не вносит существенной ошибки в усредненный конформационный состав цепи. Полученное во время расчета распределение цепей по  $r$  для исходной недеформированной цепи очень близко к гауссову, за исключением области  $\beta \geq 0,7$ , где вероятность падает быстрее.

Поскольку основной интерес в работе представляли локальные характеристики цепи, параметр  $N$  не играл существенной роли. Основные расчеты были выполнены для  $N=20$ , так как для этого значения характеристическое отношение  $(\langle r_0^2 \rangle / Nl^2)_{N \rightarrow \infty}$  уже близко к предельному [3]. Отдельные расчеты были проведены для значений  $N$  в интервале от 10 до 100.

Расчет конформационного состава показал, что различные скелетные связи по-разному воспринимают растяжение макромолекулы ПЭТФ. Ниже представлены данные относительного изменения содержания транс-конформеров для связей 1–6 при деформации  $\beta=0,53$ .

Связь, №	1	2	3	4	5	6
$\Delta c_t/c_t$	0	0,05	0	0,08	1,14	0,09

Как видно, наиболее конформационно-лабильной оказывается связь 5 (между метиленовыми группами), гош-конформеры которой обеспечивают наибольшую скрученность цепи. Это объясняет использование в ИК-спектроскопических исследованиях ПЭТФ конформационных полос, относящихся к колебаниям именно пятой связи [15, 16].

Конформационное состояние терефталоильного фрагмента при растяжении цепи изменяется незначительно: возможны лишь *транс*-*цис*-переходы относительно виртуальной связи 2 и сохраняется его планарность. Этот факт подтверждается экспериментальными наблюдениями [17, 18] и согласуется с известными квантово-механическими расчетами терефталальдегида [19].

В силу указанной конформационной чувствительности связей 5 к деформированию макромолекулы ПЭТФ результаты расчета приведены именно для этой связи. Характер изменения концентрации *транс*-изомеров (рис. 2, кривая 1) указывает на то, что в начале растяжение проявляется лишь в перегруппировке конформеров без существенного изменения их содержания (так называемое «изоэнергетическое перераспределение» [6]).

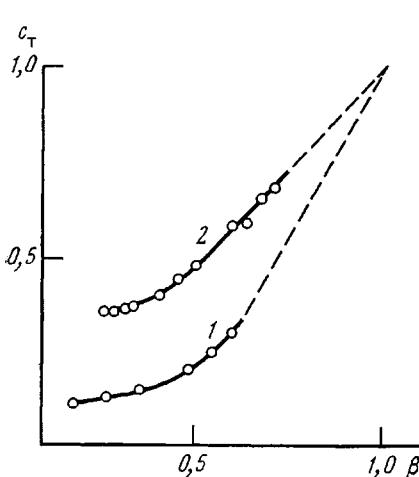


Рис. 2

Рис. 2. Относительное содержание *транс*-изомеров в зависимости от молекулярного параметра вытягивания

Рис. 3. Расчетная доля цепей с  $\beta \geq 0,4$ , состоящих из 20 (1), 30 (2) и 40 звеньев (3), образующих кристаллиты (а), а также относительное изменение содержания *транс*-изомеров по данным ИК-спектроскопии (1) и изменения внутренней энергии образца (2) (б) в зависимости от кратности вытягивания  $\lambda$

Лишь при  $\beta \geq 0,4$  наблюдается ускоренный рост числа *транс*-конформеров. В это время должна возрастать свободная энергия растягиваемой макромолекулы, поскольку изменения ее энтропийной и энергетической составляющих уже не компенсируют друг друга.

Аналогичный расчет для 20-звенной цепи ПЭТФ был выполнен также с энергетическими параметрами Уильямса и Флори [20], полученными в результате сопоставления расчетных и экспериментальных данных по средним размерам невозмущенных цепей ПЭТФ (в растворе). В этом случае, по нашим расчетам, цепь характеризуется действительно несколько большей жесткостью и меньшей протяженностью области изоэнергетического перераспределения (рис. 2, кривая 2). Но и здесь при достижении  $\beta \geq 0,4$  на кривой наблюдается излом.

Существенное различие в исходном содержании *транс*-изомеров для двух рассчитанных моделей макромолекулы (0,13 с параметрами, заимствованными из работы [3], и 0,36 с параметрами, взятыми из работы [20]),казалось бы, предполагает простой выбор между ними путем сравнения с экспериментом. Однако опубликованные результаты по ИК-спектроскопическому определению содержания *транс*-изомеров также группируются в области этих значений (0,1 [18, 24–25] и ~0,3 [15, 26]). Это, с одной стороны, показывает, что выбранный метод расчета в принципе корректен для решения поставленной задачи, чувствителен к задаваемым па-

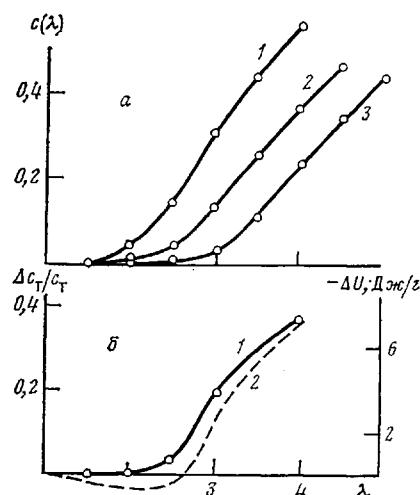


Рис. 3

метрам, а с другой – расхождение экспериментальных данных связано со сложностью абсолютной калибровки ИК-спектроскопических результатов. Сделанный на основе квантово-механического расчета молекулы этиленгликоля прогноз конденсированного состояния ПЭТФ подтверждает величину  $\sim 0,13$  [19]; по-видимому, это значение следует рассматривать как предпочтительное.

Экспериментальная проверка расчетной зависимости изменения содержания транс-изомеров с увеличением степени растяжения цепи требует, во-первых, перехода от молекулярного параметра деформации  $\beta = r/Nl$  к макроскопической кратности растяжения образца  $\lambda$ , во-вторых, – учета статистического распределения макромолекулярных клубков по  $r$  и ориентации векторов, замыкающих концы цепочек, по отношению к направлению вытягивания.

Приняв для аморфного ПЭТФ при  $T \geq T_c$ , где  $T_c$  – температура стеклования, модель сетки со статистически распределенными между узлами сетки участками цепей фиксированной длины  $Nl$  в предположении аффинного характера изменения векторов, замыкающих узлы, можем воспользоваться выражением [27]

$$\langle r_\lambda^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_0^2 \rangle \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right),$$

где  $\langle r_0^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между узлами изотропной сетки,  $\langle r_\lambda^2 \rangle$  – то же для одноосно деформированной сетки.

На основе этого соотношения для каждого значения  $\lambda$  можно перестроить исходное распределение цепей по  $r$  и затем определить, воспользовавшись приведенной на рис. 2 зависимостью, содержание транс-изомеров при каждом значении  $\lambda$ . Чем короче рассматриваемый отрезок цепи между узлами, тем при меньших значениях  $\lambda$  достигаются большие значения  $\beta$ , т. е. должна быть отчетливее выражена зависимость количества транс-изомеров  $c_t$  от  $\lambda$ . Однако даже для цепей в 20 звеньев при  $\lambda \leq 4$  среднее содержание транс-изомеров в полимере меняется незначительно. Значения  $N < 20$  не рассматриваются, так как при этом цепь перестает быть статистической.

Определение изменения содержания транс-изомеров в реальном образце ПЭТФ с помощью ИК-спектроскопии выполнялось по методике [26]. Исследовались нити, сформированные из стандартного полимера ( $M_n \approx 2,5 \cdot 10^4$ ) на машине промышленного типа. Растяжение нитей до разных кратностей осуществляли при 363 К между двумя вращающимися с разной скоростью цилиндрами. Полученная зависимость (рис. 3, б, кривая 1) показывает существенный рост содержания транс-изомеров при  $\lambda \leq 4$ .

Вытягивание аморфных образцов ПЭТФ до различных кратностей при температуре 363 К приводит к тому, что при  $\lambda = 2,5 - 2,8$  на их рентгенограммах появляются кристаллографические рефлексы. Изменение внутренней энергии таких образцов, происходящее непосредственно в процессе вытягивания, показано на рис. 3, б (кривая 2). Эта зависимость рассчитана из одновременно записанных на кривых нагрузка – удлинение и изменение теплосодержания – удлинение. Измерение проводили на установке, аналогичной описанной в работе [28].

Хорошее совпадение кривых изменения внутренней энергии и содержания транс-изомеров в сочетании с данными рентгеновского анализа показывает, что они отражают ход кристаллизации по мере растяжения полимера. Следовательно, неизбежное развитие индуцированной растяжением кристаллизации определяет характер изменения содержания транс-изомеров и не позволяет с помощью прямого эксперимента провести проверку результатов расчетов.

Термодинамический анализ кристаллизации растягиваемых макромолекул гибкоцепных кристаллизующихся полимеров [29–31] показывает, что при достижении критической степени растяжения  $\beta^* = 0,3 - 0,4$  наблюдается чрезвычайно резкое возрастание скорости зародышеобразования кристаллитов на распрямленных цепях. При условии одинаковой дефор-

мации всех макромолекул это должно привести к скачкообразной кристаллизации макроскопического образца при некоторой критической степени растяжения  $\lambda^*$ .

Основная причина отступления экспериментальных результатов от такого закона, заключается видимо в наличии распределения макроцепей по степени свернутости (распределений по  $\beta$ ) в исходном состоянии.

Для построения зависимости кристалличности от степени растяжения воспользуемся перестроенными для различных  $\lambda$  распределениями макромолекул по  $\beta$ , как это описано выше, и введем два дополнительных (необходимых для количественных оценок) предположения: первое — цепи, растянутые до  $\beta \geq \beta^*$ , полностью переходят в кристаллическую фазу; второе — за величину  $\beta^*$  принимается значение  $\beta=0,4$ , при котором, согласно выполненным здесь расчетам, начинает существенно меняться состояние макромолекулы. По смыслу (и численному значению) это изменение соответствует переходу через критическое значение параметра гибкости  $f_0=0,63$  по Флори [32].

На рис. 3, а показано изменение рассчитанной таким образом кристалличности от степени растяжения  $\lambda$  для цепей длиной 20, 30 и 40 звеньев. Сопоставление с экспериментальными зависимостями (рис. 3, б) дает наибольшее согласие для случая цепи длиной  $\sim 30$  звеньев. Аналогичная последовательность расчетов для более жесткой цепи [20] дает согласие с экспериментом при длине цепи около 60 звеньев.

Цепи такой длины при кристаллизации с их распрямлением должны последовательно проходить через несколько кристаллитов и соответственно не полностью входить в кристаллическую фазу. Ввиду этого начальный подъем расчетной кривой будет завышенным по сравнению с экспериментальными результатами. По мере растяжения короткие межкристаллитные цепи быстро распрямляются с образованием транс-изомеров, приближая ход экспериментальной зависимости к расчетному. Однако по мере развития кристаллизации такого вида (соединенных распрямленными цепями кристаллитов), создающей жесткие протяженные образования, все сильнее нарушаются условия аффинности деформации, и сравнение расчетов с экспериментом при  $\lambda \geq 3,5$  вряд ли оправдано.

Таким образом, моделирование статистической цепи в машинном эксперименте, проведенное в данной работе, дает результаты, согласующиеся с результатами других расчетов и экспериментов. Для цепи ПЭТФ получено, что наиболее чувствительной к растяжению является связь между метиленовыми группами, причем заметное изменение ее конформационного состояния (переход *гош-транс*) начинается после растяжения цепи до  $\beta \geq 0,4$ . Однако для аморфного полимера со статистически свернутыми цепями при  $T > T_c$  эти изменения не должны быть заметными при кратностях растяжения  $\lambda \leq 4$ . Наблюдающийся в эксперименте быстрый рост содержания транс-конформации при  $\lambda \geq 2,8$  объясняется индуцированной растяжением кристаллизацией. Хорошее количественное согласие расчетов с экспериментом достигается на основе сеточной модели полимера со статистическими отрезками цепи между узлами, имеющими  $\sim 30-60$  звеньев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
2. Папулов Ю. Г., Халагур П. Г. Конформационные расчеты. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1980, с. 40.
3. Халагур П. Г., Степаньян А. Е., Папулов Ю. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 832.
4. Walker J. R., Semlyen J. A. Polymer, 1970, v. 11, № 9, p. 472.
5. Cooper D. R., Semlyen J. A. Polymer, 1973, v. 14, № 1, p. 185.
6. Волькенштейн М. В. Конформационная статистика полимерных цепей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 367.
7. Nordén B. Appl. Spectrosc. Rev., 1978, v. 14, № 2, p. 157.
8. Macconnachie A., Richards R. W. Polymer, 1978, v. 19, № 7, p. 739.
9. Longman G. W., Sheldon R. P., Wignall G. D. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 8, p. 1339.
10. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения. М.: Химия, 1977, с. 195.
11. Мокульский М. А. Природа, 1976, № 3, с. 6.

12. Allegra G., Avitabile G. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 5, p. 2385.
13. Даринский А. А., Неклов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2381.
14. Abe Y., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, № 11, p. 749.
15. Cunningham A., Ward I. M., Willis H. A., Zichy V. Polymer, 1974, v. 15, № 11, p. 749.
16. Баранова С. А., Геллер В. Э., Папурова Л. В., Шаблыгин М. В. Хим. волокна, 1970, № 2, с. 17.
17. Lunazzi L., Ticca A., Macciantelli D., Spunta G. J. Chem. Soc. Perkin II, 1976, v. 10, № 10, p. 1121.
18. Štokr J., Schneider B., Doskočilova D., Lövy J. Polymer, 1982, v. 23, № 5, p. 714.
19. Loew L. M., Sacher E. J. Macromolec. Sci. B, 1978, v. 15, № 4, p. 619.
20. Williams A. D., Flory P. J. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 3, p. 417.
21. Schmidt P. G. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 7, p. 1271.
22. Heffelfinger C. J., Schmidt P. G. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 19, № 11, p. 2661.
23. Ito E., Hatakeyama T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 8, p. 1477.
24. Kondo A., Nose K., Ishikawa H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1495.
25. Garton A., Carlsson D. I., Holmes L. L., Wiles D. M. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 7, p. 1505.
26. Баранова С. А., Пахомов П. М., Клюшник Е. Н., Грибанов С. А., Геллер В. Э., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 104.
27. Тобольский А. Структура и свойства полимеров. М.: Химия, 1964, с. 302.
28. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Алексеев В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1181.
29. Elyashevich G. K., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. J. Macromolec. Sci. B, 1977, v. 13, № 2, p. 255.
30. Wu W. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 6, p. 391.
31. McHog A. J., Silebi C. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 3, p. 158.
32. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 60, № 234, p. 73.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
6.V.1983

**CHANGE OF CONFORMATIONAL COMPOSITION AND CRYSTALLINITY  
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE DURING DEFORMATION.  
COMPARISON OF CALCULATION WITH EXPERIMENT**

**Klyushnik B. N., Gribanov S. A., Khalatur P. G.,  
Baranova S. A., D'yachkov A. N.**

**Summary**

Stretching of PETP chains has been studied by Monte Carlo method. The change of conformational composition is shown to proceed mainly as a result of increasing of the number of *trans*-isomers of the C-C bond of the glycol residue. The content of *trans*-isomers for this bond has been calculated and compared with an experiment for various degrees of stretching. The stretching up to multiplicity  $\lambda \leq 4$  is shown not to be accompanied by essential change of content of *trans*-isomers, while in amorphous polymer at the temperature close to  $T_g$  this change is large. This difference is explained by crystallization induced by stretching.