

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 4

УДК 541.64:543.422.4:539.27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПЛЕНКАХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПО ДИХРОИЗМУ ИК-ПОЛОС И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Барбанель Л. Ю., Журавлева И. П., Сайдов Г. В.

По дихроизму полос в ИК-спектрах, измеренных методом жидкостной спектроскопии внутреннего отражения, и на основании рентгенографических данных определены параметры ориентации макромолекул в пленках ПТФЭ, подвергнутых различным степеням вытяжки. Показано, что для пленок ПТФЭ толщиной ~ 25 мкм преимущественная ориентация макромолекул в поверхностном слое (отражение) практически не отличается от ориентации макромолекул в объеме пленок.

В последние годы были предприняты попытки охарактеризовать микроструктуру полимеров рядом параметров, связанных с ориентацией макромолекул [1–4]. В частности, в работах Эбенсена и некоторых других исследователей было показано [5, 6], что важной характеристикой микроструктуры ориентированных пленок является угол γ_0 , имеющий смысл угла преимущественной ориентации макромолекул относительно оси вытяжки пленки, а также $\cos^2 \gamma_0$. Расчет этих параметров ведется по специальным методикам на основе экспериментальных данных, полученных, как правило, с помощью рентгеновских методов исследования [7, 8]. В самое последнее время для этих же целей стали применяться методы ИК-спектроскопии пропускания и отражения [5, 6, 9]. В результате этого число экспериментальных данных, касающихся ориентации макромолекул в полимерах, заметно возросло [10–14], что позволило в свою очередь судить об их надежности и информативности. Выяснилось, что и то и другое зависит от многих факторов, связанных с природой самого образца, способом его приготовления, условиями эксперимента и т. п. Вместе с тем, однако, была подтверждена актуальность и перспективность этого направления в исследовании структуры полимеров. В настоящей работе предпринята попытка определить параметры ориентации макромолекул в пленках ПТФЭ.

Исследовали пленки фторопласта-4 толщиной 25 мкм. Во избежание термоструктурных превращений, характерных для ПТФЭ [6], ориентирование пленок проводили методом «холодной» вытяжки. Относительное удлинение при разрыве составляло в этом случае $\sim 220\%$.

Для исследования были выбраны пленки, вытянутые в 1,4, 1,6, 1,8 и 2,0 раза, а также образцы исходных пленок. Вытянутым пленкам давали релаксировать в течение 24 ч, после чего проводили измерение их длины, ширины и толщины. Отрелаксировавшие пленки имели степень вытяжки $L=1,19, 1,28, 1,33$ и 1,50. Во всех случаях наблюдали хорошее соответствие этих параметров условию одноосной ориентации [4].

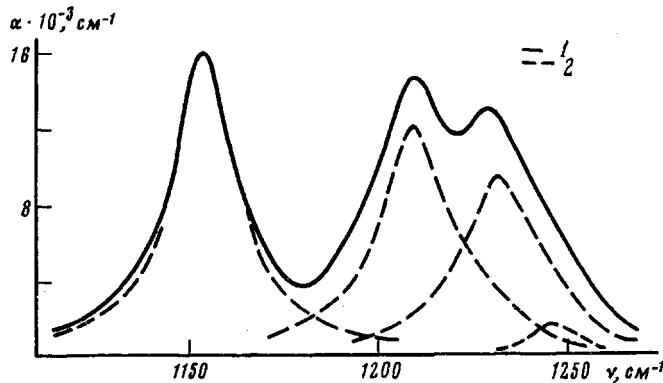
Измерение ИК-спектров пленок ПТФЭ проводили методом жидкостных спектроскопии внутреннего отражения (ЖСВО) в области 1000–1300 см⁻¹. Эта область содержит ряд интенсивных полос, параметры которых весьма чувствительны, как было показано нами ранее [14], к особенностям структуры ПТФЭ.

Регистрацию спектров внутреннего отражения $R(v)$ проводили на спектрофотометре UR-20 по двулучевой схеме в з-поляризованном свете. Для заполнения кювет жидкостных ИК-элементов использовали низкотемпературное халькогенидное стекло с показателем преломления $n_{633}=1,93$. Угол падения света на рабочую поверхность образца составлял 64°. Оптическая схема получения ИК-спектров твердых образцов методом ЖСВО подробно описана нами в работах [15, 16].

Пленки ПТФЭ размещали в кюветах жидкостных ИК-элементов таким образом, чтобы ось вытяжки z была строго параллельна или перпендикулярна электрическому вектору E падающей световой волны. В соответствии с положением пленки

регистрировали спектры $R_x(v)$ или спектры $R_z(v)$. На основе этих спектров по уравнениям Френеля с использованием дисперсионных соотношений Крамерса – Кронига рассчитывали спектры бугеровских коэффициентов поглощения $\alpha_x(v)$ и $\alpha_z(v)$. Расчет проводили на ЭВМ по программам, представленным в работе [15]. Разложение сложного контура спектральных кривых $\alpha_x(v)$ и $\alpha_z(v)$ осуществляли по методу Аленцева – Фока [17] в приближении Лоренцова контура ИК-полос.

Рентгенограммы пленок ПТФЭ были получены на аппарате УРС-60 фотометром в плоской камере на $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении, фильтрованном Ni. Образцы располагали таким образом, чтобы ось вытяжки пленки была перпендикулярна падающему пучку рентгеновых лучей. Время экспозиции составляло 4 ч. Для определения ориентации макромолекул ПТФЭ использовали рефлекс (1120), которому соответствует, как было показано в работе [8], брэгговский угол θ , равный $15,8^\circ$.



Спектр поглощения $\alpha(v)$ пленки ПТФЭ ($L=0$; $E \perp z$): 1 – расчет по экспериментальным данным, 2 – результаты разделения по Аленцеву – Фоку;
 α – бугеровский коэффициент поглощения

Анализ данных, полученных нами ранее [11, 12], показывает, что ИК-спектры ориентированных пленок и массивных образцов ПТФЭ, измеренные в области 1000 – 1300 см^{-1} , в целом подобны друг другу. В них независимо от положения образца по отношению к электрическому вектору E падающей световой волны можно выделить по крайней мере четыре полосы с максимумами при $v=1155$, 1210 , 1230 и 1242 см^{-1} (рисунок). Согласно лит. данным [6], поглощение при $v_{\max}=1155 \text{ см}^{-1}$ и 1210 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями CF_2 -групп, а поглощение при $v_{\max}=1242 \text{ см}^{-1}$ – валентными колебаниями связей С–С. Что же касается полосы с максимумом при $v=1230 \text{ см}^{-1}$, то она, насколько нам известно, в литературе не описана. Это объясняется, по-видимому, тем, что до последнего времени, по существу, не было надежных качественных данных по поглощению ПТФЭ в области 1000 – 1300 см^{-1} и, следовательно, не имелось возможности для корректного разложения сложной спектральной кривой $\alpha(v)$ на ее составляющие. С нашей точки зрения, поглощение при $v_{\max}=1230 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено колебаниями CF -групп в аморфных (дефектных) областях полимера. Во всяком случае для ИК-спектров монофторпроизводных бензола характерно наличие сильной и узкой полосы с максимумом при $v=1230 \text{ см}^{-1}$ [18].

Результаты анализа спектров $\alpha(v)$ пленок ПТФЭ, подвергнутых различной вытяжке, приведены в табл. 1, 2. Они свидетельствуют о том, что в условиях, когда $E \parallel z$, вытяжка существенно влияет на спектроскопические параметры ИК-полос ПТФЭ¹. В частности, видно, что при вытяжке пленок в 1,5 раза интенсивность α_{\max} полосы с максимумом при $v \approx 1160 \text{ см}^{-1}$ изменяется более чем в 5 раз, а полуширина $\Delta v_{1/2}$ – более чем в 2 раза. Что же касается полосы с максимумом при $v \approx 1210 \text{ см}^{-1}$, то при тех же условиях ее интенсивность α_{\max} меняется только в 2 раза, а полуширина $\Delta v_{1/2}$ остается почти неизменной. Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что интегральные интенсивности A обеих полос,

¹ Анализ полос с максимумами при $v=1230$ и 1242 см^{-1} осложняется из-за неоднозначного отнесения первой из них и относительно низкой интенсивности второй.

уменьшаясь с увеличением степени вытяжки L , остаются практически равными друг другу. Более того, при максимальных вытяжках ($L=1,5$) оказываются одинаковыми не только интегральные интенсивности A , но и все остальные параметры рассматриваемых полос ($\alpha_{\max}^{1160} \approx \alpha_{\max}^{1210} \approx 5500$ — 5800 см^{-1} ; $\Delta v_{1/2}^{1160} \approx \Delta v_{1/2}^{1210} \approx 23-24 \text{ см}^{-1}$). Естественно предположить, что такое выравнивание параметров является характерным признаком предразрывного состояния пленок ПТФЭ.

Данные, представленные в табл. 2, относятся к случаю, когда $E \perp z$ (поворот пленки в плоскости на 90°). При такой ориентации пленок все

Таблица 1

Спектроскопические характеристики ИК-полос ПТФЭ, измеренных при условии $E \parallel z$

L	v_{\max}	$\alpha_{\max} \cdot 10^{-3}$	$\Delta v_{1/2}$	$A \cdot 10^{-5}$
1,00	1160	30,5	10	9,58
	1210	12,7	24	9,57
1,19	1160	18,0	11	6,22
	1208	8,0	24	6,03
1,28	1160	12,5	14	5,50
	1215	7,0	25	5,50
1,33	1160	9,0	16	4,52
	1210	6,0	23	4,33
1,50	1160	5,8	23	4,15
	1215	5,5	24	4,14

Таблица 2

Спектроскопические характеристики ИК-полос ПТФЭ, измеренных при условии $E \perp z$

L	v_{\max}	$\alpha_{\max} \cdot 10^{-3}$	$\Delta v_{1/2}$	$A \cdot 10^{-5}$
1,00	1155	16,0	20	10,05
	1210	12,0	24	9,04
1,19	1155	16,0	21	10,55
	1210	12,0	24	9,04
1,28	1155	16,0	21	10,55
	1213	12,0	24	9,04
1,33	1158	16,0	21	10,55
	1210	12,0	24	9,04
1,50	1155	16,0	21	10,55
	1210	10,5	32	10,55

характеристики ИК-полос ПТФЭ оказываются мало чувствительными к степени вытяжки пленок. Действительно, как видно из данных табл. 2, только при максимальной вытяжке ($L=1,5$) происходит некоторое изменение контура и падение интенсивности полосы с максимумом при $v=1210 \text{ см}^{-1}$. Однако интегральная интенсивность этой полосы изменяется весьма незначительно, причем в сторону среднего значения \bar{A} . Таким образом, анализ спектров $\alpha(v)$ ориентированных пленок ПТФЭ свидетельствует о наличии отчетливой, хотя и весьма сложной, корреляции между структурой и ИК-спектрами этого полимера.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 1, 2, были использованы для расчета параметров ориентации ($\gamma_0, \cos^2 \gamma_0$) макромолекул в пленках ПТФЭ. Расчет проводили на основе модели частичной осевой ориентации, хорошо зарекомендовавшей себя ранее [5, 12, 14, 19]. В рамках этой модели связь между величиной $D_{x,z}$ дихроичного отношения ИК-полос и параметром ориентации S имеет вид [5]

$$D_{x,z} = \frac{\sin^2 \theta + S}{2 \cos^2 \theta + S}, \quad (1)$$

где θ — угол между дипольным моментом перехода M и осью макромолекулы.

В приближении адекватного расположения макромолекул относительно оси z вытяжки пленки параметр ориентации S связан с углом γ_0 простым соотношением [5, 12, 14]

$$S = \frac{2(1 - \cos^2 \gamma_0)}{3 \cos^2 \gamma_0 - 1}, \quad (2)$$

где γ_0 имеет смысл угла преимущественной ориентации макромолекул относительно выбранного направления.

Согласно лит. данным [6], полосы ПТФЭ с максимумами при $\nu_{\max} = 1155 \text{ см}^{-1}$ и 1210 см^{-1} имеют одинаковую природу: каждая из них обусловлена валентными колебаниями CF_2 -групп и относится к симметрии типа E_1 , т. е. в том и в другом случае дипольные моменты перехода M образуют с осью макромолекулы угол θ , равный 90° . Учитывая это обстоятельство и решая совместно уравнения (1) и (2), нетрудно получить выражение, удобное для определения параметров ориентации макромолекул в пленках ПТФЭ

$$\cos^2 \gamma_0 = \frac{2D_{x,z} - 1}{2D_{x,z} + 1}, \quad (3)$$

В расчетах по формуле (3) мы использовали значения $D_{x,z}$, вычисленные на основе интегральных интенсивностей \bar{A}_x и \bar{A}_z , полученных путем усреднения соответствующих значений A для полос с $\nu_{\max} = 1155$ и 1210 см^{-1} (табл. 1, 2). Рассчитанные таким образом параметры ориентации ($\cos^2 \gamma_0$ и γ_0) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры ориентации макромолекул в пленках ПТФЭ, определенные по дихроизму ИК-полос

L	$\bar{A}_x \cdot 10^{-6}$	$\bar{A}_z \cdot 10^{-6}$	$D_{x,z}$	$\cos^2 \gamma_0$	$\gamma_0, \text{град}$
1,00	9,55	9,58	1,00	0,43 *	49
1,19	9,80	6,13	1,60	0,52	44
1,28	9,80	5,50	1,78	0,56	42
1,33	9,80	4,43	2,21	0,63	37
1,50	10,55	4,15	2,54	0,67	35

* Экстраполяция.

Обработка данных табл. 3 по методу наименьших квадратов показывает, что между параметрами ориентации $\cos^2 \gamma_0$ и степенью вытяжки L существует линейная зависимость

$$\cos^2 \gamma_0 = 0,49L - 0,06 \quad (4)$$

с коэффициентом корреляции $r=0,95$.

Если эта зависимость справедлива для любых вытяжек, то полная ориентация ($\cos^2 \gamma_0 = 1$) макромолекул ПТФЭ в пленках толщиной 25 мкм должна произойти при $L \approx 2,0$ или, учитывая релаксацию, при вытяжке пленки в ~ 3 раза. Для некоторых образцов ПТФЭ такие вытяжки, по-видимому, вполне достижимы уже при комнатной температуре [20] (наши образцы не выдерживали таких вытяжек).

Для количественной оценки ориентации макромолекул в пленках ПТФЭ по рентгенографическим данным использовали общепринятую в настоящее время модель статистического распределения макромолекул относительно оси вытяжки [8]. Расчет параметров ориентации $\langle \cos^2 \gamma \rangle$ проводили по формулам [8]

$$\langle \cos^2 \gamma \rangle = 1 - 2 \langle \cos^2 \Phi \rangle \quad (5)$$

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\Phi) \cos^2 \Phi \sin \Phi d\Phi}{\int_0^\pi I(\Phi) \sin \Phi d\Phi}, \quad (6)$$

где $I(\Phi)$ — функция распределения нормалей к данной кристаллографической плоскости, составляющих угол Φ с осью вытяжки пленки z . Вид функции $I(\Phi)$ определялся на основе экспериментальных данных по методике, подробно описанной в работе [8]. Результаты расчета по фор-

мулам (5) и (6) представлены в табл. 4. В этой же таблице для сравнения приведены значения параметров ориентации, полученные из анализа ИК-спектров ПТФЭ.

Сопоставление значений $\cos^2 \gamma$, найденных нами из ИК-спектров и рентгенографических данных, показывает, что они почти не отличаются друг от друга. Это обстоятельство заслуживает, на наш взгляд, самого серьезного внимания, поскольку известно, что рентгенографические данные несут информацию о структуре вещества в объеме, а данные ИК-спектроскопии отражения (НПВО) — о структуре вещества в поверхностном слое. Хорошее соответствие этих данных друг другу можно объяснить

Таблица 4

Параметры ориентации макромолекул в пленках ПТФЭ,
определенные по рентгенографическим и
спектроскопическим данным

L	$\cos^2 \gamma$	γ , град	$\cos^2 \gamma$	γ , град
	рентген		ИК-спектр НПВО	
1,00	0,48	46	0,43	49
1,19	0,55	42	0,52	44
1,28	0,57	41	0,56	42
1,33	0,58	40	0,63	37
1,50	0,65	36	0,67	35

либо тем, что структуры глубинных и поверхностных слоев исследованных нами пленок ПТФЭ, толщина которых всего 25 мкм, не слишком сильно различаются, либо достаточно большой глубиной проникновения света в образец в условиях НПВО. В настоящее время принято считать [9, 21, 22], что при измерении спектров НПВО в ИК-области глубина проникновения света в образец составляет несколько микрон.

Таким образом, вся совокупность полученных данных свидетельствует о том, что величина $\cos^2 \gamma$ является важной количественной характеристикой полимера и может быть достаточно надежно определена как по рентгенографическим данным, так и по дихроизму ИК-полос, обусловленных валентными колебаниями в макромолекулярной цепи.

Авторы благодарят Н. Г. Бахшиева, Е. В. Бернштейн, М. Е. Юдовича за постоянный интерес и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А. Структура и механические свойства полимеров. М.: Наука, 1979. 451 с.
2. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978. 544 с.
4. Гуль В. Е., Кулезнег В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972. 352 с.
5. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 355 с.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 94 с.
8. O'Brien J., McBrierty V. J. Proc. Roy. Irish Acad. A, 1975, v. 75, № 25, p. 331.
9. Золотарев В. М., Лыгин В. И., Таравевич В. Н. Успехи химии, 1981, т. 50, № 1, с. 38.
10. Кураева Л. Н., Гольденберг А. Л., Сайдов Г. В., Золотарев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 241.
11. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Золотарев В. М. Оптика и спектроскопия, 1978, т. 45, № 1, с. 104.
12. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Барбанель Л. Ю. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1418.
13. Бронников С. В., Веттегрен В. И., Коржавин Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 97.
14. Бернштейн Е. В., Барбанель Л. Ю., Сайдов Г. В. В кн.: Химия и физика твердого тела. Ч. II. Л., 1980, с. 87. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, Деп. № 870 ХП-Д80.

15. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Спевак Н. В., Юдович М. Е. Рукопись деп. в ВИНТИИ. М., Деп. № 1721-80.
16. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 136 с.
17. Яцимирский К. Б., Малькова Т. В. Ж. неорган. химии, 1961, т. 6, № 1, с. 2590.
18. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
19. Юдович М. Е., Сайдов Г. В. Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, № 5, с. 916.
20. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1967. 462 с.
21. Ионина Н. В., Нельсон К. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, № 3, с. 500.
22. Стаськов Н. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Минск; Ин-т физики АН БССР, 1980. 18 с.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
29.IX.1982

**MEASURING THE CHAIN ORIENTATION PARAMETER
IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILMS FROM IR-DICHROISM
AND X-RAY DATA**

Barbanel L. Yu., Zhuravlyov I. P., Saidov G. V.

Summary

Chain orientation parameters in PTFE films, subjected to various strains, were determined from the dichroic bands on IR-spectra and X-ray data. For PTFE films 25 mkm thick the predominant chain orientation in surfacial layer (reflection) was shown to be actually the same as in the bulk of the film.