

УДК 541.64:539.199

ОРИЕНТАЦИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ВЫТЯНУТЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 2005 г. Н. И. Стаськов, И. В. Ивашкевич

Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова
212022 Могилев, ул. Космонавтов, 1

Поступила в редакцию 19.07.2004 г.

Принята в печать 26.05.2004 г.

Исследованы типы распределения бензольных колец в макромолекулах вытянутых промышленных волокон и пленок из ПЭТФ. Установлено, что в вытянутых волокнах ПЭТФ реализуется частичная ориентация осей сегментов молекул вдоль оси вытяжки, а пленки, вытянутые в двух взаимно перпендикулярных направлениях, обладают совершенной плоскостной ориентацией осей сегментов в плоскости пленки с равновероятным распределением бензольных колец вокруг этих осей.

Как известно [1–3], в случае симметричных ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$) осевой ($0^\circ \leq \beta \leq 54^\circ 44'$) и плоскостной ($54^\circ 44' \leq \beta \leq 90^\circ$) ориентаций (рис. 1), приводящих к эллипсоиду поглощения ($\kappa_z \neq \kappa_x = \kappa_y$), полимерный образец является одноосно-ориентированным с оптической осью z . Тогда ожидаемое дихроичное отношение $D = \kappa_z/\kappa_x$ зависит от двух параметров Ψ и s :

$$D = \frac{2 \cos^2 \Psi + s}{\sin^2 \Psi + s},$$

$$\text{где } s = \frac{2F}{2N - 3F}, \quad N = \int_0^{\pi/2} f(\beta) d\beta,$$

$$F = \int_0^{\pi/2} f(\beta) \sin^2 \beta d\beta.$$

Считается [2], что угол Ψ между моментом колебательного перехода P и осью сегмента O_1O_1 полимерной макромолекулы для любой полосы поглощения в ИК-спектре – постоянная величина, определяющая предельно возможный дихроизм при совершенных осевой ($\beta = 0^\circ$) и плоскостной ($\beta = 90^\circ$) ориентациях. Очевидно, образец не обладает дихроизмом при $\sin^2 \Psi = 2/3$ ($\Psi = 54^\circ 44'$) и $\frac{F}{N} = \langle \sin^2 \beta \rangle = \frac{2}{3}$ ($\beta = 54^\circ 44'$, $s = \pm\infty$). Факторы s , $\langle \sin^2 \beta \rangle$ и другие, характеризующие степень ориентации, определяются $f(\beta)$ – функцией распределения осей O_1O_1 относительно z -направления (ось

волокна или ось, перпендикулярная поверхности пленки). При равновероятном распределении сегментов вокруг оси z или в плоскости xy функция $f(\beta)$ не зависит от угла φ . При получении выражения для ожидаемого дихроизма в работах [1–3] предполагалось, что таким же образом вокруг оси O_1O_1 распределены моменты перехода P , а следовательно, и сами сегменты. Поэтому углы φ и ψ на рис. 1 изменяются от 0 до 2π . Примем во внимание, что при переходе от случайного распределения сегментов к их совершенной симметричной плоскостной ориентации с равновероятным распределением моментов перехода вокруг оси O_1O_1 параметр s изменяется от $-\infty$ до -2 и при

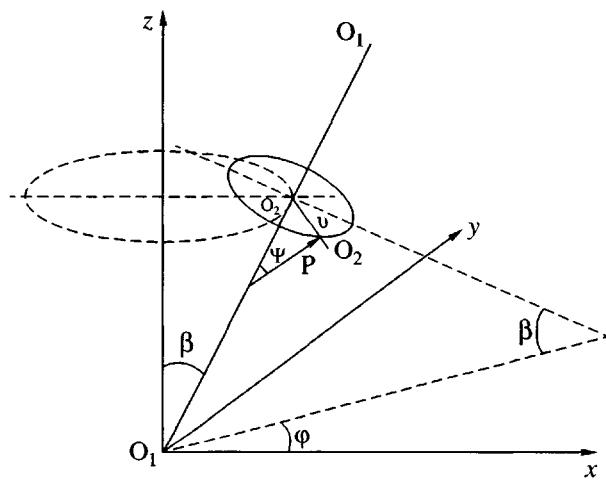


Рис. 1. Схема расположения оси сегмента молекулы O_1O_1 и момента перехода P относительно главных координатных осей xuz .

E-mail: iivashkevich@yandex.ru (Ивашкевич Инна Викторовна).

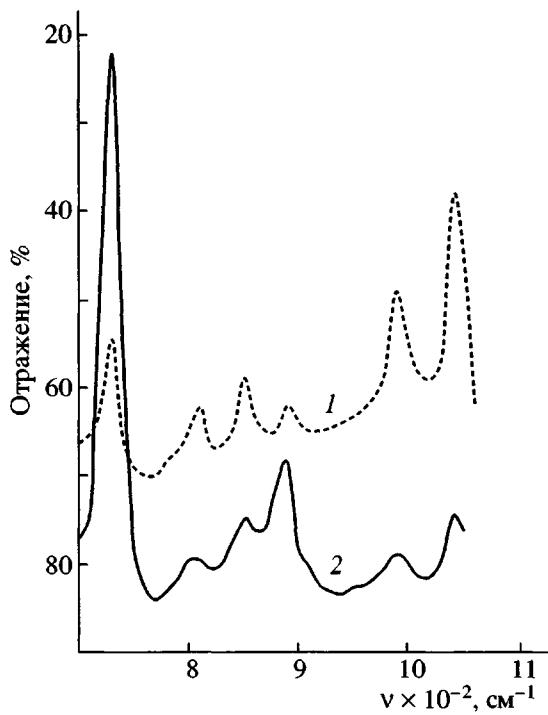


Рис. 2. Спектры МНПВО волокон ПЭТФ: 1 – z -компоненты, 2 – x -компонента.

переходе к совершенной симметричной осевой ориентации от $+\infty$ до 0. Поэтому для π -полос ($0^\circ \leq \Psi \leq 54^\circ 44'$) при осевой ориентации $\infty \geq D \geq 1$, а при плоскостной ориентации дихроичные отношения должны быть заключены между нулем и единицей. Для σ -полос ($54^\circ 44' \leq \Psi \leq 90^\circ$) при плоскостной ориентации ожидаемое дихроичное отношение не меньше единицы и не больше двух, а при осевой – находится в пределах 0–1.

В монографии [4] при обсуждении методики исследования симметричной плоскостной ориентации отмечено, что в пленках ПЭТФ, нативной целлюлозы и других отдельные сегменты могут занимать определенные преимущественные положения. В работе [5] было установлено, что бензольные кольца элементарного звена ПЭТФ стремятся расположиться в плоскости пленки. Очевидно, при таком распределении сохраняется симметричная ориентация бензольных колец относительно оси z . Однако из-за преимущественного распределения моментов перехода угол ψ принимает определенное значение и дихроизм в этом случае может быть больше двух.

Цель настоящей работы – исследование типа распределения бензольных колец в макромолеку-

лах вытянутых образцов промышленных пленок и волокон ПЭТФ. В работе [6] показана плоскостная модель мономерного звена ПЭТФ с моментами перехода ряда полос поглощения, расположенным под углами Ψ к оси O_1O_1 . Момент перехода Р исследуемой полосы поглощения определяет положение оси O_2O_2 (рис. 1). Направление этой оси задается углом ψ относительно плоскости, содержащей ось O_1O_1 и ее проекцию на плоскость xy . Предельные дихроичные отношения в случае симметричной преимущественной плоскостной ориентации ($\psi = \text{const}$) легко оценить из следующих соображений. Для π -полос момент перехода будет перпендикулярным оси z ($\kappa_z = 0$) и $D = 0$, а для σ -полос – параллельным оси z ($\kappa_x = 0$) и $D = \infty$. Таким образом, при совершенной симметричной плоскостной ориентации с равновероятным распределением сегментов относительно оси O_1O_1 и при их преимущественной ориентации дихроизм π -полос изменяется от единицы до нуля. Поэтому по указанным полосам установить наличие преимущественной плоскостной ориентации сегментов невозможно. Только при условии, что измеренное дихроичное отношение σ -полосы с некоторым Ψ больше дихроичного отношения, рассчитанного по выражению $\frac{2\cos^2\Psi - 2}{\sin^2\Psi - 2}$, можно утверждать о наличии преимущественной плоскостной ориентации. В таком случае в спектре пропускания при нормальном падении излучения интенсивность σ -полос должна быть меньшей по сравнению с интенсивностью π -полос.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные волокна ПЭТФ (27.7 текс), вытянутые в 4 раза, и пленки, вытянутые последовательно в двух взаимно перпендикулярных направлениях до толщины 5 мкм. На спектрофотометре UR-20 с использованием германиевого поляризатора отражения были получены s -спектры МНПВО-8 волокон при угле падения 55° , s - и p -поляризованные спектры пропускания пленок при углах падения 0° – 60° и спектры НПВО пленок при углах падения 38° – 56° . Элементы НПВО и МНПВО изготовлены из KRS-5 ($n_1 = 2.38$). Волокна укладывали так, чтобы их ось была перпендикулярна (z -компоненты, рис. 2, спектр 1), а затем параллельна (x -компоненты, рис. 2, спектр 2).

плоскости падения излучения на элемент НПВО восьмикратного отражения.

Из рис. 2 видно, что интенсивность π -полос при 845, 975 и 1020 cm^{-1} в спектре 1 больше интенсивности этих же полос в спектре 2, а интенсивность σ -полос при 730 и 875 cm^{-1} противоположна. Интересно, что в спектре 1 интенсивность полосы при 1020 cm^{-1} больше, чем интенсивность полосы при 730 cm^{-1} , а в спектре 2 – наоборот. Это следовало ожидать при симметричной осевой ориентации осей O_1O_1 в волокнах ПЭТФ.

На рис. 3 приведен спектр пропускания пленки ПЭТФ при нормальном падении s -поляризованного излучения (x – компонента, спектр 1). Если бы плоскости бензольных колец были параллельны поверхности пленки (преимущественная плоскостная ориентация), то распределение интенсивностей полос 730 и 1020 cm^{-1} было бы в какой-то степени похоже как для спектра 1 на рис. 2. В спектре 1 (рис. 3) пленки интенсивность полосы при 730 cm^{-1} сравнима с интенсивностью полосы при 1020 cm^{-1} . При вращении пленки вокруг оси z вид спектров пропускания практически не изменяется. Это указывает на симметричное распределение осей O_1O_1 в плоскости пленки xy ($\kappa_x = \kappa_y$). s - и p -Спектры НПВО пленки при угле падения 54° представлены на рис. 3. При использовании p -поляризованного излучения вклад в поглощение при НПВО вносят дипольные моменты, имеющие проекции на оси z и x . При угле 54° напряженность электрического поля E_{0z} больше, чем E_{0x} [7]. Этим обусловлена слабая (спектр 3) интенсивность π -полос при 845, 975, 1020 cm^{-1} по сравнению с интенсивностью σ -полос при 730 и 875 cm^{-1} . В s -спектре НПВО интенсивность π -полос больше, чем в p -спектрах, а для σ -полос наблюдается обратное соотношение. Это указывает на ориентацию осей O_1O_1 элементарного звена молекулы ПЭТФ в плоскости пленки xy . Сравним интенсивность π - и σ -полос в спектрах пропускания (спектр 1) и НПВО (спектр 2). Относительная

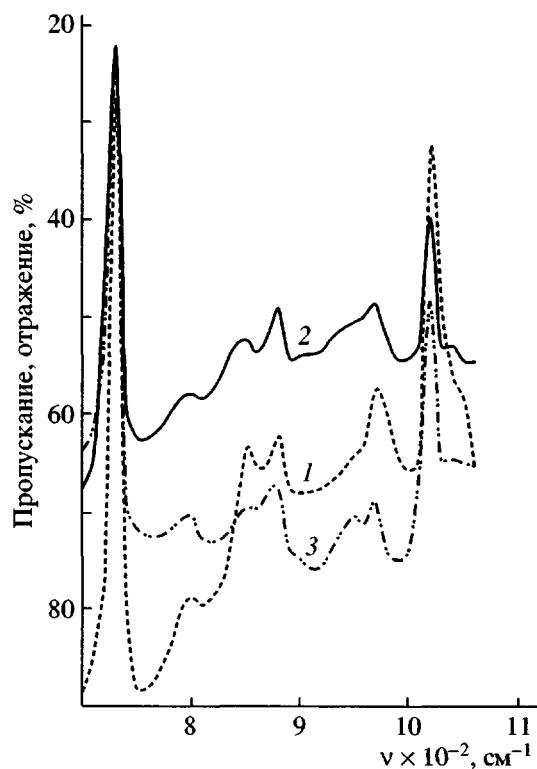


Рис. 3. Спектры пропускания и НПВО пленок ПЭТФ, вытянутых в двух взаимно перпендикулярных направлениях: 1 – спектр пропускания при нормальном падении, 2 – s -спектр НПВО, 3 – p -спектр НПВО.

интенсивность σ -полос в спектрах НПВО больше интенсивности π -полос, в то время как в спектрах пропускания их интенсивность практически одинаковая. Это свидетельствует о более высокой структурной упорядоченности поверхностных слоев пленки относительно ее объема в целом.

Для исследования типа плоскостной ориентации бензольных колец в волокнах и пленках ПЭТФ определяли дихроичные отношения κ_z/κ_x (таблица). Расчет спектров показателей преломления $n_x(v)$ и $n_z(v)$ и поглощения $\kappa_x(v)$ и $\kappa_z(v)$ пленки производили по коэффициентам НПВО для

Спектрально-структурные параметры волокон и пленок ПЭТФ

v, cm^{-1}	Колебание*	$\Psi, \text{град}$	$D_B = \kappa_z/\kappa_x$	D_k	$D_{0B} = 2\operatorname{ctg}^2\Psi$	s	$D_n = \kappa_z/\kappa_x$	$D_{0n} = \frac{2\cos^2\Psi - 2}{\sin^2\Psi - 2}$
730	$\nu_{11}(B_{1u})$	75	0.27	0.25	0.14	0.16	1.8	1.77
1020	$\nu_{18A}(B_{2u})$	20	7.46	7.48	15.09	0.13	0.12	0.12

* Индекс “A” во второй строке указывает на то, что колебание относится к симметричным колебаниям всей цепи.

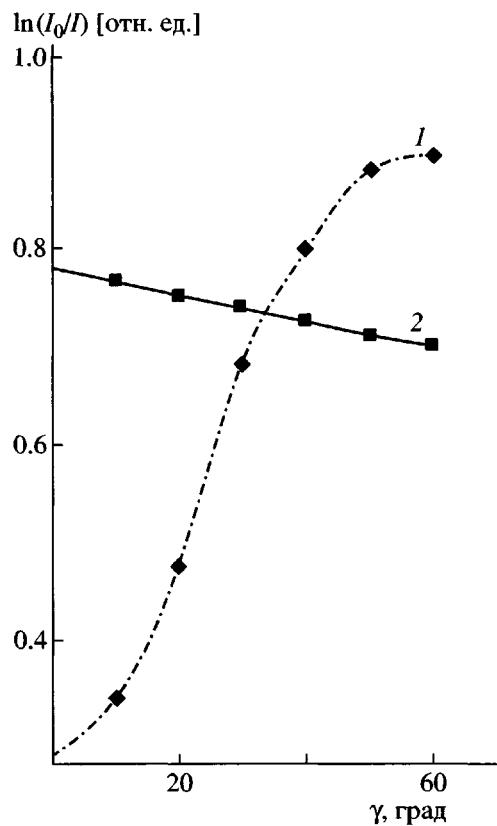


Рис. 4. Зависимости оптических плотностей $\ln(I_0/I)$ от угла падения излучения γ .

слоистой структуры: элемент НПВО–изотропный контактный слой–анизотропная пленка–изотропная подложка [8]. При этом находилась такая пара соответствующих спектров n и k , которые удовлетворяли соотношениям Крамерса–Кронига в области всей полосы поглощения. Для волокон предварительно рассчитывали эффективную толщину [7].

Как видно, измеренный дихроизм волокон D_b удовлетворительно коррелирует с рассчитанным D_k с использованием функции распределения $f(\beta)$ Кратки [2], но почти вдвое меньше предельного D_{0b} . Это указывает на частичную осевую ориентацию. Средний угол ориентации $\langle\beta\rangle$, под которым оси O_1O_1 расположены вокруг оси z , не превышает 20° . Полосы при 730 и 1020 cm^{-1} присутствуют в спектрах ПЭТФ независимо от того, в какой конформации (*транс* или *гош*) находится группа $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Как следствие, фактор ориентации s для обеих полос практически одинаков и отражает общую молекулярную ориентацию в

волокнах ПЭТФ. Измеренный дихроизм пленки ПЭТФ D_n удовлетворительно коррелирует с предельным D_{0n} . При этом наблюдается высокий дихроизм π -полосы, что подчеркивает совершенную плоскостную ориентацию осей O_1O_1 в плоскости пленки. Однако небольшой дихроизм σ -полосы при 730 cm^{-1} свидетельствует о том, что бензольные кольца, как и оси O_2O_2 , равновероятно расположены вокруг оси O_1O_1 . Другими словами, по данным ИК-дихроизма в промышленной пленке ПЭТФ, подвергнутой значительным деформациям, отсутствует преимущественная ориентация бензольных колец относительно поверхности пленки. Так как для полосы при 730 cm^{-1} $\kappa_z > \kappa_x = \kappa_y$ (эллипсоид поглощения вытянут по оси z), а для полосы при 1020 cm^{-1} $\kappa_z < \kappa_x = \kappa_y$ (эллипсоид поглощения сжат по оси z), при наклонном падении p -поляризованного излучения на пленку ПЭТФ интенсивность σ -полосы возрастает, а π -полос – уменьшается с увеличением угла падения от 0° до 60° (рис. 4). Такая закономерность наблюдается как в случае совершенной симметричной плоскостной ориентации осей O_1O_1 сегментов полимерных цепей, так и при преимущественной ориентации самих сегментов (осей O_2O_2).

Таким образом, в вытянутых промышленных волокнах ПЭТФ реализуется симметричная частичная ориентация осей сегментов вдоль оси вытяжки; пленки ПЭТФ, вытянутые в двух взаимно перпендикулярных направлениях, обладают совершенной плоскостной ориентацией осей сегментов, однако плоскость бензольных колец макромолекул не лежит в плоскости пленки.

Для определения типа ориентации в полимерном образце необходимо оценить предельный дихроизм и сравнить его с величиной измеренного дихроичного отношения.

При исследовании параметров эллипсоида поглощения вытянутых полимерных пленок и волокон использование спектроскопии НПВО и МНПВО предпочтительнее по сравнению со спектроскопией пропускания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новак И.И., Веттегренъ И.И. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 706.
2. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
3. Бартенев Г.М., Валишин А.А. // Механика полимеров. 1970. № 6. С. 979.
4. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966.
5. Lapersonne P., Bower D.L., Ward J.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 6. P. 1266.
6. Стаськов Н.И., Гусев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 8. № 7. С. 1654.
7. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
8. Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. // Вестник МГУ им. А.А. Кулешова. 2004. Т. 19. № 4. С. 151.

Orientation of Benzene Rings in Macromolecules of Stretched Poly(ethylene terephthalate) Samples

N. I. Stas'kov and I. V. Ivashkevich

*Kuleshov Mogilev State University,
pr. Kosmonavtov 1, Mogilev, 212022 Belarus*

Abstract—Various types of distribution of benzene rings in macromolecules of stretched commercial PET fibers and films were studied. It was found that stretched PET fibers show a partial orientation of axes of molecular segments along the direction of stretching, whereas films stretched in two mutually perpendicular directions are characterized by perfect planar orientation of axes of segments in the film plane and by equally probable distribution of benzene rings about the above axes.