УДК 539.2

ХИМИЯ

н. г. мальцева, в. б. стрюков, э. г. розанцев

О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛАТА НА ЕГО СТРУКТУРНУЮ ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 IX 1971)

Известно (¹⁻³), что механические и другие физические свойства полимера зависят от образующихся в них надмолекулярных структурных образований. При этом существенное влияние на эти свойства оказывают не только форма и размеры надмолекулярных образований, но и строение и упаковка образующих их мелких структурных единиц. В настоящей работе

установлена взаимосвязь между молекулярновесовым распреде-(м.в.р.) полиэтилентелением рефталата и его структурной полидисперсностью. М.в.р. является специфическим параметвысокомолекулярных DOM COединений и изучение его влляния на физические характеристики полимерных материалов представляет значительный научный и практический интерес.

Ранее нами было показано, что изучение вращательной подвижности стабильных импноксильных радикалов (спиновый





зонд (*)) может быть эффективно использовано для выяснения различий микроструктуры ориентированных и не ориентированных полимеров (⁵). Этот метод и был выбран для установления взаимосвязи между м.в.р. и структурной полидисперсностью полнэтилентерефталата. Для сравнения нами было проведено исследование образцов методом электронной микроскопни. При этом использовались образцы с одинаковой удельной вязкостью (0,28) и средним молекулярным весом, но различным м.в.р. $u_1 = 1,644; u_2 = 1,074$ ($u = \overline{M_x} / \overline{M_n}$). Плотности обоих образцов практически совпадали $\rho = 1,37$ г/см³ (аморфный полимер).

Диференциальные кривые м.в.р. исследуемых образцов (рис. 1) получены обработкой интегральных кривых турбидеметрического титрования (⁶). В работе использовали стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (⁷), который вводили в раствор полимера. Концентрация радикала в полимере составляла $\sim 2 \cdot 10^{16}$ спин/см³. Для прогедения исследований были приготовлены образцы полимерных пленок (толщиной порядка 0,003 мм), нанесением капли раствора полимера на стекло с последующим испарением растворителя (фенол-тетрахлорэтан 1:1).

Различие в структуре пленок с разным м.в.р. наиболее ярко проявилось в процессе кристаллизации образцов после их изотермического прогрева в одинаковых условиях. Для устранения возможности поверхностных эффектов приготовленные пленки промывались *н*-гептаном. Спектры э.п.р. радикала до прогрева и после изотермического прогрева пленок снимались на радиоспектрометре ЭПА-2 (λ 3 см). Для изучения микроструктуры исследуемых образцов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) был применен метод электронной микроскопии. При помощи электронного микроскопа УЭМВ-100А были изучены поверхности свежих сколов (⁸) образцов полимера с различным м.в.р., выдержанных при разных температурах под вакуумом.

Заметного различия в плотностях между образцами с разным м.в.р. не отмечено ни до, ни после прогрева. В то же время обнаружено, что преобразование структуры ПЭТФ при кристаллизации в образцах с узким и широким м.в.р. идет совершенно различно.

Спектр э.п.р. радикала в образцах аморфных пленок с различными м.в.р. показан на рис. 2 (a, b). Спектры свидетельствуют о наличии двух областей вращения радикала, с резко различающимися коэффициентами вращательной диффузии радикала $(D_{\rm sp})$. Сигнал медленных вращений $(D_{\rm sp} \leq 10^6 \, {\rm cek^{-1}})$ отвечает радикалам, динамика вращения которых определяется подвижностью полимерных макромолекул в аморфных областях (⁴). Сигнал быстрых вращений радикала, один из компонентов которого показан стрелками (рис. 2a, b), имеет очень слабую интенсивность и отвечает радикалам, находящимся, по-видимому, в микропустотах. Однако различие в сигналах э.п.р. в образцах с разными м.в.р. незначительно. Сильнее эта



Рис. 2. Спектры э.п.р. радикалов в образпах ПЭТФ при 20°С. а, б— аморфные образцы, и = 1,644 п а = 1,074 соответственно; в, г — те же образцы после прогрева при 115° в течение 2 час м.в.р. неона инемыно. Самынос эта разница проявилась после кристаллизации образцов (рис. 2*e*, *e*). В обоих образцах интенсивность узкого сигнала возросла, причем в образцах с широкими м.в.р. значительно сильнее, чем в образцах с узким м.в.р.

Для более надежной интерпретации спектров э.п.р. радикала нами были получены спектры я.м.р. аморфных и кристаллических образцов, которые оказались близкими друг к другу и состоящими из одной широкой линии $\delta H pprox 8 \mathfrak{s}$ $(T = 293^{\circ} \text{ K})$, что согласуется с известными данными (⁹) и, в частности, свидетельствует о низкой подвижности полимерных макромолекул. Этим и объясняется заторможенность движений радикала, зажатого среди слабоподвижных макромолекул, и отнесение сигнала быстрых вращений к радикалам, находящимся в микропустотах. Быстрые вращения радикалов в об-

разцах с широким м.в.р. характеризуется временем корреляции $\tau_c \sim 2 \cdot 10^{-9}$ сек. или коэффициентом вращательной диффузии $D_{\rm BP}' = -1 / \sigma \tau_c = 8 \cdot 10^{+7}$ сек⁻¹. В то же время для быстро вращающихся радикалов в образцах с узким м.в.р. $\tau_c \simeq 5 \cdot 10^{-9}$ сек. и $D_{\rm BP}' \simeq 3 \cdot 10^7$ сек⁻¹.

Оценки времени корреляции τ_{2} сделаны нами по результатам работы (¹⁰), поскольку вращения радикала (рис. 2) попадают в область неприменимости теории возмущений. Из анализа рис. 2 можно сделать вывод, что быстро вращающиеся радикалы в кристаллических пленках ПЭТФ с широким м.в.р. движутся более чем в 2 раза быстрее, чем в аналогичных пленках ПЭТФ с узким м.в.р. Отношение $D_{\rm sp}'/D_{\rm sp}'' \sim 2,6$ в образцах с разным м.в.р. может быть принято в качестве характеристики степени разрыхления



Рис. 3. Электронномикроскопические фотографии (55000 ×) образцов полиэтилентерефталата с разным м.в.р., выдержанных при 115° С в течение разного времени. а, б — образцы с и = 1,644 и и = 1,074, прогретые 2 часа, в, г — те же образцы, прогретые 4 часа



Рис. 1. Структура пленок пироуглерода, полученных из метана при 1000° С. a — на кварце, 760 тор, l = 100 Å; $\delta - z$ — на платипе, 760 тор, l толщина пленок 110, 280 и 2000 Å соответственно; ∂ , e — на платипе: ∂ — 100 тор, l = 130 Å; e — 20 тор, l = 100 Å

структуры. Эти результаты приводят к заключению, что в процессе кристаллизации в пленках с широким м.в.р. произошло возникновение заметного количества дефектных микропустот, в которых находится радикал. Повидимому, размер микропустот соизмерим с размером радикала ~10 Å. Этот же процесс в пленках с узким м.в.р. гораздо менее выражен.

Для подтверждения связи вращательной подвижности радикала в кристаллических полимерах с различием в надмолекулярной структуре и выяснения влияния м.в.р. на образование надмолекулярных структур полимера нами были проведены электронномикроскопические исследования поверхности свежих сколов гранул ПЭТФ после предварительной изотермической обработки.

Исследования проводились на разных глубинах кристаллизации при разных температурах. Наиболее характерные электронномикроскопические фотографии приведены на рис. З. Из рис. За видно, что на ранних стадиях кристаллизации (115°, 2 часа) различие в надмолекулярной структуре в образцах с разными м.в.р. незначительно, хотя в полимере с широким м.в.р. уже угадывается начало образования крупных неоднородностей. При более глубоких стадиях (рис. 3e, 115°, 4 часа) отчетливо видно, что в образце с нироким м.в.р. процесс кристаллизации сопровождается возникновением неоднородных по величине кристаллических глобулярных образований, причем преобладают редкие неравномерные крупные глобулы на фоне мелких, в образцах же с узким м.в.р. преобладают равномерные мелкие глобулы (к сожалению, получить данные о глубоких стадиях кристаллизации при помощи спинового зонда мы пока не смогли, ибо при прогреве в течение длительного времени при повышенных температурах радикалы рекомбинируют). При дальнейшей кристаллизации микрофотографии показывают возникновение микрофибрилл длиной до нескольких микрон в образцах с широким м.в.р. и преимущественно равномерную глобулярную структуру в образцах с узким м.в.р. Структурная гетерогенность, наблюдаемая при кристаллизации образцов с широким м.в.р., обусловлена, очевидно, полимолекулярностью исследуемого образца. В образцах с узким м.в.р. (рис. 3г) предпочтительным оказывается возникновение уплотненных равномерных глобул, т. е. процесс кристаллизации-уплотнения оказывается локализованным. По-видимому, процесс кристаллизации такого жесткоденного полимера как полиэтилептерефталат с самого начала сопровождается возникновением микроскопических разрывов сплошности дефектных микропустот масштаба 10 А, причем этот процесс гораздо более заметен в образцах с широким м.в.р. При этом различие в микронеоднородностях структуры размерами ~10 Å в полиэтилентерефталатах с различной иолидисперсностью, по крайней мере на ранних стадиях кристаллизации, проявляется более сильно, чем различие в надмолекулярных структурах с масштабом доли микрона.

В заключение авторы выражают благодарность М. К. Маковой за снятие спектров я.м.р.

Ипститут химической физики Академии наук СССР Курский комбинат химического волокиа

Поступило 14 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Каргин, Г. А. Слопнмский, Краткие очерки по физико-химин полимеров, Изд. 2-е, М., 1967. ² Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., № 12, 2703 (1968). ³ Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, М., 1966. ⁴ В. Б. Стрюков, В кп. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, М., 1970, стр. 149. ⁵ В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцевидр., ДАН, 190, № 4 (1970). ⁶ Н. Г. Мальцева, И. Ф. Тибанов, Э. М. Айзенштейн, Хим. волокна, № 1, 26 (1974). ⁷ С. Н. Журков, В. А. Марихипидр., Высокомолек. соед., 4, 282 (1962). ⁸ Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2187. ⁹ И. Я. Слоним, А. И. Любимов, Ядерный резонанс в полимерах, М., 1966. ¹⁰ А. В. Лазарев, В. Б. Стрюков, ДАН, 197, 627 (1971).