

Physikalische Charakterisierung von Poly-(äthylenglykol-terephthalat) [*]

VON DR. P. G. SCHMIDT UND DR. F. P. GAY

FILM DEPARTMENT, E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., INC., WILMINGTON, DELAWARE (USA)

Durch Trennung der struktur- und orientierungsabhängigen Anteile der Banden im Infrarot-Spektrum des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) gelingt es, Aussagen über den Gehalt an gauche- und trans-Konformation im Äthylenglykol-Teil der amorphen Bereiche zu machen.

Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften eines hochmolekularen Stoffes können richtig nur verstanden werden, wenn man die molekularen Prozesse, Konfigurationen und Phasenbereiche kennt. Diese Auskunft war bisher für Poly-(äthylenglykol-terephthalat) nicht im wünschenswerten Maße erhältlich. Einzelne Aspekte der Struktur dieses Polymeren sind untersucht worden, und röntgenanalytische Arbeiten haben ein gutes Bild des kristallinen Anteils vermittelt. So können wir die Elementarzelle und die Atomanordnung des Polymeren mit zufriedenstellender Genauigkeit beschreiben. Da die Röntgenreflexe den Ebenen der Elementarzelle zugeordnet sind, kann man den Einfluß verschiedener Behandlungen auf die kristallinen Bereiche des Polymeren verfolgen. *Heffelfinger* [1] hat über das Verhalten des kristallinen Teils bei der Orientierung des Polymeren berichtet. Die Kristallinität, d. h. der Bruchteil des Polymeren, der im kristallinen Zustand vorliegt, kann mit klassischen Methoden bestimmt werden. Wenn man schließlich noch die Kleinwinkelstreuung heranzieht, um Aufschluß über die Größenverteilung der „Kristalle“ zu erhalten, so hat man einen recht guten Einblick in das Verhalten in der kristallinen Phase.

Nachdem man so etwa die Hälfte des Polymeren kennt, sollte es nicht schwierig sein, den Rest zu charakterisieren. Dies ist aber leider nicht der Fall. Der Rest des Polymeren ist amorph, besitzt keine ausgedehnte Ordnung, und man muß sich daher auf eine Methode verlassen, die Atomgruppen und ihre Umgebung bestimmt, nämlich die Spektroskopie.

Die Ergebnisse IR-spektroskopischer Studien [2] und von Untersuchungen über die kernmagnetische Resonanz [3] des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) kann man folgendermaßen zusammenfassen: Die Zuordnung der Absorptionsbanden ist sicher. Der Zusammenhang zwischen dem Dichroismus im Infraroten und der Orientierung ist nicht zufriedenstellend geklärt [4]. Die von

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 11. April 1962 in Bad Nauheim.

[1] C. J. Heffelfinger u. R. L. Burton, *J. Polymer Sci.* 52, 289 (1960).

[2] Siehe z. B. C. Y. Liang u. S. Kremm, *J. molecular Spectroscopy* 3, 554 (1959); W. W. Daniel u. R. E. Kitson, *J. Polymer Sci.* 33, 161 (1958); A. Miyake, *ibid.* 38, 479 (1959).

[3] G. Farrow, J. McIntosh u. J. M. Ward, *Makromolekulare Chem.* 38, 147 (1960).

[4] R. G. J. Miller u. N. A. Willis, *J. Polymer Sci.* 19, 485 (1956).

der Kristallinität abhängigen Banden liefern nicht dieselben Kristallinitätswerte, die man durch Röntgenanalyse oder Dichtemessungen erhält. Der Einfluß der Orientierung auf die molekulare Struktur ist unklar.

Theorie der Absorptionsspektren

Der Bruchteil eines monochromatischen Strahles, der beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium verloren geht, hängt von der Absorptionswahrscheinlichkeit und von der Menge des absorbierenden Materials auf seinem Weg ab, vorausgesetzt, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt. Dies trifft auch für polarisierte monochromatische Strahlung zu, solange das absorbierende System optisch isotrop ist. Wir bezeichnen diese Absorption als strukturabhängig, weil sie davon abhängt, wieviel einer bestimmten Struktur vorhanden ist. In einem polymeren Film wird sie durch die Filmdicke oder die Menge der absorbierenden Substanz beeinflußt. Ändert man beispielsweise durch Tempern die Kristallinität, so ändert sich auch die Intensität der kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbanden.

In einem anisotropen Absorbenten ist die Situation anders. Betrachten wir z. B. die C=O-Valenzschwingung: mit polarisiertem Licht beobachtet man eine starke Absorption, wenn der elektrische Vektor des Lichtes zur Carbonylbindung parallel ist. Steht der elektrische Vektor zur C=O-Bindung senkrecht, so findet man keine Absorption. Orientierte Polymere sind anisotrop.

Welches sind nun die theoretischen Implikationen dieser anisotropen oder orientierungsabhängigen Absorption? Wir verwenden ein Koordinatensystem, dessen Achsen x und y in der Ebene des Films liegen und dessen Achse z dazu rechtwinklig in der „Dicke-Richtung“ steht. Das uns interessierende Übergangsmoment der C=O-Valenzschwingung bildet mit der y-Achse den Winkel γ und mit der x-Achse den Winkel φ . Ist der elektrische Vektor des einfallenden Strahls zur y-Achse parallel, so wird die Absorptionsintensität A_y proportional zur Projektion des absorbierenden Übergangsmomentes M_y auf die y-Achse. Ähnlich werden A_x und A_z hergeleitet. Bildet der elektrische Vektor einen Winkel α mit der y-Achse, β mit der x-Achse und χ mit der z-Achse, so kann die Absorptionsintensität als Funktion von A_x , A_y und A_z ausgedrückt werden. Weil jeder normale

Film eine Unzahl absorbierender Dipole besitzt, muß über alle Konfigurationen integriert werden. Man erhält:

$$A_{\alpha\beta\gamma} = A_y \cos^2\alpha + A_x \cos^2\beta + A_z \cos^2\gamma$$

Diese Beziehung kann als die Gleichung eines Absorptionsellipsoids mit den Achsen

$$1/\sqrt{A_x}, 1/\sqrt{A_y}, 1/\sqrt{A_z}$$

aufgefaßt werden. Wegen der Symmetrieverhältnisse, die durch die Verteilungsfunktion gegeben sind, gilt

$$A_x + A_y + A_z = M^2$$

Daraus läßt sich die Absorptionsintensität der äquivalenten isotropen Kugel berechnen, weil die Summe der drei zueinander rechtwinkligen Absorptionskomponenten gleich M^2 sein muß:

$$3A_o = M^2$$

$$A_o = \frac{A_x + A_y + A_z}{3}$$

Dies hat folgende Bedeutung: A_o ist der strukturabhängige Anteil der Absorptionsbande, d. h. die Absorptionsintensität ohne den orientierungsabhängigen Anteil. Die Quotienten A_x/A_o , A_y/A_o , A_z/A_o oder $A_{\alpha\beta\gamma}/A_o$ werden dann zum Maß für die Anisotropie oder Orientierung des Polymeren.

Anwendung

Wie lassen sich diese Überlegungen verwenden, um Licht auf die molekulare Konfiguration des Poly(äthylenglykol-terephthalates) zu werfen? Zwischen 600 und 1100 cm⁻¹ treten mehrere Banden auf. Von diesen sind die Banden bei 848, 896, 973 und 1042 cm⁻¹ struktur- und orientierungsabhängig. Diese Banden röhren vom Äthylenglykolteil her. Die Banden bei 896 und 1042 cm⁻¹ werden der gauche-Konfiguration, die bei 848 und 973 cm⁻¹ der trans-Konfiguration zugeordnet. Bei 795 und 875 cm⁻¹ treten zwei Banden auf, die nur orientierungsabhängig sind.

Farrow et al. [3] haben die gauche-trans-Besetzungsdichte zu den Übergängen amorph → kristallin in Beziehung gesetzt. Aus Röntgenstudien wurde der Schluß gezogen, daß die trans-Form nur in der kristallinen Phase vorkommt. Die gauche-Form wird der amorphen Phase zugeschrieben. Es wurde zwar behauptet, daß die trans-Form auch in der amorphen Phase auftreten könnte; ein Beweis wurde aber nicht erbracht [5]. Sicher ist hingegen, daß die Kristallinitätswerte, die aus dem trans- und gauche-Gehalt berechnet wurden, nicht mit den Werten übereinstimmen, die sich aus Röntgen- oder Dichteanalysen ergeben [5]. In extremen Fällen wurde sogar ein gleichzeitiges Anwachsen des amorphen sowie des kristallinen Teils beobachtet, was aber natürlich unmöglich ist.

[5] G. Farrow u. J. M. Ward, Polymer 1, 330 (1960).

Die Absorptionsintensitäten A_x und A_y lassen sich direkt messen, weil sie per definitionem in der Filmoberfläche liegen. A_z könnte mit einem Infrarotmikroskop ermittelt werden, jedoch ist diese Methode nicht zufriedenstellend, weil die Daten nur schlecht mit anderen zu vergleichen sind [6]. Wir verfahren daher wie folgt: Die Filmprobe wird zwischen KBr-Halbkugeln gebracht, nachdem sie mit einer transparenten Flüssigkeit (z. B. Nujol) benetzt wurde. Dies ist notwendig, um die hohen Strahlungsverluste zu vermeiden, die von Reflexionen an der Grenzfläche Luft/Polymeres ($\Delta n \approx 0,6$) herrühren. Drehung der Kugel um die x- und y-Achse des Films gibt zwei unabhängige Maße für die Absorption in der Richtung der z-Achse. Zwei Größen müssen bekannt sein: der Brechungsindex entlang der z-Achse und die wahre Länge des Lichtweges. Der äußere Neigungswinkel ist infolge der Lichtbrechung nicht derselbe wie der innere Winkel des Lichtstrahles. Solange wir den Brechungsindex n_z nicht kennen, ist die Filmdicke unbekannt. Drei Gleichungen erlauben es aber, die gewünschten Werte abzuleiten:

1. Rotation um die x-Achse:

$$A'_{\alpha\beta\gamma} = A_y + (A_x - A_y) \sin^2\alpha$$

2. Snelliussches Brechungsgesetz:

$$\sin \alpha' = \frac{n_{yz}}{n_1} \sin \alpha$$

(n_1 = äußerer Brechungsindex, n_{yz} = Brechungsindex im Winkel, den der elektrische Vektor mit der y-Achse bildet).

3. Dicke-Korrektur:

$$A'_{\alpha\beta\gamma} \cdot \cos \alpha = A_{\alpha\beta\gamma}$$

Kombiniert man die drei Gleichungen, so erhält man:

$$A'_{\alpha\beta\gamma} \cdot (1 - \left(\frac{n}{n_{yz}}\right)^2 \sin^2\alpha')^{1/2} = A_y + (A_z - A_y) \left(\frac{n}{n_{yz}}\right)^2 \sin^2\alpha'$$

Diese Gleichung bringt A_z in Beziehung zu experimentell zugänglichen Parametern.

Daß die Methode konsequent ist, kann auf mehrere Weisen gezeigt werden: Erstens ist das Verhältnis der Brechungsindizes $n:n_y$ für eine gegebene Wellenlänge vom Messungswinkel unabhängig (Tabelle 1).

Tabelle 1. Verhältnis der Brechungsindizes $n:n_y$ bei verschiedenen Messungswinkeln

Winkel	1042 cm ⁻¹	973 cm ⁻¹	896 cm ⁻¹	875 cm ⁻¹	848 cm ⁻¹	795 cm ⁻¹
30°	0,955	0,937	0,972	0,989	0,916	0,805
35°	0,925	0,938	0,981	0,954	0,877	0,806
+ 40°	0,905	0,943	0,985	0,985	0,905	0,887
- 45°	0,915	0,934	0,951	0,958	0,915	0,836
Durchschnittswert	0,925	0,938	0,972	0,971	0,903	0,834

Zweitens geben die Werte für n/n_y und n/n_x ein A_z , das ebenfalls vom Neigungswinkel unabhängig ist.

[6] R. Fraser, J. chem. Physics 27, 1511 (1956).

Drittens variieren die strukturabhängigen Komponenten der orientierungsabhängigen Banden linear mit der Filmdicke (Abb. 1).

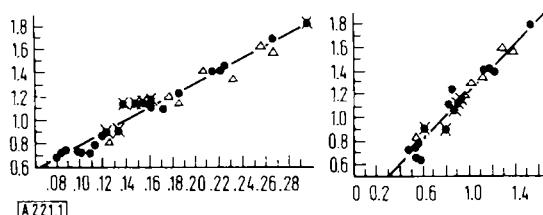


Abb. 1. Änderung der strukturabhängigen Absorptionskomponente A_0 orientierungsabhängiger Banden. (a) 795 cm^{-1} . (b) 875 cm^{-1} .

x Film in einer Richtung verstrekt
Δ Film in zwei Richtungen verstrekt
● Film in zwei Richtungen verstrekt und heiß fixiert.
Ordinate: Filmdicke [mm]
Abszisse: Absorptionsintensität

Gauche- und trans-Struktur

Wir können unsere Aufmerksamkeit nun den gauche-trans-Banden zuwenden, um zu bestimmen, wieviel gauche- und wieviel trans-Struktur vorliegt, und wo sie sich befindet. Abb. 2 zeigt den Wechsel in trans- und gauche-Banden als Funktion vom Streckverhältnis für in einer Richtung gestrecktes Poly-(äthylenglykolterephthalat).

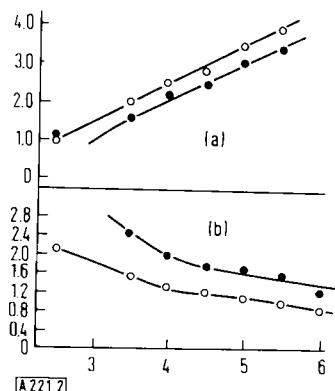


Abb. 2. Gauche- und trans-Struktur in einachsig verstrecktem Poly-(äthylenglykol-terephthalat) in Abhängigkeit vom Streckverhältnis.

(a) trans-Banden
○ = A_0 bei 973 cm^{-1} / A_0 bei 795 cm^{-1}
● = A_0 bei 848 cm^{-1} / A_0 bei 795 cm^{-1}
(b) gauche-Banden
○ = A_0 bei 1042 cm^{-1} / A_0 bei 795 cm^{-1}
● = A_0 bei 896 cm^{-1} / A_0 bei 795 cm^{-1}
Ordinate: Intensitätsverhältnis
Abszisse: Streckverhältnis

Abb. 3 zeigt, wie sich die trans-Banden mit der Kristallinität ändern. Um nun den für einen Film höchstmöglichen trans-Gehalt zu bestimmen, wird auf 100 % Kristallinität extrapoliert. Das entspricht einer Dichte $d = 1,456$ und einem Verhältnis A_0 bei 973 cm^{-1} (trans)/ A_0 bei 795 cm^{-1} (Filmdicke) von 4,45. Auf Grund der Beziehungen zwischen Dichte und Kristallinität kann man das in Abb. 4 wiedergegebene Diagramm zeichnen. T_k

ist der kristalline trans-Gehalt, T_i ist der durch Streckung induzierte trans-Gehalt, G ist die amorphe gauche-Form. Es bleibt ein interessanter Rest: „amorph trans“.

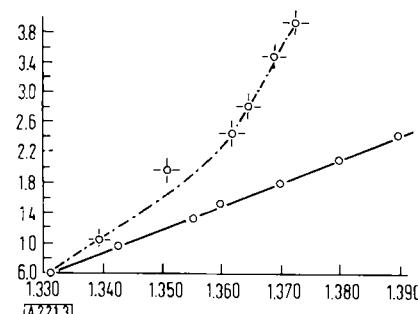


Abb. 3. Intensität der trans-Banden in Abhängigkeit von der Dichte
● - - in einer Richtung verstrecker Film
○ = unverstreckter, heiß fixierter Film
Ordinate: Intensitätsverhältnis; A_0 bei 973 cm^{-1} / A_0 bei 795 cm^{-1}
Abszisse: Dichte [g/cm^3]

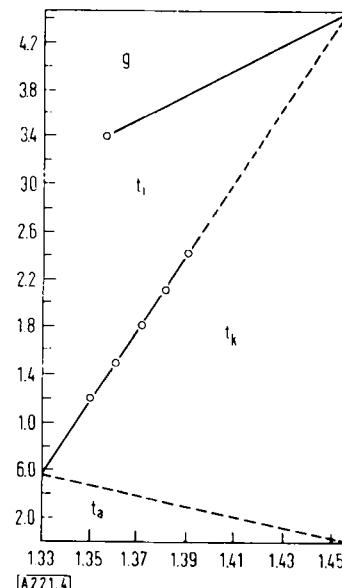


Abb. 4. „Phasendiagramm“ von Filmen aus Poly-(äthylenglykolterephthalat).

g = amorphe gauche-Form
 t_i = induzierte trans-Form
 t_k = kristalline trans-Form
 t_a = amorphe trans-Form
Ordinate: Intensitätsverhältnis; A_0 bei 973 cm^{-1} / A_0 bei 795 cm^{-1}
Abszisse: Dichte [g/cm^3]

Dabei handelt es sich entweder um amorphe trans-Strukturen oder um eine neue kristalline Phase. In diesem Fall hätte der als 100 % amorph angesehene Film schon Kristallite enthalten, die so klein waren, daß sie der Röntgenanalyse entgingen.

Ein Versuch, den „induzierten“ trans-Gehalt zu beweisen, drängt sich auf. Handelt es sich um eine instabile Struktur, so sollte sie durch thermische Relaxation beeinflußt werden. Tabelle 2 zeigt den Einfluß einer kurzen Wärmebehandlung bei 100°C . Sie genügt nicht, um die Dichte oder Kristallinität zu verändern. Hingegen vermindert sich die Intensität der trans-Banden bei 973 und 848 cm^{-1} merklich.

Die Anisotropie eines Filmes in irgendeiner Richtung kann ausgedrückt werden durch Parameter wie A_y/A_0

Tabelle 2. Einfluß kurzer Wärmebehandlung (2 min, 100 °C) auf Dichte und Absorptionsintensität eines 5,5-fach einachsig verstreckten Filmes aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat)

	nicht erhitzt	erhitzt
Dichte [g/cm³]	1,373	1,373
$A_0 973 \text{ cm}^{-1}/A_0 795 \text{ cm}^{-1}$	3,96	2,84
$A_0 848 \text{ cm}^{-1}/A_0 795 \text{ cm}^{-1}$	3,40	3,00
$A_0 1042 \text{ cm}^{-1}/A_0 795 \text{ cm}^{-1}$	1,58	1,74
$A_0 896 \text{ cm}^{-1}/A_0 795 \text{ cm}^{-1}$	1,02	1,118

usw. Die Kenntnis der Orientierung der Übergangsmomente hat nur geringen Wert, wenn wir nicht wissen, wo sie sich im Molekül befinden. Und auch wenn man weiß, welches Moment mit welcher funktionellen Gruppe verknüpft ist, stößt man immer noch auf die Schwierigkeit, daß die Momente je nach ihrer Richtung verschiedenen Wert haben. Ein Beispiel möge dies erläutern:

Ein Molekül Poly-(äthylenglykol-terephthalat) habe ein Übergangsmoment T_{11} parallel zur Kettenachse, ein Moment T_α , das mit der Kettenachse einen Winkel von 45° bildet, und ein Moment T_1 , das rechtwinklig zur Kettenachse steht. Streckt man den Film so, daß die Kettenachse immer näher zur y-Achse kommt, so wachsen für die Übergangsmomente T_{11} und T_α die Werte A_y/A_0 und A_y/A_x während für das Moment T_1 die Werte A_x/A_0 und A_x/A_y wachsen. Wird das Molekül in einem bestimmten Winkel zu den Achsen x, y und z des Koordinatensystems festgehalten und rotiert um seine eigene Achse, so bleiben Momente des Typs T_{11} unverändert, während sich alle Parameter T_α und T_1 ändern werden, ausgenommen das Verhältnis A_x/A_y für T_1 , das von der Rotation unabhängig ist. A_z/A_0 ist für T_1 sehr rotationsempfindlich.

Das heißt: Übergänge des Typs T_{11} sind ideal für das Studium axial ausgerichteter Moleküle, aber wertlos für das Studium uniplanarer Orientierungen. Übergänge des Typs T_α ändern sich je nach Orientierung und Rotation, und die Analyse ist sehr kompliziert. Übergänge des Typs T_1 sind am wertvollsten. A_x/A_y ist charakteristisch für die axiale Ausrichtung, während A_z/A_0 charakteristisch für die uniplanare Orientierung der Moleküle ist.

In dem von uns verwendeten Spektralbereich ist nur die Bande bei 875 cm⁻¹ (Schwingung senkrecht zur Ebene des Benzolringes) vom T_1 -Typ. Alle anderen sind vom Typ T_α . Abb. 5 zeigt das Verhalten der Bande bei 875 cm⁻¹ beim Verstrecken des Filmes.

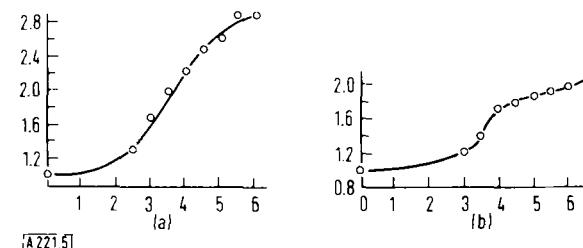


Abb. 5. (a) Axiale und (b) uniplanare Orientierung der Moleküle eines Filmes aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat) in Abhängigkeit vom Streckverhältnis.

Ordinate: (a) Intensitätsverhältnis: A_x/A_y bei 875 cm⁻¹

(b) Intensitätsverhältnis: A_z/A_0 bei 875 cm⁻¹

Abszisse: Streckverhältnis

Das Verhalten des T_α -Übergangs geht aus Abb. 6 hervor. Gezeigt ist das Verhältnis A_y/A_x der Bande bei 975 cm⁻¹.

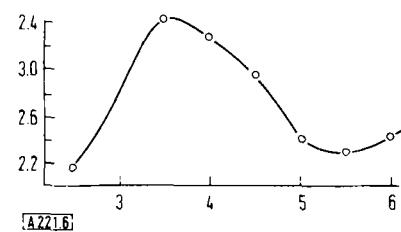


Abb. 6. Verhältnis A_y/A_x bei 975 cm⁻¹ in Abhängigkeit vom Streckverhältnis.

Ordinate: Intensitätsverhältnis

Abszisse: Streckverhältnis

Aus unseren Untersuchungen folgt, daß Poly-(äthylenglykol-terephthalat) nicht einfach kristallin oder amorph ist. Die amorphe Phase besteht aus zwei Teilen, entsprechend der trans/gauche-Isomerie der Äthylenglykol-Einheit. Die Menge der trans-Isomeren in der amorphen Phase hängt stark von der thermischen und mechanischen Behandlung der Probe ab.

Eingegangen am 8. Mai 1962 [A 221]