

УДК 678.01:53+678.675

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ
В ВОЛОКНАХ КАПРОНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

И. И. Новак, В. И. Веттегренъ

Для исследования молекулярной ориентации в полимерных волокнах, в значительной мере связанный с их разрывной прочностью, наряду с методами рентгеноскопии и двойного лучепреломления в последнее время используется ИК-спектроскопия. В сравнении с другими методами последний более предпочтителен, так как он позволяет исследовать ориентацию молекулярных цепей, находящихся в кристаллической и аморфной фазах в отдельности, благодаря появлению специфических полос поглощения, характерных для этих фаз.

Целью настоящей работы является исследование методом ИК-спектроскопии молекулярной ориентации волокон каприна в процессе их деформации.

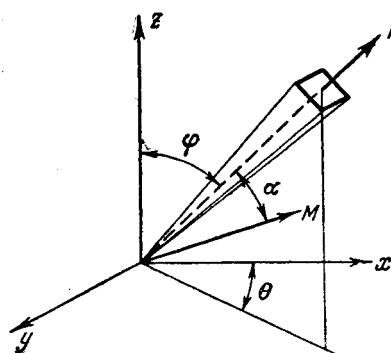


Рис. 1. Ориентация осей молекул
сегментом понимается жесткий участок цепи в виде линейного отрезка, не изменяющий своей конфигурации при ориентации. Пусть α — угол между осью сегмента OP и направлением изменения дипольного момента M . Если электрический вектор E падающего на образец света колеблется параллельно оси Z , то экстинкция элементарного конуса сегментов равна:

$$dk_Z = k_0 (\cos^2 \alpha \cos^2 \varphi + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi) dN, \quad (1)$$

где k_0 — экстинкция поглощающих осцилляторов в одном сегменте при условии, что вектор E параллелен направлению изменения дипольного момента. Заменив в (1) dN через $f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta \cdot N$ и произведя интегрирование, получим:

$$k_Z = N k_0 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\cos^2 \alpha \cos^2 \varphi + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi \right] f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta, \quad (2)$$

где $f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta$ — функция распределения сегментов.

Аналогично найдем экстинкции k_X и k_Y :

$$k_X = N k_0 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\cos^2 \alpha \sin^2 \varphi \cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \alpha}{2} (1 - \sin^2 \varphi \cos^2 \theta) \right] f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta, \quad (3)$$

$$k_Y = N k_0 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\cos^2 \alpha \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + \frac{\sin^2 \alpha}{2} (1 - \sin^2 \varphi \sin^2 \theta) \right] f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta.$$

Из равенств (2) и (3) легко получить:

$$\frac{k_Z - \frac{k_X + k_Y}{2}}{k_X + k_Y + k_Z} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \varphi\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha\right) f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta}. \quad (4)$$

Из теоремы о среднем следует, что

$$\frac{k_Z - (k_X + k_Y)/2}{k_X + k_Y + k_Z} = \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \varphi_Z}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \alpha}\right), \quad (5)$$

где φ_Z — угол между осью Z и некоторым средним направлением ориентированных молекул.

Если в качестве полярной оси вместо OZ выбрать последовательно оси OX и OY , то получим:

$$\frac{k_X - (k_Y + k_Z)/2}{k_X + k_Y + k_Z} = \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \varphi_X}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \alpha}\right), \quad (6)$$

$$\frac{k_Y - (k_Z + k_X)/2}{k_X + k_Y + k_Z} = \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \varphi_Y}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \alpha}\right). \quad (7)$$

Выражения $1 - \overline{\sin^2 \varphi_X}$, $1 - \overline{\sin^2 \varphi_Y}$ и $1 - \overline{\sin^2 \varphi_Z}$ могут быть названы по аналогии с теорией двулучепреломления факторами ориентации F_X , F_Y и F_Z относительно осей X , Y , Z . При переходе полимера из неориентированного состояния в ориентированное они измеряются от 0 до 1.

Таким образом, не зная главного вида функции распределения $f(\theta, \varphi)$, можно при помощи величины поглощения поляризованного ИК-излучения определить величины F_X , F_Y , F_Z для двухосной ориентации молекул в полимере.

В частном случае, при односной ориентации в направлении оси Z соотношение (5) превращается в формулу

$$\frac{R - 1}{R + 2} = \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \alpha}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \varphi}\right),$$

полученную ранее в работе [1].

Здесь R — дихроизм;

$$R = k_Z/k_X = k_Z/k_Y.$$

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование ИК-спектров поглощения волокон капрона производилось в поляризованном свете при помощи специальной микроприставки [2, 3] к спектрометру ИКС-12.

Так как в микроприставке на волокно падает сходящийся конус лучей с углом при вершине $\sim 120^\circ$, то закон Ламберта — Беера, справедливый для параллельного пучка света, в этом случае не выполняется. Поэтому были произведены специальные расчеты по вычислению из данных опыта истинной — оптической плотности D , соответствующей параллельному лучу.

Если направление электрического вектора света E_\perp перпендикулярно оси щели, то истинная оптическая плотность D_\perp совпадает с измеренной на микроприставке.

Для получения истинного значения D_\parallel , когда электрический вектор E_\parallel и ось щели параллельны, необходимо величину оптической плотности,

полученную на микроприставке, увеличить от 0 до 12% при изменении дихроизма $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ от 1 до 10.

Исследование ориентации в волокнах капрона, имевших разные исходные кристалличности ($\chi = 14$ и 34%), производили при помощи полос 1118 и 963 cm^{-1} , связанных с поглощением молекул в аморфной и кристаллической фазах в отдельности. Эти полосы относятся к скелетным колебаниям углеродных атомов в цепи [4—7] и колебаниям группы CONH [4], характеризующимися ранее упомянутыми углами α 0 и 17°. Из данных дихроизма $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ и величин углов α вычислялись факторы ориентации $F = (R - 1) / (R + 2)$ для аморфной и кристаллической частей капрона.

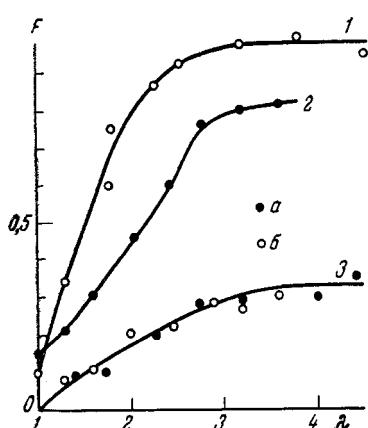


Рис. 2. Зависимость фактора F ориентации макромолекул от степени удлинения λ :

1, 2 — ориентация молекул в кристаллитах при кристалличности $\chi = 14$ и 34% соответственно; 3 — ориентация молекул в аморфной фазе при кристалличности: а — $\chi = 14\%$ и б — $\chi = 34\%$

ет углам φ 8 и 41°. Таким образом, в достаточно вытянутом волокне капрона макромолекулы, находящиеся в кристаллической фазе, почти полностью ориентированы ($F \approx 1$), в то время как макромолекулярные цепочки в аморфной части в большой степени разориентированы.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ориентация кристаллитов зависит от исходной степени кристалличности χ . При равной деформации они ориентированы лучше в волокне с меньшим содержанием кристалличности ($\chi = 14\%$, кривая 1), чем в более закристаллизованном образце ($\chi = 34\%$, кривая 2). Таким образом, большая начальная кристалличность в капроновом волокне препятствует ориентации макромолекул в кристаллической фазе.

Выводы

1. Выведены расчетные формулы для вычисления в общем случае двойной ориентации факторов ориентации F_x, F_y, F_z макромолекулярных цепей в полимере из данных поляризованного ИК-поглощения.

2. Показано, что на всех стадиях удлинения образца значение фактора ориентации F молекул, входящих в кристаллиты, в 2—3 раза больше этой же величины для цепей в аморфной фазе.

3. Обнаружено, что при увеличении начальной кристалличности в невытянутых волокнах ориентация кристаллитов при деформации ухудшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., **28**, 7113, 1958.
 2. И. И. Новак, И. И. Решина, И. Л. Сакин, Оптико-механическая промышленность, 1961, № 11, 18.
 3. И. Новак, Высокомолек. соед., **5**, 1645, 1963.
 4. J. Sandermann, A. Keller, J. Polymer Sci., **19**, 401, 1956.
 5. J. Sandermann, Proc. Roy. Soc., **A232**, 105, 1955.
 6. J. Brown, N. Sheppard, D. M. Simpson, Discuss. Faraday Soc., 1950, № 9, 261.
 7. H. Primas, H. Gunthard, Helv. chem. acta, **34**, 1659, 1953.
-

MOLECULAR ORIENTATION IN CAPRONE FIBERS BY INFRARED SPECTROSCOPY

I. I. Novak, V. I. Vettergren

Summary

Formulas have been derived for calculating the orientation factor F of molecular chains from polarized absorption data on double orientation of a polymer. The orientation of macromolecules in the crystalline and amorphous parts of caprone fibers in relation to their deformation have been investigated. It has been found that molecular chains are much more oriented in the crystalline than in the amorphous phases.