

УДК 541.64:539.4:678.04

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

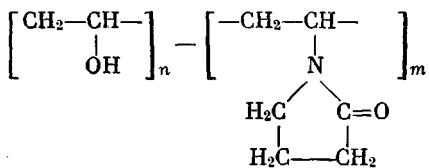
*А. Н. Савицкая, И. Б. Клименко, Л. А. Вольф,
В. Ф. Андросов*

Впервые вопрос о связи разрывной прочности с молекулярной ориентацией цепей в аморфной части полимера был рассмотрен в работе Журкова с сотр. [1] на ориентированных волокнах капрона.

Данную работу проводили с целью установления определенных корреляций между молекулярной ориентацией и прочностными свойствами поливинилового спирта (ПВС) и сополимера винилового спирта с N-винилпирролидоном (СВП).

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили: ПВС (степень полимеризации 1400); СВП



(90 мол.% звеньев с гидроксильной группой и 10 мол.% звеньев с лактамным кольцом, степень полимеризации 1000); механическая смесь ПВС и поливинилпирролидона (ПВС — ПВП) при соотношении концентраций 90% ПВС и 10% ПВП. Полимеры исследовали в виде пленок, полученных обычным их формированием из водных растворов. Молекулярную ориентацию полимерных цепей относительно оси растяжения пленки оценивали по величине дихроичного отношения полос поглощения спектров в ИК-поларизованном свете. Ориентационную вытяжку пленок исследуемых веществ осуществляли в специальном термостатированном приборе и на устройстве контактного локального нагрева конструкции ФТИ [2]. Степень вытяжки l/l_0 изменяли в пределах 1—9; температура вытяжки 130—180°. Спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре ИК-14А в области 700—1800 cm^{-1} , призма из NaCl. Селективный поляризатор (степень поляризации 97%) помещали за выходной щелью монохроматора.

Разрывную прочность пленок с различной степенью вытяжки определяли на специальном динамометре [2] при комнатной температуре. Значения $\sigma_{\text{разр}}$ определяли как средние арифметические из десяти измерений.

Считая, что за прочность полимера ответственны аморфные области [1, 3, 4], мы выбрали для контроля за молекулярной ориентацией в ПВС, СВП и ПВС — ПВП аморфно-чувствительную полосу ПВС 916 cm^{-1} [5—7], связанную с синдио- и аактическими микроучастками цепей. В литературе существует некоторая неоднозначность в отнесении этой полосы: Кримм [8] относит эту полосу к колебаниям $\gamma_r(\text{CH}_2)$, а Тадокоро [9], приводя убедительные экспериментальные данные, связывает эту полосу со скелетными колебаниями цепи.

За косвенную меру степени ориентации мы приняли дихроичное отношение этой полосы $R = D_\perp/D_\parallel$. Интенсивности полос поглощения отсчитывали от базовой линии, проведенной между точками наименьшего наложения полос [10]. Для пленок одинаковой степени вытяжки при одинаковой температуре разброс в определении дихроичных отношений не превышал 5%.

В итоге проведенных исследований получена зависимость дихроичного отношения R от степени ориентационной вытяжки l/l_0 для ПВС, СВП и ПВС — ПВП (рис. 1). Из рис. 1 следует, что значения R , соответствующие

l/l_0 при разных температурах в выбранном интервале температур, ложатся, примерно, на одну прямую. Следовательно дихроичное отношение определяется только степенью вытяжки (в определенном интервале температур). Это свидетельствует о том, что так же как и в работе [11], конечный результат релаксационного процесса ориентации (в исследованном интервале температур) практически не зависит от температуры, при которой производили ориентационную вытяжку. Из рис. 1 видно, что дихроичное отношение для одинаковых степеней ориентационной вытяжки значительно больше у ПВС и ПВС—ПВП, чем у СВП. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что лактамные кольца, введенные в макромолекулу ПВС даже

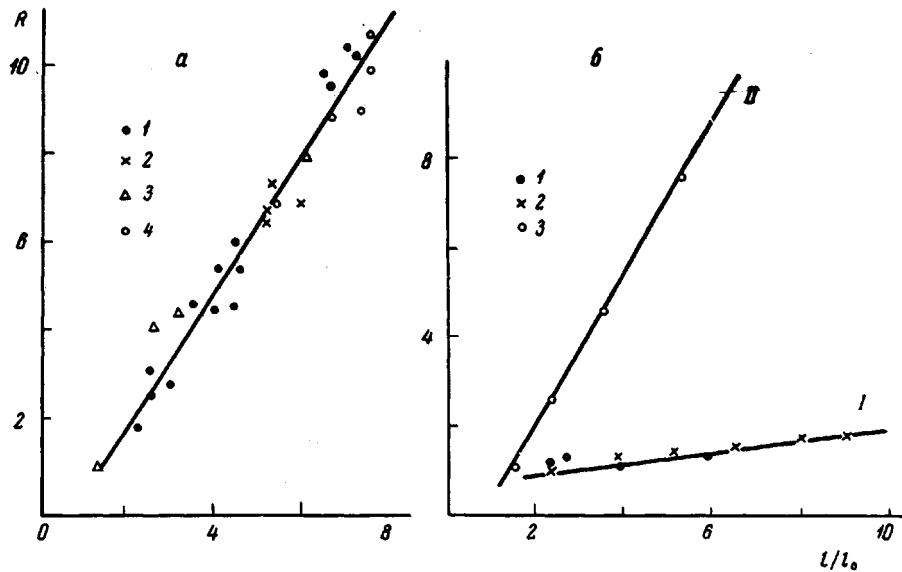


Рис. 1. Зависимость дихроичного отношения полосы 916 см^{-1} от степени ориентационной вытяжки при различных температурах вытяжки:
а — ПВС: 1 — 130, 2 — 140, 3 — 150, 4 — 180° ; б — СВП (прямая I) и ПВС — ПВП (прямая II): 1 — 126, 2 — 150, 3 — 130°

в соотношении, указанном выше, затрудняют ориентацию полимерных цепей и их сегментов вследствие стерических и дипольных препятствий.

На рис. 2 представлена зависимость разрывной прочности образцов от l/l_0 для ПВС, СВП и ПВС—ПВП. При сопоставлении данных, приведенных на рис. 1 и 2, была установлена определенная корреляция между разрывной прочностью и дихроичным отношением R для полосы 916 см^{-1} исследованных полимеров (см. рис. 3). В координатах разрывная прочность — дихроичное отношение для всех исследованных полимеров экспериментальные точки в пределах погрешности укладываются на одну прямую линию, несмотря на большую разницу в абсолютных значениях прочности, получающихся при одинаковых условиях ориентации (температура и степень вытяжки). Дихроичное отношение «кристаллической» полосы 1141 см^{-1} уже при степени вытяжки в 2,5—3 раза становится бесконечно большим. Поэтому изменение разрывной прочности образцов не коррелируется с ходом дихроичного отношения этой полосы. Таким образом, можно предполагать, что прочностные свойства определяются, главным образом, ориентацией полимерных цепей в аморфных областях, и по дихроичному отношению соответствующих полос можно судить о разрывной прочности полимеров, не нарушая целостности образца.

Как известно, процесс ориентации сопровождается изменением структуры полимера [12]. Интересно было выяснить, отличается ли энергия активации процесса разрушения U_0 в формуле Журкова

$$\tau = \tau_0 e^{U_0 - \gamma \sigma / RT} \quad (1)$$

для ПВС и СВП, абсолютные значения разрывной прочности которых отличаются в 5–6 раз. Для этого у предельно ориентированных полимеров из-

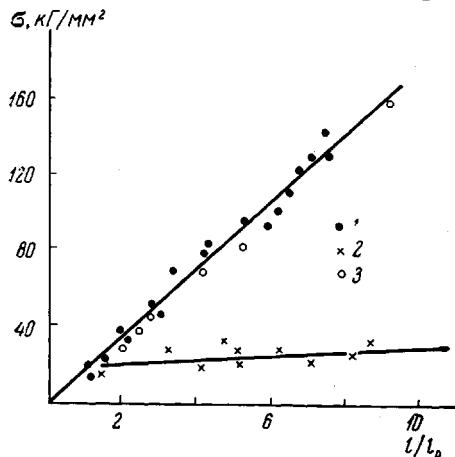


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности от степени ориентационной вытяжки для ПВС (1); СВП (2), ПВС — ПВП (3)

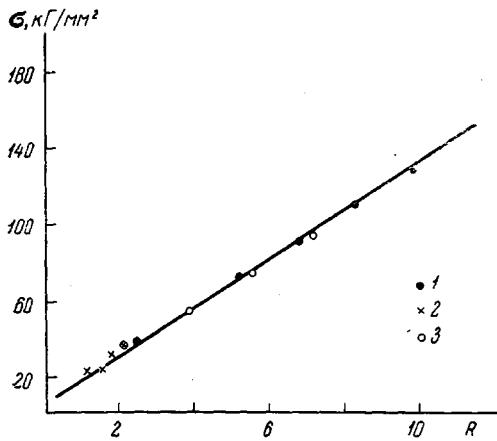


Рис. 3. Соотношение между разрывной прочностью и молекулярной ориентацией цепей (R) для ПВС (1), СВП (2) и ПВС — ПВП (3)

На рис. 4 приведена зависимость $\sigma_{разр}$ от температуры. Экстраполируя прямую до $\sigma = 0$, находим T_0 и определяем U_0 по формуле:

$$U_0 = RT_0 \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3)$$

Структурно-чувствительный коэффициент определяется из наклона прямой по формуле:

$$\gamma = R \frac{\Delta T}{\Delta \sigma} \ln \frac{\tau}{\tau_0} = 0,059 \frac{\Delta T}{\Delta \sigma}$$

Подсчитав U_0 и γ для ПВС, СВП и ПВС-ПВП, мы определили, что в пределах погрешности измерений энергия активации процесса разрушения U_0 одинакова для трех полимеров и равна $31,0 \pm 1,5$ ккал/моль, в то время, как структурно-чувствительный коэффициент γ для СВП значительно больше, чем для ПВС

$$\gamma_{СВП} = 0,44 \text{ ккал/моль} \cdot \text{мм}^2/\text{кГ}; \quad \gamma_{ПВС} = 0,08 \text{ ккал/моль} \cdot \text{мм}^2/\text{кГ}$$

измеряли температурную зависимость прочности при одинаковых временах разрушения: $\tau = 1$ сек.; $\tau_0 = 10^{-13}$ сек. [13].

Из формулы (1) следует, что между прочностью $\sigma_{разр}$ и температурой испытания (T , К) будет выполняться зависимость

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

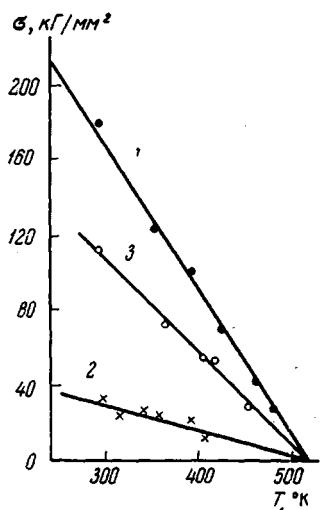


Рис. 4. Температурная зависимость разрывной прочности для ПВС (1), СВП (2) и ПВС-ПВП (3)

Таким образом, разрывная прочность рассмотренных полимеров определяется, в основном, структурно-чувствительным коэффициентом γ , а не изменением энергии активации процесса разрушения (для СВП по сравнению с ПВС).

Авторы приносят благодарность Л. В. Смирнову за обсуждение результатов и Т. Б. Ефремовой и В. М. Позднякову за предоставленные вещества.

Выводы.

1. Проведено сравнение зависимости дихроичного отношения полосы 916 см^{-1} от степени ориентационной вытяжки для пленок ПВС, СВП и ПВС—ПВП. Установлено, что дихроичное отношение для одинаковых степеней ориентационной вытяжки у ПВС и ПВС—ПВП практически одинаковое, а у СВП значительно меньше.

2. Получена зависимость разрывной прочности при комнатной температуре от степени ориентационной вытяжки для ПВС, СВП и ПВС—ПВП.

3. Рассчитана энергия активации процесса разрушения U_0 и структурно-чувствительный коэффициент γ для ориентированных пленок ПВС, СВП и ПВС—ПВП. Установлено, что энергия активации процесса разрушения является практически неизменной, в то время как структурно-чувствительный коэффициент значительно отличается для исследованных полимеров.

4. Сделано предположение, что по дихроичному отношению соответствующих полос можно качественно оценивать разрывную прочность полимеров, не нарушая целостности образца.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттерген, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
2. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
3. С. Н. Журков, А. И. Слудкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
4. Б. М. Гинзбург, Диссертация, 1966.
5. K. Fujii, J. Ukiida, Makromolek. Chem., 65, 74, 1963.
6. Г. И. Дистлер, В. Н. Лебедева, Е. И. Кортукова, Высокомолек. соед., A9, 2076, 1967.
7. В. И. Никитин, Диссертация, 1966.
8. С. Кримм, С. Лянг, Дж. Сатерленд, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
9. H. Tadokoro, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1252, 1959.
10. I. Kobayashi, S. Okajima, A. Narita, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2515, 1967.
11. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, 1967, 591.
12. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
13. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.

ABOUT POSSIBILITY OF STUDIES OF POLYMER STRENGTH BEHAVIOR BY MEANS OF POLARIZATION INFRARED SPECTROSCOPY

A. N. Savitskaya, I. B. Klymenko, L. A. Wolf, V. F. Androsov

Summary

Existence of correlation between molecular orientation and strength behavior in films of polyvinyl alcohol (PVA) and of copolymer of vinyl alcohol and N-vinylpyrrolidone (CVP) has been examined. Dichroism of the band at 916 cm^{-1} at the same degree of orientational stretching in PVA and in mechanical mixture of PVA and polyvinylpyrrolidone (PVA-PVP) is practically unchanged the one in CVP is much lower. Dependence of the tensile strength on degree of orientational drawing at room temperature has been obtained. Activation energy of rapture U_0 and structure coefficients for the studied polymers have been calculated. It has been proposed to qualitatively estimate the tensile strength of the polymers on the dichroism of the corresponding bands without rapture of the samples.