

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) **XII**

1970

№ 10

УДК 677.4:536.4

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Ю. В. Глазковский, А. И. Кольцов, Л. М. Пырков

Экспериментальные исследования методом ИК-спектроскопии влияния механических и тепловых воздействий на конформационное распределение в изотактических сегментах макромолекул [1] и, как следствие этого, изменения в структуре поливинилхлорида (ПВХ) позволили установить связь между конформационными переходами и структурой полимера [2]. Однако значительный интерес представляет изучение конформационного набора макромолекул в случае ориентированного состояния полимера в виде волокна.

Наряду с методом ИК-спектроскопии ценную информацию о структуре макромолекул волокон полимеров дает метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [3]. В частности, на волокнах из поливинилового спирта (ПВС) [4] и поликарилонитрила (ПАН) [5, 6] вместе с информацией о строении полимерных цепей были получены также количественные оценки степени ориентации макромолекул.

Целью настоящей работы является изучение методами ИК-спектроскопии и ЯМР конформационных и ориентационных изменений макромолекул в волокнах ПВХ при тепловой обработке.

Экспериментальная часть

Для получения волокон был взят промышенный образец ПВХ, полученный водно-сuspензионной полимеризацией с $[\eta]$ в циклогексаноне при 20° , равной 0,9. Формование волокна проводили на лабораторной прядильной установке по технологии, разработанной в [7]. Термообработку волокна в свободном состоянии проводили в шкафу при температуре 105° в течение 30 мин. Волокна для съемки ИК-спектров готовили по двум методикам: а) «запрессовкой» при давлении $p = 1600 \text{ кг/см}^2$ в бромистый калий при комнатной температуре предварительно измельченных волокон; б) параллельной укладкой фильтруемых волокон на пластиинки из бромистого калия со слоем вазелинового масла в качестве иммерсионной жидкости. Использовали в основном волокна ПВХ с кратностью вытягивания $k = 7,0$. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-10 с призмами KBr и NaCl в области 500—800 см^{-1} . Подготовка образцов волокон для получения спектров ЯМР, их установка в датчике спектрометра и условия получения спектров описаны в работе [5]. Спектры ЯМР волокон ПВХ снимали на спектрометре JNM-3 на частоте 26 кГц при комнатной температуре. Скорость развертки поля составляла 0,081 гс/сек , амплитуда модуляции 1 гс , постоянная времени 3 сек. Чтобы исключить возможное влияние факторов, зависящих от времени, кривые $\Delta H^2(\phi)$ снимали 2—3 раза в противоположных направлениях изменения угла ϕ .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК-спектры в области валентных колебаний C—Cl 500—800 см^{-1} термообработанных и не подвергнутых термообработке волокон ПВХ, снятых в таблетках с бромистым калием и по иммер-

сионной методике. Из рисунка видно, что ИК-спектры исходных нетермообработанных образцов волокон, приготовленных для съемки по двум методикам, имеют существенные различия. В спектре волокон ПВХ, записанных по иммерсионному методу, наблюдается размытая полоса с максимумом при 615 см^{-1} , отчетливое поглощение $635-640 \text{ см}^{-1}$ и широкая полоса при 690 см^{-1} . В спектре запрессованных волокон можно отметить более узкую и интенсивную полосу при 615 см^{-1} , «плечо» при $635-640 \text{ см}^{-1}$ и широкую полосу при 685 см^{-1} .

Тепловая обработка волокон ПВХ при температурах ниже T_c не приводит к изменениям ИК-спектра, в то время как при термообработке при $T \geq T_c$ наблюдаются значительные преобразования спектров, характерной чертой которых является изменение относительных интенсивностей

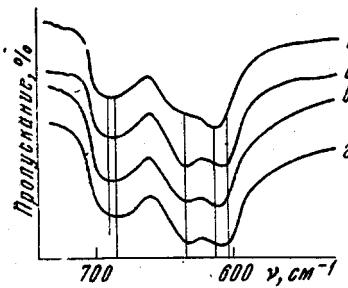


Рис. 1. ИК-спектры исходных (а, б) и термоотработанных (б, г) волокон ПВХ ($k = 7$), запрессованных в таблетки (а, б) и снятых в иммерсионной жидкости (в, г)

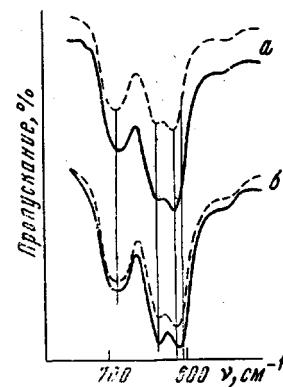


Рис. 2. Поляризационные ИК-спектры исходного (а) и термообработанного (б) волокон ПВХ ($k = 7$)

отдельных полос и смещение их максимумов поглощения по частоте. Существенно отметить, что эти изменения резче выражены на спектрах волокон, запрессованных в бромистый калий (рис. 1, б). Так после тепловой обработки растет интенсивность полосы при 605 см^{-1} , внося тем самым свой вклад в расширение полосы при 615 см^{-1} , максимум поглощения последней при этом смещается в сторону низких частот и проявляется при 612 см^{-1} . Наблюдается также значительное увеличение интенсивности поглощения в области $635-640 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение интенсивности полосы 615 см^{-1} . В результате тепловой обработки волокон в спектре отчетливо фиксируется сдвиг максимума поглощения полосы 685 к 690 см^{-1} , а также отмечается изменение ее формы. По-видимому, эти спектральные изменения зависят также от перераспределения интенсивностей двух полос 685 и 693 см^{-1} в районе полосы 690 см^{-1} , на присутствие которых указывает различная величина дихроизма в ориентированных пленках ПВХ [8]. Значительное увеличение интенсивности параллельной компоненты полос поглощения 605 и 615 см^{-1} в поляризационных спектрах волокон (рис. 2) с учетом перпендикулярного расположения момента перехода к плоскому зигзагу основной цепи [8, 9] может свидетельствовать об ухудшении ориентации полимерных молекул в процессе тепловой обработки. Это находит подтверждение также при измерении дихроизма $R = D_{\perp}/D_{\parallel}$ упомянутых полос. Если для исходного нетермообработанного волокна $R_{605} = 2,4$; $R_{615} = 2,5$, то для того же, но термообработанного волокна эти величины будут равны 1,4; 1,3 соответственно.

По спектрам ЯМР для волокон, не подвергавшихся вытягиванию и вытянутых при кратности $k = 3,0$, анизотропию $\overline{\Delta H^2}$ наблюдать не удалось вследствие недостаточной ориентации полимерных цепей. Вторые моменты $\overline{\Delta H^2}$ термообработанных волокон, невытянутых и вытянутых на $k =$

$= 3,0$, практически одинаковы и равны $13,7 \pm 0,3 \text{ гс}^2$. В наиболее ориентированном образце (кратность вытягивания $k = 7$) была обнаружена существенная анизотропия ΔH^2 . Разница спектров ЯМР вытянутого на $k = 7$ исходного нетермообработанного образца при его различных положениях в магнитном поле представлена на рис. 3. Экспериментальные кривые зависимости второго момента ΔH^2 линии ЯМР от угла φ для исходного нетермообработанного и термообработанного образцов волокна с кратностью вытягивания $k = 7$ приведены на рис. 4.

Известно [10—13], что область поглощения $500—800 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре ПВХ, в которой лежат валентные колебания $C - Cl$, чувствительна к конформационной структуре макромолекул. Наблюдаемые «кристаллические» полосы поглощения при 605 и 640 см^{-1} отнесены к *транс*-конформациям ТТТТ в длинных синдиотактических участках макромолекул. Полосы 612 и 615 см^{-1} приписывают конформации ТТ, но для коротких участков синдиотактической последовательности в аморфных областях полоса 693 см^{-1} принадлежит синдиотактической спиральной конформации TTG^*G^* . Полосы 635 и 685 см^{-1}

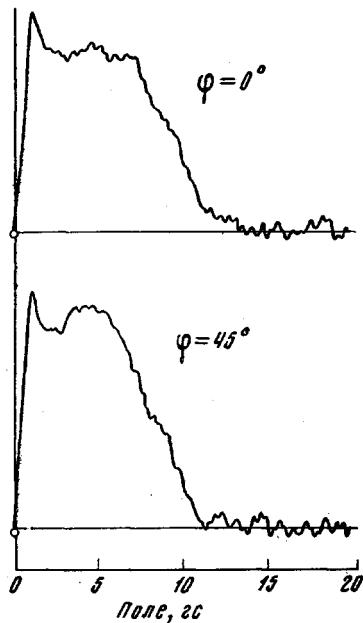


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЯМР высокоориентированного волокна ПВХ ($k = 7$) для разных углов φ

Рис. 4. Зависимость второго момента ΔH^2 от угла φ между осью волокна ПВХ ($k = 7$) и магнитным полем: *a* — исходное; *b* — термообработанное волокно

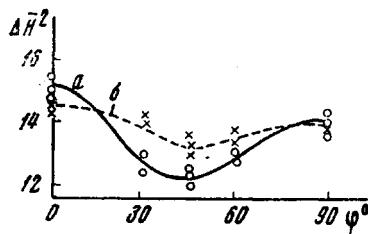


Рис. 4

отнесены к конформациям в изотактической последовательности и обозначены соответственно ТТГГ и ТГТГТГ, причем более стабильной и наиболее вероятной является последняя конформация.

Отмеченная на рис. 4 разница в ИК-спектрах волокна ПВХ, записанного по таблеточной и иммерсионной методикам, свидетельствует о том, что в макромолекулах произошла конформационная перестройка. Волокна, спектры с которых сняты в вазелиновом масле, характеризуются большим содержанием длинных синдиотактических последовательностей, что подтверждается наличием заметной интенсивности полос 605 и $635—640 \text{ см}^{-1}$. Хотя известно [14], что в процессе растворения поглощение при 605 и $635—640 \text{ см}^{-1}$ становится чрезвычайно малым, что указывает на уменьшение содержания длинных синдиотактических участков макромолекул, повидимому, при получении волокон в технологическом процессе создается возможность для реализации таких участков, в результате чего создаются благоприятные условия для образования кристаллической структуры. В спектрах запрессованных волокон наблюдаемое резкое уменьшение поглощения 605 и $635—640 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об уменьшении доли длинных участков макромолекул с плоской *транс*-конформацией в синдиотактических цепях, что приводит к разупорядочению кристаллической струк-

туры волокон ПВХ. Вместе с тем, доля коротких последовательностей с конформацией ТТ в запрессованных волокнах больше по сравнению с уложенными волокнами (по интенсивности полоса 615 см^{-1} превосходит поглощение $635-640 \text{ см}^{-1}$). Эти факты указывают на то, что механическое воздействие на волокна приводит к перераспределению длинных и коротких синдиотактических последовательностей макромолекул в сторону уменьшения первых. Изотактические цепи макромолекул в случае уложенных волокон по сравнению с запрессованными характеризуются более значительным содержанием нестабильных спиральных конформаций ТТТГ.

При температурах $T < T_c$ не обнаружено изменений в ИК-спектрах волокон, и эти результаты вместе с данными ЯМР по близости экспериментального значения $\overline{\Delta H^2}$ и рассчитанного внутримолекулярного вклада в $\overline{\Delta H^2}$ для жесткой решетки ПВХ $12,8 \text{ гс}^2$ [5] указывают на отсутствие существенной подвижности полимерных цепей ПВХ при комнатной температуре, что исключает возможность кристаллизации. Тепловая обработка волокна при $T \geqslant T_c$, повышая сегментальную подвижность, способствует росту длинных участков с синдиотактической конформацией ТТТ, что обеспечивает в свою очередь укладку цепей в трехмерный порядок. Количественная оценка отношения $D_{635-640}/D_{690}$, которое в [15] принято за меру кристалличности, хорошо коррелирует с этим. Исходные нетермообработанные волокна, спектры с которых записаны с прессованных таблеток и с параллельной укладки, характеризуются отношением $D_{635-640}/D_{690}$, соответственно равным 1,34 и 1,57, причем в последнем случае оптическая плотность рассчитывалась из поляризационных спектров по формуле $D = \frac{2D_\perp + D_\parallel}{3}$. Для этих же волокон, прошедших термическую обработку, значение отношения $D_{635-640}/D_{690}$ в названной последовательности возрастает до 1,67 и 1,85. Факт роста кристалличности при тепловой обработке в области $T \geqslant T_c$ волокна в свободном состоянии был установлен ранее при рентгенографическом исследовании под большими и малыми углами [16]. С другой стороны, рост поглощения в области $635-640 \text{ см}^{-1}$ при тепловой обработке, можно объяснить, по-видимому, не только увеличением доли длинных синдиотактических последовательностей, но также и ростом нестабильных напряженных спиральных изотактических (полоса поглощения 635 см^{-1}) конформаций, образующихся за счет более стабильных конформаций в процессе кристаллизации, что подтверждается перераспределением интенсивностей полос 635 и 685 см^{-1} .

Изучение спектров ЯМР волокон ПВХ подтверждает результаты спектральных измерений. Обе кривые ЯМР по характеру отличаются от кривых для волокон из ПВС [4, 17] и ПАН [5] и от теоретических кривых для плоских *транс*-цепочек [5]. Это проявляется в значительной асимметрии кривых для волокон из ПВХ. Второй момент $\overline{\Delta H^2}$ при $\phi = 0^\circ$ существенно превышает $\overline{\Delta H^2}$ при $\phi = 90^\circ$. Полученные данные можно объяснить значительным содержанием «неплоских» участков полимерных цепей в изучаемых волокнах из ПВХ в отличие от волокон из ПВС и ПАН, полученного катализической полимеризацией [18]. Можно предположить, что в ПВХ в отличие от ПВС конформация данного участка макромолекулы определяется его стереорегулярностью. Cl — заместитель в ПВХ имеет больший объем, чем группа OH в ПВС (межмолекулярный радиус атома хлора $R_{\text{Cl}} = 1,8 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} = 1,4 \text{ \AA}$ [18, 19]). Поэтому в ПВХ как и в ПАН существуют большие стерические препятствия для укладки изотактических участков полимерной цепи в плоскую *транс*-цепочку. Таким образом, данные ИК-спектроскопии и ЯМР, полученные в настоящей работе, свидетельствуют в пользу существования спиральных (по-видимому, изотактических) участков макромолекул ПВХ в исследуемых волокнах и не исключают наличия плоских синдиотактических участков. Экспериментальные кривые ЯМР для образцов исходных нетермообработанных и

термообработанных волокон с вытяжкой на $k = 3,0$ сходны по своему характеру с теоретической кривой для идеально ориентированных волокон из виниловых полимеров со спиральным строением макромолекул [6], хотя экспериментальная зависимость слабее расчетной ввиду неполной ориентации полимерных цепей. Более слабая анизотропия для термообработанного образца по сравнению с нетермообработанным указывает на уменьшение степени ориентации полимерных цепей.

Выводы

1. Обнаруженное различие ИК-спектров волокон, записанных с прессованных таблеток и с уложенных на пластиинки из бромистого калия, интерпретировано как результат конформационной перестройки полимерных цепей в синдио- и изотактических областях.
2. Тепловая обработка волокон при $T > T_c$ способствует увеличению содержания плоских *транс*-конформаций в длинных синдиотактических последовательностях, что приводит к образованию кристаллической структуры.
3. С использованием данных ЯМР, а также ИК-дихроизма установлено, что тепловая обработка волокон в свободном состоянии ухудшает ориентацию макромолекулярных цепей.
4. По результатам ЯМР на основании зависимости второго момента от угла между осью волокна и магнитным полем и данных ИК-спектроскопии с использованием конформационно-чувствительных полос показано, что в цепях макромолекул волокон поливинилхлорида наряду с плоскими участками присутствуют и спиральные.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
7 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджиев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
2. Ю. В. Глазковский, А. Н. Завьялов, В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., A10, 910, 1968.
3. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
4. А. Я. Сорокин, Н. А. Андреева, Л. А. Волкова, А. И. Кольцов, А. П. Рудаков, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1965, № 6, 22.
5. А. И. Кольцов, С. Камалов, М. В. Волькенштейн, Высокомолек. соед., A9, 131, 1967.
6. А. И. Кольцов, М. В. Волькенштейн, Высокомолек. соед., 7, 250, 1965.
7. В. Д. Фихман, Диссертация, 1965.
8. M. Tasumi, T. Shimanouchi, Spectrochim. acta, 17, 731, 1961.
9. T. Shimanouchi, J. Polymer Sci., C7, 85, 1961.
10. Ю. Я. Готлиб, В. Г. Бойцов. Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 128.
11. S. Krimm, J. Polymer Sci., C7, 3, 1964.
12. S. Krimm, V. L. Folt, S. S. Shipman, A. R. Berens, J. Polymer Sci., B2, 1009, 1964.
13. S. Krimm, S. S. Shipman, K. L. Folt, A. R. Berens, J. Polymer Sci., B3, 275, 1965.
14. H. Germar, Kolloid-Z., 193, 25, 1963.
15. J. Majer, Chem. prumysl, 17(42), 3, 141, 1967.
16. З. П. Высоцкая, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, Ю. В. Глазковский, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Высокомолек. соед., A11, 1523, 1969.
17. K. Jamagata, S. Hirota, Oyo Butsuri, 30, 261, 1961.
18. С. Камалов, А. А. Коротков, В. Н. Красулина, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1966, № 6, 9.
19. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.