

ных полимерных систем могут быть источником такого типа сведений. Так, наши же данные показывают, что свойства аморфных прослоек, по-видимому, близки к таковым для аморфных ориентированных полимеров. Для последних E_0 почти не зависит от степени ориентации. Если бы это же обстоятельство не соблюдалось для прослоек, то расчет величин C не мог бы привести к разумным результатам. Далее, при исследовании зависимости $E = E(\varepsilon)$ для ориентированных кристаллических полимеров мы не наблюдали релаксационных явлений вплоть до предельных деформаций. Отсюда также следует, что вынужденно-эластические деформации аморфных прослоек, как и для ориентированных аморфных полимеров, в значительной мере обратимы.

Пользуясь случаем, хотим поблагодарить А. В. Савицкого, А. А. Лайуса и Л. Н. Коржавина за предоставление образцов ориентированных полимеров.

Выводы

1. Исследованы закономерности изменения динамического модуля нормальной упругости ориентированных аморфных и кристаллических полимеров при их деформировании (растяжении).

2. Показано, что ориентация аморфных полимеров не изменяет характера внутренних взаимодействий, лежащих в основе макроскопической упругости.

3. Модуль Юнга кристаллических ориентированных полимеров зависит от модулей упругости кристаллитов и аморфных участков. Может быть рассчитан по последовательной модели. Нелинейно-упругий эффект обусловлен главным образом аморфной частью.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Физика твердого тела, 10, 3519, 1968.
2. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., Б13, 509, 1971.
3. Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 201, 1969.
4. Л. А. Лайус. Диссертация, 1965.
5. Ф. Моллиндер, Б. Проктор. Сб. Прочность стекла, под ред. В. А. Степанова, изд-во «Мир», 1969, стр. 216.
6. J. Sacugada, Y. Nakushina, J. Polymer Sci., 57, 651, 1962.
7. L. R. Y. Treloar, Polymer, 1, 95, 1960.
8. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 432.
9. W. J. Dulmage, L. E. Contois, J. Polymer Sci., 28, 275, 1958.

УДК 539 (2 + 3) : 535.34 : 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ ОПЫТНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕЖДУ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

И. Б. Клименко, А. Н. Савицкая, В. Ф. Андрюсов

Несмотря на большое количество работ по исследованию морфологического строения полиакрилонитрила (ПАН), до сих пор не установлено, можно ли считать его аморфно-кристаллическим. Бон и др. [1] считают, что ПАН является особым полимером, обладающим боковой упорядоченностью. В этой работе предложена модель полимера в виде жесткой согнутой структуры, конфигурация которой обусловлена равновесием

между силами валентных связей и дипольных отталкиваний. С другой стороны, Кобаяши с сотр. [2], исследуя фактор ориентации различными методами (рентген, видимый дихроизм, ИК-дихроизм, ультразвук), предположили, что ПАН является обычной двухфазной системой.

В настоящей работе делается попытка определить структуру ПАН методом опытных корреляций между ИК-спектроскопическими и прочностными характеристиками.

Экспериментальная часть

В работе использован промышленный ПАН, характеристическая вязкость $\sim 1,5$.

Объектами исследования служили пленки ПАН, которые приготавливали отливкой в стеклянные кюветы 5%-ного раствора полимера в диметилформамиде (ДМФ) с последующим высушиванием в термостате при 70° в течение суток. Толщина пленок от 30 до 55 μm . Остатки ДМФ удаляли из пленок путем обработки их в специальном контейнере с водой при давлении 1,1 atm и 120° . Почти полное отсутствие следов ДМФ было подтверждено спектроскопически.

Ориентационную вытяжку пленок осуществляли в специальном термостатированном приборе и на устройстве контактного локального нагрева конструкции ФТИ [3]. Степень вытяжки изменяли в пределах от 1 до 12, температуры вытяжки 120 – 160° , скорость вытяжки $\sim 40 \text{ см/мин}$.

Спектры снимали на двулучевом спектрофотометре ИКС-14А в области 700 – 1800 см^{-1} (призма из NaCl) и 2000 – 3000 см^{-1} (призма из LiF). Селеновый поляризатор (степень поляризации 95–97%) помещали за выходной щелью монохроматора.

Разрывную прочность образцов с различной степенью вытяжки ($\sigma_{\text{разр}}$) определяли на специальном динамометре [3] при комнатной температуре. Значения $\sigma_{\text{разр}}$ определяли как среднеарифметическое из десяти измерений. Погрешность измерения не превышала 10%.

Обсуждение результатов

За меру степени ориентации участков полимерных цепей было принято дихроичное отношение (R) соответствующих полос поглощения.

На рис. 1 приведена зависимость дихроичного отношения от степени ориентационной вытяжки для основных полос ИК-спектра ПАН в области 1000 – 2300 см^{-1} . Отнесение полос поглощения сделано по работам [4, 5].

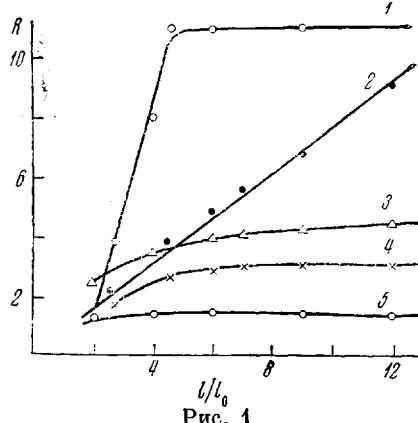


Рис. 1

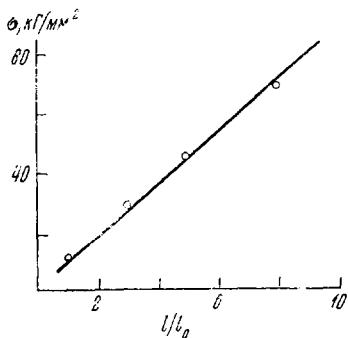


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость дихроичного отношения основных полос поглощения ПАН в области 1000 – 2300 см^{-1} от степени ориентационной вытяжки пленок $v, \text{ см}^{-1}$:
1 – 1070 ($R = D_{\perp}/D_{\parallel}$), 2 – 1247 ($R = D_{\parallel}/D_{\perp}$), 3 – 2240, 4 – 1447, 5 – 1375 (3 – 5 – $R = D_{\perp}/D_{\parallel}$); D – оптическая плотность образца; \parallel и \perp – ось вытяжки расположена параллельно и перпендикулярно световому вектору

Рис. 2. Зависимость разрывной прочности пленок ПАН от степени ориентационной вытяжки

Рис. 3. Опытная корреляция между разрывной прочностью и дихроичным отношением полосы 1247 см^{-1} ПАН

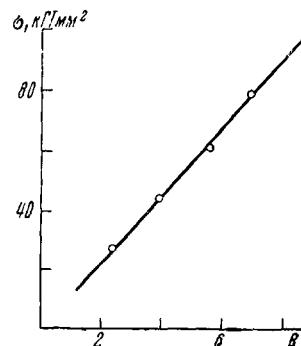


Рис. 3

Для полосы 1247 см^{-1} [$\gamma_W(\text{CH}) - \nu(\text{CC})$], обладающей параллельной поляризацией, наблюдается линейная зависимость между R и l/l_0 . Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что только для полосы 1247 см^{-1} наблюдается опытная корреляция между R и $\sigma_{\text{разр}}$ (рис. 3).

В работе [6] на волокнах ориентированного капрона, а также в нашей работе [7] на пленках поливинилового спирта и сополимеров винилового спирта было показано, что разрывная прочность в значительной степени определяется ориентацией полимерных цепей в аморфной части полимера. Для ПАН подобные работы не проводились, так как не выявлены полосы поглощения, обусловленные колебаниями только в аморфной или кристаллической частях полимера.

С точки зрения критериев, принятых в работах [6, 7], опытная корреляция между молекулярной ориентацией (оценка по дихроичному отношению полосы 1247 см^{-1}) и разрывной прочностью полимера свидетельствует о том, что полоса 1247 см^{-1} является аморфно-чувствительной. Зависимость дихроичного отношения полосы 1070 см^{-1} от степени ориентационной вытяжки качественно аналогична зависимости от того же параметра фактора ориентации, рассчитанного по дихроичному отношению кристаллической полосы капрона [6].

Можно предполагать, что рассматриваемая полоса в спектре ПАН является кристаллически-чувствительной, однако для окончательного выяснения этого вопроса необходимы прямые исследования.

По нашему мнению, примененный нами косвенный метод исследования структуры ПАН позволяет предположить, что рассмотренный полимер является двухфазной аморфно-кристаллической системой.

Выводы

1. Получена зависимость дихроичного отношения ряда полос ИК-спектра полиакрилонитрила (ПАН) в области $1000-2300 \text{ см}^{-1}$ от степени ориентационной вытяжки.
2. Установлена опытная корреляция между разрывной прочностью и дихроичным отношением полосы 1247 см^{-1} ПАН.
3. На основании примененного косвенного метода исследования структуры сделано предположение, что ПАН является двухфазной аморфно-кристаллической системой.

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

Поступила в редакцию
20 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Bohn, J. Schaeffgen, W. Statton, J. Polymer Sci., 55, 162, 531, 1961.
2. J. Kobayashi, S. Okajama, H. Kosuda, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2525, 1967.
3. С. И. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
4. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 31, 513, 1958.
5. H. Tadokoro, S. Mighashishi, R. Jamadera, I. Kamemi, J. Polymer Sci., A1, 3029, 1963.
6. С. И. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
7. А. Н. Савицкая, И. Б. Клименко, Л. А. Вольф, В. Ф. Андронов, Высокомолек. соед., A12, 790, 1970.