

3. Подтверждено, что для СКД и СКТВ-1, как и для натурального каучука и полихлоропрена, ускорение кристаллизации резин в условиях переохлаждения под действием напряжения можно описать, рассматривая увеличение T_{pl} .

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
25 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишникова, Ж. техн. физики, **22**, 426, 1952.
2. J. F. O' h, R. Y. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 129, 1958.
3. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., **5**, 1725, 1963.
4. N. Bekkedahl, L. A. Wood, Rubber Chem. Technol., **14**, 544, 1941.
5. А. И. Марей, Н. А. Кузнецов, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.
6. М. Ф. Бухина, Б. М. Горелик, Высокомолек. соед., **4**, 1394, 1962.
7. М. Ф. Бухина, М. В. Воеводская, Б. П. Карапашов, Высокомолек. соед., А13, 775, 1971.
8. A. N. Gent, Rubber Chem. Technol., **28**, 36, 1955.
9. A. V. Tobolsky, G. M. Brown, Rubber Chem. Technol., **29**, 1195, 1956.
10. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., **4**, 394, 1962.
11. М. Ф. Бухина, Сб. Достижения науки и техники в области резины, изд-во «Химия», 1969, стр. 154.
12. А. И. Марей, Г. П. Петрова, Г. Е. Новикова, С. Д. Курлянд, Труды международной конференции по каучуку и резине, изд-во «Химия», 1969, стр. 153.
13. A. N. Gent, J. Polymer Sci., A3, 3787, 1965.
14. H. Kim, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 181, 695, 1968; Сб. Физическая химия полимеров за рубежом, изд-во «Мир», 1970, стр. 68.

УДК 539 : 541.64

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ВЫТЯЖКА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА. ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

А. Д. Габараева, Г. А. Отрадина, Н. И. Шишкин

Ориентационная вытяжка частично кристаллических полимеров сопровождается сложными внутренними процессами. В полимере происходит разрушение старой изотропной и образование новой анизотропной структуры. Эти изменения происходят в кристаллической и в аморфной фазе полимера. В принципе, они могут происходить как в процессе вытяжки образца, так и при его отжиге. Вытяжка полимеров сопровождается, кроме того, образованием в них трещин, которые могут приводить к потере прозрачности образцов.

В этой статье представлены данные по изменению плотности и кристалличности поливинилового спирта (ПВС) при его ориентационной вытяжке и отжиге в различных температурно-временных условиях. Общей задачей работы явилось установление последовательности во внутренних изменениях полимера при вытяжке его от начальных стадий до больших удлинений.

Методика

Для исследования был взят ПВС в гранулах отечественного производства, имеющий средневесовой молекулярный вес $M_w = 59 \cdot 10^5$. Молекулярный вес определяли по характеристической вязкости. Пленки приготавливали из водного раствора ПВС, с

последующей сушкой их при комнатной температуре до установления постоянного веса. При комнатной температуре исходные пленки имели плотность $\rho = 1,290 \text{ г/см}^3$ и степень кристалличности $\chi = 25\%$. При нагревании пленок их плотность и степень кристалличности непрерывно увеличивались с температурой. При 160°C $\rho = 1,307 \text{ г/см}^3$ и $\chi = 53\%$. При каждой температуре стабильное значение ρ и χ устанавливалось за 15–20 мин. Образец, нагретый один раз до какой-либо температуры, сохранил отвечающее этой температуре значение ρ и χ при последующем охлаждении и нагревании.

Образцы вырубали из пленки ПВС в форме двусторонних лопаток. Рабочая часть образцов имела ширину 0,3–0,5 см, длину 1 см и толщину $5 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ см. Ориентационную вытяжку образцов производили в термостатах при 100 и 160°C путем подвешивания к ним постоянных грузов. Время окончания вытяжки (длительность вытяжки) определяли по началу интенсивного охлаждения образца от температуры вытяжки до комнатной температуры. При соответствующей вентиляции термостата образцы ПВС охлаждали в течение нескольких секунд, после чего их освобождали от груза.

В результате этих операций были получены образцы, вытянутые в высокоэластическом состоянии до различных удлинений и имеющие стабильные фиксированные свойства при комнатной температуре. Образцы при комнатной температуре, в «холодном» состоянии, испытывали с целью определения степени вытяжки L , ρ , χ и других параметров.

Часть полученных ориентированных образцов подвергали температурно-временному отжигу. Отжиг образцов производили при температурах вытяжки в свободном состоянии (без растягивающего груза). L , ρ и χ отожженных и неотожженных образцов устанавливали при комнатной температуре.

L определяли как отношение длины l вытянутого к первоначальной длине l_0 образца. ρ определяли с помощью термоградиентной трубы методом, описанным в работе [1]. Чувствительность метода $10^{-3}\%$. Объемную долю χ можно было определять, как и в работах [2, 3] из плотности образцов ρ , кристаллической фазы $\rho_k = 1,345 \text{ г/см}^3$ и аморфной фазы ПВС $\rho_a = 1,269 \text{ г/см}^3$ по формуле

$$\chi_\rho = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot \frac{\rho_k}{\rho} \quad (1)$$

В данной работе долю кристалличности ПВС устанавливали по спектрам поглощения образцов в ИК-области спектра при частоте 1146 см^{-1} . Поглощение при этой частоте обусловлено молекулами кристаллической фазы. Для поляризованного света оптическую плотность D определяли как

$$D = \frac{D_{||} + 2D_{\perp}}{3}, \quad (2)$$

где $D_{||}$ и D_{\perp} — оптические плотности полосы поглощения при параллельном и перпендикулярном направлениях электрического вектора световой волны по отношению к оси вытяжки образцов. С другой стороны

$$D/h = Kc \quad (3)$$

$$\chi_D = \frac{c}{c_{\max}} = \frac{D/h}{(D/h)_{\max}} \quad (4)$$

где K — поглощение света одной связью при частоте 1146 см^{-1} , c — число связей, возникающих при кристаллизации ПВС в 1 см³, h — толщина образца (см), $(D/h)_{\max}$ относится к образцам, имеющим $\chi = 1$. Толщины образцов в этих опытах были $5 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ см, их измеряли с точностью $\pm 10\%$. Чтобы исключить измерение толщин образцов и допущение больших погрешностей в определении χ_D мы пользовались отношением $a = D/D_1$, где D_1 — оптическая плотность полосы 1095 см^{-1} , измеренная на тех же образцах. По нашим данным, a также по данным Никитина [4], D_1 практически не зависит от температуры, от χ и от L образцов. Погрешность определения a для каждого образца не превышает 1%. В этом случае

$$\chi_D = \frac{a}{a_{\max}}, \quad (5)$$

где a_{\max} — значение a при $\chi = 1$.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что между ρ и α имеется линейная зависимость. Пересечение прямой с осью абсцисс дает $\rho_a = 1,269 \text{ г}/\text{см}^3$ и $K_c = 0$. Экстраполяция линейной зависимости на $\rho = \rho_a$, и, следовательно, на $\alpha = 1$, приводит к значению $\alpha = 1,22$. Более детальный анализ данных позволяет оценить величину $K_{c\max}$. По нашим оценкам, $K_{c\max} = 1,32 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

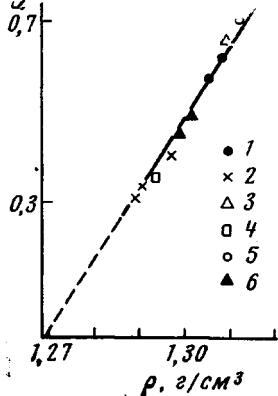


Рис. 1. Зависимость поглощения полосы 1146 см^{-1} от ρ ПВС для вытянутых (1, 2), невытянутых отожженных (3, 4) и вытянутых отожженных образцов (5, 6) при 160° (1, 3, 5) и 100° (2, 4, 6)

На рис. 2, а представлены данные, характеризующие изменение ρ и χ_ρ образцов при их вытяжке при 160° в течение 5 сек. Из рисунка видно, что при малых L (начало вытяжки) происходит уменьшение ρ и χ . Разрушение кристаллической фазы достигает 9% от исходной. При $L = 2,5$ —3 начинается рост ρ и χ . Степень кристалличности увеличивается с вытяжкой непрерывно вплоть до самых больших вытяжек $L = 7$. В отличие от χ , ρ увеличивается с вытяжкой только до $L = 4$ —5. При дальнейшем увеличении L ρ уменьшается. Соответственно χ_ρ , определенные по уравнению (1), совпадают с χ_ρ в диапазоне вытяжек $L = 1$ —3, а при $L > 4$ они сильно отличаются. Объяснение этому факту мы находим в образовании микротрещин и пустот при вытяжке образцов ПВС. Эти трещины в образцах, вытянутых до $L > 5$, можно видеть в микроскоп и регистрировать по рассеянию света. Наличие трещин уменьшает ρ ориентированных образцов и практически не влияет на их D .

На рис. 2, б приведены данные, аналогичные представленным на рис. 2, а. Отличие заключается только в том, что образцы вытягивали в этом случае при 100° (5 сек.). Из рисунка видно, что разрушение кристаллической фазы идет глубже (25%) и простирается до больших вытяжек ($L = 3$ —4). При увеличении вытяжек от $L = 3,5$ до $L = 6$ происходит рост как χ_ρ , так и ρ .

Увеличение ρ , однако, отстает от роста χ_ρ , и это отставание объясняется также образованием в образцах микротрещин. Разрыхление образцов от наличия трещин можно оценить в каждом конкретном случае по отклонению данных по ρ и χ_ρ от их пропорциональной связи, вытекающей из рис. 1. Так, из анализа имеющихся у нас данных, следует, что образцы, вытянутые до определенного значения ($L > 4$) имеют тем больший добавочный объем, чем больше была их кристалличность при вытяжке. При $L = 5$ максимальное разрыхление, соответствующее $\chi = 1$, равно 1%*. При отжиге вытянутых образцов, при температуре их вытяжки (с растягивающим грузом или без него) происходит увеличение как ρ , так и χ_ρ .

На рис. 2, в, г показано действие 15-минутного свободного отжига (без груза) при 160 и 100° образцов, первоначальные характеристики которых показаны соответственно на рис. 2, а, б.

Из рис. 2, в видно, что все вытянутые и отожженные образцы имеют кристалличность значительно большую, чем они имели в невытянутом, неориентированном состоянии. При отжиге происходит не только кристаллизация, но и частичное залечивание трещин. Значения χ_ρ и χ_ρ сближаются. Тем не менее 15-минутный отжиг при 160° не приводит к пол-

* Истинное разрыхление образцов может быть меньше 1% из-за завышения χ_ρ , так как в интенсивность полосы 1146 см^{-1} может вносить некоторый вклад транс-изомер ориентированных цепочек аморфной фазы.

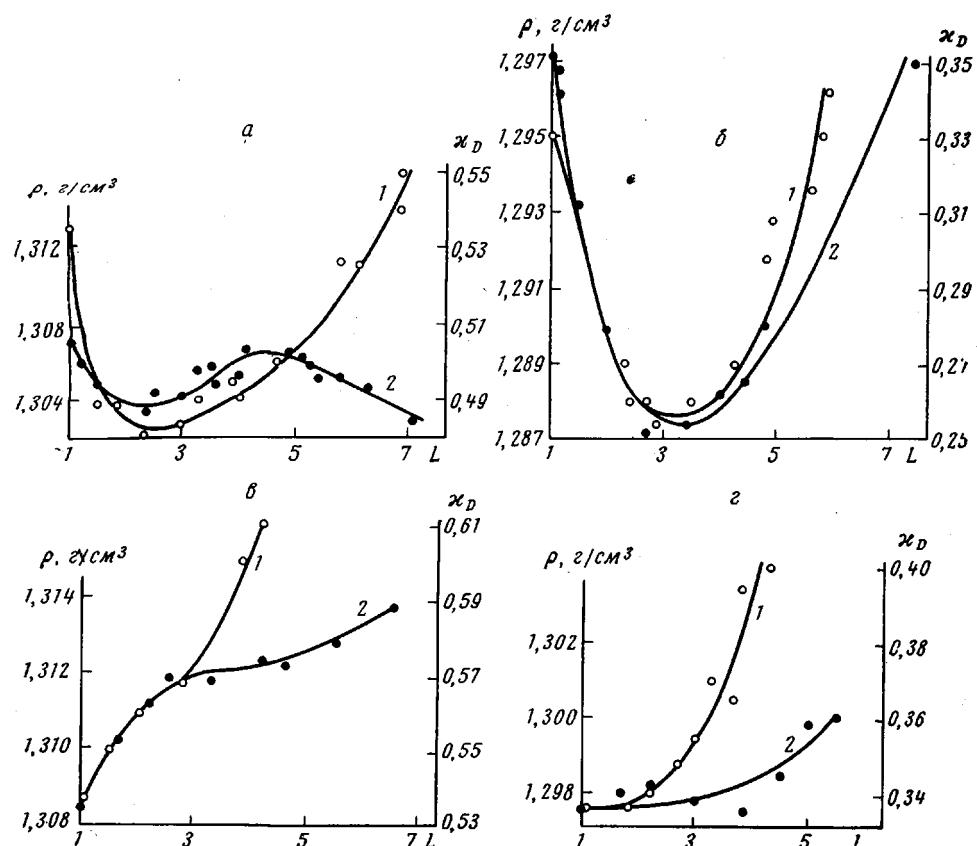


Рис. 2. Зависимость χ (1) и ρ (2) от вытяжки при 160° (а, в) и 100° (б, г) для неотожженных (а, б) и отожженных (в, г) образцов

ной ликвидации трещин. Еще хуже залечиваются трещины при отжиге образцов, ориентирование которых производилось при 100° .

По нашим наблюдениям увеличение длительности вытяжки приводит к тем же эффектам, какие наблюдаются при отжиге.

Выводы

Показано, что при вытяжке поливинилового спирта при 100° до удлинений $L = 3,5$ и при 160° до удлинений $L = 2,5$ происходит уменьшение плотности и степени кристалличности, определенной по ИК-спектрам. При больших вытяжках наблюдается рост плотности и степени кристалличности. При вытяжке при 160° с увеличением L от 5 до 7 происходит уменьшение плотности и увеличение степени кристалличности. Уменьшение плотности при больших L объясняется образованием в образцах микротрещин.

Поступила в редакцию
27 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Отрадина, А. Д. Габареева, М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, Механика полимеров, 1967, 777.
- С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, 1960.
- И. Сакурада, Химия и технол. полимеров, 2, 10, 80, 1964.
- В. Н. Никитин, Диссертация, 1966.
- Н. Тадокого, К. Коцай, С. Секи, И. Нитта, J. Polymer Sci., 26, 379, 1957.