

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 12

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин

Исследованы процессы разориентации молекул в ориентированном частично кристаллическом (10%) поливинилхлориде при его отжиге в интервале температур 20–130°. Релаксацию наблюдали методом ИК-спектроскопии с помощью изучения дихроизма конформационно-чувствительных полос 604, 640, 635, 1336, 612, 693, 1100 и 1434 cm^{-1} .

При отжиге ориентированных аморфных полимеров разориентация молекулярных цепочек начинается вблизи T_c . Если отжиг происходит при свободных концах образцов (свободный отжиг), то цепочки полностью разориентируются уже при температуре стеклования. При этом образцы приобретают длину, которую они имели до ориентационной вытяжки. Если отжиг производить при фиксированной длине образцов (фиксированный отжиг), то они при T_c разориентируются только частично за счет разориентации коротких цепочек. Релаксация длинных цепочек происходит при более высоких температурах – на 30–50° выше T_c . При этом образцы становятся, как и при свободном отжиге, полностью разориентированными, независимо от того, какая их длина фиксирована при отжиге [1].

В настоящей работе исследована релаксация в ориентированном поливинилхлориде (ПВХ), который не является полностью аморфным, а содержит небольшое количество (10%) кристаллической фазы [2]. Процессы разориентации молекул в нем можно изучать отдельно в аморфных и кристаллических участках. Наиболее подходящим методом для этой цели является метод ИК-спектроскопии, который позволяет изучать ориентационное поведение отдельных конформаций молекул, расположенных в аморфных или кристаллических участках. Спектроскопическое исследование ПВХ позволяет отнести одну группу наблюдаемых полос поглощения в его спектре ($604, 640, 1254, 1336, 1426 \text{ cm}^{-1}$) к конформациям цепей, расположенным в кристаллических участках, другую группу ($612, 635, 685, 693, 833, 970, 1100, 1200, 1434 \text{ cm}^{-1}$) к конформациям цепей, расположенным в аморфных участках. Все перечисленные полосы поглощения являются конформационно-чувствительными, и для некоторых из них известно отнесение. В области поглощения $500–800 \text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектре ПВХ, в которой лежат валентные колебания C—Cl, конформационно-чувствительные полосы имеют следующее отнесение [3–7]: 604 и 640 cm^{-1} отнесены к транс-конформациям TTTT в длинных синдиотактических участках молекул в кристаллических частях, полосы $612, 635$ и 693 cm^{-1} приписаны TTTG-конформациям синдиотактических последовательностей в аморфных участках, полоса 1434 cm^{-1} принадлежит синдиотактической TT-конформации в аморфных участках.

Цель данной работы – изучение релаксационного поведения отдельных конформаций молекул в ориентированных образцах ПВХ в условиях свободного и фиксированного отжига.

Экспериментальная часть

Пленки ПВХ толщиной $\sim 40 \text{ мкм}$ получали из 1%-ного раствора порошка С-70 в ДХЭ. Из пленки вырубали образцы в форме двухсторонних лопаток. Ширина и длина рабочей части составляли 12 и 20 мм соответственно. Одноосную вытяжку образцов проводили в термостате при 110° в течение 2 сек. Степень вытяжки L , представляющая собой кратность увеличения длины образцов, составляла 4–6.

Запись спектров проводили на двухлучевом спектрометре UR-10 с призмами KBr и NaCl в области $500–1500 \text{ cm}^{-1}$ в поляризованном свете. Поляризатор представляет собой стопку из шести селеновых пластин, наклоненных под углом Брюстера к падающему лучу; степень поляризации – 96–98 %.

Из вышеперечисленных полос поглощения, приписанных различным конформациям молекул ПВХ в кристаллических и аморфных участках, были выбраны полосы: 604, 612, 635, 640, 693, 1100, 1336 и 1434 см^{-1} . Ориентация молекулярных цепочек в одноосно вытянутом образце характеризуется дихроизмом соответствующей полосы поглощения в поляризованном свете

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}, \quad (1)$$

где A_{\parallel} и A_{\perp} — оптические плотности полосы, когда электрический вектор падающего на образец излучения расположен параллельно (A_{\parallel}) или перпендикулярно (A_{\perp}) направлению вытяжки. Дихроизм связан с ориентационной функцией f как [8]

$$f = \frac{D-1}{D+2} K_{(D_0)}, \quad (2)$$

где $K_{(D_0)}$ — постоянная величина для каждой полосы поглощения и зависит только от расположения дипольного момента перехода относительно оси молекулы. Так как расположение дипольного момента перехода ни для одной из выбранных нами полос поглощения не известно, а $K_{(D_0)}$ вносит в ориентационную функцию какую-то постоянную величину, то удобно изучать поведение относительного фактора ориентации $f_{\text{отн}}$

$$f_{\text{отн}} = \frac{f}{f_{\text{макс}}} = \frac{D_{(L)}-1}{D_{(L)}+2} / \frac{D_{(L_{\text{макс}})}-1}{D_{(L_{\text{макс}})}+2}, \quad (3)$$

где $D_{(L)}$ — дихроизм полосы поглощения после однократного отжига, а $D_{(L_{\text{макс}})}$ — до начала отжига.

Ориентированные образцы ПВХ подвергали свободному и фиксированному отжигу. Температуру отжига $T_{\text{отж}}$ меняли от 20 до 130°. Время отжига составляло 5 мин. при свободном отжиге и менялось от 5 мин. до 15 час. при фиксированном отжиге.

Результаты и их обсуждение

Свободный отжиг. На рис. 1 и 2 представлены данные по зависимости $f_{\text{отн}}$ и $L/L_{\text{макс}}$ от $T_{\text{отж}}$ для конформаций молекул ПВХ, расположенных в аморфных и кристаллических участках соответственно. Из рис. 1, 2 видно, что $f_{\text{отн}}$ для различных конформаций начинает уменьшаться при отжиге в зависимости от температуры: более вытянутые участки макромолекул, а следовательно, и более длинные (полосы 604, 612, 635, 640 и 1336 см^{-1}) разориентируются при более высоких температурах, чем свернутые, т. е. короткие (полосы 693 и 1434 см^{-1}). Полоса 1100 см^{-1} ведет себя при отжиге как полосы, отнесенные к свернутым участкам макромолекул. Как видно из рисунков, до 60° ни в аморфных, ни в кристаллических участках разориентация молекул не наблюдается. Релаксационные процессы протекают при температурах, близких к температуре стеклования ПВХ (85–90°). Некоторые короткие участки макромолекул в аморфной фазе (полосы 1100 и 1434 см^{-1}) при $T_{\text{отж}}=90^{\circ}$ почти полностью релаксируют. Более длинные участки макромолекул в аморфных, а также в кристаллических участках при $T_{\text{отж}}=130^{\circ}$ разориентируются на 80%, при этом длина образца сокращается также на 80%. Длительный отжиг (в течение 4 час.) не приводит к полному восстановлению длины образца.

Наши данные позволяют сделать вывод о том, что отдельные участки молекул ПВХ в условиях свободного отжига образцов ведут себя примерно так же, как цепочки различных длин в полностью аморфном полимере. Их разориентация происходит при T_c полимера. Вместе с тем имеются важные отличия. Они заключаются в том, что область температур, в которой наблюдается релаксация вытянутых участков макромолекул в аморфной части полимера (их разориентация) простирается выше T_c . Значительная степень разориентации кристаллов происходит также при температурах, выше температуры стеклования полимера. Кроме того, небольшая доля ориентации молекул в кристаллической и аморфной областях полимера, так же как и небольшая доля ориентационного удлинения

(20%), не устраниется отжигом и является, по-видимому, устойчивой при всех температурах ниже температуры плавления кристаллов ПВХ (190°).

Фиксированный отжиг. На рис. 3 представлены зависимости $f_{\text{отн}}$ различных конформаций молекул, расположенных в аморфных и в кристаллических участках, от температуры отжига; время отжига 5 мин. $f_{\text{отн}}$ для разных конформаций ведет себя по-разному: для одних конформаций $f_{\text{отн}}$ начинает при 60° расти, а затем падать, для других начинает сразу уменьшаться. Из рис. 3 видно, что $f_{\text{отн}}$ длинных $TTTG$ -конформаций

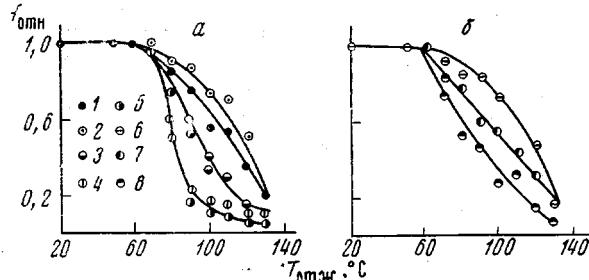


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $f_{\text{отн}}$ для различных конформаций молекул ПВХ, расположенных в аморфных (а) и кристаллических участках полимера (б) от температуры отжига при незакрепленных концах образцов. Здесь и на рис. 3, 4:

1 — 612 (— $TTTG$ —), 2 — 635 (— $TTTG$ —), 3 — 693 (— $TTTG$ —), 4 — 1100, 5 — 1434 (— TT —), 6 — 604 (— $TTTT$ —), 7 — 640 (— $TTTT$ —), 8 — 1336 см^{-1}

Рис. 2. Зависимость отношения $L/L_{\text{макс}}$ для образцов ПВХ от $T_{\text{отж}}$ ($L_{\text{макс}}$ — степень вытяжки образца до отжига)

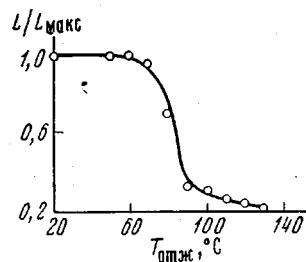


Рис. 2

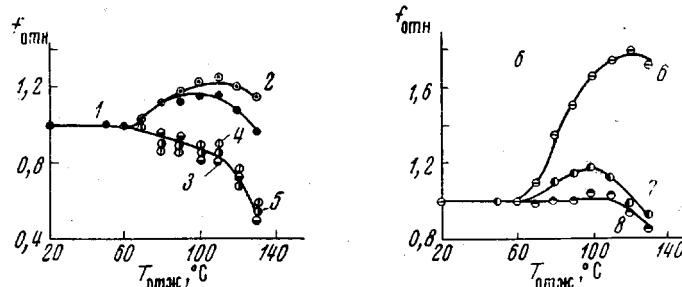


Рис. 3. Зависимость $f_{\text{отн}}$ для различных конформаций молекул ПВХ, расположенных в аморфных (а) и в кристаллических (б) участках полимера, от температуры отжига при закрепленных концах образцов

в аморфных участках, а также для транс-конформаций в кристаллических участках с повышением температуры отжига растет. Например, рост для полосы 604 см^{-1} достигает 180%. Следует отметить, что в этом же промежутке температур отжига оптическая плотность $\left(\frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3} \right)$ полос,

соответствующих указанным конформациям увеличивается на $\sim 15\%$. Это указывает на то, что при отжиге увеличивается количество вытянутых транс-конформаций и происходит некоторый рост степени кристалличности ПВХ. Заключение о ходе направленной кристаллизации в вытянутых полимерах сделано также в работе [9]. В интервале температур $100-120^\circ$ $f_{\text{отн}}$ этих конформаций начинает уменьшаться, а следовательно, сами молекулы — разориентироваться.

Короткие участки макромолекул, расположенные в аморфных участках (полосы $693, 1100, 1434 \text{ см}^{-1}$) разориентируются так же, как и при свобод-

ном отжиге, при 60° , а при $120-130^\circ$ их $f_{\text{отн}}$ уменьшается на 50%. Более вытянутые участки макромолекул (полосы $612, 635 \text{ см}^{-1}$) при $120-130^\circ$ только начинают обнаруживать признаки разориентации. Ориентация всех конформаций, отвечающих кристаллической фазе (рис. 3, б), при отжиге образцов в течение 5 мин. при фиксированной длине является устойчивой до $120-130^\circ$.

При длительном отжиге ориентация всех конформаций (аморфных и кристаллических) сначала продолжает уменьшаться, а затем становится постоянной. Установление постоянной ориентации конформаций показано на рис. 4, из которого видно, что ориентация устанавливается постоянной практически в течение одного и того же времени (1 час) для всех конформаций и в аморфных, и в кристаллических участках. Уровень относительной ориентации, на котором происходит прекращение временной зависимости ориентации у разных конформаций разный: у свернутых аморфных конформаций он низкий (~40%), у вытянутых аморфных он выше (~70%), а у кристаллических еще выше (120%).

Наличие стабильных уровней ориентации молекул ПВХ при его отжиге показывает, что тепловое движение молекул в аморфной фазе полимера при исследованных температурах не в силах дезориентировать кристаллические зерна, ориентированные в процессе вытяжки образцов.

Возможно, что повышение температуры отжига выше 120° приведет к некоей стабильной ориентации. Однако полная

Рис. 4. Зависимость $f_{\text{отн}}$ различных конформаций молекул ПВХ от времени отжига (сек.) при $T_{\text{отж}} = 120^\circ$

торому снижению уровней дезориентации как в аморфной, так и в кристаллической частях в образцах ПВХ произойдет только при температуре плавления кристаллических зерен. Этот вывод делается из совокупности данных, полученных при исследовании не только ПВХ, но и другого, еще более кристаллического (70%) полимера — полиэтилена [10].

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкин, А. Д. Габараева, Физика твердого тела, 5, 1413, 1964.
2. Ю. В. Глазковский, А. Н. Завьялов, В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., А10, 910, 1968.
3. А. Kawasaki, I. Furukawa, I. Tsuruta, S. Shiotani, Polymer, 2, 143, 1961.
4. M. Tasumi, T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 17, 731, 1961.
5. S. Krimm, V. L. Flot, J. I. Shipman, A. R. Berns, J. Polymer Sci., A1, 2621, 1963.
6. Von N. I. Pohle, D. O. Hummel, Makromolek. Chem., 113, 203, 1968.
7. S. Krimm, V. L. Flot, J. I. Shipman, A. R. Berns, J. Polymer Sci., B2, 1009, 1964.
8. R. Zbinden, Infrared Spectroscopy of High Polymers, N. Y., 1964.
9. А. Я. Сорокин, Диссертация, 1967.
10. А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин, Высокомолек. соед., А15, 628, 1973.