

ВЛИЯНИЕ ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ СПЕКТРЫ В ДАЛЕКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Берштейн В. А., Рыжов В. А.

Ранее было показано, что уже небольшие деформации полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, приводят к изменению их релаксационных свойств [1–4], кинетических параметров деформирования [5, 6], а также к росту энталпии, обнаруживаемому по тепловым эффектам деформации [7] и непосредственно методом дифференциальной сканирующей калориметрии [4, 8]. На полимерах с водородными связями по спектрам в средней ИК-области обнаружено, что снижение сопротивления деформированию за пределом вынужденной эластичности вызвано уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) [9, 10].

Наиболее прямым методом изучения динамики взаимодействующих молекул является длинноволновая инфракрасная (ДИК) спектроскопия [11]. В работе [12] были получены и проанализированы, исходя из литературных данных, ДИК-спектры ряда стеклообразных полимеров и, в частности, показано изменение частот скелетных колебаний в цепях и крутильных колебаний боковых групп при изменении энергии ММВ (энергии когезии). В данном сообщении приводятся ДИК-спектры нескольких линейных полимеров в области 25–300 см⁻¹, непосредственно указывающие на изменения в колебательном движении и межмолекулярных взаимодействиях, вызванные относительно небольшими вынужденно-эластическими деформациями (15–50%).

Опыты проводили на блочных атактических ПС и ПММА; на сополимерах стирола с 5 и 16 мол.% метакриловой кислоты (МАК)¹; на эмульсионном ПВХ; на полиамидах 6 (марка ПК-4) и 12 (марка П-12л). Пластинки ПС и сополимеров получали прессованием при температуре 160–190° и давлении 150 кг/см², а пленки полиамидов при 200–220°. Пленки ПММА и ПВХ отливали из растворов в дихлорэтане и хлорбензоле. Образцы отжигали при температурах на 10–20° выше T_c . Их деформирование проводили при одноосном сжатии «пакета» по методике работы [9]. ДИК-спектры деформированных полимеров регистрировали спустя 1 ч после разгрузки. Использовали дифракционный вакуумный спектрометр, аналогичный описанному в работе [13]. Условия съемки спектров даны в работе [12]; в каждом случае проводили не менее трех повторных опытов.

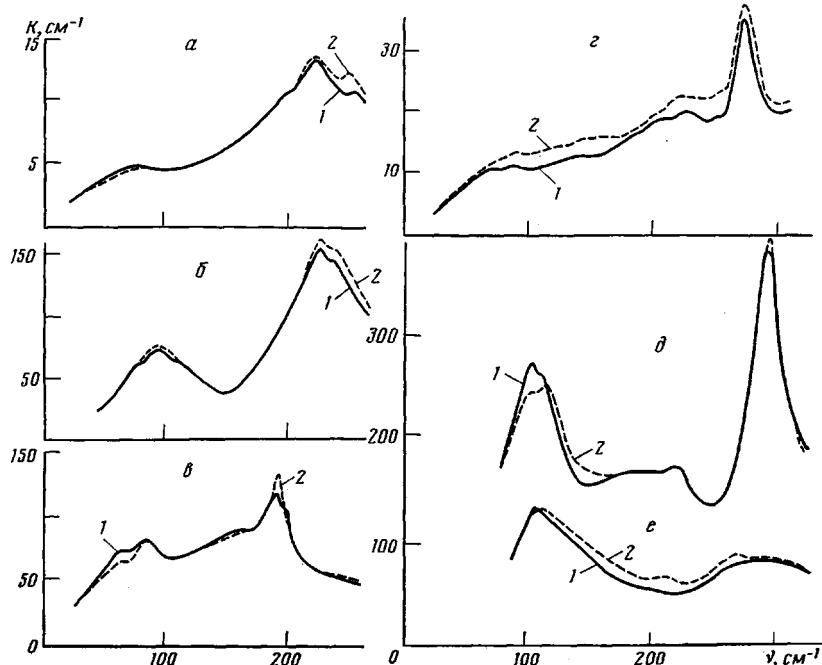
Как видно из рисунка, сравнительно небольшие деформации изменяют ДИК-спектр, причем специфично для каждого полимера. При отнесении полос поглощения в ДИК-спектрах исследованных полимеров мы исходили из результатов анализа литературы, сделанного в работе [12], а также в работах [14–20].

Деформация ПС приводила к увеличению интенсивности полосы скелетных колебаний 245 см⁻¹, в то же время параметры полос деформационных (216 см⁻¹) и крутильных колебаний бензольных колец (поглощение с максимумом ~80 см⁻¹) в пределах погрешности методики не изменились.

У ПММА деформация также способствовала росту интенсивности поглощения, связанного со скелетными колебаниями основных цепей (область 220–230 см⁻¹). Кроме того, наблюдали очень слабое, но воспроизведенное увеличение интенсивности крутильных колебаний боковых групп полимера ($\nu_{\text{макс}} \approx 90$ см⁻¹).

¹ Сополимеры 5 и 16 синтезированы путем радикальной полимеризации в НПО «Пластполимер» В. М. Гальпериным и Т. О. Колесовой.

Дипольный момент звеньев ПВХ выше, чем у ПС и ПММА, и здесь кроме полосы крутильных колебаний боковых групп при 86 см^{-1} присутствует компонента 65 см^{-1} , которую относят к проявлению диполь-дипольных взаимодействий $\text{H}-\text{C}-\text{Cl} \dots \text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ [15]. ДИК-спектр деформированного ПВХ свидетельствует об ослаблении этих взаимодействий, выражающееся в снижении интенсивности полосы 65 см^{-1} . Судить об



Длинноволновые ИК-спектры полимеров в исходном (1) и предварительно деформированном состояниях (2): а – ПС, $\epsilon=45\%$; б – ПММА, $\epsilon=35\%$; в – ПВХ, $\epsilon=50\%$; г – сополимер 5, $\epsilon=15\%$; д, е – полиамид-6 и полиамид-12, $\epsilon=30\%$

изменениях в полосе 86 см^{-1} трудно ввиду ее перекрывания с полосой 65 см^{-1} . Наблюдаемый рост интенсивности полосы 185 см^{-1} можно, по-видимому, отнести за счет увеличения амплитуд (ангармоничности) скелетных колебаний при снижении ММВ в полимере [21]. Сказанное подтверждается и тем, что при нагревании исходного ПВХ до температуры $T \approx T_c$ ДИК-спектр в этом диапазоне изменяется подобным образом [4].

Увеличение интенсивности полос скелетных колебаний в ДИК-спектрах ПС и ПММА также свидетельствует о возрастании амплитуды колебаний участков цепей в результате деформирования. Отсутствие заметных изменений в низкочастотном поглощении вызвано, возможно, взаимо-компенсирующим эффектом снижения ММВ и увеличения амплитуд либраций боковых групп. Именно таким эффектом объясняют слабую температурную зависимость аналогичного поглощения в малополярных жидкостях [22].

Наибольшие изменения в результате деформации претерпели ДИК-спектры сополимеров. Видно, что спектр исходного сополимера, содержащего всего 5 % МАК, значительно отличается от спектра ПС. В результате введения полярных звеньев его интенсивность становится выше во всем исследованном спектральном диапазоне; для сополимера 16 поглощение еще выше. В спектрах сополимеров появляется полоса (273 см^{-1})

скелетных колебаний цепи, включающей звенья МАК—полоса, присутствующая в спектре ПМАК и отсутствующая в спектре ее мономера [19]; «полистирольная» полоса 216 см^{-1} оказывается смещенной к 222 см^{-1} . Область поглощения при 100–200 см^{-1} включает вклады от скелетных крутильных колебаний полиметиленовых цепей [16] и от поглощения за счет водородных связей между звеньями МАК с максимумом при 185 см^{-1} [19].

Деформация сополимера 5 всего на 15% привела к существенному росту поглощения, особенно в диапазоне частот крутильных (90–160 см^{-1}) и деформационных (220–250 см^{-1} и выше) скелетных колебаний. Относительно малый прирост поглощения в области 180–190 см^{-1} обусловлен, очевидно, тем, что рост интенсивности от скелетных колебаний частично компенсируется ее снижением за счет разрыва части водородных связей при деформировании; последнее фиксировалось ранее по спектрам в средней ИК-области [9, 10]. Качественно такой же результат был получен и на сополимере 16.

При деформации полиамида-6 уменьшается интенсивность полосы 105–110 см^{-1} , отвечающей Н-связям вида $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}\text{C}$ [18, 20]. Это непосредственно свидетельствует о разрывах части Н-связей, зафиксированных ранее в обертонных ИК-спектрах [2]. Интересно, что в деформированном полиамиде-6, в соответствии с отнесением [16, 17, 19], оказываются «облегченны» крутильные колебания полиметиленовых отрезков цепей (рост поглощения при 140–160 см^{-1}), а полосы, характеризующие крутильные колебания в цепях вокруг связи С—Н (190, 223 и 292 см^{-1}), остаются практически неизменными.

В случае полиамида-12 картина изменения ДИК-спектра иная. Уловить разрывы Н-связей в деформированном образце (полоса $\sim 110 \text{ см}^{-1}$) в пределах чувствительности методики не удается. По-видимому, эффект здесь меньше из-за более легкого восстановления разрываемых при деформировании Н-связей: разрывы относительно редких связей могут приводить к временному появлению сегментального движения — повышенной подвижности в этом полимере при 20° (его температура стеклования в исходном состоянии $\sim 40^\circ$). Однако снижение ММВ, очевидно, имеет место, поскольку увеличивается поглощение в области 150–280 см^{-1} , свидетельствующее о повышении подвижности цепей — интенсивности колебаний как полиметиленовых последовательностей, так и фрагментов, включающих амидную группу.

Таким образом, ДИК-спектры полимеров показывают специфичность влияния небольших вынужденно-эластических деформаций на различные виды колебаний, непосредственно свидетельствуя о снижении при этом межмолекулярных (диполь-дипольных, Н-связь) взаимодействий и об усилении колебательного движения участков основных цепей полимеров. Увеличение амплитуды колебаний означает и большую вероятность преодоления потенциальных барьеров (внутреннего вращения и др.). В этом смысле полученные данные свидетельствуют об усилении подвижности цепей в предварительно деформированных полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинина Н. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 10, с. 3087.
2. Берштейн В. А., Калинина Н. А., Савин С. В., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1972, т. 14, № 4, с. 1140.
3. Синани А. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1979. 24 с.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М., Рыжов В. А., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 6, с. 1611.
5. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 7, с. 2005.

6. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2246.
7. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 195.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2278.
9. Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1976, т. 18, № 10, с. 3017.
10. Анищук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 963.
11. Финч А., Гейтс П., Редклиф К., Диксон Ф., Бентли Ф. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М.: Мир, 1973. 284 с.
12. Берштейн В. А., Рыжов В. А. Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 1, с. 162.
13. Рыжов В. А., Тонков М. В. В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 2, с. 108.
14. Либов В. С., Перова Т. С. Оптико-мех. пром-сть, 1979, № 5, с. 52.
15. Moore W. H., Krimm S. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, № 9, p. 5195.
16. Станевич А. Е. В кн.: Оптика и спектроскопия, М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 2, с. 205.
17. Itoh K., Shimanouchi T. Biopolymers, 1967, v. 5, p. 921.
18. Frank W. F. X., Fiedler H. Infrared Phys., 1979, v. 19, № 3/4, p. 481.
19. Белопольская Т. В. Вестник ЛГУ, 1976, вып. 4, № 22, с. 44.
20. Tadokoro H., Kabayashi M., Yoshidome H., Tai K., Makino D. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 8, p. 3359.
21. Озерковский Б. В., Рошупкин В. П. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 659.
22. Davies G. J., Chamberlain J. Faraday Trans. II, 1973, v. 69, № 12, p. 1735.

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

Поступила в редакцию
25.II.1981

УДК 541.64:543.422.4

О ПРИМЕНЕНИИ ФУНКЦИИ ФРЭЗЕРА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ИНВЕРСИИ ДИХРОИЗМА В СПЕКТРАХ ПОЛИМЕРОВ

Батулов В. Н.

Явление инверсии дихроизма при растяжении образца (изменение поляризации полосы с параллельной на перпендикулярную), которое ранее было найдено в спектрах некоторых кристаллизующихся гомополимеров [1] и связывается с переходом от ориентации кристаллитов к ориентации цепей, в последние годы отмечалось в целом ряде работ, посвященных изучению ориентационного поведения сегментированных полиуретанов различного строения [2–7]. Обычно его связывают с переходом от попечерной преимущественной ориентации жестких сегментов к параллельной (по отношению к направлению растяжения). Для характеристики степени ориентации в этих работах обычно используют предложенный Фрэзером [8] параметр, представляющий собой долю ориентированных сегментов в воображаемом образце, в котором часть сегментов полностью ориентирована, а остальная часть полностью разориентирована и для которого должен был бы наблюдаться тот же дихроизм, что и для исследуемого образца. Этот параметр можно связать [9] с измеренным дихроичным отношением $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ ¹ ($D_{\parallel, \perp}$ — оптические плотности для двух поляризаций) формулой

$$f = [(R_0 + 2)/(R_0 - 1)] [(R - 1)/(R + 2)] = K [(R - 1)/(R + 2)] \quad (1)$$

¹ В работах [2–7] для дихроичного отношения применяется обозначение D , а для оптической плотности A [2–5].