

УДК 541.64:539.3:543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
В ПОЛИМЕРАХ, СТИМУЛИРУЕМЫХ ОРИЕНТАЦИОННОЙ  
ВЫТЯЖКОЙ, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Лишиневский В. А., Жминдо А. В.*

С помощью методов ИК-спектроскопии и бромирования показано, что при ориентационной вытяжке волокон из ПП и ПВХ образуются новые химические группировки – связи C=C, гидроксильные и карбонильные группы, свидетельствующие о протекании цепных свободно-радикальных реакций. Полученные результаты указывают на необходимость учета механохимических явлений при формировании и ориентационной вытяжке волокон и пленок.

В последние годы возникло и развивается новое направление исследований в области механохимии полимеров – исследование химических реакций, инициируемых ориентационной вытяжкой, проводимой при обычных температурах и кратковременном ( $<1$  с) воздействии малых ( $<5$  кг/мм<sup>2</sup>) растягивающих нагрузок [1–7]. С помощью метода ЭПР впервые было показано [2, 3], что при вытяжке различных карбо- и гетероцепных полимеров рвутся химические связи и образуются свободные радикалы ( $10^{15}$ – $10^{17}$  г<sup>-1</sup>), концентрация которых экспоненциально растет с увеличением степени вытяжки. Концентрация радикалов растет также с понижением температуры вытяжки. Спектры ЭПР соответствуют чисто полимерным (капрон) или перекисным макрорадикалам с временем жизни при обычных условиях 0–60 мин, либо стабильным макрорадикалам или радикалам ингибиторов. Доля разрываемых макромолекул, например, в ПВХ составляет  $\sim 0,001$ . Известна способность радикалов вызывать цепные реакции. При вытяжке происходит перестройка структуры по типу фазового перехода, возникают разогревы и резко увеличивается подвижность макромолекул. На основании этого был сделан вывод, что вытяжка может приводить к значительным химическим изменениям в полимерах. Действительно, предполагая, что  $\sim 0,01$  часть радикалов рекомбинирует с образованием спивок и разветвлений и что в реакциях окисления длина цепей  $\sim 100$ –1000, можно было ожидать образования в результате вытяжки  $10^{13}$ – $10^{15}$  спивок и разветвлений и  $10^{17}$ – $10^{20}$  кислородсодержащих групп на грамм полимера.

С целью проверки этого вывода и для выяснения истинного характера химических изменений в волокнах в данной работе, являющейся продолжением работ [2, 3], проведено сравнительное изучение ИК-спектров в области 400–4000 см<sup>-1</sup> невытянутых и вытянутых при комнатной температуре в атмосферных условиях волокон ПП (моплен) и ПВХ. Выбор этих полимеров обусловлен тем, что они не должны иметь собственного поглощения в области 1500–1800 см<sup>-1</sup>, в которой поглощают карбонильные группы и двойные связи C=C. Это облегчает выявление деструктивных процессов, приводящих к образованию этих групп и связей.

В опытах использовали те же промыпленные волокна, что и при исследовании методом ЭПР [2], но не свежесформованные. Кратность вытяжки ПП составляла 8–11, ПВХ – 3–4. Волокна тонко изрезали ножницами, тщательно перемешивали с порошком КBr в боксе, заполненном сухим азотом, и при разрежении  $10^{-2}$  мм рт. ст. запрессовывали в таблетки (2200 мг КBr и 20 мг волокна). Порошкообразный КBr получали растиранием монокристалла. При трехразовой вытяжке усадку волокон осуществляли путем выдерживания их в кипящей воде в течение 5 мин. Кратность вытяжки ПВХ при этом не изменялась, ПП при второй вытяжке удлинялся только в 1,5 раза, а при третьей в 1,3 раза. Для удаления адсорбированной влаги волокна и КBr вакуумировали и хранили в экскаторе с осушителем или в боксе.

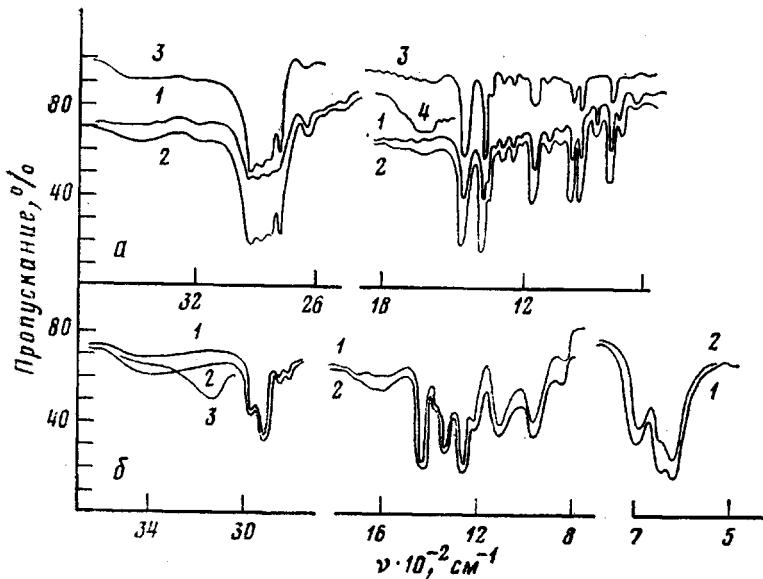


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры волокон ПП (а) и ПВХ (б). а: 1 – невытянутое, 2 – вытянутое волокно; 3, 4 – дифференциальный спектр после одноразовой (3) и трехразовой вытяжки волокна (4); б: 1 – невытянутое; 2 – вытянутое волокно; 3 – спектр волокна с поглощением в области  $3150\text{ cm}^{-1}$

Рис. 2. ИК-спектры волокон ПП (а) и ПВХ (б) в области  $1500–1800\text{ cm}^{-1}$ : 1 – невытянутое, 2 – вытянутое волокно, 3 – волокно после трехразовой вытяжки, 4 – вытянутое и затем обработанное бромом волокно. Навеска образцов везде одна и та же. Однаковыми цифрами обозначены типичные спектры, получаемые в эквивалентных условиях при повторных экспериментах

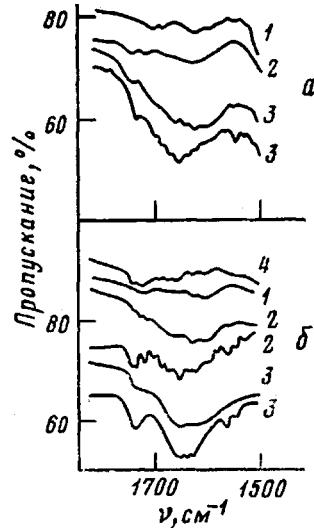


Рис. 2

Отметим, что вытянутые и невытянутые образцы всегда подвергали одинаковым воздействиям, кроме вытяжки. ИК-спектры записывали на спектрофотометрах UR-20 и ИКС-14. При записи спектров в канал сравнения помещали таблетку чистого КВг.

ИК-спектры исходных и вытянутых волокон и дифференциальный спектр ПП приведены на рис. 1. На рис. 2 отдельно показано поглощение образцов в области  $1500–1800\text{ cm}^{-1}$ . Как видно из рис. 1, а и 2, а, в спектре невытянутого ПП имеются очень слабые полосы  $1630$ ,  $1690/1710$ ,  $1550/1565$  и  $3400\text{ cm}^{-1}$ , а также полоса  $745\text{ cm}^{-1}$ , которые не являются собственными полосами ПП [8]. Полосы  $1690/1710$  и  $1550/1565\text{ cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{O}$  в карбоновых кислотах [9, 10]. Отнесение полос  $1630$  и  $3400\text{ cm}^{-1}$  осложняется из-за возможного присутствия в образцах адсорбированной влаги, поглощающей в этих же областях. Отметим, однако, что отношение  $D_{3400}/D_{1640}$  сильно отличается от значения, характерного для воды, адсорбированной КВг. После вытяжки появляется слабая полоса  $1740\text{ cm}^{-1}$  карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ , а также широкие полосы  $1640$  и  $3380/3430\text{ cm}^{-1}$ . Оптические пиковые плотности полос  $1640$  и  $3380/3430\text{ cm}^{-1}$  соответственно в 2–3 и 2–4 раза больше,

чем полосы  $1630$  и  $3400 \text{ см}^{-1}$  в исходных невытянутых волокнах. Интегральная интенсивность полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  в действительности возрастает в большее число раз вследствие ее значительно большей ширины. Широкую полосу  $3380/3430 \text{ см}^{-1}$  можно приписать колебаниям блочных спиртовых и (или) гидроперекисных групп ОН, связанных Н-связями [9, 10]. Наконец, хотя в области  $1500-1600 \text{ см}^{-1}$  могут поглощать и карбонильные группы С=О, а также вода, однако результаты опытов с бромированием образцов (см. ниже) позволяют отнести полосу  $1640 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям связей С=С. Большая ширина полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  указывает на сопряженный характер двойных связей или на образование нескольких типов связей С=С, различающихся частотами поглощения [9, 10].

Аналогичную, но более четкую картину наблюдали и в случае волокон ПВХ (рис. 1, б и 2, б, кривые 1 и 2). В спектре невытянутого ПВХ также имеются слабые полосы  $1725/1710$  и  $1550/1560 \text{ см}^{-1}$  карбоксильных групп, полосы  $1610$ ,  $1635$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$  связей С=С, а также широкая полоса  $3420/3360 \text{ см}^{-1}$  блочных спиртовых и (или) гидроперекисных групп ОН. Полоса  $1550/1560 \text{ см}^{-1}$  в некоторых образцах отсутствует. После вытяжки регистрировали полосы  $1745$ ,  $1730$ ,  $1715$ ,  $1695 \text{ см}^{-1}$  карбонильных групп, связей С=С ( $1605$ ,  $1630$ ,  $1640$ ,  $1665 \text{ см}^{-1}$ ) и широкую полосу групп ОН в области  $3300-3420 \text{ см}^{-1}$ . После вытяжки оптическая пиковая плотность полос в области  $1600-1670 \text{ см}^{-1}$  возрастала в  $2,5-4$  раза, а в областях  $1725$  и  $3420 \text{ см}^{-1}$  — в  $\sim 2$  раза. В исходных и в вытянутых волокнах ПВХ интенсивности полос примесных группировок больше, чем в соответствующих волокнах из ПП. Отметим также, что в спектрах вытянутых волокон обоих типов интегральные интенсивности полос связей С=С в области  $1600-1670 \text{ см}^{-1}$  и групп ОН в области  $3400 \text{ см}^{-1}$  значительно больше, чем интенсивности полос карбонильных групп в области  $1690-1750 \text{ см}^{-1}$ .

Кроме рассмотренных выше полос, в некоторых образцах волокон ПВХ (рис. 1, б, кривая 3) и ПП регистрировали широкую полосу  $3150 \text{ см}^{-1}$  (при этом в ПВХ одновременно появлялась новая полоса  $1025 \text{ см}^{-1}$ , а в ПП  $1417 \text{ см}^{-1}$ ), которая могла быть обусловлена валентными колебаниями групп ОН, связанных внутримолекулярно с С=О в группировках типа  $=\text{C}-\text{CO}-$  или  $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  [10].



Для более надежной регистрации химических изменений при вытяжке было проверено влияние навески вытянутых волокон на интенсивности полос в области  $1600-1750 \text{ см}^{-1}$ , а также записаны спектры волокон, подвергнутых трехразовой вытяжке (рис. 2, кривые 3). Оптические плотности полос линейно возрастают с увеличением навески волокна. После трехразовой вытяжки ПП четко регистрировались полосы  $1740$  ( $D=0,04-0,06$ ),  $1705$ ,  $1690$ ,  $1660$  ( $D=0,09-0,12$ ),  $1630$ ,  $1605$  и  $1555 \text{ см}^{-1}$ , а также широкая полоса  $3380 \text{ см}^{-1}$ . В некоторых образцах интенсивности полос  $1605$ ,  $1630$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$  практически одинаковы, в других образцах полоса  $1660 \text{ см}^{-1}$  заметно интенсивнее других (рис. 2). Оптические плотности полос возрастают в  $4-6$  раз по сравнению с невытянутыми волокнами. Подобные же, хотя и несколько менее резко выраженные изменения происходят и в ПВХ (рис. 2). На характер и глубину химических изменений при трехразовой вытяжке определенное влияние может оказывать и отжиг образцов при  $100^\circ$  с целью их усадки.

Из приведенных выше данных следует, что при ориентационной вытяжке волокон ПВХ и ПП наиболее сильно возрастают концентрации связей С=С и гидроксильных групп и в меньшей степени концентрации групп С=О (кислоты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры), так как мольный коэффициент поглощения групп С=О обычно значительно выше, чем в случае связей С=С и О—Н [10, 11]. В ПВХ двойные связи С=С образуются, по-видимому, за счет отщепления HCl, а в ПП — метана или  $\text{H}_2$ . Образование двойных связей С=С и одновременно молекул воды возможно также за счет внутримолекулярных превращений перекисных радикалов [12] с дальнейшим образованием гидроксильной группы или С=О по соседству со связью С=С. Не исключено, что отщеплению простых мо-

лекул способствуют возникающие при ориентировании сильные поперечные деформации отдельных участков макромолекул.

Содержащиеся в исходных невытянутых образцах примесные химические группировки могли присутствовать в исходных полимерах или же образоваться при формировании волокон, а также при их хранении. При контакте с воздухом органические соединения типа ПВХ и ПП, вероятно, всегда в какой-то степени загрязнены различными кислородсодержащими группами за счет медленных процессов окисления на поверхности и в других, доступных для кислорода местах. Поверхностные свойства таких образцов могут не иметь ничего общего с поверхностными свойствами чистых образцов. Возможно, что именно примесные группировки, приводя к возникновению в полимере слабых связей, в значительной мере ответственны за образование первичных свободных радикалов при вытяжке.

Вытяжка волокон вызывает изменения в их ИК-спектрах не только в областях 1500–1800 и 3000–3800 см<sup>-1</sup>. После вытяжки изменяются интенсивности и многих собственных полос (рис. 1, кривые 1–3). Особенно сильные изменения наблюдали в ПП. Так, например, оптические плотности полос в области 2845–2965 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям связей С–Н, после вытяжки возрастают в 2 раза. Ясно, что такое изменение не может быть связано с изменением концентрации связей С–Н вследствие химических реакций. Его можно объяснить только сильным увеличением степени ориентации и кристалличности и резким увеличением коэффициентов поглощения вследствие изменения меж- и внутримолекулярных взаимодействий при переходе от аморфного к кристаллическому, от неориентированного к ориентированному состоянию и от одних конформаций к другим. Возможны и другие причины, в частности влияние формы и размеров кристаллитов [13]. Следовательно, при исследовании методом ИК-спектроскопии химических превращений в полимерах, вызываемых вытяжкой, необходимо учитывать и изменение коэффициентов поглощения, в том числе и для примесных группировок, при переходе от неориентированного к ориентированному состоянию. В свете этих данных, по-видимому, нуждаются в пересмотре результаты тех работ по механохимии полимеров, в которых изменения интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах количественно интерпретировали без учета этого эффекта.

Учитывая это осложняющее обстоятельство и опять-таки возможное присутствие в образцах адсорбированной воды, в том числе образующейся при распаде гидроперекисных групп, были поставлены опыты по обнаружению двойных связей в вытянутых и невытянутых волокнах с помощью независимого химического метода бромирования. После бромирования вытянутых волокон полосы в области 1600–1660 см<sup>-1</sup> почти полностью исчезают (рис. 2, кривая 4), что подтверждает правильность их отнесения к связям С=С. Интенсивности полос 1730 и 1740–1745 см<sup>-1</sup>, отнесенных к карбонильным группам, практически не изменяются. После бромирования вытянутых волокон ПВХ, кроме полос 1730 и 1740 см<sup>-1</sup>, остаются очень слабые полосы 1540–1560, 1610, 1635, 1665/1680, 1700, 1765 см<sup>-1</sup>, а также широкие полосы в области 3150–3600 см<sup>-1</sup>.

С помощью бромирования по методу Кауфмана [14] были оценены концентрации связей С=С. Они оказались равными для ПП невытянутого 7·10<sup>18</sup>, для ПП вытянутого 38·10<sup>18</sup>, для ПП после трехразовой вытяжки 59·10<sup>18</sup>, для ПВХ невытянутого 10·10<sup>18</sup>, для ПВХ вытянутого 40·10<sup>18</sup> г<sup>-1</sup>. Сравнив данные химического анализа и данные ИК-спектроскопии по относительному увеличению оптических плотностей полос 1610–1660 см<sup>-1</sup> после вытяжки, можно видеть, что они качественно согласуются между собой.

Из результатов химического анализа следует, что в вытянутом ПВХ отношение числа двойных связей С=С к общему числу связей С–С составляет ~1:500, а в ПП – 1:700. Если предположить, что концентрация вторичных радикалов в ПВХ (10<sup>18</sup> г<sup>-1</sup> через 4 мин после вытяжки), регистрируемых методом ЭПР [2, 3], примерно равна концентрации первичных радикалов, получится, что на каждый первичный радикал образу-

ется не более 4000 связей С=С, т. е. верхнее значение длины цепи в реакции образования двойных связей  $\sim 4000$ .

Полученные нами результаты на волокнах интересно сопоставить с имеющимися в литературе данными для пленок. Согласно работам [1, 4] при вытяжке ПЭ, ПП и других пленок в основном увеличивается (до  $10^{20}$  см $^{-3}$ ) содержание карбонильных групп, поглощающих в области 1700–1745 см $^{-1}$ . Вытяжка же волокон ПП и ПВХ приводит в первую очередь к увеличению концентрации связей С=С и гидроксильных групп. Следовательно, характер химических превращений, вызываемых вытяжкой, существенно различен для пленок и волокон. Это различие может быть обусловлено, в частности, разным соотношением содержания аморфной и кристаллической фаз, разной степенью ориентации и скоростью отвода тепла, выделяющегося при вытяжке, особенностями поверхности слоя волокон и значительно большим влиянием поверхностных эффектов в случае волокон. Особая роль поверхности в механодеструкции нагруженных полимеров, в том числе и в отсутствие кислорода, показана в работе [15]. Заметим, однако, что и в случае ориентированных пленок ПП при низкотемпературном их окислении, инициированном  $\gamma$ -радиолизом, образуется больше спиртовых гидроксильных групп, чем карбонильных и гидроперекисных групп. Это объясняется возрастанием в ориентированном состоянии доли индуцированного распада гидроперекиси, не приводящего к вырожденному разветвлению кинетических цепей [12, 16].

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и химического анализа показывают, что ориентационная вытяжка волокон действительно вызывает образование в значительных количествах связей С=С (до  $4 \cdot 10^{19}$  г $^{-1}$ ), гидроксильных и карбонильных групп, что является следствием цепных свободнорадикальных реакций. В отличие от пленок важный вклад в стимулируемые вытяжкой механохимические процессы в волокнах могут вносить и реакции с участием ионов или ион-радикалов, образующихся за счет трибоэлектризации при вытяжке и возникающих при этом газовых разрядах на поверхности волокон и в микротрецинах. Об образовании ионов свидетельствует сильная наэлектризованность волокон, особенно ПВХ, после вытяжки [3].

Дальнейшее исследование механохимических процессов при формировании и ориентационной вытяжке волокон и пленок даст возможность получить более полную картину о происходящих при этом химических превращениях и создать более прочную основу для сознательного управления процессами формования и вытяжки с учетом физических и химических процессов. Проблема получения волокон и пленок с заданным комплексом свойств не может быть решена без учета механохимических явлений.

В недавно вышедшей работе [17] приведены данные о зависимости интенсивности полос кристаллического хлорина от размера частиц. При изменении размера частиц от 12 до 160 мкм коэффициент поглощения некоторых полос (в матрице КВг) может уменьшиться в 4 раза. Аналогичный эффект может иметь место и в случае кристаллических полимеров. После вытяжки ПП в 8–11 раз диаметр волокна уменьшается в 2,8–3,3 раза. Повышение коэффициентов поглощения собственных полос ПП может быть обусловлено увеличением вклада поверхностных колебаний. Различие в поведении интенсивностей собственных полос ПП и ПВХ после вытяжки может быть следствием различия степени вытяжки и кристалличности, показателей преломления и взаимодействия с матрицей КВг.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Новак И. И., Веттегрен В. И. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1431.
2. Лишиневский В. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 3, с. 596.
3. Лишиневский В. А. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 1, с. 44.
4. Велиев С. И., Корсуков В. Е., Веттегрен В. И., Шалаева Л. Ф., Новак И. И. Механика полимеров, 1971, № 3, с. 387.

5. Лишневский В. А., Жминдо А. В. В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: Расширенные тез. докл. VI Всес. совещания. Минск: Изд-во Белорусск. ун-та, 1975, с. 347.
6. Лишневский В. А., Жминдо А. В. Химические реакции в полимерах, вызываемые ориентационной вытяжкой. Минск: Изд-во Белорусск. ун-та 1974. 47 с.
7. Лишневский В. А., Жминдо А. В. В кн.: Материалы V Всес. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. 3. Таллин, 1977, с. 142.
8. Liang C. Y., Pearson F. O. J. Molec. Spectr., 1960, v. 5, p. 290.
9. Bellamy L. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.; Bellamy L. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
11. Гольденберг А. Л., Тарутина Л. И., Фраткина Г. П. В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960, с. 118.
12. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
13. Даус Д. В кн.: Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967, с. 573.
14. Баузер К. Г. Анализ органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 488 с.
15. Веттегрель В. И., Новак И. И., Чмель А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 665.
16. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акугин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2211.
17. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.

Белорусский государственный  
университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
2.IX.1981

**STUDY OF MECHANOCHEMICAL PROCESSES IN POLYMERS  
INITIATED BY ORIENTATIONAL STRETCHING WITH THE AID  
OF IR-SPECTROSCOPY METHOD**

*Lishnevskii V. A., Zhmindo A. V.*

**S u m m a r y**

The formation of new chemical groups: C=C bonds, hydroxyl and carbonyl groups pointing out the proceeding of chain free-radical reactions during orientational stretching of polypropylene and PVC fibers has been shown with the aid of IR-spectroscopy and bromination methods. The results obtained prove the necessity to take into account the mechanochemical phenomena during formation and orientational stretching of fibers and films.