

УДК 541.64 : 543.422.4 : 539.893

© 1990 г. Н. А. Словохотова, С. М. Борзов, Л. А. Озерина,  
Ю. А. Зубов, Ф. Ф. Сухов, И. О. Кучкина, В. А. Аулов, Н. Ф. Бакеев

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА ПОСЛЕ ОТЖИГА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Исследованы ИК-спектры в поляризованном свете ориентированных волокон и пленок поликапроамида (ПА-6) до и после их рекристаллизации при 562 К под давлением 550 МПа. Увеличение интенсивности полос кристалличности 833, 928, 960 и 1029 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности поглощения при 980 см<sup>-1</sup>, характерного для аморфной части, в спектрах образцов после их отжига под давлением свидетельствует о возрастании более чем вдвое степени кристалличности полимера в результате его рекристаллизации, что согласуется с данными, полученными по термограммам плавления. Изменение интенсивности и дихроизма полосы 980 см<sup>-1</sup> при этом указывает на переход части проходных молекул от свернутой к выпрямленной конформации. На основании сравнительного анализа ИК-спектров волокон в области 3600–3300 см<sup>-1</sup> сделан вывод об адсорбции воды в аморфных областях исходного волокна и о значительно меньшем влагопоглощении в рекристаллизованном под давлением волокне.

В [1] было показано, что в процессе рекристаллизации волокна ПА-6 во время его отжига под высоким давлением происходит значительное увеличение степени его кристалличности, часть проходных молекул переходит в кристаллиты, общее их количество в аморфных областях уменьшается, а оставшиеся молекулы, по-видимому, выпрямляются за счет уменьшения размера внутрифибриллярных аморфных областей и кристаллизации макромолекул в межфибриллярных областях.

Поскольку метод ИК-спектроскопии дает возможность получить информацию об изменениях структуры как в кристаллических, так и в аморфных областях полимера под влиянием различной его обработки, в настоящей работе он был использован для идентификации структурных превращений в ПА-6 при отжиге его под высоким давлением.

Исследовали образцы ПА-6 с  $M=25\,000$  в виде технических волокон со средним диаметром 30 мкм и степенью растяжения  $\lambda \approx 5,3$  [2], а также в виде одноосно-ориентированных пленок с  $\lambda \approx 5$ . Растяжение пленок проводили на воздухе в две стадии: при 293 К до  $\lambda = 3$  и при 453 К до  $\lambda = 5$ . Волокна и пленки отжигали при 562 К под давлением 550 МПа в течение 1 ч по методике [3]. Образцы сушили при комнатной температуре в экскаторе над  $\text{CaCl}_2$  не менее суток. Влажные образцы готовили выдержкой при комнатной температуре над водой в экскаторе в течение 1 сут. Степень кристалличности образцов  $\chi$  (%) определяли по термограммам плавления на микрокалориметре ДСМ-2 при скоростях нагревания 6,25–25 К/мин, а также оценивали по формуле, взятой из работы [4]

$$\chi = \frac{D_{928}}{d \cdot 164} \cdot 100,$$

где  $D_{928}$  – оптическая плотность ИК-полосы поглощения с максимумом при частоте 928 см<sup>-1</sup>,  $d$  – толщина пленки в см. ИК-спектры образцов регистрировали на фурье-спектрометре «Перкин – Эльмер-1710» в поляризованном свете с использованием полиэтиленового поляризатора и микроприставки с пятикратным конденсором. Для измерения спектров волокна плотно укладывали параллельно друг другу в виде одного слоя.

Исходные образцы исследованных волокон и пленок ПА-6 находятся преимущественно в кристаллической  $\alpha$ -модификации, ибо в их ИК-

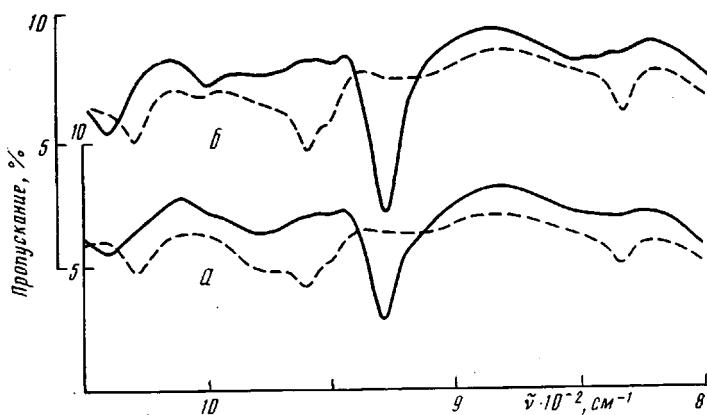


Рис. 1. ИК-спектры исходных волокон ПА-6 (а) и после их отжига под высоким давлением (б). Сплошная линия – электрический вектор световой волны параллелен оси растяжения волокна, штриховая – перпендикулярен

спектрах (рис. 1) наблюдаются полосы 833, 928, 960, 1029 см<sup>-1</sup>, характерные для выпрямленной конформации цепи, соответствующей этой модификации [5, 6]. Появление максимумов при частотах 928, 960 и 1029 см<sup>-1</sup> в спектре кристаллического ПА-6 было объяснено [7] расщеплением полосы, относящейся к скелетным колебаниям амидных групп, вследствие их взаимодействия в соседних связанных водородными связями мономерных звеньях, входящих в элементарную ячейку  $\alpha$ -формы. В многочисленных работах, посвященных исследованиям ИК-спектров ПА-6, значения частот указанных полос отличаются на 2–3 см<sup>-1</sup> у различных авторов. В дальнейшем, ссылаясь на ту или иную работу по ИК-спектрам ПА-6, мы будем использовать значения максимумов поглощения, полученных нами.

Как видно из таблицы, после отжига пленок ПА-6 под давлением коэффициенты поглощения  $K$  (оптическая плотность  $D$ , нормированная к толщине образца) полос кристалличности увеличиваются в 1,5–2 раза, а значение  $K$  полосы 980 см<sup>-1</sup>, которая отнесена к скелетным колебаниям амидных групп в аморфной части полимера [5, 6], сильно уменьшается. К сожалению, при расчете  $K$  для различных полос в спектре волокна возможны существенные ошибки вследствие того, что даже при тщательном приготовлении слоя волокна между ними остаются мелкие пустоты, через которые свет проходит свободно; это вызывает кажущееся снижение интенсивности поглощения. Кроме того, ошибки при таких расчетах обусловлены цилиндрической формой волокна [6]. Поэтому в таблицу не включены значения  $K$  для рассматриваемых полос, определенные по спектру волокна. Но из сравнения спектров (рис. 1) следует, что после отжига волокна под давлением интенсивности полос кристалличности растут, а интенсивность поглощения при 980 см<sup>-1</sup> падает.

С этими данными согласуются значения степени кристалличности пле-

**Степень кристалличности  $\chi$ , коэффициент поглощения  $K$  и дихроизм полосы  $K$  некоторых полос поглощения в ИК-спектрах исследованных ориентированных пленок ПА-6**

| Образец                            | $\chi$ , %    |              | $K_{980}$ | $R_{980}$ | $K_{960}$ | $R_{960}$ | $K_{928}$ | $R_{928}$ | $K_{833}$ | $R_{833}$ |
|------------------------------------|---------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                    | по $\Delta H$ | по $D_{928}$ |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Исходный                           | 41            | 36           | 40        | 0,63      | 53        | 0,13      | 59        | 22        | 23        | 0,12      |
| После отжига под высоким давлением | 83            | 77           | 21        | 0,27      | 84        | <0,02     | 126       | 23        | 40        | 0,10      |

нок ПА-6 до и после их отжига под давлением (как измеренные по термограммам плавления  $\Delta H$ , так и оцененные по  $D_{928}$  (таблица)). Как видно, величины  $\chi$  исследованных образцов, рассчитанные по данным ИК-спектров, меньше, чем измеренные по  $\Delta H$ . Вероятно, для оценки степени кристалличности ПА-6 недостаточно использовать значение  $D$  только одной полосы  $928 \text{ см}^{-1}$ .

Так, Рушер и Дехант [8] на основании сравнения рентгенограмм и ИК-спектров различным образом полученных и обработанных образцов ПА-6 показали, что в его спектре области с «наивысшей упорядоченностью» поглощают при  $960 \text{ см}^{-1}$ , а области с «меньшей степенью упорядоченности» характеризуются поглощением при  $1029$ ,  $928$  и  $833 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, формула для расчета степени кристалличности ПА-6 с использованием значения  $D_{928}$  выведена в работе [4] на основании сравнения этой величины со значениями  $\chi$ , полученными измерением плотности образцов. Однако в работе [9] обращено внимание на невозможность применения плотности как основного показателя для оценки кристалличности ПА-6 из-за наличия микропустот в образцах. Следовательно, величины  $\chi$  исследованных нами образцов, измеренные по термограммам плавления, более достоверны. Но и те и другие значения свидетельствуют о росте степени кристалличности образцов более чем вдвое в результате их отжига под давлением.

Влияние отжига под высоким давлением на структуру ПА-6 исследовалось методом ИК-спектроскопии в работах [10, 11]. Отмечено, что после такого отжига растет интенсивность полос, характеризующих выпрямленную конформацию цепи, и уменьшается интенсивность полос, относящихся к свернутой конформации цепи в аморфной части полимера. Следует отметить, что авторы работы [10] наблюдали поглощение при  $960 \text{ см}^{-1}$  очень низкой интенсивности даже для образцов после их отжига под давлением, кристалличность которых оценена как 70%. Однако в приведенном в работе [11] спектре ПА-6 после его кристаллизации под давлением полосы  $928$  и  $960 \text{ см}^{-1}$  имеют примерно равную интенсивность.

Причиной наблюдаемого существенного различия интенсивности поглощения при  $960 \text{ см}^{-1}$  в спектрах, полученных в работах [10] и [11], по-видимому, служит сильный  $\sigma$ -дихроизм. Несмотря на то что, по утверждению авторов [10], они изучали неориентированные пленки и волокна ПА-6 при получении и при отжиге под давлением, возможна некоторая ориентация кристаллитов в полимере и возникновение в нем плоскостной текстуры. Поскольку свет в спектрофотометре UR-20, на котором снимали спектры, частично поляризован в области  $1000\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ , вследствие некоторой ориентации структурных элементов в образце, по всей вероятности, полученный спектр соответствует лишь одной поляризации падающего света, при которой с наибольшей интенсивностью проявляется поглощение при  $928 \text{ см}^{-1}$ . Зависимость отношения оптических плотностей полос  $960$  и  $928 \text{ см}^{-1}$  от плоскостной текстуры пленок ПА-6 была замечена в работе [9]. В спектрах исследованных нами растянутых пленок ПА-6 соотношение  $D_{928}/D_{960} \sim 1,2$ , а в спектрах волокон —  $\sim 0,7$ . Следовательно, текстура образца зависит от способа его получения и обработки.

В результате отжига под давлением ориентированной пленки (таблица) величина  $\sigma$ -дихроизма при  $960$  и  $833 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, а значение  $\pi$ -дихроизма полосы  $928 \text{ см}^{-1}$  увеличивается, хотя и очень незначительно. Это свидетельствует о небольшом росте ориентации кристаллитов. Величина  $\sigma$ -дихроизма аморфной полосы  $980 \text{ см}^{-1}$  в спектрах всех образцов падает более чем вдвое, что свидетельствует о значительном росте ориентации аморфной части полимера. Это может быть обусловлено переходом проходных молекул от свернутой к выпрямленной конформации. Для выпрямленной конформации цепи в  $\alpha$ -кристаллической форме полимера кроме полос  $1029$ ,  $960$  и  $928 \text{ см}^{-1}$  характерно также поглощение при  $833 \text{ см}^{-1}$ . Согласно работе [6], в указанном ряду эта полоса соответствует поглощению «наименее упорядоченных областей». Возможно, что рост интенсивности полосы  $833 \text{ см}^{-1}$  обусловлен не только увеличением содержания  $\alpha$ -кристаллической фазы, но и тем, что в результате отжига под давлением происходит перестройка структуры аморфной части полимера.

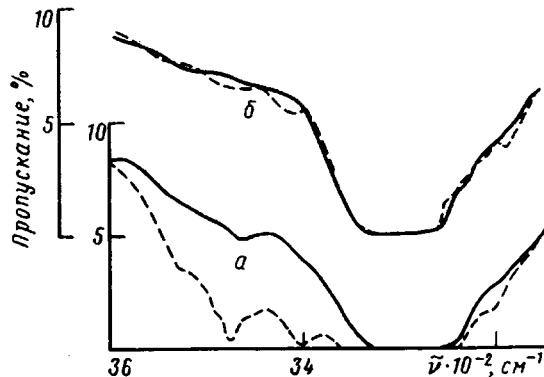


Рис. 2. ИК-спектры сухих (сплошные линии) и влажных волокон ПА-6 (штриховые) до (а) и после их отжига под высоким давлением (б)

таллической формы в отожженном образце, но и появлением проходных молекул в выпрямленной конформации во внутрифибрillярных аморфных областях.

Следует отметить, что выводы, сделанные на основании изучения ИК-спектров закристаллизованного под давлением ПА-6 в работе [11], противоречивы. С одной стороны, в ней отмечено увеличение степени кристалличности полимера после такой его обработки на основании роста интенсивности полос 833, 928 и 960  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к выпрямленной конформации цепи в  $\alpha$ -кристаллической форме, и падения интенсивности полосы 1175  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для складчатой или свернутой конформации цепи в аморфной части полимера.

С другой стороны, авторы работы [11] делают вывод о свертывании цепей ПА-6 при его кристаллизации под давлением на основании того, что в его спектре при 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$  они обнаружили поглощение в виде плеча у интенсивной полосы 3300  $\text{cm}^{-1}$ , которое не наблюдалось в спектре исходной пленки. Поглощение в указанной области в работе [12] было отнесено к адсорбированной в полимере воде. Но авторы работы [11] считают, что это поглощение соответствует свободным NH-группам. Они основываются на том, что исследованные образцы сушились над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в высоком вакууме, и проведенные рентгеновские исследования указывали на отсутствие воды в закристаллизованных под давлением образцах.

Появление свободных NH-групп в полимере авторы связывают с перестроением цепей таким образом, что образуется только половина от общего количества возможных межмолекулярных водородных связей, вследствие чего происходит свертывание части полимерных цепей с появлением внутримолекулярных водородных связей. Увеличению количества таких связей в работе [11] приписывается рост интенсивности поглощения при 3200  $\text{cm}^{-1}$ , хотя было показано [6], что оно обусловлено резонансом Ферми валентных колебаний NH-групп, а также комбинационными тонами колебаний Амид I и Амид II. Отмечая рост поглощения в области 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$  в спектре закристаллизованного под давлением ПА-6, авторы работы [11] не учитывали того факта, что образцы полимера после их размельчения и сушки для спектроскопических исследований смешивались с бромистым калием и запрессовывались в таблетки. При этой процедуре не исключена возможность адсорбции воды из воздуха самим КBr и появление вследствие этого в спектрах таблеток характерной для воды полосы в области 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектрах исследованных нами образцов ПА-6 после их отжига под давлением не наблюдается увеличения интенсивности поглощения в области 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению со спектрами исходных образцов (рис. 2). После выдержки исходного волокна над парами воды в течение 1 сут при комнатной температуре появляется широкое интенсивное поглощение 3300–3600  $\text{cm}^{-1}$  в виде плеча у полосы 3300  $\text{cm}^{-1}$ , относя-

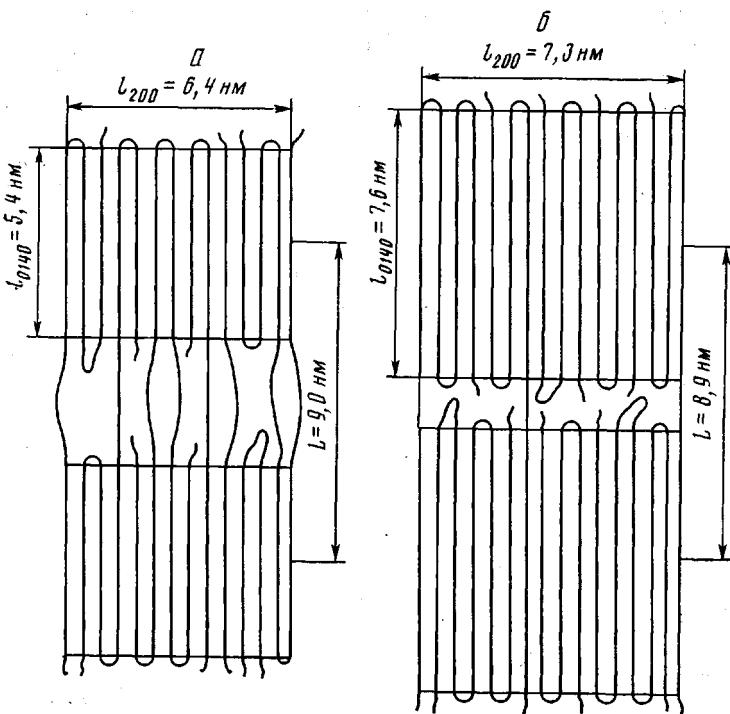


Рис. 3. Схема структуры исходного волокна ПА-6 (а) и после его отжига под высоким давлением (б)

щейся к валентным колебаниям NH в амидных группах, связанных водородной связью [6]. Как уже отмечалось, поглощение в области 3300–3600  $\text{см}^{-1}$  соответствует адсорбированной в полимере воде [12]. Такой же вывод следует и из наших данных. Очень большая ширина относящейся к воде полосы поглощения ( $\Delta\nu_{\nu} \approx 300 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре исходного влажного волокна ПА-6, подобная той, которая наблюдается в спектре жидкой воды [13], свидетельствует о том, что адсорбция воды происходит преимущественно в рыхлых аморфных областях полимера, где она находится в виде достаточно больших ассоциатов молекул, связанных между собой водородными связями.

На основании рентгеновских исследований ПА-6 авторы работ [14, 15] предположили, что, хотя молекулы воды прежде всего адсорбируются в аморфной части полимера, некоторые из них проникают и в кристаллические области.

Наблюдаемая деформация кристаллической структуры ПА-6 при адсорбции им воды приписана в работе [16] внедрению одной-двух молекул в элементарную ячейку кристалла. В таком случае в ИК-спектре ПА-6 после его отжига под давлением и последующей выдержки в парах воды должно было бы наблюдаться поглощение в области 3600–3100  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям OH в молекулах воды, внедренных в элементарную ячейку кристалла. Полуширина этой полосы была бы гораздо меньше, чем полуширина полосы, характерной для ассоциатов воды в аморфных областях полимера. Этого можно ожидать на основании сравнения с картиной, наблюдавшейся в спектрах кристаллогидратов солей. Так, в спектрах кристаллогидратов уранилнитрата при переходе от его гексагидрата к дигидрату полуширина полосы валентного колебания OH в воде уменьшается в 6 раз [13].

Однако в полученных нами спектрах ПА-6 (рис. 2, б) после его отжига под давлением и выдержки в парах воды в указанной области не появляется сравнительно узкая полоса. Спектры до и после выдержки в парах воды практически совпадают. Следовательно, наши данные согласуются с выводами работы [1] о значительно меньшем значении влагопоглощения,

характерном для отожженного волокна по сравнению с исходным. Адсорбция воды происходит в аморфных областях полимера.

Таким образом, приведенные в настоящей работе данные, с одной стороны, подтверждают результаты работы [1], а с другой — позволяют конкретизировать структурную модель ориентированного ПА-6. Согласно нашим результатам и данным [1], в процессе рекристаллизации при отжиге под высоким давлением часть проходных молекул из аморфных областей переходит в кристаллиты, как это изображено на схеме структуры волокна (рис. 3). Общее количество проходных молекул в аморфных областях уменьшается, поэтому прочность волокон падает [1]. Оставшиеся проходные молекулы имеют выпрямленную конформацию за счет уменьшения продольного размера внутрифибриллярных аморфных областей и кристаллизации макромолекул между фибриллами. Повышение степени кристалличности образцов и образование во внутрифибриллярных аморфных областях участков молекул в выпрямленной конформации приводит к увеличению модуля упругости, а кристаллизация доступных воде межфибриллярных аморфных областей снижает влагоемкость и способствует стабилизации высокого модуля упругости во влажной среде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Озерина Л. А., Кучкина И. О., Озерин А. Н., Синевич Е. А., Константинопольская М. Б., Аулов В. А., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1475.
2. Чеголя А. С. // 3-й Междунар. симпоз. по хим. волокнам: Препринт. Калинин, 1981.
3. Зубов Ю. А., Константинопольская М. Б., Селихова В. И., Коробко А. П., Сокольский В. А., Трифонов А. С., Крюков А. В., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1078.
4. Новак И. И., Веттегрен В. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1027.
5. Illers K. H., Haberkorn H., Simak P. // Makromolek. Chem. 1972. В. 185. № 8. S. 285.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмальке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.
7. Dechant J., Ruscher C. // Faserforsch. und Textiltechn. 1965. В. 16. № 4. S. 180.
8. Ruscher C., Dechant J. // Faserforsch. und Textiltechn. 1964. В. 15. № 6. S. 451.
9. Doskočilova D., Schneider B., Sebenda J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1962. V. 27. № 8. Р. 1760.
10. Нагомов П. М., Шаблыгин М. В., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2327.
11. Gogolewski S., Pennings A. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. Р. 647.
12. Abu-Isa J. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 1. Р. 199.
13. Юхневич Г. В. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 11. С. 1397.
14. Campbell G. A. // J. Polymer Sci. В. 1969. V. 7. № 9. Р. 629.
15. Hindrichsen I. // Colloid Polymer Sci. 1978. V. 256. № 1. Р. 9.
16. Гойхман А. Ш., Соломко В. Г. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1983. Т. 18. С. 92.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17.10.88

N. A. Slovokhotova, S. M. Borzov, L. A. Ozerina, Yu. A. Zubov,  
F. F. Sukhov, I. O. Kuchkina, V. A. Aulov, N. F. Bakeev

#### IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF ORIENTED POLYCAPROAMIDE AFTER ANNEALING UNDER HIGH PRESSURE

#### S um m a ry

IR-spectra in polarized light of oriented polycaproamide (PA-6) fibers and films before and after their recrystallization at 562 K under 550 MPa pressure have been studied. An increase of intensity of the 833, 928, 960 and 1029  $\text{cm}^{-1}$  crystallinity bands and decrease of intensity of the 980  $\text{cm}^{-1}$  band being characteristic for the amorphous part in spectra of samples after treatment points out the more than two-fold enhancing of crystallinity of a polymer as a result of its recrystallization. This result coincides with the melting thermograms data. The change of intensity and dichroism of the 980  $\text{cm}^{-1}$  band is related with the transition of some part of communicating chains from the coiled to straightened conformation. On the basis of the comparative analysis of IR-spectra of fibers in the 3600-3300  $\text{cm}^{-1}$  the conclusion about adsorption of water in amorphous regions of the initial fiber and about essentially lower moisture absorption in a fiber recrystallized under pressure is made.