

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Н. ЖУРКОВ и Б. Я. ЛЕВИН

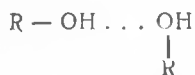
**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ В ИНТЕРВАЛЕ
ОТВЕРДЕВАНИЯ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 5 V 1949)

Отвердевание полимеров при переходе из каучукоподобного в твердое состояние является своеобразным процессом, характерным для высокомолекулярных соединений. Ниже температурного интервала превращения полимеры тверды и хрупки, выше — приобретают высокоэластические каучукоподобные свойства. Релаксационные закономерности изменения механических ⁽¹⁾, тепловых ⁽²⁾ и электрических ⁽³⁾ свойств показали, что отвердевание не связано с какими-либо фазовыми изменениями полимерного вещества, строение которого остается аморфным как выше, так и ниже температуры отвердевания. Важное практическое и теоретическое значение вопроса о механизме перехода вызвало за последние годы появление большого числа исследований.

Настоящая работа содержит экспериментальное доказательство высказанного одним из нас предположения о том, что переход обязан образованию локальных межмолекулярных связей ⁽⁴⁾, которые возникают при отвердевании полимера в результате взаимодействия между определенными группами макромолекул.

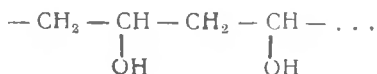
Чтобы проследить возникновение локальных связей в процессе отвердевания, мы воспользовались спектроскопическим методом, который для функциональных групп, содержащих водород (—ОН, —NH, —NHCO, —COOH и др.), позволяет различать состояния этих групп в „свободном“ и „связанном“ положениях ⁽⁵⁾. Например, образование водородной связи между молекулами спирта по схеме



приводит к смещению максимума поглощения гидроксильной группы в сторону более длинных волн приблизительно на 350 см^{-1} в области основных деформационных колебаний и на 700 см^{-1} для 1-го обертона этих вибраций ⁽⁶⁾.

Нами исследовались изменения спектра поглощения инфракрасных лучей поливинилового спирта в температурном интервале превращения его из твердого в каучукоподобное состояние.

Поливиниловый спирт, цепочечные молекулы которого имеют химическое строение:



получался в результате омыления поливинилацетата. После тщательной очистки и сушки полученный продукт служил для измерения, во-первых, спектра поглощения и, во-вторых, температуры отвердевания полимера.

Переход из твердого в каучукоподобное состояние прослеживался по изменению температурной зависимости коэффициента объемного расширения dilatометрическим способом. Полученные данные изображены на рис. 1, из которых видно, что температурный интервал превращения простирается от 60 до 140—145°.

Спектр поглощения исследовался в области 1-й гармоники ($1,5 \mu$) основного колебания — ОН-группы на двойном кварцевом монохроматоре большой разрешающей силы.

Измерение лучистой энергии производилось с помощью преобразования прерывистого пучка света в ток, усиливаемый ламповым усилителем звуковой частоты. Детектором световых сигналов служило серно-свинцовое фотосопротивление, разработанное Б. Т. Коломийцем в ЛФТИ, которое обладает исключительной чувствительностью в близкой инфракрасной области.

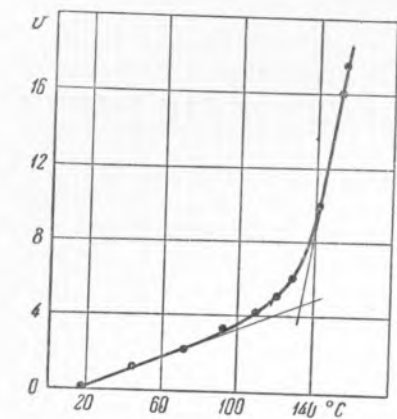


Рис. 1. Поливиниловый спирт. Изменение объема при отвердевании

Результаты измерений поглощения света поливиниловым спиртом при температурах 20—150° для длин волн от 1,3 до 1,9 μ показаны на рис. 2.

Вблизи комнатной температуры в спектре поглощения (кривая 1) наблюдаются три четкие полосы с центрами тяжести в 1,75, 1,6 и 1,49 μ , интенсивности и положения которых остаются неизменными при нагревании до 40—50°. Повышение температуры выше 50° приводит к заметным изменениям спектра. Максимум около 1,75 μ , связанный с колебаниями СН, не меняется от нагревания, в то время как интенсивность двойной полосы (1,45—1,6 μ), обусловленная колебанием гидроксильных групп, резко убывает. Одновременно с этим растет поглощение с коротковолновой стороны двойного максимума, которое при 130—150° преобразуется в достаточно острую полосу с максимумом при 1,42 μ .

Изменения в спектре вполне обратимы и могут быть повторно воспроизведены с большой точностью. Охлаждение полимера до комнатной температуры восстанавливает первоначальную форму кривой поглощения. Закономерность температурных изменений в спектре поливинилового спирта особенно наглядно заметна на дифференциальных кривых, в которых интенсивность поглощения при 20° принята за начало отсчета (рис. 3).

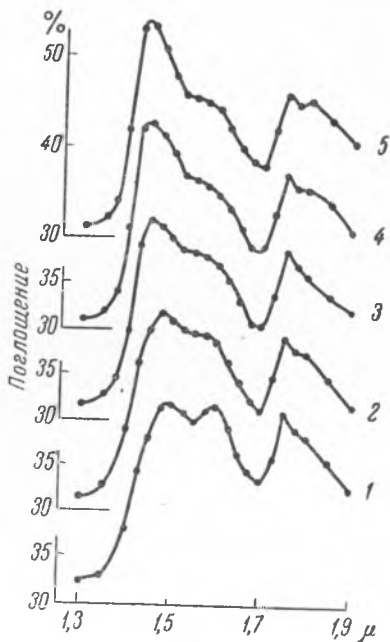


Рис. 2. Спектр поглощения поливинилового спирта. 1—20°, 2—70°, 3—100°, 4—130°, 5—150°. Толщина пленки 0,65 мм

Пересчитанные таким образом данные опыта показывают, что широкая полоса поглощения в области $1,4-1,6 \mu$ состоит из трех максимумов, отвечающих длинам волн $1,42, 1,52$ и $1,6 \mu$. Нагревание поливинилового спирта вызывает перераспределение энергии, приходящейся на долю каждой компоненты общего поглощения.

С повышением температуры полоса поглощения при $1,42 \mu$ увеличивается в интенсивности (положительные значения ΔT), в то время как поглощение при $1,52$ и $1,6 \mu$ убывает (отрицательное значение ΔT). Если сопоставить наблюдаемые температурные изменения с данными других исследователей водородной связи в спиртах, воде и фенолах, можно прийти к определенному заключению о молекулярных изменениях, происходящих в полимерной системе в интервале превращения из твердого в каучукоподобное состояние. Наличие поглощения около $1,42 \mu$ указывает, в согласии с этими результатами, на присутствие в поливиниловоом спирте „свободных“ гидроксильных групп, concentra-



Рис. 3. Дифференциальный спектр поглощения поливинилового спирта ($T_r - T_{20^\circ}$). 1 — 70° , 2 — 100° 3 — 150°

ция которых растет с повышением температуры. При охлаждении полимера „свободные“ радикалы включаются в водородную связь (поглощение $1,52, 1,6 \mu$), образуя локальные мостики в отдельных точках полимерного объема. Такие связи ограничивают гибкость макромолекул, понижают связанную с гибкостью цепочек каучукоподобную эластичность полимера и при достаточно низкой температуре приводят к отверждению материала.

Наоборот, нагревание разрушает водородные связи, затрудняющие подвижность полимерных молекул, и создает благоприятные условия для появления высокоэластических свойств.

Действительно, начало размягчения поливинилового спирта, наблюдаемое по отступлению объемного расширения от линейной зависимости (около 60° , рис. 1), соответствует в спектроскопических опытах температуре, при которой интенсивность полосы $1,42 \mu$, отвечающая колебаниям „свободных“ гидроксильных групп, начинает заметно увеличиваться.

Таким образом, появление в полимере высокой эластичности и разрушение водородных мостиков оказываются тесно связанными между собой.

Полученные экспериментальные результаты являются прямым доказательством образования локальных связей при отверждении полимера,

которые на фоне сложной картины молекулярного взаимодействия играют главную роль в механизме превращения его из твердого в каучукоподобное высокоэластическое состояние.

Поступило
24 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Кобеко, Е. Кувшинский и Г. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., **3**, 329 (1937); А. Александров и Ю. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1249 (1939).
² Е. Кувшинский, ЖТФ, **8**, 1114 (1938). ³ Е. Кувшинский и Л. Кобеко, ЖТФ, **8**, 608 (1938). ⁴ С. Журков, ДАН, **47**, 493 (1945). ⁵ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947; М. Батуев, Усп хим., **10**, 416 (1941); А. Теренин и Н. Ярославский, Acta Physicochim. URSS, **17**, 240 (1942); Н. Ярославский, ЖФХ, **22**, 265 (1948); Г. Ландсберг и Г. Малышев, ДАН, **18**, в. 8 (1938). ⁶ J. Errera and H. Sack, Trans. Farad. Soc., **34**, 128 (1938).