

УДК 678.01 : 53+678.675

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КАПРОНА
ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

И. И. Новак

Кристалличность является одной из важных физико-механических характеристик полимеров. Для ее определения с успехом используется метод инфракрасной спектроскопии, основанный на появлении в спектре полимера специфических полос, чувствительных к кристаллической и аморфной фазам в отдельности. Интенсивности этих полос, называемых условно «кристаллическими» и «аморфными», претерпевают существенные изменения с изменением температуры. Поглощение первых при повышении температуры уменьшается и при плавлении полимера они почти полностью исчезают; поглощение вторых, напротив, увеличивается, достигая максимального значения в расплаве. Содержание аморфной фазы определяется по отношению интенсивности аморфной полосы при температуре измерения к ее интенсивности в расплаве, как это сделано рядом авторов, исследовавших инфракрасный спектр полиэтилена [1—3]. Определение степени кристалличности только при помощи «кристаллических» полос не представляется возможным, так как не имеется полностью кристаллических полимеров. В этом случае, дополнительно к спектроскопическим измерениям, привлекают другие методы, в частности дилатометрию [4].

Целью настоящей работы является определение степени кристалличности капрона при помощи инфракрасных спектров поглощения. Для этого использовались некоторые полосы, чувствительные к содержанию кристаллической фазы.

Экспериментальная часть

Исследование инфракрасных спектров капрона производили на однолучевом спектрометре ИКС-1 с призмой из каменной соли. В качестве детектора радиации использовали оптико-акустический приемник (ОАП), на входное окно которого фокусировали изображение входной щели, уменьшенное в 7 раз зеркальным объективом типа Шварцшильда. Сигнал от ОАП усиливали узкополосным усилителем с синхронным детектором, настроенным на частоту около 10 гц. Для прерывания излучения было применено поляризованное реле РПБ-5, установленное для удобства работы между глобаром и выходным окном осветителя и питавшееся вместе с синхронным детектором генератором. Настройку реле производили по максимуму выходного сигнала изменением частоты и фазы генератора. Коротковолновое паразитное излучение в интервале частот 800—1200 см⁻¹ устранили благодаря модуляции радиации кварцевой пластинкой, связанной с якорем реле. Контрольные измерения показали, что величина паразитного фона в указанной области частот не превышает 1%.

Образцы с различной степенью кристалличности приготавливали при помощи несложного зажимного устройства. Между двух латунных пластинок с тефлоновыми подложками зажимали пленку капрона, находившуюся в вырезе рамки из алюминиевой фольги. Затем пленку плавили в этом устройстве в вакуумной печи при давлении 10⁻² мм. Подложки из тефлона, благодаря незначительной адгезии, обеспечивали легкое отделение образца, толщина которого задавалась толщиной алюминиевой фольги.

При быстрой закалке расплавленного капрона в жидком азоте получали образец с минимальным содержанием кристаллической фазы. Варьируя скорости охлаждения расплава, можно было получать образцы разной степени кристалличности. В ряде случаев степень кристалличности изменяли путем отжига предварительно закаленного капрона.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты измерений инфракрасных спектров капрона показаны на рис. 1, на котором представлены спектры образца капрона, закаленного (кривая 1) и отожженного при температуре 200° в течение 18 часов (кривая 2). Измеренная после закалки и отжига толщина пленки оставалась неизменной. Из рисунка видно, что при отжиге закаленного капрона

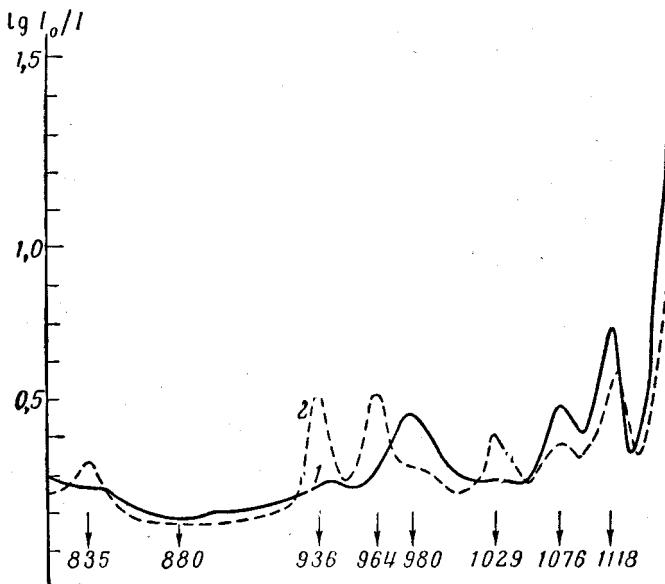


Рис. 1. Спектры капрона:

1 — в закаленном состоянии, 2 — в отожженном. Толщина пленки $S=44 \mu$, щель 0,5 м.м.

интенсивности полос 835, 936, 964 и 1029 см^{-1} увеличиваются, а интенсивности частот 980, 1076 и 1118 см^{-1} уменьшаются. Увеличение интенсивности полос 835, 936, 964 и 1029 см^{-1} в соответствии с рентгеновскими данными [4, 5] связано с увеличением кристаллической фазы при отжиге закаленного капрона. Падение поглощения частот 980, 1076 и 1118 см^{-1} можно объяснить, если принять, что рост степени кристалличности сопровождается соответствующим уменьшением количества аморфной фазы. Таким образом, частоты 835, 936, 964 и 1029 см^{-1} чувствительны к кристаллической, а частоты 980, 1076 и 1118 см^{-1} к аморфной фазам соответственно. Для количественных измерений степени кристалличности следует выбирать такие полосы, которые были бы достаточно изолированы от наложения соседних полос. Этому требованию вполне удовлетворяет частота 835 см^{-1} , которая была использована для определения количества кристаллической фазы в капроне. Ее полуширина $\Delta\nu$ равна 10,8 см^{-1} при спектральной ширине щели Δt — 5 см^{-1} .

Применяя закон Ламберта-Беера, можно считать, что степень кристалличности X пропорциональна интегральному поглощению «кристаллической» полосы 835 см^{-1} . Следовательно

$$X = \frac{1}{AS} \int D_{835} d\nu, \quad (1)$$

где A — константа, S — толщина пленки, см , $D = \lg I_0/I$ — оптическая плотность на частоте ν , I_0 и I — интенсивность света, падающего на образец и прошедшего через него. Интеграл $\int D_{835} d\nu$ определяется площадью, ограниченной контуром полосы поглощения.

Не располагая капроном 100%-ной кристалличности, невозможно чисто спектроскопически определить константу A , а следовательно и степень кристалличности. Поэтому мы привлекли дополнительно к спектроскопическим данным измерения плотности, которая является мерой кристалличности.

Для измерения плотности образцов была применена термоградиентная трубка, разработанная в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР в лаборатории академика Б. П. Константина. В качестве гидростатической жидкости брали смесь бензола и четыреххлористого углерода. Специальными опытами было показано, что капрон в этой жидкости не набухает. Прибор градуировали при помощи кварцевых поплавков, плотность которых измеряли пикнометром с точностью $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Вычисление плотности образца, приведенной к температуре 20° , производили по формуле

$$d_{20} = d_{\text{кв}} + (\beta - \alpha) \frac{\Delta T}{\Delta X} (X_{\text{n}} - X_0) + \alpha \frac{\Delta T}{\Delta X} (X_{\text{n}} - X_{20}), \quad (2)$$

где $d_{\text{кв}}$ — плотность кварцевого поплавка, α и β — коэффициенты термического расширения капрона и гидростатической жидкости, $X_{\text{n}} - X_0$ — разность высот поплавка и образца, $X_{\text{n}} - X_{20}$ — разность между положением поплавка при температуре измерения и температуре 20° , $\Delta T / \Delta X$ — градиент температуры вдоль трубы. Коэффициент β определяли из известных плотностей кварцевых поплавков по формуле

$$\beta = \frac{d_{\text{кв}}^{(1)} - d_{\text{кв}}^{(2)}}{(\Delta T / \Delta X) (X_{\text{n}}^{(1)} - X_{\text{n}}^{(2)})}, \quad (3)$$

где $d_{\text{кв}}^{(1)}$ и $d_{\text{кв}}^{(2)}$ — плотности кварцевых поплавков, измеренные пикнометром. Вычисленное значение коэффициента β совпадало, в пределах погрешности измерений, с табличным.

Значение коэффициента термического расширения капрона было найдено из уравнения (2) и оказалось равным: $\alpha = (0,37 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3 \text{ град}$, что согласуется с величиной, определенной в работе [6] ($\alpha = 0,392 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3 \text{ град}$). Погрешность в измерении плотности образцов при помощи трубы составляла не более $\pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$.

Как известно, степень кристалличности по данным дилатометрических изменений определяется из соотношения

$$X = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}, \quad (4)$$

где v_a , v_c и v — удельный объем аморфной фазы, кристаллической и образца в целом. Значение v_c было заимствовано из рентгеноскопических измерений [7] и равнялось: $v_c = 0,8130 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельный объем аморфной области иногда определяется из температурной зависимости объема полимера [8]. Однако этот метод связан с большими ошибками вследствие слишком длинной экстраполяции объема от температуры плавления к комнатной. Поэтому для определения величины v_a использовалось то обстоятельство, что для некоторых полимеров, в частности для нейлона 610 и 66, наблюдается линейная зависимость между поглощением «кристаллической» полосы и удельным объемом [4, 9].

Мы определили для ряда образцов, подвергнутых различной термообработке, значения удельных объемов и интегральных поглощений

$$1/S \int D_{835} d\nu$$

на полосе 835 см^{-1} .

При вычислении интеграла $1/S \int D_{835} dv$ было принято во внимание то обстоятельство, что полоса 835 cm^{-1} проявляется на фоне общего поглощения. Поэтому в качестве начала отсчета или базовой линии истинной оптической плотности D , ответственной за концентрацию кристаллической фазы, была взята касательная к крыльям этой полосы. Такой способ

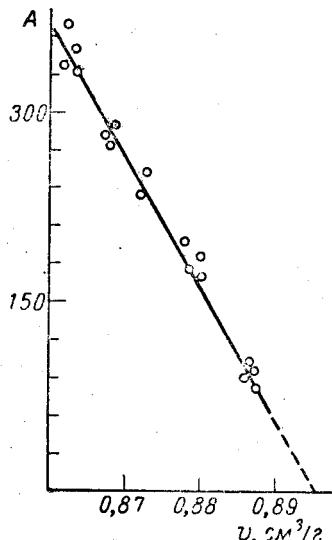


Рис. 2. Зависимость интегрального поглощения $1/S \int D_{835} dv, \text{ см}^{-2}/(A)$ полосы 835 cm^{-1} от удельного объема v

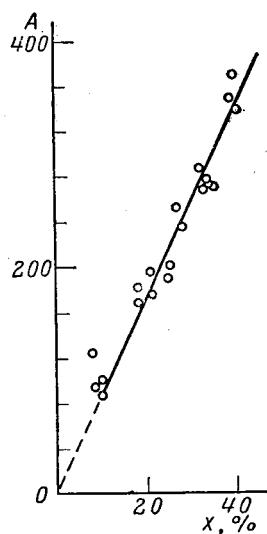


Рис. 3. Зависимость интегрального поглощения $1/S \int D_{835} dv, \text{ см}^{-2}/(A)$ от степени кристалличности X

отсчета неоднократно использовался, в частности, в работах [4, 9] при исследовании инфракрасных спектров нейлона 66 и 610. Значение интеграла $\int D_{835} dv$, как уже отмечалось, есть площадь, ограниченная контуром полосы поглощения и базовой линией, и ее измеряли планиметром. Удельные объемы определяли на термоградиентной трубке, как описано выше, толщины пленок измеряли оптиметром с точностью $2-3 \mu$.

По экспериментальным данным был построен график зависимости величин интегрального поглощения от удельного объема различных образцов (см. рис. 2). Как видно из этого рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую. При экстраполяции величины $1/S \int D_{835} dv$ к нулю, что обозначает полное отсутствие кристалличности, мы получим значение удельного объема аморфной фазы v_a , которое оказалось равным: $v_a = (0,8955 \pm 0,0023) \text{ см}^3/\text{г}$. Теперь при помощи известных величин v_a , v_c и удельного объема образца капрона v легко определяется из формулы (4) степень кристалличности капрона X .

В таблице представлены величины кристалличности капроновых образцов, подвергнутых различной термической обработке. Поскольку поглощение полосы 835 cm^{-1} линейно связано с удельным объемом v , оно также должно линейно зависеть от степени кристалличности X . На рис. 3 представлен график зависимости величины $1/S \int D_{835} dv$ от степени кристалличности X различных образцов капрона. Из этого рисунка видно, что экспериментальные точки, как и ожидалось, укладываются на прямую, проходящую через начало координат. Определив наклон прямой, мы нашли, что доля кристалличности X образца капрона может быть найдена из интегрального поглощения полосы 835 cm^{-1} при помощи следующего соот-

ношения:

$$X = \frac{1}{S \cdot 859,4} \int D_{835} dv. \quad (5)$$

Определение удельного объема аморфной фазы основывалось, как видно из предыдущего, на использовании интегральной интенсивности полосы 835 см^{-1} . Однако очень часто для расчетов применяют поглощение в максимуме, которое приблизительно пропорционально интегральному.

Значение удельных объемов, ИК-поглощения и степеней кристалличности образцов каприона

№ п. п.	Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$	Интегральная ин- тенсивность $\frac{1}{S} \int D_{835} dv, \text{ см}^{-2}$	$X = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} \cdot 100\%$
1	0,8873	96	10,0
2	0,8870	82	10,3
3	0,8863	100	11,4
4	0,8857	92	11,9
5	0,8800	169	18,7
6	0,8800	186	18,7
7	0,8783	198	21,0
8	0,8775	175	21,8
9	0,8728	257	27,4
10	0,8721	232	28,2
11	0,8685	290	32,6
12	0,8575	276	34,0
13	0,8672	278	34,6
14	0,8629	350	40,0
15	0,8620	370	40,4
16	0,8619	338	40,7

Для нахождения величины v_a по пиковому поглощению была взята, кроме полосы 835 см^{-1} , также частота 936 см^{-1} , хотя она и испытывает небольшое наложение с коротковолновой стороны. Истинную оптическую плотность D_{936} находили из разности наблюдаемой и фона, определяемого вблизи частоты 880 см^{-1} .

На рис. 4 и 5 представлены зависимости пиковых интенсивностей $(1/S)D_{835}$ и $(1/S)D_{936}$ от удельного объема. Как видно из этих рисунков, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. При экстраполяции указанных оптических плотностей к нулю мы получили следующие значения удельных объемов аморфной фазы: $v_a(835) = (0,8930 \pm 0,0016) \text{ см}^3/\text{г}$ и $v_a(936) = (0,8925 \pm 0,0013) \text{ см}^3/\text{г}$.

Поскольку значение $v_a(835)$, определенное по изолированной полосе 835 см^{-1} , совпадает в пределах погрешности измерений с величиной $v_a(936)$, наложение соседней частоты 964 см^{-1} на полосу 936 см^{-1} не играет существенной роли.

Используя найденные величины удельных объемов аморфной фазы и значение v_c , известное из рентгеноскопических данных, мы получили для определения степени кристалличности соотношения

$$X_{835} = \frac{D_{835}}{72 \cdot S}, \quad X_{936} = \frac{D_{936}}{185 \cdot S}. \quad (6)$$

Расчеты по формулам (6) показали, что величины X_{835} и X_{936} , как и следовало ожидать, совпадают в пределах погрешности измерений, так как значения $v_a(835)$ и $v_a(936)$ одинаковы.

Сравним теперь степень кристалличности X , вычисленную по формуле (5) из интегрального поглощения полосы 835 см^{-1} , с одной стороны, и степени кристалличности X_{835} и X_{936} , рассчитанные по пиковым интенсивностям частот 835 см^{-1} и 936 см^{-1} по соотношениям (6), с другой. Расчеты показали, что при степенях кристалличности X более 30% наблюдается

удовлетворительное согласие со значениями X_{835} и X_{936} . При малых значениях кристалличности величина X , с одной стороны, и значения X_{835} и X_{936} , с другой, не согласуются. Например, если $X = 11,2\%$, то $X_{835} = X_{936} = 6,7\%$. Это разногласие в величинах содержания кристаллической фазы объясняется тем, что мы использовали в расчетах поглощение

в максимуме полосы, которое, как хорошо известно, лишь приблизительно пропорционально интегральному поглощению. Однако вычисление максимум-

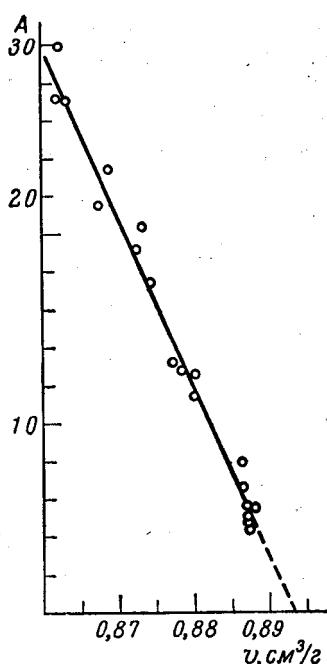


Рис. 4. Зависимость $(1/S) D_{835}, \text{см}^{-1}$
(A) от удельного объема v

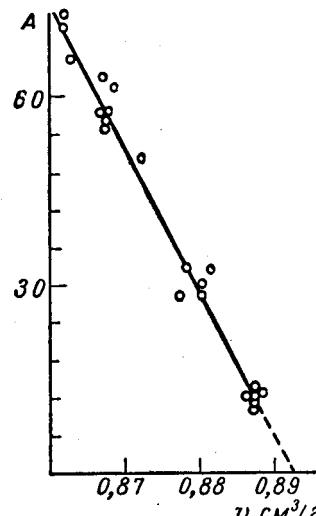


Рис. 5. Зависимость $(1/S) D_{936}, \text{см}^{-1}$
(A) от удельного объема v

ма интенсивности полосы 835 см^{-1} или полосы 936 см^{-1} выполняется гораздо проще и быстрее, чем расчет интегрального поглощения полосы 835 см^{-1} . Поэтому представляется целесообразным использовать для определения степени кристалличности X пиковые интенсивности полос 835 см^{-1} и 936 см^{-1} , применяя соответствующий перерасчет. С этой целью мы построили графическую зависимость X_{936} от X , представленную на рис. 6. Из этого рисунка видно, что экспериментальные точки довольно хорошо ложатся на прямую. Простой расчет показал, что истинная доля кристалличности X может быть определена по максимуму поглощения полосы 936 см^{-1} из соотношения

$$X = 0,86 \cdot X_{936} + 0,06. \quad (7)$$

Такая же формула была получена и для полосы 835 см^{-1} .

Таким образом, трудоемкий расчет, связанный с вычислением интеграла $\int D_{835} dv$, заменяется несложным определением оптической плотности в максимуме полос 936 см^{-1} или 835 см^{-1} и по формулам (6) и (7) легко находится истинная степень кристалличности X . Определение степени кристалличности при помощи спектроскопических измерений по формулам (5) и (6) выполняется гораздо быстрее и проще, чем дилатометрическим методом.

Поскольку отношение спектральной ширины щели Δt к полуширине Δv полосы 835 см^{-1} равно 0,46, то, согласно данным работы [10], наблюдаемая интегральная интенсивность этой полосы не более чем на 3% отличается от интенсивности соответствующей бесконечно узкой щели. Этой

поправкой можно пренебречь, так как погрешность измерения интенсивности указанной полосы составляет около 5 %. Отсюда можно сделать заключение, что формула (5), по-видимому, применима к спектрометрам, для которых выполняется условие $\Delta t/\Delta v \leqslant 0,46$.

Обратимся теперь к рассмотрению полученных результатов по измерению кристалличности. Как видно из таблицы, она изменяется в широких

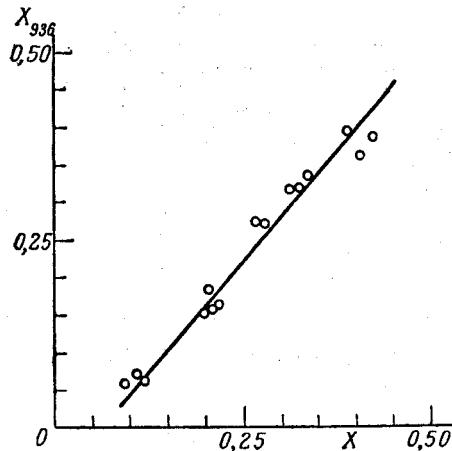


Рис. 6. Зависимость X_{936} от X

пределах от 10 до 40 %. Минимальную кристалличность (10 %) имеют образцы, закаленные в жидком азоте. Отжиг этих образцов при температуре 200° увеличивает степень кристалличности до максимальной величины (40 %). Таким образом, закаленный капрон находится в неравновесном состоянии, которое может быть смещено в сторону более равновесного путем соответствующей термообработки.

Определение содержания кристаллической фазы в капроне ранее производилось рентгенографическим и калориметрическим методами в работах [11] и [12]. Согласно данным этих исследований, в хорошо отожженном капроне содержится 61 и 67 % кристаллической фазы соответственно, что явно превышает найденное нами значение. Нам представляется, что причиной этого разногласия является различие в технологических условиях производства капрона, которые, несомненно, определяют его физические свойства, такие, как степень кристалличности, молекулярный вес и др.

В заключение сердечно благодарю С. Н. Журкова за ценные советы и плодотворные дискуссии.

Выводы

1. Из линейной зависимости интегрального поглощения полосы 835 cm^{-1} от удельного объема различных образцов капрона определен удельный объем аморфной фазы, равный $v_a = 0,895 \text{ cm}^3/\text{г}$.
2. Определено содержание кристаллической фазы в капроне, изменяющееся в зависимости от условий тепловой обработки от 10 до 40 %.
3. Данны формулы для экспрессного определения степени кристалличности из интегрального и никнового поглощения полос 835 и 936 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Новак, Ж. техн. физ., 21, 19, 1954.
2. И. И. Новак, Ж. техн. физ., 20, 1854, 1955.
3. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, 90, 109, 1954.
4. J. Sandeman, O. Keller, J. Polymer Sci., 19, 401, 1956.
5. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Докл. АН СССР, 91, 99, 1955.
6. F. Ecohard, J. Polymer Sci., 6, 601, 1951.
7. D. R. Holmee, C. W. Bunn, D. I. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
8. E. Hunter, W. G. Oakes, Trans. Faraday Soc., 41, 49, 1945.
9. H. W. Starkweather, R. E. Marinan, J. Polymer Sci., 22, 363, 1956.
10. D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc., 74, 72, 1952.
11. C. W. Urbanzky, J. Polymer Sci., 45, 161, 1960.
12. P. Marx, S. W. Smith, A. E. Worthington, M. Dole, J. Phys. Chem., 59, 1015, 1955.

INFRARED SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF CAPRONE

I. I. Novak

S u m m a r y

A procedure has been described for determining the degree of crystallinity of caprone by means of the infrared absorption spectra. The crystallinity has been shown to vary from 10 to 40% depending upon the thermal treatment conditions. The specific volume of the amorphous phase has been determined to be $0.895 \text{ cm}^3/\text{g}$ from the dependence of this quantity upon the integral absorption of the 835 cm^{-1} band.