

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.674:678.01:53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИ
В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ МЕТОДОМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова

Содержание кристаллической части в полимерах — одна из важных характеристик, определяющих их физико-механические свойства. Одним из методов для ее определения является метод ИК-спектроскопии, основанный на появлении в спектре полимера специфических полос поглощения, интенсивности которых зависят от количественного содержания кристаллической и аморфной частей в отдельности [1, 2].

Цель этой работы — определение содержания кристаллической части в неориентированных образцах полиэтилентерефталата (ПЭТФ) при помощи ИК-спектроскопии. Для этого были найдены некоторые полосы, чувствительные к содержанию кристаллической и аморфной частям в отдельности. В качестве объекта исследований было выбрано неориентированное волокно ПЭТФ.

Экспериментальная часть

ИК-спектры волокон ПЭТФ отечественного производства исследовали на специальной микроприставке ПМО-2 к спектрометру ИКС-42 [3] с призмой из CsI (в области частот 400—600 см⁻¹) или NaCl (в области 1000—1700 см⁻¹). Для детектирования радиации использовали оптико-акустический приемник ОАП-3, сигнал от которого усиливали стандартным усилителем, настроенным на частоту 10 гц. Регистрацию сигнала производили типовым потенциометром ЭПП-09. Рассеянный свет в спектрометре устранили при помощи кварцевого селективного модулятора и полированной пластиинки из кристалла LiF (для области 400—600 см⁻¹), установленной вместо плоского зеркала (для области 1000—1700 см⁻¹) в осветителе прибора. Величина рассеянного света не превышала 1% от величины сигнала в исследованном диапазоне частот.

Образцы с различным содержанием кристаллической части получали отжигом за-каленного пучка волокон при 120 и 180° в течение различного времени.

Известно, что содержание кристаллической части может быть найдено по формуле:

$$\chi = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где χ — содержание кристаллической части, %, V_c , V_a — удельные объемы соответственно кристаллической и аморфной частей в см³/г; V — удельный объем исследуемого образца, см³/г. Из этой формулы видно, что χ линейно связано со значением удельного объема V . Поэтому об изменении χ можно судить по изменению V . Значение удельного объема образца находилось нами как $V = 1/\rho$, где ρ — плотность образца, определенная методом термоградиентной трубки [1].

Флотирующей жидкостью служила смесь четыреххлористого углерода и гептана. Термостатирование концов трубки производилось при 15,1 и 30°. В этих условиях волокно ПЭТФ в процессе измерения плотности дополнительное кристаллизовалось и не набухало. Коэффициент термического расширения о волокон ПЭТФ, необходимый

мый для вычисления плотности, определяли также при помощи термоградиентной трубки по формуле:

$$a = \beta \left(1 - \frac{x_n^{(1)} - x_0^{(1)}}{x_n^{(2)} - x_0^{(2)}} \right), \quad (2)$$

где β — коэффициент термического расширения флотирующей жидкости в $\text{г}/\text{см}^3 \cdot \text{град}$, $(x_n^{(1)} - x_0^{(1)})$ и $(x_n^{(2)} - x_0^{(2)})$ — разности уровней поплавка и образца при двух различных плотностях рабочей жидкости трубы. Найденный нами таким образом коэффициент a для волокон ПЭТФ различной плотности оказался равным $a = (0,31 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3 \cdot \text{град}$.

Образцы волокон, предназначенные для измерения плотности, промывали в четыреххлористом углероде с целью удаления замасливателя и затем обезвоживали в стеклянных ампулах на высоковакуумном насосе.

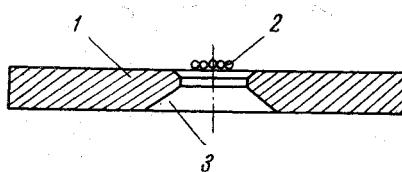


Рис. 1. Образец для спектроскопических исследований:

1 — пластинка из оргстекла; 2 — слой волокон; 3 — конусное отверстие

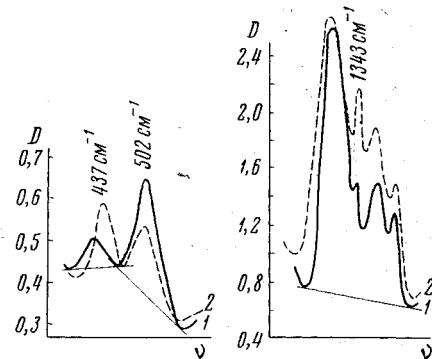


Рис. 2. Спектр поглощения волокон ПЭТФ в области $400-600 \text{ см}^{-1}$ и $1000-1700 \text{ см}^{-1}$:

1 — закаленный образец ($d = 35 \text{ мк}$);
2 — отожженный образец ($d = 42 \text{ мк}$)

куумном насосе при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ в течение 1,5—2 час. После отпайки от вакуумной системы ампулы с образцами разбивали во флотирующей жидкости. Погрешность в определении плотности волокон ПЭТФ составляла $1 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$, что обусловлено, главным образом, неоднородностью образцов.

Для спектроскопических исследований моноволокно плотно наматывалось в один слой на пластинку из оргстекла с отверстием для прохождения светового пучка. Слой волокон с одной стороны пластинки приклеивали к ее поверхности kleem БФ-4, слой волокон с другой стороны отрезали (рис. 1).

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры образцов ПЭТФ, закаленного (кривая 1) и отожженного при 180° в течение 1 часа (кривая 2). Из работы [4], а также из рис. 2 следует, что при отжиге ПЭТФ интенсивности полос 437 см^{-1} (колебания δ (CCO)) и 1343 см^{-1} (колебания γ_w (CH_2)) увеличиваются, а интенсивность полосы 502 см^{-1} (колебания γ_w ($\text{C}=\text{O}$)) уменьшается. Возрастание поглощения полос 437 и 1343 см^{-1} может быть объяснено увеличением кристалличности, что находится в соответствии с рентгенографическими измерениями [5]. Уменьшение же интенсивности полосы 502 см^{-1} , по-видимому, связано с падением аморфности вследствие кристаллизации.

Для однозначного приписания чувствительности этих полос к кристаллической и аморфной частям полимера достаточно сопоставления абсолютных значений экстинкций поглощения полос со значениями удельных объемов V , определенных, например, дилатометрическим методом по формуле (1).

На рис. 3 и 4 представлены зависимости экстинкций $e_v = D_v/d$ (где d — диаметр волокна в см ; D_v — истинная оптическая плотность волокна на частоте v) полос 437 , 1343 и 502 см^{-1} от удельного объема, определенного указанным выше способом. Как видно из рис. 3 и 4, рост поглощения полосы 502 см^{-1} и падение поглощения полос 437 и 1343 см^{-1} линейны по мере увеличения удельного объема. Следовательно полосы 437 и 1343 см^{-1} «кристаллические» и полоса 502 см^{-1} «аморфная».

Истинное значение поглощения в максимуме отсчитывалось от базовых линий, проводимых так, как это показано на рис. 2.

Экстраполяцией зависимостей поглощения полос 437 и 1343 cm^{-1} от удельного объема V в $\varepsilon_{437} = \varepsilon_{1343} = 0$ мы получили следующее значение удельного объема аморфной части: $V_a = (0,764 \pm 0,01) \text{ см}^3/\text{г}$. Аналогично, по зависимости ε_{502} от V было определено значение $V_c = (0,687 \pm 0,01) \text{ см}^3/\text{г}$, которое хорошо согласуется с результатами расчета и опытов по определению плотности кристаллической ячейки работы [6].

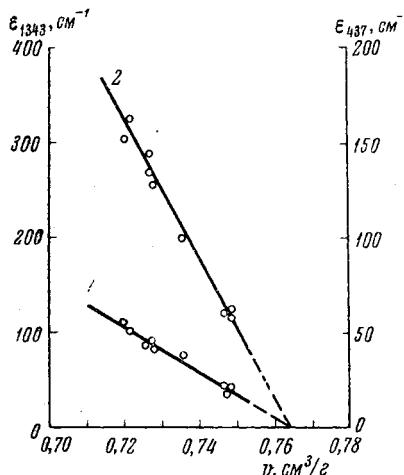


Рис. 3. Зависимость поглощения в максимуме от удельного объема:
1 — для полосы 437 см^{-1} ; 2 — для полосы 1343 см^{-1}

Используя зависимости, приведен-

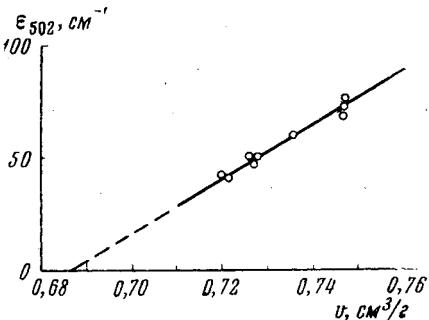


Рис. 4. Зависимость поглощения в максимуме от удельного объема для полосы 502 см^{-1}

ные на рис. 3 и 4, мы определили коэффициенты поглощения исследованных полос: $K_{437} = 93,8 \text{ см}^{-1}$, $K_{502} = 95,4 \text{ см}^{-1}$ и $K_{1343} = 560 \text{ см}^{-1}$, зная которые, несложно показать, что для определения x можно пользоваться соотношениями:

$$x_{437} = \frac{\varepsilon_{437}}{93,8} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$x_{1343} = \frac{\varepsilon_{1343}}{560} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$x_{502} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{502}}{95,4}\right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где ε_{437} , ε_{1343} , ε_{502} — экстинкция соответствующей индексу полосы поглощения.

В заключение авторы сердечно благодарят С. Н. Журкова за ценные советы.

Выводы

- Показано, что полосы 437 и 1343 см^{-1} кристаллические, а полоса 502 см^{-1} — «аморфная».
- Определено значение удельного объема аморфной части
 $V_a = (0,764 \pm 0,001) \text{ см}^3/\text{г}$.
- Определено содержание кристаллической части в неориентированных волокнах ПЭТФ, изменяющееся в зависимости от условий термообработки от 22 до 57%.
- Даны формулы для экспрессного определения содержания кристаллической части из поглощения в максимуме полос поглощения 437 , 1343 и 502 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1945, 1963.
 2. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 409, 1954.
 3. И. И. Решина, И. Л. Сакин, И. И. Новак, Оптико-механич. пром-сть, 1954, № 11, 18.
 4. J. E. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 42, 205, 1959.
 5. C. Y. Liang, S. Krimm, J. Molec. spectr., 3, 554, 1959.
 6. R. P. de Daubeny, C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.
-

DETERMINATION OF CRYSTALLINE FRACTION CONTENT IN POLYETHYLENETEREPHTALATE BY MEANS OF INFRARED SPECTROSCOPY

I. I. Novak, V. A. Suchkov, E. A. Ivanova

Summary

Dependence of absorbtion at 437, 502 and 1343 cm^{-1} in spectra of unoriented fibers of polyethyleneterephthalate on specific volume determined by dilatometric method has been studied. With the growth of the volume intensity of bands at 437 and 1343 cm^{-1} is decreased and of band at 502 cm^{-1} is linearly increased. Thus the bands at 437 and 1343 cm^{-1} are assigned to «crystallinity» and 502 cm^{-1} to the amorphous regions. The ratios of found crystallinity content in PETPh samples to extinctions of the bands are given.